

## سنتز آمیزه مغناطیسی بر پایه پلی‌آمید-مس فریت برای حذف مرکاپتوبنزن از گازوییل: بهینه-سازی سطح-پاسخ، مطالعه سینتیک، هم دمای جذب و ترمودینامیک

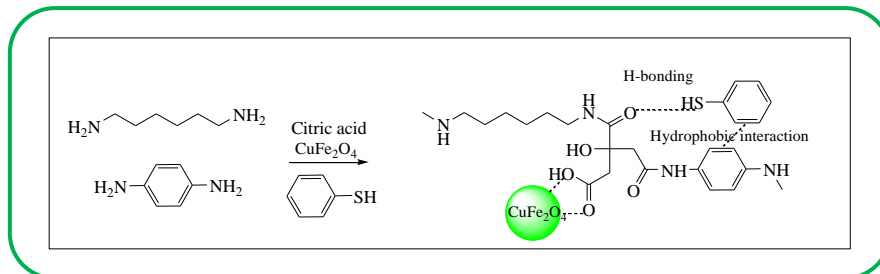
حسنا تیموری، حسن علیجانی\*، مهدی تقوی

گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹ بهمن ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۷ خرداد ۱۴۰۲

**چکیده:** در این پژوهش، ترکیب‌های پلی‌آمیدی و آمیزه مغناطیسی آن‌ها با استفاده از آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک و مس فریت سنتز و عملکرد آنها برای حذف مرکاپتوبنزن از گازوییل بررسی شد. روش سطح پاسخ بر مبنای الگوی باکس-بنکن برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر درصد حذف مرکاپتو بنزن استفاده شد. بر اساس آزمایش‌ها، بهترین نتایج که مربوط به جذب ترکیبی است، در شرایط غلظت اولیه ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۴۲ گرم بر لیتر، درصد فریت ۷ درصد و زمان تماس ۱۵۰ دقیقه با بازده ۹۵ درصد حاصل شد. نتایج مطالعه سینتیک و هم دماهای جذب نشان می‌دهد که جذب مرکاپتو بنزن به ترتیب از الگوی شبه مرتبه دوم و الگوی لانگمویر تبعیت می‌کند. بیشینه جذب مرکاپتوبنزن به وسیله جاذب‌های آروماتیک، آلیفاتیک و ترکیبی به ترتیب برابر ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر گرم بوده است. بر اساس نتایج مطالعه ترمودینامیکی، فرایند جذب خودبخودی و گرماگیر بوده و با افزایش بی‌نظمی همراه است. به علاوه، پس از ۶ چرخه فرآیند جذب و اجذب، درصد حذف بوسیله جاذب ترکیبی ۹۳ درصد به دست آمد. این نتایج نشان می‌دهد که جاذب تهیه شده از پایداری و قابلیت استفاده مجدد خوبی برای حذف مرکاپتو بنزن برخوردار است.

**کلید واژه:** باکس-بنکن، جاذب مغناطیسی، حذف مرکاپتو بنزن، مس فریت، الگوی لانگمویر



### ۱- مقدمه

می‌شوند. طبیعت خورنده آن‌ها، به طور قابل ملاحظه‌ای بر عملیات پالایش و نگهداری نفت، تاثیرگذار است [۱ و ۲]. در حال حاضر، یکی از مهمترین وظایف صنعت پالایش نفت، حذف گوگرد از سوخت‌های گاز یا مایع است. ترکیب-های گوگردی از جمله مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها، و سولفیدها می‌توانند در طی احتراق گاز و یا مایع به اکسیدهای گوگرد تبدیل شده و به صورت پیش ماده باران‌های اسیدی وارد محیط زیست شوند. در نتیجه، گوگردزایی سوخت‌ها با توجه به مقررات سازمان‌های حفاظت از محیط زیست ضروری می‌باشد. تا به امروز روش‌های گوناگونی مانند روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی برای حذف ناخالصی‌های گوگردی از ترکیب-های نفتی مطالعه شده‌اند که شامل واکنش شیمیایی، اکسایش، سولفورزایی با روش کراکینگ کاتالیستی هیدروژنی، روش جذبی، روش‌های

نفت خام و برش‌های نفتی مخلوط‌های بسیار پیچیدگی می‌باشند که علاوه بر هیدروکربن‌های مختلف، شامل ترکیب‌های گوگردی، نیتروژن، فلزات و اکسیژن هستند. این ترکیب‌ها و همچنین مواد دیگری که در حین عملیات پالایشی به وجود می‌آیند، مشکلات زیادی را هنگام مصرف فرآورده و حین پالایش ایجاد می‌کنند که مهمترین آنها عبارتند از: آلوده‌سازی محیط زیست، ایجاد خوردگی در دستگاه‌ها، ایجاد ناپایداری در فرایندها و مسموم کردن کاتالیست‌های واحد پالایش. با توجه به اهمیت این مسئله، در هر پالایشگاه عملیات تصفیه یک عملیات مهم به شمار می‌رود که هدف آن حذف یا کاهش این ترکیب‌های مزاحم است. ترکیب‌های گوگردی دارای بوی نامطبوعی هستند که تبدیل به ترکیب‌های بسیار خورنده هیدروژن سولفید و گوگردی اکسید

مغناطیسی استفاده شده‌اند. در این میان، ترکیب-های پلیمری همانند پلی‌آمیدها به دلیل داشتن گروه‌های عاملی قطبی بر روی سطح خود گزینه مناسبی برای این منظور می‌باشند. نانوامیزه‌های پلیمری مغناطیسی به‌طور موثر می‌توانند زمان جمع‌آوری جاذب را در حضور میدان مغناطیسی خارجی کاهش دهند [۱۱ و ۱۲]. همچنین، پایداری و خواص سطحی نانوذرات مغناطیسی با پوشش سطح آن توسط لایه‌های پلیمری می‌تواند بهبود یابد. افزون بر این پوسته‌های پلیمری خواص ویژه‌ای را فراهم آورده و گروه‌های عاملی مناسب را برای جذب آنالیت در دسترس قرار می‌دهند [۱۳].

هدف از این پژوهش نیز با در نظر گرفتن مزایای نانومواد از قبیل مساحت سطح بالا و ظرفیت بالای جذب، کاربرد آن در تهیه جاذب‌های نانوامیزه‌ی برای حذف مرکاپتوبنزن از گازوییل است. به همین منظور، نانوامیزه مغناطیسی پلی‌آمید-مس فریت سنتز و برای حذف مرکاپتوبنزن استفاده شد. پلی‌آمید با روش تراکمی و از طریق واکنش سیتریک اسید با آمین آلیفاتیک، آمین آروماتیک و مخلوط دو آمین سنتز گردید. در ادامه، آمیزه مغناطیسی پلیمری با سنتز نانوذرات مس فریت در سطح پلیمرها به‌دست آمد. از روش سطح پاسخ بر مبنای الگوی باکس-بنکن برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل مانند غلظت اولیه، مقدار جاذب، درصد مس فریت و زمان تماس بر درصد حذف استفاده شد. روش باکس-بنکن در مقایسه با سایر روش‌ها به تعداد آزمایش‌های کمتری نیاز دارد بنابراین از لحاظ سرعت و صرفه اقتصادی بهتر از سایر روش‌ها می‌باشد. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت تحلیل شد و مناسب‌ترین الگو برای رسم منحنی‌های سطح پاسخ تعیین گردید. مطالعه‌های هم-دمای، سینتیک و ترمودینامیک نیز انجام شد و نتایج مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات دستگاهی

پارافینیل دی‌آمین، ۶۰۱-هگزادی‌آمین، سیتریک اسید، دی‌متیل فرمامید، آهن(III) نیترات نه‌آبه، سدیم هیدروکسید، مس(II) کلرید بدون آب از شرکت مرک تهیه و برای ساخت آمیزه مغناطیسی استفاده شدند.

برای سنتز آمیزه مغناطیسی از دستگاه فراصوت مدل DSA100-SK2-4.0L RoHS استفاده شد. طیف‌های زیرقرمز نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه بروکر مدل تنسور ۲۷ با استفاده از قرص KBr در دمای اتاق در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  به‌دست آمدند. آون شیماس ساخت کشور ایران جهت خشک کردن جاذب و ظروف آمایشگاهی به کار گرفته شد. برای هم‌زدن مواد واکنش همزن مغناطیسی Tops-m ساخت

زیستی و گوگردزدایی اکسایشی یا استخراجی می‌باشند [۳-۵]. از مشکلات این روش‌ها می‌توان به مصرف مقدار قابل توجهی از مواد و محلول‌های قلیایی، محلول‌های خورنده، هزینه بالای کاتالیزورها و بازسازی آنها، کاهش عدد اکتان بنزین و همچنین نیاز به دما و فشار بالا اشاره نمود. در این میان، روش جذب سطحی، روش مناسبی برای حذف مرکاپتان‌ها از مشتق‌های نفتی است زیرا این روش یک آسان، کارآمد ارزان و مقرون به صرفه است. به‌علاوه، این روش توانایی جذب ترکیب‌های گوگردی آروماتیک به صورت انتخابی و در شرایط ملایم را دارد. در صنایع پتروشیمی از اکسید فلزات برای حذف ابتدایی و ترکیب-های آروماتیک مانند تیول و یا ترکیب‌هایی که در فاز گازی وجود دارند، استفاده می‌شود. جاذب زئولیت مانند MCM-41 و SBA-15 گروهی از ساختارهای مزوحفره سیلیکاتی هستند که در فرایند جذب به عنوان نگهدارنده قابل استفاده هستند. برخلاف اکسید فلزات، جاذب زئولیت دارای مزوحفره‌هایی در محدوده ۲۰ تا ۵۰۰ آنگستروم هستند. زئولیت در دسته آلومیناسیلیکات‌ها قرار دارد که در طبیعت و یا به‌صورت ساخت بشر وجود دارد. ویژگی‌های زئولیت به نسبت سیلیکا به آلومینیوم موجود در ساختار آن بستگی دارد. زئولیت انواع مختلفی دارد که طبق مطالعات انجام شده زئولیت Y بهترین نوع برای جذب گوگرد می‌باشد [۶ و ۷]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای ساخت ترکیب-های مختلف مانند سیلیکا، آلومینا، کربن فعال، گرافن و چارچوب‌های فلز-آلی انجام شده است تا به کمک آن‌ها بتوان ترکیب-های گوگردی را به خوبی از فراورده‌های نفتی جدا نمود [۸]. به عنوان نمونه، دارایی و همکارانش با استفاده از جاذب N-CNT/ZIF-8، سولفورزدایی از سوخت مایع را انجام دادند و نتایج آنها نشان داد که ظرفیت جاذب برای حذف ترکیب‌های گوگردی برابر ۸۲/۱ میلی‌گرم بر گرم بود [۹]. مگونی و همکارانش به حذف ترکیب-های گوگردی با سه نوع جاذب کربن فعال پرداختند و نشان دادند در شرایط آزمایش، جاذب‌ها از ۶۰ تا ۹۰ درصد کارایی دارند [۱۰]. باوجود کارایی مناسب این ترکیب‌ها در حذف ترکیب‌های گوگردی، استفاده از آن‌ها به دلیل پایین بودن بازده بازیابی از فاز مایع با حجم زیاد با محدودیت روبرو است. به‌تازگی، استفاده از جاذب-های مغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. جاذب مغناطیسی به‌راحتی به‌وسیله میدان مغناطیسی خارجی قابل جداسازی است. همچنین، نانوذرات مغناطیسی باعث افزایش کارایی جاذب و بهبود خواص جذبی آن خواهد شد. از طرف دیگر، نانوذرات مغناطیسی به دلیل نیروی مغناطیسی و نیروی دو قطبی بین ذرات به‌راحتی کلوخه می‌شوند که باعث کاهش مساحت سطح فعال ذرات می‌گردد. برای رفع این نقص، ترکیب‌های متعددی به عنوان قالب و پوشش برای کنترل ابعاد نانوذرات

مس فریت از ۰/۷۱ گرم مس(II) کلرید (۰/۰۵۲) مول (مس) و ۴/۲۶ گرم آهن(III) نیترات نه آبه (۰/۱۰۵) مول آهن) استفاده شد. از روش گفته شده در حضور ۰/۸۵ گرم مس(II) کلرید (۰/۰۶۳) مول (مس) و ۵/۱ گرم آهن(III) نیترات نه آبه (۰/۱۲۶) مول آهن) برای سنتز آمیزه مغناطیسی با درصد بالای مس فریت استفاده شد.

### ۳-۲- روش کلی کار

برای بهینه‌سازی سنج‌های موثر بر حذف مرکاپتوبنزن و همچنین برای الگوسازی فرآیند حذف از روش سطح پاسخ به‌وسیله نرم افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۷ و روش طراحی باکس-بنکن استفاده شد. چهار سنج متغیر مورد بررسی شامل مقدار جاذب، زمان حذف، درصد مس فریت و غلظت اولیه بودند. در این بررسی، درصد حذف مرکاپتوبنزن (R%) نیز به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. به‌طور کلی، در آزمایش جذب مرکاپتوبنزن، مقدار جاذب موردنظر به ۵۰ میلی‌لیتر محلول اضافه و در زمان مورد نظر به‌هم‌زده شد. سپس، جاذب با آهن‌با جدا و مقدار آنالیت در محلول با دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول مادر با غلظت ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۵۰۰ میلی‌گرم از مرکاپتو بنزن به ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل اضافه شد. محلول با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، از ترکیب نیم میلی‌لیتر محلول مادر با گازوییل به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. محلول با غلظت ۱۰۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از ترکیب کردن ۱۰/۲۵ میلی‌لیتر از محلول مادر با گازوییل تا حجم نهایی ۵۰ میلی‌لیتر به دست آمد. محلول با غلظت ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ترکیب ۲۰ میلی‌لیتر محلول مادر با گازوییل تا حجم ۵۰ میلی‌لیتر تهیه شد. برای بررسی‌های سینتیکی برای هر جاذب، محلول مادر ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. بررسی‌های هم-دماهای جذب در شرایط بهینه برای هر جاذب و در غلظت ۱۰۰ تا ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. بررسی‌های ترمودینامیکی نیز در شرایط و غلظت اولیه بهینه و در دماهای متفاوت ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین انجام شد.

### ۳-۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- بررسی فرآیند جذب مرکاپتوبنزن

برای بهینه‌سازی سنج‌های موثر بر حذف مرکاپتوبنزن، از روش طراحی باکس-بنکن استفاده شد. در جدول ۱ (فایل پیوست) محدوده سنج‌های موثر برای حذف مرکاپتوبنزن از گازوییل آورده شده است. در این بررسی، برای بهینه‌سازی سنج‌های موثر از سه جاذب مغناطیسی پلی‌هگزان دی‌آمین، پلی‌فنیلان دی‌آمین و پلیمر ترکیبی استفاده شد. برای هر آزمون ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه استفاده شد. بر اساس روش چند متغیره، معادله چندجمله‌ای برای پیش‌بینی مقدار پاسخ به عنوان تابعی از متغیرها به‌کار

کشور کره جنوبی به کار برده شد. الگوهای پراش اشعه پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس فیلیپس مدل اکسپرت پرو ۲۷ به‌دست آمدند. آنالیز وزن سنجی حرارتی از دمای ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ارزیابی کاهش وزن نمونه‌ها، با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه با استفاده از دستگاه پرکین المرپاریس دیاموند انجام شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VP-LEO ۱۴۵۵ انجام شدند. برای بررسی خواص مغناطیسی جاذب‌ها از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان استفاده شد. اندازه‌گیری مرکاپتوبنزن با دستگاه ۱۲۰ KT از شرکت تک کوریا با استفاده از استاندارد D664 و با روش تیتراسیون صورت گرفت.

### ۲-۲- سنتز جاذب

برای سنتز نانوامیزه آلیفاتیک، در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۰۰۸۶ مول ۶،۱-هگزادی‌آمین در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل و سپس ۰/۰۰۲ مول سیتریک اسید به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد همراه با هم‌زدن با همزن مغناطیسی بازروانی شد. بعد از سرد شدن نمونه تا دمای اتاق، رسوب حاصل با کاغذ صافی جمع‌آوری و درآون با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۱ ساعت خشک گردید. برای تهیه پلیمر آروماتیک، مقدار ۰/۰۰۸۶ مول فنیلان دی‌آمین و ۰/۰۰۲ مول سیتریک اسید در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل و پلیمر مورد نظر طبق روش بیان‌شده برای سنتز پلیمر آلیفاتیک سنتز گردید. پلیمر آلیفاتیک - آروماتیک نیز مانند روش گفته‌شده، سنتز شد. بر این اساس، مقدار ۰/۰۰۴۳ مول فنیلان دی‌آمین و ۰/۰۰۴۳ مول ۶،۱-هگزادی‌آمین با ۰/۰۰۲ مول سیتریک اسید در ۱۰ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل فرمامید ترکیب شدند. سنتز نانوامیزه مغناطیسی به روش هم‌رسوبی و به کمک امواج فراصوت شد. برای تهیه آمیزه مغناطیسی با درصد مس فریت پایین، مقدار ۰/۵۷ گرم مس(II) کلرید (۰/۰۴۳) مول (مس) و ۳/۵ گرم آهن(III) نیترات ۹ آبه (۰/۰۰۸۶) مول آهن) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، ۱ گرم از پلیمر مورد نظر به محلول به دست آمده افزوده شد و بعد از ۱۵ دقیقه هم‌زدن بر روی همزن مغناطیسی، قطره قطره محلول ۴ مولار سدیم هیدروکسید به آن اضافه گردید تا pH محلول به ۱۰ تا ۱۱ برسد. در ادامه، رسوب حاصل بعد از ۱۵ دقیقه به هم خوردن، به حمام فراصوت منتقل و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت تابش امواج فراصوت قرار داده شد. بعد از سرد شدن تا دمای اتاق، آمیزه مغناطیسی به کمک آهن‌با جمع‌آوری و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک گردید. برای ساخت آمیزه با درصد متوسط

۰/۰۰۰۱ است و بدان معنا است که سنج‌های مورد نظر تاثیرگذار می‌باشند [۱۵]. برای بررسی میزان اثر هر سنج در بازه حذف مرکاپتوبنزن، از نمودار پارتو استفاده گردید. برای محاسبه درصد تاثیرگذاری هر سنج بر درصد حذف از معادله زیر استفاده می‌شود.

$$P_i = \left( \frac{\beta_i^2}{\sum \beta_i^2} \right) \times 100 \quad (5)$$

در این معادله  $P_i$  بیانگر درصد مشارکت و  $\beta$  ثابت ضریب خطی است [۱۶]. نتایج در شکل ۶ (فایل پیوست) نشان می‌دهد که از بین سنج‌های اصلی، سنج A (زمان) و از بین برهمکنش‌ها، سنج‌های AD (زمان - غلظت اولیه) و  $C^2$  (غلظت مس فریت - غلظت مس فریت) بیشترین تاثیر را بر درصد حذف مرکاپتوبنزن دارند. نمودار احتمال نرمال برای بررسی اعتبار محاسبات آنوا با توزیع نرمال داده‌ها به کار گرفته شد. شکل ۷ (فایل پیوست) نمودارهای احتمال نرمال حذف مرکاپتوبنزن با جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد. براساس نتایج مشاهده شده، نرمال بودن داده‌ها بواسطه ی پراکندگی مناسب نتایج در اطراف خطوط مستقیم موجود در نمودارها تایید می‌شود. نمودار سطحی سه بعدی حذف مرکاپتوبنزن از گازوییل با استفاده از جاذب پلیمر مغناطیسی ترکیبی در شکل ۱ متن مقاله و شکل ۸ (فایل پیوست) نشان داده شده است. عامل زمان حذف با استفاده از جاذب در محدوده ۲۰ تا ۲۴۰ دقیقه بررسی شد. طبق نتایج به دست آمده از این نمودار، بازه حذف مرکاپتوبنزن با افزایش زمان در محدوده ۱۵۰ دقیقه افزایش می‌یابد، اما پس از ۱۵۰ دقیقه افزایش معناداری در درصد حذف مرکاپتوبنزن دیده نمی‌شود. درصد حذف مرکاپتوبنزن در ۱۵۰ دقیقه اول بعد از اضافه کردن جاذب به دلیل در دسترس بودن مکان‌های جذب زیاد، به سرعت افزایش می‌یابد و پس از این زمان، به دلیل اشغال شدن تدریجی مکان‌های جذب، سرعت جذب کاهش یافت. در نتیجه، به دلیل این‌که پس از ۱۵۰ دقیقه درصد حذف مرکاپتوبنزن افزایش قابل توجهی نداشت، این زمان به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. همچنین عامل غلظت مس فریت در محدوده ۲ تا ۱۲ درصد بررسی شد. درصد حذف در محدوده ۲ تا ۷ درصد افزایش یافت و در محدوده ۷ درصد نسبتاً ثابت باقی ماند و بعد از غلظت ۷ درصد، افزایش قابل توجهی در درصد حذف مشاهده نشد. در نتیجه، با توجه به نتایج، مقدار ۷ درصد به عنوان مقدار بهینه غلظت مس فریت در نظر گرفته شد. اثر مقدار جاذب در محدوده ۰/۶ - ۱/۰ گرم بر لیتر بررسی شد. همان‌گونه که در شکل مشخص است، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف افزایش یافت که این پدیده به دلیل در دسترس بودن بیشتر مکان‌های جذب می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب به ۰/۴۲ گرم بر لیتر،

گرفته شد (معادله ۱). در این معادله،  $Y$  بیانگر پاسخ پیش-بینی شده،  $X_i$  و  $X_j$  بیانگر متغیرها و  $\beta$  نیز بیانگر ثابت ضریب خطی است [۱۴].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i^2 X_j \quad (1)$$

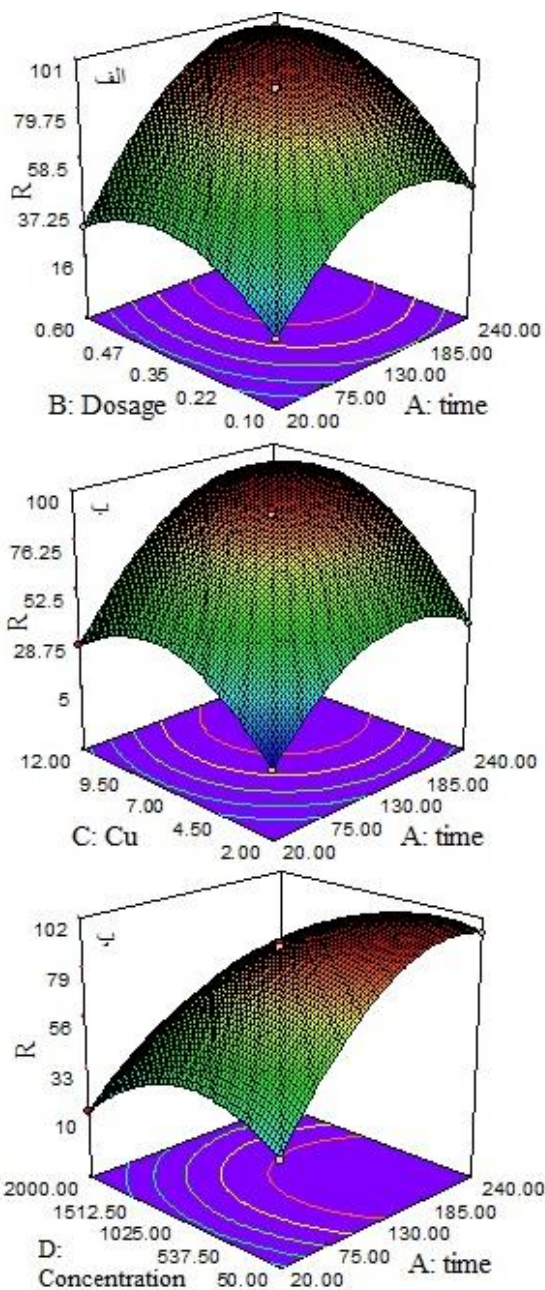
آزمایش شامل ۲۹ طراحی، یک مجموعه و ۵ نقطه مرکزی است. اعتبار معادله با آنالیز واریانس بررسی شد و پاسخ سطح سه بعدی برای تعیین نقاط تحلیل بهینه و بررسی اثر متغیرها بر یکدیگر استفاده شد. رابطه تجربی بین درصد تغییرات و مقدار متغیرها بر اساس معادله‌های زیر قابل بیان است. معادله ۲ مربوط به جاذب مغناطیسی پلی‌هگزان دی‌آمین، معادله ۳ مربوط به جاذب مغناطیسی پلی‌فنیل دی‌آمین و معادله ۴ مربوط به پلیمر ترکیبی مغناطیسی می‌باشد.

$$R = 88.90 + 23.86A + 15.15B + 17.57C - 18.39D + 8.2AB + 7.30AC - 10.48AD + 6.60BC - 8.66BD - 7.31CD - 24.37A^2 - 18.03B^2 - 25.05C^2 - 21.84D^2 \quad (2)$$

$$R = 58.90 + 15.32A + 10.43B + 11.55C - 12.83D + 5.57AB + 5.90AC - 6.69AD + 4.08BC - 4.63BD - 4.90CD - 15.91A^2 - 12.58B^2 - 16.04C^2 - 14.13D^2 \quad (3)$$

$$R = 42.88 + 11.32A + 7.54B + 8.35C - 9.27D + 4.03AB + 4.27AC - 4.84AD + 2.95BC - 3.35BD - 3.54CD - 11.41A^2 - 9.00B^2 - 11.86C^2 - 10.48D^2 \quad (4)$$

مقدار ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده برای جاذب-ها در جدول ۲ (فایل پیوست) آورده شده است. می‌توان مشاهده کرد که مقدارهای ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده به هم دیگر خیلی نزدیکند که این امر نشان‌دهنده همخوانی خوب بین مقدارهای درصد حذف پیش‌بینی شده و مشاهده شده است. برای اعتبارسنجی نتایج، تحلیل واریانس آنوا استفاده شد که نتایج در جدول‌های ۵-۳ (فایل پیوست) نشان داده شده است. بر اساس داده‌های به دست آمده از آنوا، مقدار احتمال برای هر چهار سنج مورد مطالعه و همچنین برای برهمکنش بین سنج‌ها کمتر از



شکل ۱. نمودار سه بعدی مربوط به حذف مرکاپتوبنزن با جاذب ترکیبی مغناطیسی.

طبق نتایج به دست آمده، مقدار  $R^2$  برای الگوی شبه مرتبه دوم بیشتر از مرتبه اول است. همچنین، مقدار  $Q_e$  برای الگوی مرتبه دوم نسبت به مقدار  $Q_e$  برای الگوی مرتبه اول (بجز پلیمر مغناطیسی آلیفاتیک) انحراف کمتری از داده‌های تجربی نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار شبه مرتبه دوم همخوانی بیشتری با سازوکارهای فرآیند حذف مرکاپتوبنزن دارد.

درصد حذف به بیشینه مقدار رسید و پس از آن در یک سطح ثابت باقی ماند.

مقدار زیاد جاذب ممکن است باعث تجمع و کلوخه شدن شود، بنابراین  $0.42$  گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. در نتیجه، طبق نتایج روش سطح پاسخ، مقدار های بهینه سنج‌های موثر شامل غلظت مس، زمان حذف و مقدار جاذب به ترتیب شامل  $7$  درصد،  $150$  دقیقه و  $0.42$  گرم بر لیتر به دست آمد. طبق نتایج روش سطح پاسخ، مقدار های بهینه سنج‌های موثر شامل زمان حذف، مقدار جاذب و غلظت مس- برای پلیمر مغناطیسی آروماتیک به ترتیب  $170$  دقیقه،  $0.47$  گرم بر لیتر و  $7$  درصد به دست آمد و برای جاذب مغناطیسی آلیفاتیک مقدار های بهینه به ترتیب،  $200$  دقیقه،  $0.52$  گرم بر لیتر و  $7$  درصد بودند. مقدار بهینه غلظت اولیه مرکاپتوبنزن نیز  $900$  میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.

### ۲-۳- مطالعه سینتیکی جذب مرکاپتوبنزن

مطالعه سینتیکی در شرایط بهینه به دست آمده با روش طراحی آزمایش و در غلظت اولیه  $900$  میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد. در مطالعه سینتیکی از الگوی های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد. معادله های مربوط به این دو الگوی سینتیکی مورد بررسی به صورت زیر است.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (7)$$

در این معادله ها،  $Q_e$ ،  $Q_t$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب بیانگر ظرفیت جذب در زمان  $t$ ، ظرفیت جذب در زمان تعادل، ثابت سرعت مرتبه دوم و ثابت سرعت مرتبه اول می باشند [۱۷].

شکل ۹ قسمت الف (فایل پیوست)، نمودار تغییرات بازده حذف مرکاپتوبنزن در طول زمان برای هر سه جاذب را نشان می‌دهد. در این نمودار، اثر زمان تماس بر درصد حذف در محدوده  $0$  تا  $190$  و  $0$  تا  $200$  دقیقه به ترتیب برای جاذب های مغناطیسی ترکیبی، آروماتیک و آلیفاتیک بررسی شده است. با توجه به شکل، بالاترین درصد حذف با سه جاذب به ترتیب در زمان های  $150$ ،  $170$  و  $200$  دقیقه به دست آمد.

سنج‌های الگوی های سینتیکی مرتبه اول و مرتبه دوم حذف مرکاپتوبنزن برای هر سه جاذب در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۲. نتایج مطالعه هم-دماهای حذف مرکاپتوبنزن

		آروماتیک	آلیفاتیک	ترکیبی
لانگمویر	R <sup>2</sup>	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹
	Q	۲۰۰۰	۲۵۰۰	۵۰۰۰
(غیر خطی)	R <sup>2</sup>	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹
	χ	۳/۴	۴/۵	۴/۶
فروندلیچ	R <sup>2</sup>	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۶
	k <sub>f</sub>	۳۱۴	۴/۵۱	۷/۵۵
(غیر خطی)	R <sup>2</sup>	۰/۹۵	۰/۹۶	۰/۹۷
	n	۱/۸۴	۱/۱۹	۱/۱۲
	χ	۸/۱	۸/۳	۸/۷

در نتیجه، می‌توان گفت که فرآیند حذف مرکاپتوبنزن از الگوی لانگمویر یا جذب تک لایه پیروی می‌کند. برای بررسی صحت نتایج به دست آمده برای الگوی هم دماهای فروندلیچ و لانگمویر، از آزمون مجذور کای (χ<sup>2</sup>) استفاده شد.

$$\chi^2 = \sum \frac{(Q_{exp} - Q_c)^2}{Q_c} \quad (10)$$

در این معادله Q<sub>exp</sub> برابر ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش و Q<sub>c</sub> ظرفیت پیش‌بینی شده بر اساس آزمون بیان شده است [۱۹]. بر اساس نتایج، هم-دماهای لانگمویر مقدار کوچکتری از χ<sup>2</sup> را نشان می‌دهد بنابراین، الگوی لانگمویر فرآیند جذب را بهتر توصیف می‌نماید.

#### ۳-۴- بررسی ترمودینامیک جذب مرکاپتوبنزن

در این بررسی سنجه‌های ترمودینامیکی در سه دمای مختلف ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۹-ج (فایل پیوست) دیده می‌شود، درصد حذف در حضور هر سه جاذب با افزایش دما، افزایش می‌یابد. در واقع این رابطه مستقیم افزایش حذف ترکیب‌های گوگرد با افزایش دما نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند حذف مرکاپتوبنزن است.

سنجه‌های ترمودینامیکی موثر بر فرآیند جذب سطحی عبارت است از:

به کمک معادله‌های زیر به دست می‌آیند:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (11)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (13)$$

در اینجا K<sub>d</sub> (= Q<sub>e</sub>/C<sub>e</sub>) معادل ضریب توزیع جذب-شونده، R ثابت گازها، T دمای مطلق بر حسب کلوین می‌باشند. از رسم lnK<sub>d</sub> بر حسب 1/T خطی به دست می‌آید

#### ۳-۳- مطالعه هم دمای جذب مرکاپتوبنزن

شکل ۹-ب (فایل پیوست)، اثر غلظت اولیه مرکاپتوبنزن را بر هم-دماهای جذب تعادلی در شرایط بهینه در محدوده ۱۰۰-۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده، در غلظت اولیه ۱۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر جاذب ترکیبی، به ترتیب، درصد حذف ۱۰۰ و ۹۵ درصد را نشان می‌دهد. جاذب آلیفاتیک در غلظت‌های بیان شده، درصد جذب ۵۳/۸ و ۴۳/۸ درصد و جاذب آروماتیک درصد حذف ۶۹/۲ و ۶۳/۳ درصد را نشان می‌دهد. الگوی‌های لانگمویر و فروندلیچ برای بررسی اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب در محدوده ۹۰۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به کار گرفته شدند. الگوهای لانگمویر و فروندلیچ از طریق معادله‌های خطی زیر تعریف می‌شوند:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_e(bQ_m)} + \frac{1}{Q_m} \quad (8)$$

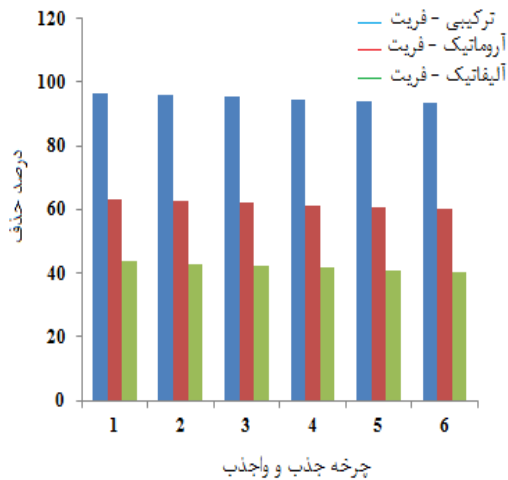
$$\log Q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

در این معادله‌ها، C<sub>e</sub> بیانگر غلظت تعادلی جذب‌شونده در فاز مایع و Q<sub>e</sub> (mg/g) غلظت جذب‌شونده در فاز جامد و b و Q<sub>m</sub> ضریب‌های لانگمویر هستند که به ترتیب بیانگر ثابت تعادل و ظرفیت تک لایه برای جذب می‌باشند.

جدول ۱. نتایج مطالعه سینتیکی حذف مرکاپتوبنزن

		آروماتیک	آلیفاتیک	ترکیبی
شبه مرتبه اول	R <sup>2</sup>	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۹۳
	Q	۹۰۳	۸۱۲	۲۱۰۹
	k <sub>1</sub>	۰/۰۱۹	۰/۰۱۵	۰/۰۲۵
	Q <sub>exp</sub>	۱۲۱۲	۷۵۸	۲۵۱۴
شبه مرتبه دوم	R <sup>2</sup>	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۶
	Q	۱۲۵۰	۱۱۱۱	۲۵۰۰
	k <sub>2</sub>	۱۹x۱۰ <sup>-۶</sup>	۷x۱۰ <sup>-۶</sup>	۱۲x۱۰ <sup>-۶</sup>
	Q <sub>exp</sub>	۱۲۱۲	۷۵۸	۲۵۱۴

در معادله فروندلیچ نیز k<sub>f</sub> و n بیانگر ضریب‌های فروندلیچ هستند [۱۸]. نتایج به دست آمده از هم-دماهای جذب در جدول ۲ آمده است. طبق نتایج موجود، مقدارهای R<sup>2</sup> برای همه جاذب‌ها در الگوی لانگمویر بیشتر از مقدار R<sup>2</sup> در الگوی فروندلیچ است. در نتیجه، داده‌های تجربی حذف مرکاپتوبنزن با الگوی هم دمای لانگمویر، همخوانی بهتری نشان می‌دهند.



شکل ۲. کارایی جاذب‌های به‌کار گرفته شده برای ۶ چرخه متوالی جذب و واجذب مرکاپتوبنزن.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، ترکیب‌های پلی آمیدی مبتنی بر ۶،۱-هگزادی‌آمین، فنیل‌دی‌آمین و سیتریک اسید به همراه آمیزه مغناطیسی مس فریت سنتز و برای حذف مرکاپتوبنزن از سوخت به‌کار گرفته شدند. آمیزه‌های مغناطیسی قدرت مناسبی به عنوان جاذب مغناطیسی دارند تا به کمک میدان مغناطیسی خارجی از ظرف آزمایش جمع‌آوری شوند. ارزیابی اثر متغیرهای مستقل مانند غلظت اولیه، مقدار جاذب، درصد مس فریت و زمان تماس بر درصد حذف به کمک روش سطح پاسخ بر مبنای الگوی باکس-بنکن انجام گرفت. بر اساس آزمایش‌ها بهترین نتایج که مربوط به آمیزه مغناطیسی ترکیبی است، در شرایط بهینه و غلظت اولیه ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بازده ۹۵ درصد حاصل شد. نتایج مطالعه سینتیک نشان می‌دهد که جذب مرکاپتوبنزن از الگوی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. به علاوه، بر اساس نتایج، هم‌دمای الگوی لانگمویر به خوبی جذب مرکاپتوبنزن را توصیف می‌کند. همچنین بر اساس مطالعه ترمودینامیکی، جذب مرکاپتوبنزن خودبخودی و گرماگیر و با افزایش بی‌نظمی همراه است. جاذب ترکیبی بازده حذف ۹۳ درصد را پس از ۶ چرخه فرآیند جذب و واجذب نشان می‌دهد. این نتایج بیانگر آن است که جاذب تهیه‌شده پایداری خوبی دارد و می‌توان از آن به‌عنوان جاذب با کارایی بالا و با قابلیت استفاده مجدد برای بهبود کیفیت گازوییل استفاده کرد.

#### سپاسگزاری

از دانشگاه شهید چمران اهواز که ما را در اجرای این پژوهش یاری کرده است سپاسگزاری می‌شود.

که  $\Delta H$  و  $\Delta S$  از روی شیب و عرض از مبدا به‌دست می‌آیند [۲۰].

جدول ۳. نتایج مطالعه ترمودینامیکی حذف مرکاپتوبنزن

	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)		$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K mol)	
	298 K	308 K	318 K		
آروماتیک	-۳/۲۲	-۳/۵۶	-۱۲/۵۸	۶/۴۳	۳۲/۴۰
آلیفاتیک	-۱/۰۰	-۱/۲۶	-۱/۴۳	۵/۴۱	۲۱/۵۹
ترکیبی	-۹/۴۴	-۱۱/۱۲	-۳/۸۶	۳۷/۳۵	۱۵۷/۱۶

با توجه به نتایج به‌دست آمده در جدول ۳ مقدارهای  $\Delta G^\circ$  در حضور همه جاذب‌ها منفی است که مقدار منفی آن گویای خود بخودی بودن فرآیند جذب خواهد بود. همچنین، طبق داده‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده در جدول ۳ در دماهای بالاتر و با افزایش دما، مقدار  $\Delta G^\circ$  کاهش می‌یابد، که این امر نشان‌دهنده خودبخودی تر بودن فرآیند جذب در دماهای بالاتر است. علاوه بر این، مقدارهای  $\Delta H$  برای هر چهار جاذب مثبت می‌باشد که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب است. مقدارهای  $\Delta S^\circ$  نیز برای همه جاذب‌ها مثبت است که می‌تواند نشان‌دهنده تمایل جاذب‌ها به جذب مرکاپتوبنزن باشد.

#### ۳-۵- بازیابی جاذب

بررسی‌های بازیابی و قابلیت استفاده دوباره از جاذب‌های تهیه‌شده از عامل‌های برجسته برای مقرون به صرفه کردن فرآیندهای جذب هستند. محلول NaOH توانایی خوبی به عنوان حلال دارد. بنابراین ۱۰ میلی لیتر محلول NaOH ۴ مولار در زمان تماس ۳۰ دقیقه، برای بازیابی جاذب‌های سنتز شده استفاده شد. پس از هر آزمایش، جاذب با آهن‌ریا جمع‌آوری و چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۱ ساعت خشک شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پس از ۶ چرخه فرآیند جذب و واجذب، درصد حذف با جاذب آلیفاتیک، آروماتیک و ترکیبی به ترتیب ۶۱، ۹۳ و ۹۳ درصد بود. این نتایج نشان می‌دهد که همه جاذب‌های تهیه‌شده پایداری خوبی دارند و می‌توان از آن‌ها به‌عنوان جاذب با قابلیت استفاده دوباره برای حذف مرکاپتوبنزن استفاده کرد.

- [9] M. Daraee, R. Saedirad, E. Ghasemy, A. Rashidi, *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 104806 (2021).
- [10] L. L. Mguni, Y. Yao, X. Liu, Z. Yuan, D. Hildebrandt, *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 102957 (2019).
- [11] L. Jiang, P. Liu, S. Zhao, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **470**, 31 (2015).
- [12] M. Behbahani, A. A. Akbari, M. M. Amini, A. Bagheri, *Anal. Methods* **6**, 8785 (2014).
- [13] M. H. Beyki, F. Shemirani, *RSC Adv.* **5** (2015).
- [14] A. J. Fateme Keykha, S. H. Hashemi, M. Kaykhaii, *Chem. Res.* **5**, 67 (2022).
- [15] R. Khani, S. Sobhani, M. H. Beyki, *J. Colloid Interface Sci.* **466**, 198 (2016).
- [16] Z. Amani, A. Nezamzadeh-ejhieh, *J. Colloid Interface Sci.* **504**, 186 (2017).
- [17] W. Martins, P. Val, S. Vieira, M. Fernandes, *J. Clean. Product.* **219**, 809 (2019).
- [18] G. Özdemir, S. Yapar, *J. Hazard. Mater.* **166**, 1307 (2009).
- [19] H. Alijani, M. Hossein Beyki, Y. Fazli, *Desalin. Water Treat.* **66**, 338 (2017).
- [20] Z. Chi, Y. Zhu, W. Liu, H. Huang, H. Li, *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 105671 (2021).

\*عهده دار مکاتبات:

نشانی: ایران، استان خوزستان، شهر اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز

مراجع

- [1] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, *Fuel* **88**, 87 (2009).
- [2] A. Saleh, *J. Clean. Product.* **127**, 2123 (2018).
- [3] W. Zhu, Y. Chao, H. Li, P. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 17399 (2013).
- [4] C. M. Granadeiro, L. S. Nogueira, D. Julião, F. Mirante, D. Ananias, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Catal. Sci. Technol.* **6**, 1515 (2016).
- [5] P. Ndagijimana, X. Liu, Z. Li, Z. Xing, B. Pan, G. Yu, Y. Wang, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 67120 (2021).
- [6] R. Dehghan, M. Anbia, *Fuel Process. Technol.* **167**, 99 (2017).
- [7] W. Vermeiren, J. -P. Gilson, *Topics Catal.* **52**, 1131 (2009).
- [8] W. Tang, J. Gu, H. Huang, D. Liu, C. Zhong, *Am. Institute Chem. Eng. J.* **62**, 4491 (2016).