

# بررسی آزمایشگاهی و مدل سازی جذب ۶،۴-دی متیل دی بنزوتیوفن توسط کربن فعال اصلاح شده

جعفر ساسانی پور، احمد شریعتی\*، مسعود آقاجانی و محمدرضا خسروی نیکو

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۱۸

## چکیده

در این مطالعه، بررسی‌های تعادلی و سینتیکی فرآیند جداسازی ۶،۴-دی متیل دی بنزوتیوفن از یک سوخت مدل با استفاده از کربن فعال، انجام شده است. ایزوترم‌های جذب فرندلیخ و تات با داده‌های آزمایشگاهی جذب تعادلی برآزش شده است. همچنین داده‌های سینتیکی فرآیند جذب نیز با استفاده از دو مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای و نفوذ سطحی همگن برآزش شده است. نتایج جذب تعادلی نشان می‌دهد که ایزوترم‌های فرندلیخ و تات به خوبی رفتار تعادلی فرآیند را تفسیر می‌کنند. نتایج داده‌های سینتیکی نشان می‌دهند که مدل نفوذ سطحی همگن، به خوبی قادر به پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی است. مدل سازی ریاضی فرآیند با استفاده از مدل نفوذ سطحی همگن، همچنین منجر به محاسبه مقادیر عددی ضرایب انتقال جرم و نفوذ برای جذب ۶،۴-دی متیل-دی بنزوتیوفن به ترتیب  $2/5558 \times 10^{-3}$  m/min و  $3/4056 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/min گردید. همچنین استفاده از این مدل، مقاومت انتقال جرم در مراحل نفوذ در لایه مرزی و نفوذ در سطح متخلخل جاذب را به عنوان مرحله کنترل کننده شدت میزان جذب نشان می‌دهد.

**کلمات کلیدی:** جذب تعادلی، سینتیک جذب، نفوذ سطحی همگن، ضریب انتقال جرم، ۶،۴-دی متیل دی بنزوتیوفن، مدل سازی

## مقدمه

باعث ایجاد آلودگی‌های محیط زیستی فراوان و همچنین باران‌های اسیدی خواهند شد. لذا جداسازی چنین ترکیباتی به عنوان دغدغه اصلی فعالان محیط زیست و همچنین صاحبان صنایع به حساب می‌آید. جداسازی ترکیبات گوگرددار، معمولاً با استفاده از روش‌های سنتی جداسازی و با بهره‌گیری از حضور یک جریان از گاز هیدروژن انجام می‌شود.

سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی تأمین انرژی شناخته می‌شوند. استفاده از این سوخت‌ها در صنایع حمل و نقل باعث شده تا آنها به عنوان اصلی ترین منبع آلاینده محیط زیست به شمار آیند. ترکیبات گوگرددار موجود در این سوخت‌ها،

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی  
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2018.3185.2465)  
shariati@put.ac.ir

این داده‌ها در دمای ثابت اندازه‌گیری و گزارش می‌شوند [۱۰]. وابستگی مقدار ماده جذب شده به غلظت تعادلی در فاز مایع به‌صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده و توسط ایزوترم‌های مناسب، ارائه می‌شوند [۱۱].

علاوه‌بر بررسی‌های تعادلی، بررسی تغییرات مقدار ماده جذب شده با زمان انجام فرآیند نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. رسیدن فرآیند به حالت تعادل، معمولاً به‌صورت ناگهانی اتفاق نمی‌افتد و این فرآیند توسط مقاومت‌هایی که در مسیر انتقال جرم وجود دارد، کنترل خواهد شد. فرآیند جذب معمولاً دارای چهار مرحله به شرح زیر است [۱۲]:

۱- انتقال ماده جذب شونده از توده مایع و رسیدن به سطح لایه مرزی  
 ۲- انتقال جذب‌شونده در لایه مرزی و رسیدن به سطح جاذب  
 ۳- انتقال جذب‌شونده به داخل جاذب از طریق نفوذ درون جاذب متخلخل

۴- چسبیدن ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب.  
 معمولاً مراحل (۱) و (۴) به‌عنوان مراحل سریع در فرآیند جذب شناخته می‌شوند و سرعت انجام فرآیند توسط مراحل (۲) و (۳) کنترل خواهد شد. معادلات ساده‌ای نظیر معادلات شبه‌واکنش درجه اول و دوم به منظور بررسی وابستگی مقدار ماده جذب شده با زمان، ارائه شده‌اند [۱۳]. این معادلات بدون در نظر گرفتن مکانیزم نفوذ در فرآیند جذب و تنها با در نظر گرفتن کل فرآیند به‌عنوان فرآیندی شبیه به یک واکنش، عمل می‌کنند و وابستگی مقدار ماده جذب‌شده با زمان را مورد بررسی قرار می‌دهند. این معادلات علی‌رغم سهولت استفاده، از آنجا که تنها برای شرایطی که آزمایش در آن انجام شده‌است قابل استفاده هستند و قابلیت تعمیم نتایج به‌دست‌آمده از این روش‌ها به سایر شرایط آزمایشگاهی وجود ندارد، به‌عنوان روابط تجربی شناخته می‌شوند و هنگام استفاده از آنها

با استفاده از این روش، بخش قابل توجهی از ترکیبات گوگردار را می‌توان از سوخت‌ها جدا کرد، اما این روش‌ها، توانایی جداسازی تمامی ترکیبات گوگردار را ندارد. به‌عنوان مثال ترکیبات مقاومی همچون تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و مشتقات آنها، توسط روش‌های سنتی جداسازی با بهره‌گیری از گاز هیدروژن، جدا نخواهند شد [۱]. به‌منظور جداسازی چنین ترکیبات مقاومی، استفاده از سایر روش‌های جداسازی الزامی است. از جمله روش‌های جداسازی استفاده شده می‌توان به جداسازی با استفاده از جاذب‌های متخلخل اشاره کرد. مطالعات مختلفی به منظور بررسی کاربردهای فرآیند جذب سطحی در جداسازی ترکیبات گوگردار انجام شده است که می‌توان استفاده از جاذب‌های زئولیتی، کربن فعال، کربن فعال اصلاح ساختار شده با مس و نیکل، نقره و پتاسیم هیدروکساید را نام برد [۹-۲]. در کنار مطالعات آزمایشگاهی به منظور یافتن جاذب‌های جدید و مناسب و بررسی توانایی آنها در جذب ترکیبات گوگردار، بررسی تئوری فرآیند نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. بررسی‌های تئوری بر روی فرآیند جذب سطحی به منظور توصیف رفتارهای تعادلی و سینتیکی فرآیند انجام می‌شوند. این بررسی‌ها می‌توانند به درک مکانیزم فرآیند و همچنین بهینه‌سازی فرآیند کمک کنند. انجام مدل‌سازی‌های ریاضی و بررسی‌های تئوری، لازمه طراحی و به‌کارگیری در مقیاس صنعتی فرآیندهای آزمایشگاهی است. مفهوم تعادل در فرآیند جذب سطحی و همچنین بیان ریاضی آن، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بخش‌های مدل‌سازی فرآیند به حساب می‌آیند و اهمیت بسیار بالایی دارند. این بررسی‌ها به‌دلیل ارائه اطلاعاتی در مورد قابلیت جذب و همچنین کمک به انتخاب جاذب مناسب، ضروری هستند. به منظور بیان ریاضی حالات تعادل، هر حالت تعادل توسط متغیرهای غلظت در فاز مایع، مقدار ماده جذب شده و دما بیان می‌شود. معمولاً به منظور ساده‌تر شدن جمع‌آوری داده‌های تعادلی،

است. به منظور پیشگیری از حضور هر نوع ناخالصی بر روی کربن فعال مورد استفاده، کربن فعال چندین مرتبه توسط استون شستشو داده شده است. برای اصلاح ساختار کربن فعال، ابتدا توسط محلول ۴ مولار نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ )، به مدت ۲۴ hr و در دمای محیط اکسید شده است. بعد از آن، محلول جاذب و اسید را فیلتر کرده و توسط آب مقطر شست و شو داده تا اسید اضافه آن خارج شود. شست و شو تا زمانی ادامه پیدا کرده که آب خروجی از زیر فیلتر به pH خنثی رسید. سپس جاذب در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت یک شب در آون خشک شده است و برای جلوگیری از جذب آلاینده‌ها و دیگر ناخالصی‌ها از هوا، در یک ظرف دربسته نگهداری شده و در آزمایش‌های جذب مورد استفاده قرار گرفته است. برای اندازه‌گیری ایزوترم جذب، تست تعادلی جذب به کار گرفته شده است. سوخت مدل شده در این فرآیند، شامل نرمال دکان به‌عنوان سوخت و ترکیب ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به‌عنوان ترکیب گوگردی استفاده شده است. برای انجام آزمایشات جذب تعادلی، ابتدا ۰/۱ g جاذب و ۱۰ mm سوخت مدل را در یک ظرف درب دار مخلوط کرده و سپس با استفاده از یک همزن مغناطیسی در دمای آزمایشگاه ( $25^\circ\text{C}$ ) به مدت ۲۴ hr همزده شده است. غلظت اولیه ترکیب گوگردار در سوخت مدل برای بررسی‌های تعادلی بین ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ ppm تغییر داده شده و داده‌های تعادلی جمع‌آوری شده‌اند. برای به‌دست آوردن داده‌های سینتیکی از ۰/۱ g جاذب در تماس با سوخت مدل با غلظت اولیه ۱۲۰۰ ppm برای ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، در دمای آزمایشگاه ( $25^\circ\text{C}$ ) قرار داده شده است و در زمان‌های مختلف، غلظت این ترکیب گوگردی، نسبت به شروع واکنش، اندازه‌گیری شده است. برای بررسی تکرارپذیری آزمایشات، برخی از غلظت‌ها نتایج دوباره تکرار شده است، نتایج

باید مقوله تجربی بودن آنها مد نظر قرار گرفته شود. اندازه‌گیری ضرایب انتقال جرم تا کنون در مقالات برای جذب ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در مراجع، با مدل‌های ساده تخمین زده شده است که این سبب به‌وجود آمدن خطا و عدم دقت لازم برای این ضرایب است. از طرفی، ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به‌عنوان یک ترکیب گوگردی سخت جداشونده در مقالات ذکر شده است [۱۴]. از طرفی ضریب انتقال جرم برای این ماده بر روی کربن فعال، با توجه به دانسته‌های مؤلف، تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. در این مطالعه، کربن فعال به منظور جذب ترکیبات گوگردی از یک نمونه سوخت مدل شده، اصلاح ساختار شده و مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور یافتن سینتیک و ایزوترم جذب کربن فعال اصلاح شده، جذب تعادلی و سینتیکی به‌روش آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده است و ایزوترم‌های مختلف و مدل‌های سینتیکی مختلفی برازش شده است. در نهایت با مدل‌سازی فرآیند جذب، ضرایب انتقال جرمی برای ترکیب گوگردی محاسبه گردیده است.

### بخش آزمایشگاهی

#### مواد شیمیایی

در این مطالعه از کربن فعال ساخت شرکت CHEM-LAB® استفاده شده است. اسید نیتریک ۷۰٪ از شرکت مرک آلمان، نرمال دکان از شرکت مرک آلمان، ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن<sup>۱</sup> از شرکت سیگما<sup>۲</sup> تهیه شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

#### روش آزمایشگاهی

در این آزمایش از کربن فعال به‌عنوان جاذب مواد گوگردی استفاده شده است. کربن فعال تهیه شده با پایه ذغال و دارای ذراتی با ابعاد متوسط ۱ mm است. سطح فعال این جاذب معادل  $1290 \text{ m}^2$  به ازای هر گرم و اندازه متوسط میکروحفرات  $1/6 \text{ nm}$

1. 4,6- Dimethyldibenzothiophene (DMDBT)

2. Sigma-Aldrich Co.

نمودار مشاهده می‌شود، شدت جذب در شروع فرآیند بالا بوده و تعادل سیستم بعد از گذشت حدود ۲۵۰ min برای این ترکیب، حاصل می‌شود. مقدار ماده جذب شده توسط رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

که در این رابطه  $q$  مقدار ماده جذب شده،  $C_0$  غلظت اولیه ترکیب گوگردار در فاز مایع،  $C_e$  غلظت تعادلی ترکیب گوگردار در فاز مایع،  $V$  حجم محلول مایع اولیه و  $M$  جرم جاذب مورد استفاده است.

#### ایزوترم‌های جذب

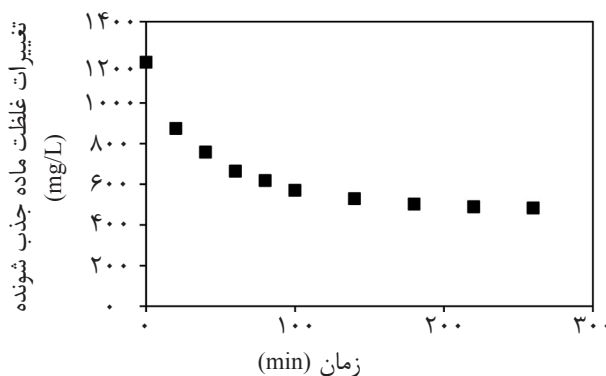
از رسم نمودار تغییرات مقدار ماده جذب شده بر حسب غلظت تعادلی در فاز مایع، می‌توان ایزوترم‌های جذب را به دست آورد. این ایزوترم‌ها به صورت یک معادله به زبان ریاضی بیان می‌شوند. ایزوترم‌ها معمولاً روابط تجربی بوده و با توجه به تعداد پارامترهای موجود در آنها، که پارامترهای موجود در آنها باید با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مشخص شوند، تقسیم‌بندی می‌شوند. در این مطالعه، ایزوترم‌های فرندلیخ<sup>۲</sup> و تا<sup>۳</sup> که به ترتیب ایزوترم‌هایی دو و سه پارامتری هستند، معرفی شده و ثابت مربوط به آنها برای سیستم جاذب- جذب‌شونده مورد مطالعه گزارش شده است.

تکرارپذیری نشان داد که داده‌ها با خطای حداکثر  $\pm 6\%$  تکرارپذیر هستند.

#### نتایج

##### نتایج اصلاح ساختار جاذب

اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب با استفاده از آزمایش BET نشان داد که سطح ویژه بعد از اصلاح ساختار با اسید به  $830 \text{ m}^2/\text{g}$  کاهش یافته است. همچنین در این تست مشخص شده است که حجم کل میکروحفرات از  $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، به  $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$  کاهش یافته است. همچنین نتایج این تست نشان داد که اندازه متوسط میکروحفرات تغییری نداشته و همان مقدار  $1/6 \text{ nm}$  باقی مانده است. از طرفی تست طیف‌سنجی EDX<sup>۱</sup> نشان داده است که جاذب اولیه فقط شامل کربن خالص بوده ولی با اصلاح ساختار توسط اسید، حدود  $9\%$  وزنی اکسیژن به ساختار اضافه گردیده است. این افزایش اکسیژن در قالب گروه‌های عاملی کربونیل و هیدروکسیل به سطح جاذب کربن فعال افزوده شده است. همان‌طور که اشاره شد، در این مطالعه به بررسی فرآیند جذب  $6,4$ -دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در محلول نرمال-دکان، پرداخته شده است. شکل ۱، اثر مدت زمان تماس محلول با جاذب بر غلظت  $6,4$ -دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در فاز مایع را در دمای آزمایشگاه نشان می‌دهد. همان‌طور که در این



شکل ۱ تأثیر زمان بر میزان جذب ترکیب  $6,4$ -دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (دمای  $25^\circ\text{C}$ )

1. Energy Dispersive X-ray  
2. Freundlich  
3. To'th

## ایزوترم فرندلیخ

$$q = q_m \frac{bC_e}{(1 + (bC_e)^n)^{1/n}} \quad (۴)$$

که در آن متغیرهای  $q_e$  و  $C_e$  همان متغیرهای  $q_e$  و  $C_e$  ایزوترم فرندلیخ هستند. در شکل ۲ ایزوترم جذب فرندلیخ و تاث با داده‌های آزمایشگاهی برازش شده‌اند. مقادیر به دست آمده برای ثوابت این ایزوترم‌ها در جدول ۱، گزارش شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، هر دو ایزوترم، نتایج آزمایشگاهی را به خوبی پیش‌بینی می‌کنند. مقدار  $n/1$  در ایزوترم فرندلیخ نشان‌دهنده شدت جذب است، هر چه این مقدار بیشتر باشد، نشان‌دهنده جذب مطلوب‌تر است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد، در غلظت حدود ۵۵۰ ppmw مقدار جذب ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به مقدار اشباع خود رسیده است. غلظت‌های بالاتر تغییر چندانی در مقدار جذب صورت نگرفته است. نمودار ایزوترم جذب، تقریباً از فرم کلی ایزوترم نوع I پیروی می‌کند که نشان‌دهنده جذب تک لایه بر روی جاذب است.

نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که جذب ترکیبات گوگردی بر روی جاذب کربن فعال اصلاح ساختار شده با اسید، به صورت غیرقابل بازگشت است. به طوری که بعد از افزایش دما تا حدود ۸۵۰ K نیز حدود ۷۰٪ ترکیب گوگردی جذب شده اولیه به دلیل برهم‌کنش شیمیایی با اکسیژن سطح جاذب جدا نمی‌شود [۱۶].

این ایزوترم از جمله پرکاربردترین ایزوترم‌ها در توصیف رفتار تعادلی فرآیند جذب به حساب می‌آید. رابطه ریاضی موجود برای این ایزوترم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (۲)$$

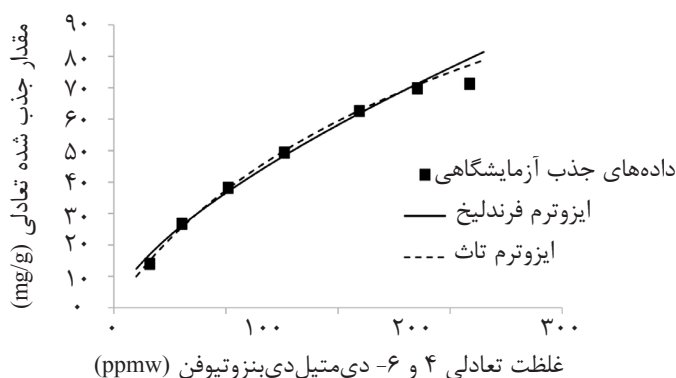
که در آن  $q_e$  مقدار ماده جذب شده در حالت تعادلی،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول،  $K$  و  $n$  ثوابت ایزوترم فرندلیخ، با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی تعیین خواهند شد. به منظور تعیین این ثوابت، از شکل خطی شده ایزوترم استفاده می‌کنیم. معادله ۲ را می‌توان به صورت خطی زیر نیز نمایش داد:

$$\log(q_e) = \log K + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (۳)$$

با رسم  $\log(q_e)$  بر حسب  $\log(C_e)$ ، اگر نموداری به صورت خطی حاصل شود، ایزوترم فرندلیخ می‌تواند رفتار تعادلی فرآیند را توصیف کند. اگر نمودار رسم شده، به صورت خطی باشد، با استفاده از شیب و عرض از مبدأ آن می‌توان ثوابت ایزوترم را تعیین کرد.

## ایزوترم تاث

این ایزوترم، یک ایزوترم سه پارامتری است که معمولاً برای توصیف رفتار تعادلی فرآیندهایی که در آنها کربن فعال یا زئولیت‌ها به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند، به خوبی قابل استفاده است. رابطه ریاضی این ایزوترم به صورت زیر است [۱۵]:



شکل ۲ داده‌های جذب تعادلی و برازش ایزوترم‌های فرندلیخ و تاث (دمای ۲۵°C)

جدول ۱ ثوابت محاسبه شده ایزوترم‌های فرندلیخ و تات برای جذب ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن

مقدار	ثابت	ایزوترم
۰/۹۱۵۴	$K (L/g)^n$	فرندلیخ
۰/۷۳۱۲	n/1	
۰/۹۹۴۹	$R^2$	
۱۸۲/۷۰۳۹	$q_m (mg/g)$	تات
۰/۰۰۱۹۷	$b (L/mg)$	
۰/۸۴۷۶	t	
۰/۹۹۹۶	$R^2$	

## مدل‌سازی سینتیک فرآیند جذب سطحی

علاوه بر بررسی‌های تعادلی، بررسی سینتیکی فرآیند نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. در ادامه با استفاده از دو مدل به بررسی سینتیک فرآیند برای سیستم جاذب-جذب‌شونده مورد مطالعه پرداخته شده است. در نهایت، دقت هر دو مدل نیز با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

مدل نفوذ درون ذره‌ای<sup>۱</sup>

این مدل توسط رابطه زیر تعریف می‌شود [۱۷]:

$$q_t = k_d \sqrt{t} + C \quad (5)$$

که در این رابطه  $k_d$  پارامتر سرعت مدل نفوذ درون ذره‌ای و  $C$  ثابت است. نمودار  $q_t$  بر حسب  $\sqrt{t}$  در شکل ۳ برای جذب ۴، ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، نشان داده شده است. رفتار غیر خطی این نمودار در بازه زمانی طولانی می‌تواند نشان‌دهنده وجود مراحل مختلف نفوذ در مکانیزم فرآیند باشد. پارامتر سرعت  $k_d$  شدت جذب در ناحیه‌ای که نفوذ درون ذره‌ای به‌عنوان مرحله محدودکننده حضور دارد را نشان می‌دهد. ثابت  $C$  نیز اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی ایجاد شده ارائه خواهد داد و هرچه این مقدار بزرگ‌تر باشد، ضخامت لایه‌ای مرزی نیز بزرگ‌تر خواهد بود. ثوابت این مدل در جدول ۲ گزارش شده است.

مدل نفوذ سطحی همگن<sup>۲</sup>

به منظور مدل‌سازی فرآیند جذب، معمولاً معادلات موازنه جرم، نفوذ و ایزوترم مورد استفاده قرار می‌گیرند. از حل هم‌زمان این معادلات با توجه به شرایط مرزی و اولیه حاکم بر مسأله، مقدار ماده جذب شده در هر زمان قابل محاسبه خواهد بود. مدل نفوذ سطحی فرض می‌کند که ماده جذب شونده به داخل یک جاذب کروی همگن با ضریب نفوذ سطحی  $D_s$  بر طبق قانون نفوذ فیک<sup>۳</sup>، نفوذ می‌کند. در این مدل فرض می‌شود که عامل کنترل‌کننده انتقال جرم، نفوذ سطحی به‌همراه انتقال گرمی نفوذی از لایه خارجی است. معادلات حاکم در این سیستم به‌صورت زیر هستند [۱۵]:

$$V \frac{dc}{dt} = -M \frac{dq}{dt} \quad (6)$$

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p} \int_0^{r_p} q r^2 dr \quad (7)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) = D_s \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (8)$$

$$@t = 0 \quad ; c = c_0 \quad , \quad \bar{q} = 0 \quad (9)$$

$$@r = 0 \quad ; \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

1. Intraparticle Diffusion Model

2. Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM)

3. Fick's Diffusion law

جدول ۲ پارامترهای مدل های سینتیکی مدل نفوذ درون ذره ای

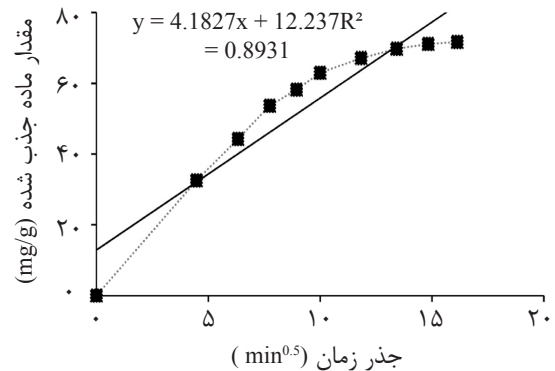
ثابت سینتیکی	جذب ۴، ۶- دی میتیل دی بنزوتیوفن
$K_d$ (mg.min <sup>0.5</sup> /g)	۴/۱۸۲۷
C (mg/g)	۱۲/۲۳۷
$R^2$	۰/۸۹۳۱

در نظر گرفتن ۷ نقطه در جهت شعاع ذرات کربن فعال، حل شده است. در روش MOL با استفاده از گسسته سازی تفاضلات محدود مرکزی روی مکان و نگاه داشتن ترم زمان، معادله PDE (معادله ۸) به چندین معادله ODE روی زمان تبدیل می شود و با معادله ۶ که ODE است، کوپل می شود. این معادلات با استفاده از روش های حل عددی ODE حل می گردد. در این مطالعه، معادلات ۶ تا ۸ با استفاده از این روش با شرایط مرزی ۹ تا ۱۱ حل شده اند، برای انتگرال گیری معادله ۷ از رابطه ارائه شده در معادله ۱۲ استفاده شده است. دستگاه ODE به دست آمده با استفاده از روش ODE15s در نرم افزار MATLAB R2014a حل شده است. برای یافتن ضرایب انتقال جرمی و ثوابت مدل جذب سطحی همگن، داده های غلظت جذب بر حسب زمان بر روی داده های آزمایشگاهی برازش شده اند و ثابت های  $D_s$  و  $K_F$  از این برازش به دست آمده اند. برای برازش داده های آزمایشگاهی با مدل داده شده، از تابع هدف زیر استفاده شده است.

$$OF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{(q_{t,exp} - q_{t,cal})^2} \quad (14)$$

در این تابع، N تعداد نقاط،  $q_{t,exp}$  مقدار آزمایشگاهی ماده جذب شده در زمان t و  $q_{t,cal}$  مقدار محاسبه شده ماده جذب شده در زمان t است. ابتدا غلظت ها را به صورت بدون بعد در آورده و سپس بر اساس غلظت های بدون بعد معادلات حل شده است. غلظت بدون بعد به صورت زیر تعریف می شود:

$$X = c/c_0 \quad (15)$$



شکل ۳ مدل نفوذ درون ذره ای برای جذب ۴ و ۶- دی میتیل دی بنزوتیوفن

$$\text{@ } r = 0 \quad ; \quad \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} = K_F (c - c_s) \quad (11)$$

$$q = K c_s^n \quad (12)$$

که در آن،  $\bar{q}$  متوسط مقدار ماده جذب شده، V حجم محلول، r جهت شعاعی ذره،  $r_p$  شعاع ذره جاذب،  $D_s$  ضریب نفوذ سطحی،  $\rho_p$  دانسیته ذره،  $C_s$  غلظت ترکیب گوگردار در سطح جاذب و  $K_F$  ضریب انتقال جرم در لایه فیلم مایع اطراف ذره جاذب است. این معادلات معمولاً با استفاده از روش های عددی حل شده و نتایج آن گزارش می شود. با تعریف عدد بدون بعد بایوت، می توان تأثیرگذاری مکانیزم های مختلف نفوذ را در مراحل کنترل شدت میزان جذب، بررسی کرد. عدد بدون بعد بایوت، مشخص کننده نسبت مقاومت در برابر انتقال جرم در درون ذره به مقاومت در لایه مرزی است. هرچه عدد بایوت بزرگ تر باشد، نفوذ در لایه مرزی، نسبت به نفوذ درون ذره، شدت بیشتری خواهد داشت. برای اعداد بایوت کمتر از ۱، مقاومت در برابر انتقال جرم در لایه مرزی [۱۸] و برای اعداد بایوت بزرگ تر از ۱۰۰، مقاومت درون ذره [۱۹] به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت جذب در نظر گرفته می شوند و اعداد بایوت بین ۱ تا ۱۰۰ نیز نشان دهنده وجود هر دو مقاومت در فرآیند است.

$$Bi = K_F r_p c_0 / D_s \rho_p q_0 \quad (13)$$

که در این رابطه  $q_0$  مقدار ماده جذب شده متناظر با غلظت اولیه است. معادلات فوق برای سیستم مورد مطالعه با استفاده از روش خطوط (MOL)، با

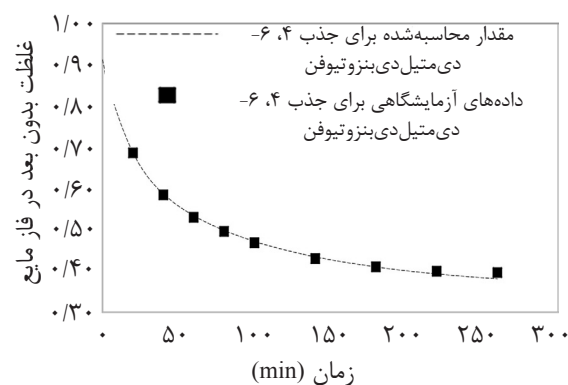


هر کدام از مدل‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. در این جدول، مقدار خطای نسبی با توجه به رابطه زیر محاسبه شده است:

$$RE = 100 \times \left( \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right) \quad (16)$$

مقدار بالای خطای نسبی مشاهده شده برای مدل نفوذ درون ذره‌ای نسبت به مدل نفوذ سطحی همگن، نشان می‌دهد که این مدل نمی‌تواند به‌عنوان مدلی مناسب برای توصیف رفتار سینتیکی فرآیند، برای سیستم مورد مطالعه در نظر گرفته شود. در نتیجه مدل نفوذ سطحی همگن را می‌توان به‌عنوان مدلی مناسب برای توصیف سینتیک فرآیند معرفی کرد. ضعیف‌تر بودن نتایج مدل نفوذ درون ذره‌ای نسبت به مدل نفوذ سطحی همگن را می‌توان به سخت جذب شونده‌ی ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن نسبت داد. در مدل نفوذ درون ذره‌ای، فرض می‌شود که مکانیزم کنترل‌کننده انتقال جرم، مرحله نفوذ ماده جذب شونده به داخل حفرات عامل کنترل‌کننده انتقال جرم است. حال آنکه در مدل نفوذ سطحی همگن، عامل کنترل‌کننده انتقال جرم، نفوذ سطحی به‌همراه انتقال جرم نفوذی از لایه خارجی است. مولکول ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن به‌دلیل سخت جذب شونده‌ی، به‌راحتی روی سطح جذب نمی‌شود، که مرحله بعدی، یعنی نفوذ به داخل حفره اتفاق بیفتد. به‌عبارتی مکانیزم کنترل‌کننده انتقال جرم آن، همان چسبیدن و نفوذ بر روی سطح است که در مدل نفوذ سطحی همگن این پدیده پیش‌بینی می‌شود. در نتیجه این مدل نتایج بهتری نسبت به نفوذ درون ذره‌ای دارد. به‌عنوان مقایسه، نتایج به‌دست آمده از این مطالعه با تحقیقات مشابه در مراجع، در جدول ۵ ارائه شده است. نکته قابل توجه در مورد این جدول این است که شرایط آزمایشگاهی مورد مقایسه تا حدود زیادی مشابه است، مقدار گزارش شده به‌عنوان مقدار جذب تعادلی ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، در غلظت‌های تعادلی متفاوت در مقالات گزارش شده است.

الگوریتم حداقل مربعات غیرخطی<sup>۱</sup> در نرم‌افزار MATLAB برای برازش پارامترها مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۴ کاهش غلظت ترکیب گوگردی در فاز مایع را برای جذب ۴، ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن با استفاده از مدل نفوذ سطحی همگن نشان می‌دهد.



شکل ۴ نمودار کاهش غلظت در فاز مایع، به‌دست آمده از مدل نفوذ سطحی همگن

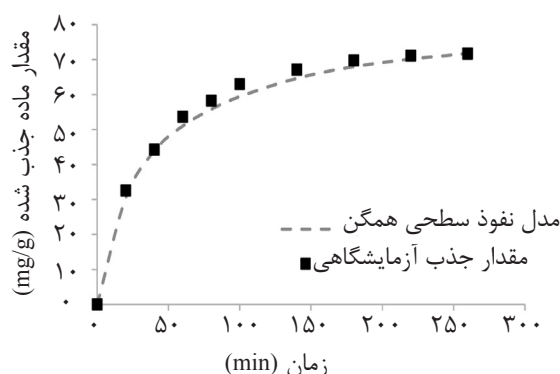
در جدول ۳ پارامترهای به‌دست آمده از برازش مدل نفوذ سطحی همگن با داده‌های آزمایشگاهی، گزارش شده است.

جدول ۳ پارامترهای مدل نفوذ سطحی همگن

پارامتر مدل	جذب ۴، ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن
$10^2 \times K_F$ (m/min)	۲/۵۵۵۸
$10^6 \times D_s$ (m <sup>2</sup> /min)	۳/۴۰۵۶
R <sup>2</sup>	۰/۹۹۵۷
Bi	۵/۲۴۶۲

در این مطالعه مقدار R<sup>2</sup> به‌دست آمده نشان از پیش‌بینی خوب مدل نفوذ سطحی همگن دارد. عدد بایوت محاسبه شده برای سیستم مورد مطالعه ۵/۲۴۶۲ است، که این مقدار نشان‌دهنده دخیل بودن هر دو مرحله نفوذ در لایه مرزی و همچنین نفوذ به داخل جاذب، در تعیین شدت میزان جذب است. نمودار تغییرات مقدار ماده جذب شده بر حسب زمان در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر محاسبه شده برای میزان ماده جذب شده توسط هر دو مدل و همچنین میزان خطای نسبی





شکل ۵ تغییرات مقدار ماده جذب شده با زمان و پیش‌بینی مدل نفوذ سطحی همگن

جدول ۴ مقادیر آزمایشگاهی و محاسبه شده میزان ماده جذب شده برای جذب ۴، ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن

زمان (min)	مقدار آزمایشگاهی (mg/g)	مقدار محاسبه شده (mg/g)		خطای نسبی (%)	
		نفوذ درون ذره‌ای	نفوذ سطحی همگن	نفوذ درون ذره‌ای	نفوذ سطحی همگن
۲۰	۳۰/۵۳۹۵	۳۰/۹۴۲۶	۳۰/۴۱۶۵	۱/۳۲	۰/۴۰
۴۰	۴۴/۲۳۶۰	۳۸/۶۹۰۷	۴۳/۹۲۲۸	۱۲/۵۴	۰/۷۱
۶۰	۵۱/۶۲۷۲	۴۴/۶۳۶۱	۵۱/۰۳۱۸	۱۳/۵۴	۱/۱۵
۸۰	۵۶/۱۸۵۶	۴۹/۶۴۸۲	۵۵/۸۴۰۵	۱۱/۶۴	۰/۶۱
۱۰۰	۵۹/۹۱۶۷	۵۴/۰۶۴۰	۵۹/۴۴۶۲	۹/۷۷	۰/۷۹
۱۴۰	۶۵/۰۸۷۷	۶۱/۷۲۷۴	۶۴/۴۹۵۲	۵/۱۶	۰/۹۱
۱۸۰	۶۷/۷۵۴۳	۶۸/۳۵۳۸	۶۷/۷۹۷۵	۰/۸۸	۰/۰۶
۲۲۰	۶۹/۲۴۱۱	۷۴/۲۶۷	۷۰/۰۹۳۱	۷/۲۷	۱/۲۳
۲۶۰	۶۹/۶۶۶۲	۷۹/۶۸۱۰	۷۱/۷۱۱۶	۱۴/۳۸	۲/۹۴
میانگین خطای نسبی	-	-	-	۸/۵۰	۰/۹۸

جدول ۵ مقایسه نتایج به‌دست آمده از مطالعه حاضر با دیگر تحقیقات انجام شده در مراجع

مرجع	حداکثر مقدار جذب ۴ و ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (mg/g)	سوخت مدل	جاذب استفاده شده
مطالعه حاضر	۳۷ در غلظت ۲۰۰ ppmw	نرمال دکان	کربن فعال اصلاح‌شده با $\text{HNO}_3$
[۲۰]	۲۳ در غلظت ۲۰۰ ppmw	نرمال هگزان	کربن فعال اصلاح‌شده با $\text{Cu}^+$
[۲۰]	۲۱ در غلظت ۱۶۰ ppmw	نرمال هگزان	کربن فعال اصلاح‌شده با $\text{Ni}^{2+}$
[۱۴]	۲۸/۵ در غلظت ۲۵۰ ppmw	نرمال اکتان + ۱۰٪ بنزن	کربن فعال اصلاح‌شده با KOH
[۳]	۲۸ در غلظت ۹۰ ppmw	نرمال اکتان	کربن فعال اصلاح‌شده با KOH
[۲۱]	۲۰،۱ در غلظت ۱۰۰ ppmw	نرمال دکان	کربن فعال اصلاح‌شده با $\text{ZnCl}_2$

### نتیجه‌گیری

بررسی سینتیک فرآیند نیز با بهره‌گیری از دو مدل سینتیکی نفوذ درون‌ذره‌ای و نفوذ سطحی همگن، انجام شد. نتایج نشان دادند که نفوذ سطحی همگن، پیش‌بینی بهتری را در مورد مقدار ماده جذب شده ارائه می‌دهد. استفاده از مدل نفوذ

بررسی تعادلی و سینتیکی فرآیند جذب ۴، ۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل نشان داد که ایزوترم‌های فرندلیخ و تات به‌خوبی توانایی توصیف رفتار تعادلی این سیستم را دارا هستند. همچنین

$q_{cal}$ : مقدار ماده جذب شده محاسبه شده توسط مدل  
 $c$ : غلظت ترکیب گوگرددار در فاز مایع  
 $q_e$ : مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل  
 $C_0$ : غلظت اولیه ترکیب گوگرددار در فاز مایع  
 $q_{exp}$ : مقدار ماده جذب شده به دست آمده از آزمایش  
 $C$ : غلظت تعادلی ترکیب گوگرددار در فاز مایع  
 $q_m$ : ثابت ایزوترم تاث  
 $c_s$ : غلظت ترکیب گوگرددار در سطح جاذب  
 $tq_t$ : مقدار ماده جذب شده در زمان  
 $D_s$ : ضریب نفوذ سطحی  
 $r$ : جهت شعاعی  
 $K$ : ثابت ایزوترم فرندلیخ  
 $R_E$ : خطای نسبی  
 $k_d$ : پارامتر سرعت در مدل نفوذ درون ذره‌ای  
 $r_p$ : شعاع جاذب  
 $K_F$ : ضریب انتقال جرم در لایه مرزی  
 $t$ : زمان  
 $M$ : جرم جاذب  
 $V$ : حجم سوخت مدل مورد استفاده  
 $n$ : ثابت ایزوترم فرندلیخ  
 $\rho_p$ : چگالی جاذب

سطحی همگن، دخیل بودن نفوذ در لایه مرزی و همچنین نفوذ درون فضای متخلخل جاذب‌ها را در مرحله تعیین شدت میزان جذب، نشان داد. همچنین منجر به محاسبه مقادیر عددی ضرایب انتقال جرم و نفوذ به ترتیب  $2/5558 \times 10^{-2}$  m/min و  $10^{-2}$  m<sup>2</sup>/min و  $3/4056 \times 6$  برای جذب ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن گردید. این ضرایب انتقال جرم، در مدل‌سازی فرآیند جذب دینامیکی و توسعه فرآیند جذب به صورت پیوسته به کار می‌رود. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد که کربن فعال اصلاح ساختار شده با اسید نیتریک به عنوان یک کاندید مناسب در جذب ترکیبات گوگردی ۶،۴- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن است. هرچند که به کارگیری این جاذب و فرآیند جذب، نیاز به مطالعه آزمایشگاهی و مدل‌سازی دقیق فرآیند جذب پیوسته هم دارد.

#### علائم و نشانه‌ها

$q$ : مقدار ماده جذب شده  
 $b$ : ثابت ایزوترم تاث  
 $\bar{q}$ : متوسط مقدار ماده جذب شده  
 $Bi$ : عدد بدون بعد بایوت  
 $q_0$ : مقدار ماده جذب شده متناظر با غلظت اولیه  
 $C$ : ثابت مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

#### مراجع

- [1]. Xue M., Chitrakar R., Sakane K., Hirotsu T., Ooi K., Yoshimura Y., Feng Q. and Sumida N., "Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium," J. Colloid Interface Sci., Vol. 285, No. 2, pp. 487–492, 2005.
- [2]. Ahmed I. and Jhung S. H., "Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks," J. Hazard. Mater., Vol. 301, pp. 259–276, 2016.
- [3]. Jung B. K. and Jhung S. H., "Adsorptive removal of benzothiophene from model fuel, using modified activated carbons, in presence of diethylether," Fuel, Vol. 145, pp. 249–255, 2015.
- [4]. Khan N. A., Kim C. M. and Jhung S. H., "Adsorptive desulfurization using Cu–Ce/metal-organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce," Chem. Eng. J., Vol. 311, pp. 20–27, 2017.
- [5]. Shi Y., Zhang X. and Liu G., "Activated carbons derived from hydrothermally carbonized sucrose: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization," ACS Sustain. Chem. Eng., Vol. 3, No. 9, pp. 2237–2246, 2015.

- [6]. Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., Ullah H., Yaseen M. and Amir A., "Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent," J. Saudi Chem. Soc., Vol. 21, No. 2, pp. 143-151, 2015.
- [7]. Jin T., An S., Yang X., Hu J., Wang H., Liu H., Tian Z., Jiang D., Mehio N. and Zhu X., "Efficient adsorptive desulfurization by task-specific porous organic polymers," AIChE J., Vol. 62, No.6, pp. 1740-1746, 2016.
- [۸]. نادری خمارتاجی م.، دهقانی م. و بنی شریف دهکردی ف.، "گوگردزدایی اکسایشی ترکیبات تیوفنی با کاتالیست پایه دار پیل یاگزومتال دووسون"، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۶، شماره ۹۱، صفحات ۵۷-۶۵، ۱۳۹۵.
- [۹]. فرزین نژاد ن.، شمس سولاری ا.، میران بیگی ع.، ترکستانی س. و طلاچی ح.، "مطالعه تجربی کارایی مایعات یونی در کاهش گوگرد بنزین"، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۱، شماره ۶۶، صفحات ۳۴-۴۲، ۱۳۹۰.
- [10]. Wu X., Hu Y., Fang Z., Huang Z. and Dian L. E. I., "Ion adsorption components in liquid/solid systems," J. Environ. Sci., Vol. 18, No. 6, pp. 1167-1175, 2006.
- [11]. Aljeboree A. M., Alshirifi A. N. and Alkaim A. F., "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon," Arab. J. Chem, Vol. 10, Supplement 2, pp. S3381-S3393, 2014.
- [12]. Ocampo-Pérez R., Abdel daiem M. M., Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J. D. and Sánchez-Polo M., "Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon," J. Colloid Interface Sci., Vol. 385, No. 1, pp. 174-182, 2012.
- [13]. Ho Y. S. and McKay G., "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents," Process Saf. Environ. Prot., Vol. 76, No. 4, pp. 332-340, 1998.
- [14]. Li Z., Jin S., Zhang R., Shao X., Zhang S., Jiang N., Jin M., Meng T. and Mu Y., "Adsorption of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene on activated carbons," Ads. Sci. & Tech., Vol. 34, No. 2, pp. 227-243, 2016.
- [15]. Do D. D., "Adsorption analysis: equilibria and kinetics," Vol. 2. World Scientific, 1998.
- [16]. Ania C. O. and Bandosz T. J., "Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene", Lang. J., Vol. 21, pp. 7752-7759, 2005
- [17]. Huang Y., Ma X., Liang G., Yan Y. and Wang S., "Adsorption behavior of Cr (VI) on organic-modified rectorite," Chem. Eng. J., Vol. 138, No. 1, pp. 187-193, 2008.
- [18]. Boschi C., Maldonado H., Ly M. and Guibal E., "Cd (II) biosorption using lessonia kelps," J. Colloid Interface Sci., Vol. 357, No. 2, pp. 487-496, 2011.
- [19]. Prasad R. K. and Srivastava S. N., "Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies," Chem. Eng. J., Vol. 146, No. 1, pp. 90-97, 2009
- [20]. Moosavi E. S., Dastgheib S. A. and Karimzadeh R., "Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons," Energies J., Vol. 5, pp. 4233-4250, 2012.
- [21]. Bamufleh H. S., "Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub>," App. Cat. A: General, Vol. 365, pp. 153-158, 2009.



## Petroleum Research

Petroleum Research 2018 (August-September), Vol. 28, No. 99. 21-25

DOI: 10.22078/pr.2018.2475.2146

# Experimental Investigation and Mathematical Modeling of 4,6-DMDBT Adsorption on Modified Activated Carbon

Jaafar Sasanipour, Ahmad Shariati\*, Masoud Aghajani, and Mohamadreza Khosravi Nikou

Gas Engineering Department, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran

shariati@put.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3185.2465

Received: February/15/2017

Accepted: May/08/2018

## Abstract

In this study, equilibrium and kinetic adsorption of 4,6-DMDBT removal from model fuel, using an acid treated activated carbon is investigated. The equilibrium adsorption capability of this adsorbent is investigated. The equilibrium adsorption data fitted by Freundlich and To<sup>th</sup> isotherms. The kinetic adsorption is also investigated by using two kinetic models: intraparticle diffusion model, and homogeneous surface diffusion model (HSDM). The results have shown that the experimental equilibrium adsorption data were fitted very well with both Freundlich and To<sup>th</sup> isotherms. Homogeneous surface diffusion model very well fitted kinetic experimental data. Mathematical modeling of the process using HSDM results in values of mass transfer and diffusion coefficients as  $2.5558 \times 10^{-2}$  m/min and  $3.4056 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/min for 4,6-DMDBT adsorption, respectively. HSDM also reveals that both boundary layer diffusion and diffusion into pores of adsorbent are present at the rate-limiting step of the adsorption process.

**Keywords:** Adsorption Equilibrium; Adsorption Kinetics; Homogeneous Surface Diffusion Model; Mass Transfer Coefficient, 4,6-DMDBT.

## INTRODUCTION

Sulfur compounds in the fuels cause many environmental pollution impacts. They also result in acid rains. Usually separation of sulfur compounds in conventional methods including hydrogenation of the fuels with hydrogen gas. But the problem is that the conventional methods are unable to remove all sulfur compounds. For example, strong compounds such as tujene, benzo-tujene, dibenzo-tujene, and their derivatives cannot be separated by conventional methods with hydrogen gas [1]. In order to separate such components, other methods must be used. Adsorption by the porous adsorbent is a method that can be used for such separation. Recently, some studies in the literature investigated the capability of adsorption process for separation of sulfur compounds by zeolite adsorbent, activated carbon and modified activated carbon with copper, nickel, argent, and potassium hydroxide [2-7]. Investigation of theoretical models of adsorption behavior for describing equilibrium and kinetics of the adsorption process is also important. These studies help to understand the mechanism and optimize the process.

In this study, activated carbon for adsorption of sulfur compound from a synthesis fuel was modified and used. In order to obtain the kinetic and isotherm of modified activated carbon, equilibrium, and kinetics experimental adsorption is performed, and different theoretical model is fitted to the experimental model. Finally, with mathematical modeling of the adsorption process, the mass transfer coefficient for sulfur compounds is calculated.

## EXPERIMENTAL METHOD

In this study, activated carbon has been employed for sulfur compound adsorption. This activated carbon is charcoal base and the particle diameter is about 1 mm. the BET surface area is 1290 m<sup>2</sup>/g of adsorbent and micropore diameter is 1.6 nm. At first, in order to remove impurities from the activated carbon, it was washed with acetone several times and dried. For modification, the activated carbon was treated with 4M nitric acid for 24h in lab temperature. After that, the mixture was filtered and successively washed with distilled water until the pH became neutral. Then the adsorbent was dried at 80°C in an oven overnight. For measuring the isotherm, equilibrium adsorption was employed. The synthesis fuel included n-decane as hydrocarbon fuel and 4,6-dimethyldibenzotujene as a sulfur compound. For adsorption equilibrium experiment, 10 ml of synthesis fuel with 0.1g of modified adsorbent was mixed in a sealed bottle and mixed with a magnetic stirrer for 24h at lab temperature (25°C). The initial concentration of sulfur compound was varied from 400-1200 ppm. After equilibrium reached, the final concentration of the sulfur compound in the fuel was measured with a gas chromatograph. For the kinetic experiment, about 0.1 g of adsorbent was contacted with 10 ml of synthesis fuel with an initial concentration of 1200ppm. At a certain time interval, 0.4 µl of the sample withdrawn by a GC syringe and analyzed by GC. In order to investigate the repeatability of the experiment, in some concentrations, the experiments were repeated twice. The repeatability of the experiments revealed that the data are repeatable with a maximum error of ±6%.

## RESULTS

### MODIFICATION OF ADSORBENT

The BET surface area measurement revealed that the surface area of the modified adsorbent reduced to 830 m<sup>2</sup>/g of adsorbent. Also, it was revealed that the total pore volume of the adsorbent reduced from 0.55 cm<sup>3</sup>/g to 0.37 cm<sup>3</sup>/g. In addition, it was determined that the mean pore diameter of the adsorbent has not changed by acid modification. The energy dispersive X-ray (EDX) analysis showed that the initially activated carbon is just carbon, but modification of the adsorbent introduced oxygen atoms to the structure of the adsorbent by 9 wt%. This oxygen introduced in form of carbonyl and hydroxyl group to the surface of the adsorbent.

### EQUILIBRIUM AND KINETIC OF 4,6-DMDBT

Figure 1 shows the 4,6-DMDBT concentration variation with time in the liquid phase at lab temperature (25°C). As Figure 1 shows, at the beginning the kinetic is rapid and after 250 min the equilibrium is reached.

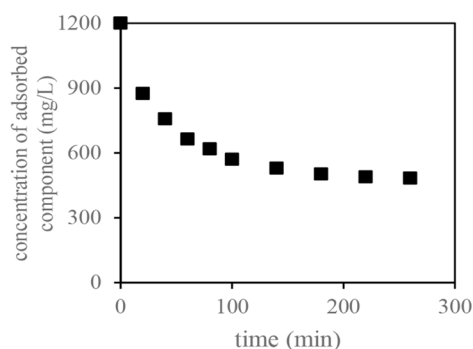


Figure 1: Concentration change of 4,6-DMDBT at 25°C.

The adsorbed amount can be calculated according to the following equation:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

where q is the amount of adsorbed, V is the initial volume of the liquid, C<sub>0</sub> is the initial concentration of the sulfur compound in the liquid phase, C<sub>e</sub> is the equilibrium concentration of the sulfur compound and the M is the mass of adsorbent used.

In Figure 2, the fitted Freundlich and Toth isotherms with experimental data are presented. As it can be seen, both isotherms predicted experimental data very well. The value of 1/n in Freundlich showed the intensity of the adsorption which higher value shows favorable adsorption (Table 1). As Figure 2 shows, at 550 ppmw the amount of 4,6-DMDBT adsorption is near its saturation. At higher concentration, the amount of adsorption did not increase significantly. The isotherm is type I which indicated single layer adsorption. The results showed that the sulfur compounds adsorption on activated carbon is irreversible where increasing the temperature of the adsorbent to 850 K, the amount of adsorbed sulfur on the surface of the adsorbent is near 70 % of its initial amount. This can be attributed to the chemical interaction of the sulfur with the oxygen on the surface of the adsorbent.

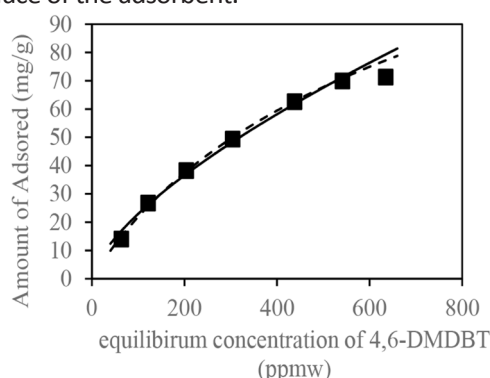


Figure 2: Equilibrium adsorption isotherm, ■ experimental data, - - Toth isotherm, \_\_ Freundlich isotherm.

Table 1. The fitted value of both isotherms is presented in table 1.

Isotherm	Parameter	value
Freundlich	K (L/g) <sup>n</sup>	0.9154
	n/1	0.7312
	R <sup>2</sup>	0.9949
Toth	(q <sub>m</sub> (mg/g)	182.7039
	(b (l/mg	0.00197
	t	0.8476
	R <sup>2</sup>	0.9996

## MATHEMATICAL MODELING OF THE ADSORPTION PROCESS

In order to investigate the kinetics of adsorption, two models including homogenous surface diffusion (HSDM) and pore diffusion model (PDM) were employed. The predicted amount of adsorption and the relative error of both model are presented in Table 2. The relative error was calculated according to the following equation.

$$RE = 100 \times \left( \frac{|q_{cal} - q_{exp}|}{q_{exp}} \right) \quad (2)$$

The higher relative error value for the pore diffusion model compared to the homogenous surface diffusion indicates that this model cannot predict the kinetic behavior of the present system. It can be concluded that the homogenous surface diffusion model is a proper model for prediction

of the kinetic behavior of sulfur compound adsorption on activated carbon.

The pore diffusion model prediction is less accurate compared to HSDM model which can be attributed to the hard adsorption of 4,6-DMDBT compound on the adsorbent sites. The pore diffusion model assumes that the rate controlling step is the diffusion of the particle on the pore while in HSDM it is assumed that the rate controlling step is the adsorption of adsorbate on the surface of the adsorbent. 4,6-DMDBT molecule is a hard adsorbed molecule, and therefore diffusion inside pores is difficult. Therefore, the rate controlling step is adsorption on the surface which is predicted in the HSDM model. Therefore, the HSDM has a better prediction of the amount of adsorption.

**Table 2: Kinetic experimental value and mathematical model prediction with relative error.**

Time (min)	Experimental value (mg/g)	Calculated value (mg/g)		Relative error (%)	
		PDM	HSDM	PDM	HSDM
20	30.5939	30.9426	30.4165	1.32	0.4
40	44.2360	38.9607	43.9228	12.54	0.71
60	51.6272	44.6361	51.0318	13.54	1.15
80	56.1856	49.6482	55.8405	11.64	0.61
100	59.9167	54.0640	59.4462	9.77	0.79
140	65.0877	61.7274	64.4952	5.16	0.91
180	67.7543	68.3538	67.7975	0.88	0.06
220	69.2411	74.2670	70.0931	7.27	1.23
260	69.6662	79.6810	71.7116	14.38	2.94
Mean relative error	-	-	-	8.50	0.98

## CONCLUSIONS

Investigation of equilibrium and kinetic adsorption of 4,6-DMDBT from synthesis fuel on modified activated carbon revealed that the Freundlich and Toth isotherms can predict the experimental isotherm data. Also, mathematical modeling of adsorption kinetic with PDM and

HSDM models has revealed that the HSDM model has a better prediction of kinetics adsorption . In addition, the mass transfer coefficient and mass transfer diffusion of  $2.5558 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{min}$  and  $3.4056 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{min}$  for 4,6-DMDBT adsorption was calculated respectively.



## REFERENCE

- [1]. Xue M., Chitrakar R., Sakane K., Hirotsu T., Ooi K., Yoshimura Y., Feng Q. and Sumida N., "*Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium,*" J. Colloid Interface Sci., Vol. 285, No. 2, pp. 487–492, 2005.
- [2]. Ahmed I. and Jhung S. H., "*Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks,*" J. Hazard. Mater., Vol. 301, pp. 259–276, 2016.
- [3]. Jung B. K. and Jhung S. H., "*Adsorptive removal of benzothiophene from model fuel, using modified activated carbons, in presence of diethylether,*" Fuel, Vol. 145, pp. 249–255, 2015.
- [4]. Khan N. A., Kim C. M. and Jhung S. H., "*Adsorptive desulfurization using Cu–Ce/metal-organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce,*" Chem. Eng. J., Vol. 311, pp. 20–27, 2017.
- [5]. Shi Y., Zhang X. and Liu G., "*Activated carbons derived from hydrothermally carbonized sucrose: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization,*" ACS Sustain. Chem. Eng., Vol. 3, No. 9, pp. 2237–2246, 2015.
- [6]. Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., Ullah H., Yaseen M. and Amir A., "*Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent,*" J. Saudi Chem. Soc., Vol. 21, No. 2, pp. 143-151, 2015.
- [7]. Jin T., An S., Yang X., Hu J., Wang H., Liu H., Tian Z., Jiang D., Mehio N. and Zhu X., "*Efficient adsorptive desulfurization by task-specific porous organic polymers,*" AIChE J., Vol. 62, No.6, pp. 1740-1746, 2016.