

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم الهام سادات موسوی رساله ۲۲ واحدی خود را با عنوان "تحلیل تجربی اثر ساختار فیزیکی و شیمیایی کربن فعال بر میزان جذب ترکیبات گوگرددار تیوفنی از سوخت" در تاریخ ۹۱/۸/۲۸ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر رامین کریم زاده	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	استاد	
استاد ناظر	دکتر سیدمحمدعلی موسویان	استاد	
استاد ناظر	دکتر شهره فاطمی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر دکترو سیدابوالفضل دستغیب	استاد	

## آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب الهام سادات موسوی دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۶ مقطع دکتری دانشکده مهندسی شیمی متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:  
تاریخ: ۹۱/۹/۲۲

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر رامین کریم زاده و دکتر سید ابوالفضل دستغیب از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب الهام سادات موسوی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



نام و نام خانوادگی:

الهام سادات موسوی

تاریخ و امضا:



دانشکده مهندسی شیمی  
رساله دکتری مهندسی شیمی

# تحلیل تجربی اثر ساختار فیزیکی و شیمیایی کربن فعال بر میزان جذب ترکیبات گوگرددار تیوفنی از سوخت

الهام سادات موسوی

استادان راهنما

رامین کریم زاده

سید ابوالفضل دستغیب

آبان ماه ۱۳۹۱

**تقدیم به:**

**به پدر و مادر عزیزم:**

**که از نگاهشان صلابت**

**از رفتارشان محبت**

**و از صبرشان ایستادگی را آموختم**

**به خواهر عزیز و برادرهای بزرگوارم:**

**که وجودشان شادی بخش و مایه آرامش من است.**

**به همسرم:**

**اسطوره زندگیم، پناه خستگی و امید بودنم**

## تشکر و قدردانی:

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست. بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استادان ارجمند جناب آقای دکتر رامین کریم زاده و آقای دکتر سید ابوالفضل دستغیب که در تمام مراحل این رساله مرا صمیمانه همراهی کرده‌اند، قدردانی و سپاسگزاری نمایم.

## چکیده:

در این تحقیق تاثیر نوع گروه عاملی اکسیژن‌دار، نوع ترکیب اکسید فلزی و ساختار فیزیکی کربن فعال به طور مجزا بر روی جذب ترکیب‌های گوگردار تیوفنی یعنی بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن، ۴ و ۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل مورد بررسی قرار گرفته است. به این منظور از دو نوع کربن‌فعال یکی متوسط حفره و دیگری ریز حفره با توزیع اندازه حفرات و سطح ویژه مشخص و معین استفاده شده است. با حرارت‌دهی تحت گاز هیدروژن تمام گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود بر روی سطح کربن فعال‌های اولیه حذف شدند. سپس برای قراردادن گروه‌ها/ گونه‌های عاملی اکسیژن‌دار و فلزی بر روی سطح کربن از روش‌های اکسایش با اسید نیتریک، تلقیح خشک با محلول‌های آبی نترات مس و نیکل و سپس حرارت‌دهی برنامه‌ریزی شده استفاده شده است. قرار دادن نیکل و مس به اندازه ۱۰ درصد وزنی بر روی سطح نمونه‌ها، باعث افزایش ظرفیت جذب ترکیب‌های تیوفنی از سوخت مدل بین ۴۰ تا ۵۳ درصد شده است. به دلیل تشکیل کمپلکس پی و برهمکنش اسید- باز بین یون‌های  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Ni}^{2+}$  و مولکول تیوفنی، جاذب‌هایی که توسط ترکیبات  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{NiO}$  پوشیده شده‌اند بیشترین ظرفیت جذب را از خود نشان داده‌اند. نتایج نشان داد که میزان تغییر ساختار فیزیکی نمونه‌های کربن فعال پس از اکسایش به دمای اکسایش و ماده اولیه کربن وابسته است. ظرفیت جذب نمونه‌هایی که در دمای پایین یعنی ۲۵ درجه سانتی‌گراد اکسید شده‌اند، نسبت به نمونه اولیه به دلیل ایجاد برهمکنش اسید- باز بین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و ترکیب تیوفنی بین ۳۰ تا ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. با کاهش میزان گروه‌های عاملی بر اثر حرارت‌دهی، ظرفیت جذب نسبت به نمونه اکسید شده حرارت داده نشده کاهش می‌یابد. اما به دلیل انسداد حفرات بر اثر اکسیداسیون در دمای بالاتر یعنی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بین ۱۷/۲ تا ۱۰۰ درصد ظرفیت جذب کاهش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** سوخت دیزل، کربن فعال، ترکیبات تیوفنی، جذب سطحی، گروه عاملی اکسیژن‌دار، موضع

فعال فلزی



## فهرست مطالب

---

فصل ۱- مقدمه و تعریف مسئله.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۱
۲-۱ اهداف و نوآوری‌ها.....	۳
۳-۱ ساختار رساله.....	۳
فصل ۲- پیشینه تحقیق.....	۴
۱-۲ مقدمه.....	۴
۲-۲ روشهای گوگردزدایی کامل جایگزین یا مکمل گوگردزدایی هیدروژنی.....	۴
۱-۲-۲ گوگردزدایی اکسایشی.....	۶
۲-۲-۲ گوگردزدایی زیستی.....	۶
۳-۲-۲ جذب سطحی همراه با واکنش.....	۷
۴-۲-۲ استخراج.....	۷
۵-۲-۲ جذب نیتروژن.....	۸
۶-۲-۲ فرایند جذب سطحی.....	۸
۳-۲ کربن فعال به عنوان جاذب ترکیب‌های گوگرددار.....	۱۰
۱-۳-۲ اصلاح سطح کربن بوسیله اکسایش.....	۱۲
۲-۳-۲ اصلاح سطح کربن توسط فلزگذاری.....	۱۳
فصل ۳- مباحث نظری.....	۱۷
۱-۳ مقدمه.....	۱۷
۲-۳ جاذب کربن فعال.....	۱۷
۳-۳ نظریه‌های جذب.....	۱۸
۱-۳-۳ نظریه میعان موئینگی.....	۱۸
۲-۳-۳ نظریه پتانسیل جذب پلانی.....	۲۰
۳-۳-۳ نظریه پرشدن حفرات ریز.....	۲۲
۴-۳ روش‌های تعیین ساختار فیزیکی جاذب.....	۲۴

۲۴.....	تعیین سطح ویژه برونتر-امت- تلر.....	۱-۴-۳
۲۷.....	تعیین توزیع اندازه حفرات.....	۲-۴-۳
۲۷.....	تعیین تخلخل متوسط.....	۱-۲-۴-۳
۲۹.....	تعیین تخلخل ریز.....	۲-۲-۴-۳
۳۴.....	روش نظریه تابعی چگالی.....	۳-۲-۴-۳
۳۷.....	اصول جذب سطحی.....	۵-۳
۳۸.....	مکانیسم جذب تعادلی.....	۱-۵-۳
۴۰.....	همدمای جذب تعادلی.....	۲-۵-۳
۴۱.....	مکانیسم جذب ترکیب‌های تیوفنی توسط کربن فعال.....	۶-۳
۴۲.....	مکانیسم تشکیل کمپلکس پی.....	۱-۶-۳
۴۳.....	تشکیل کمپلکس الکترون گیرنده- دهنده (برهمکنش اسید- باز).....	۲-۶-۳
۴۴.....	همپوشانی الکترون‌های پی لایه‌های گرافیتی و مولکول جذب شونده.....	۳-۶-۳
۴۵.....	پرشدن حفرات ریز همراه با جذب بر روی مواضع فعال.....	۴-۶-۳
۴۵.....	مکانیسم بهبود سطح کربن فعال.....	۷-۳
۴۵.....	تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار.....	۱-۷-۳
۴۶.....	تشکیل مواضع فعال فلزی.....	۲-۷-۳
۴۸.....	<b>فصل ۴- مواد و روش‌ها</b> .....	
۴۸.....	مقدمه.....	۱-۴
۴۸.....	مواد شیمیایی.....	۲-۴
۴۹.....	روش‌های تهیه نمونه‌ها.....	۳-۴
۴۹.....	تولید کربن فعال متوسط حفره.....	۱-۳-۴
۴۹.....	حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار.....	۲-۳-۴
۵۰.....	فلزگذاری بر روی سطح.....	۳-۳-۴
۵۰.....	ایجاد گونه‌های فلزی مشخص.....	۴-۳-۴
۵۱.....	اکسیژن‌دار کردن سطح کربن فعال.....	۵-۳-۴
۵۱.....	ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مشخص.....	۶-۳-۴
۵۲.....	روش‌های تعیین مشخصات.....	۴-۴

۵۲	تعیین غلظت محلول سوخت مدل	۱-۴-۴
۵۳	تعیین ساختار فیزیکی کربن فعال	۲-۴-۴
۵۳	تعیین نوع گونه فلزی و مقدار فلز موجود بر روی سطح کربن	۳-۴-۴
۵۳	روش پراش اشعه ایکس	۱-۳-۴-۴
۵۳	روش طیف‌نمایی جذب اتمی	۲-۳-۴-۴
۵۴	جذب شیمیایی مونوکسید کربن	۳-۳-۴-۴
۵۴	تعیین نوع و مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار	۴-۴-۴
۵۴	تیتراژ بوهم	۱-۴-۴-۴
۵۵	روش طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه	۲-۴-۴-۴
۵۵	جذب ترکیبات گوگرددار تیوفنی	۵-۴
۵۵	تنظیم دستگاه طیف نورسنج فرابنفش	۱-۵-۴
۵۵	تعیین مدت زمان رسیدن به تعادل	۲-۵-۴
۵۶	آزمایش‌های جذب تعادلی	۳-۵-۴
۵۸	<b>فصل ۵- نتایج و بحث</b>	
۵۸	مقدمه	۱-۵
۵۸	تعیین مشخصات کربن فعال	۲-۵
۵۸	ترکیب‌های فلزی سطحی	۱-۲-۵
۵۸	طیف‌نمایی جذب اتمی	۱-۱-۲-۵
۵۸	تعیین نوع ترکیب فلزی تشکیل شده	۲-۱-۲-۵
۶۱	جذب شیمیایی مونوکسید کربن	۳-۱-۲-۵
۶۳	گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی	۲-۲-۵
۶۳	تیتراژ بوهم	۱-۲-۲-۵
۶۴	طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه	۲-۲-۲-۵
۷۰	تعیین ساختار فیزیکی کربن فعال	۳-۲-۵
۷۱	تاثیر حرارت‌دهی تحت هیدروژن	۱-۳-۲-۵
۷۱	تاثیر فلزگذاری	۲-۳-۲-۵
۷۳	تاثیر اکسایش	۳-۳-۲-۵

۳-۵	جذب ترکیب‌های تیوفنی.....	۷۵
۱-۳-۵	تاثیر فلزگذاری بر جذب ترکیب‌های تیوفنی.....	۷۵
۱-۱-۳-۵	بررسی منحنی همدمای تعادلی.....	۷۵
۲-۱-۳-۵	تاثیر حضور مواضع فعال فلزی و ساختار فیزیکی.....	۷۶
۲-۳-۵	تاثیر اکسایش سطح.....	۸۳
۱-۲-۳-۵	بررسی منحنی همدمای تعادلی.....	۸۳
۲-۲-۳-۵	اثر حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و ساختار فیزیکی.....	۸۵
۴-۵	مکانیسم جذب ترکیب‌های تیوفنی.....	۹۳
۶-۶	نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....	۱۰۱
۱-۶	جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....	۱۰۱
۲-۶	پیشنهادها.....	۱۰۳
۱۰۴	منابع.....	۱۰۴
	پیوست‌ها	
۱۱۴	پیوست الف- واژه‌نامه انگلیسی به فارسی.....	۱۱۴
۱۱۶	پیوست ب- واژه‌نامه فارسی به انگلیسی.....	۱۱۶

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲ حالت‌های مختلف برهمکنش تیوفن و موضع فلزی موجود روی سطح ..... ۹
- شکل ۱-۳ (۱) ساختار لایه‌های گرافیت در کربن فعال ..... ۱۹
- شکل ۲-۳ میعان مویینگی داخل حفره و ایجاد سطح هلالی ..... ۲۰
- شکل ۳-۳ سطوح هم‌پتانسیل پلانی ..... ۲۱
- شکل ۴-۳ مدل پرشدن حفرات (۱) روش لایه گذاری، (۲) روش پرشدن حفرات ریز ..... ۲۲
- شکل ۵-۳ شکل دو دیواره موازی حفره ..... ۳۲
- شکل ۶-۳ نمایش یک ذره جذب شده درون یک حفره شکافی شکل کربن فعال ..... ۳۷
- شکل ۷-۳ توزیع مولکول‌های جذب شده روی سطوح مختلف و تغییرات پتانسیل روی سطح ..... ۴۰
- شکل ۸-۳ مکانیسم جذب لانگموئر ..... ۴۰
- شکل ۹-۳ مراحل مکانیسم تشکیل کمپلکس پی ..... ۴۲
- شکل ۱۰-۳ اکسایش (۱) ۹ و ۱۰- دی‌هیدروفتانترن (۲) دی فنیل‌متان توسط اسید نیتریک ..... ۴۵
- شکل ۱-۴ راکتور لوله‌ای کوارتز و کوره الکتریکی ..... ۵۰
- شکل ۲-۴ دستگاه طیف نور سنج مورد استفاده ..... ۵۲
- شکل ۱-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های الیاف کربن فعال بارگذاری شده ..... ۶۰
- شکل ۲-۵ نمودار پراش اشعه ایکس نمونه‌های کربن فعال الیاف بارگذاری شده ..... ۶۱
- شکل ۳-۵ منحنی همدمای جذب شیمیایی مونوکسیدکربن چند نمونه از کربن فعال ..... ۶۲
- شکل ۴-۵ گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار قابل شناسایی توسط طیف سنجی مادون قرمز ..... ۶۵
- شکل ۵-۵ نمودار تحلیل طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه الیاف کربن فعال ..... ۶۹
- شکل ۶-۵ نمودار تحلیل طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه الیاف کربن فعال ..... ۶۹
- شکل ۷-۵ نمودار تحلیل طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه کربن فعال ..... ۷۰
- شکل ۸-۵ نمودار تحلیل طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه نمونه کربن فعال ..... ۷۰
- شکل ۹-۵ نمودار همدمای مقدار جذب شده دی‌بنزوتیوفن در مقابل غلظت تعادلی ..... ۷۸
- شکل ۱۰-۵ نمودار همدمای مقدار جذب شده ۴و۶- دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن ..... ۸۰
- شکل ۱۱-۵ نمودار همدمای مقدار جذب شده بنزوتیوفن ..... ۸۱
- شکل ۱۲-۵ ابعاد و ساختار بهینه مولکول‌ها ..... ۸۳
- شکل ۱۳-۵ نمودار همدمای مقدار جذب شده دی‌بنزوتیوفن ..... ۸۶

- شکل ۵-۱۴ نمودار همدمای مقدار جذب شده ۶۴ و ۴-دی متیل دی بنزوتیوفن ..... ۸۷
- شکل ۵-۱۵ نمودار همدمای مقدار جذب شده بنزوتیوفن ..... ۸۸
- شکل ۵-۱۶ نمودار همدمای مقدار جذب شده دی بنزوتیوفن ..... ۹۰
- شکل ۵-۱۷ نمودار همدمای مقدار جذب شده ۶۴ و ۴-دی متیل دی بنزوتیوفن ..... ۹۱
- شکل ۵-۱۸ نمودار همدمای مقدار جذب شده بنزوتیوفن ..... ۹۲
- شکل ۵-۱۹ ظرفیت جذب نمونه‌های کربن فعال در مقابل پارامترهای تخلخل: (۱) حجم حفره، (۲) مساحت سطح ..... ۹۴
- شکل ۵-۲۰ وابستگی ظرفیت جذب نمونه‌های کربن فعال عاری از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به (۱) حجم حفرات ریز، (۲) مساحت سطح و (۳) حجم کل حفرات ..... ۹۵
- شکل ۵-۲۱ وابستگی ظرفیت جذب ترکیب‌های تیوفنی به میزان کل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار ..... ۹۵
- شکل ۵-۲۲ وابستگی ظرفیت جذب ترکیب‌های تیوفنی به میزان گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار فنلی ..... ۹۶
- شکل ۵-۲۳ وابستگی ظرفیت جذب ترکیب‌های تیوفنی به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار کربوکسیل ..... ۹۶
- شکل ۵-۲۴ نمایش مکانیسم جذب ترکیب‌های تیوفنی، مرحله اول ..... ۹۸
- شکل ۵-۲۵ نمایش مکانیسم جذب ترکیب‌های تیوفنی، مرحله دوم ..... ۹۹
- شکل ۵-۲۶ نمایش مکانیسم جذب ترکیب‌های تیوفنی، مرحله سوم ..... ۱۰۰

## فهرست جدول‌ها

---

- جدول ۱-۲ ترتیب واکنش‌پذیری ترکیبات گوگرددار تیوفنی در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی ..... ۵
- جدول ۲-۲ تغییر ساختار فیزیکی کربن فعال بر اثر اکسایش و روش اکسایش نمونه‌ها ..... ۱۴
- جدول ۳-۲ نمونه‌های کربن فعال فلزگذاری شده ..... ۱۵
- جدول ۱-۴ مراحل آماده‌سازی نمونه‌های کربن بارگذاری شده توسط دو فلز نیکل و مس ..... ۵۱
- جدول ۱-۵ غلظت گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطحی توسط روش بوهم ..... ۶۴
- جدول ۲-۵ نحوه تشخیص گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار اسیدی بر روی سطح کربن فعال ..... ۶۷
- جدول ۳-۵ مساحت سطح و تخلخل نمونه‌های الیاف کربن فعال ..... ۷۲
- جدول ۴-۵ مساحت سطح و تخلخل نمونه‌های کربن فعال متوسط حفره ..... ۷۴
- جدول ۵-۵ پارامترهای معادله لانگموئر- فرندلیچ برای نمونه‌های فلزگذاری شده ..... ۷۶
- جدول ۶-۵ سختی مطلق حالت‌های اکسیدی مس/ نیکل و ترکیب‌های تیوفنی ..... ۸۰
- جدول ۷-۵ مقایسه بین ظرفیت جذب تک لایه بر روی مواضع  $Cu^{+}$  محاسبه شده ..... ۸۲
- جدول ۸-۵ پارامترهای معادله لانگموئر- فرندلیچ مربوط به نمونه‌های اکسید شده ..... ۸۴
- جدول ۹-۵ پارامترهای معادله لانگموئر- فرندلیچ مربوط به نمونه‌های اکسید شده ..... ۸۵

## فهرست علامتها و نشانه‌ها

نشانه	تعریف
$\gamma$	کشش سطحی
$\theta$	زاویه تماس
$r$	شعاع انحناء
$P$	فشار بخار تعادلی
$P_s$	فشار بخار اشباع
$R$	ثابت جهانی گازها
$T$	دما
$\varepsilon$	پتانسیل جذب پلانی
$AD$	پتانسیل جذب
$\theta$	جزء حجمی اشغال شده حفره توسط جذب شونده
$E$	انرژی مشخصه
$\beta$	ضریب تشابه یا همبستگی
$A$	ضریب میعان
$v$	فرکانس ارتعاش جذب شونده
$N_m$	تعداد مول ماده جذب شده در تک لایه به ازای هر گرم جاذب
$V_m$	حجم ماده جذب شده در تک لایه به ازای هر گرم جاذب
$W_m$	جرم ماده جذب شده در تک لایه به ازای هر گرم جاذب
$a_x$	مساحت اشغال شده توسط مولکول جذب شده
$L$	عدد آووگادرو
$r_k$	شعاع کلومین
$l_C$	ضخامت فیلم جذب شده روی دیواره حفره متوسط
$W_a$	وزن جذب شده در فشار نسبی مشخص
$\tau$	ضخامت تک لایه جذب شده
$w_0$	حجم حفرات ریز یا مقدار کل جذب شده
$B$	ثابت توزیع اندازه حفرات در معادله دوپینین - استوکلی



$\delta$	پارامتر پراکندگی در معادله دوپینین- استوکلی
X	نصف عرض حفرات ریز در روش دوپینین- استوکلی
$X_0$	نصف عرض حفرات با حداکثر اندازه
2d	فاصله بین هسته اتم‌ها در دو صفحه موازی
$\sigma_1$	قطر مولکول جذب شونده
$\sigma_2$	قطر اتم جاذب
$N_1$	تعداد مولکول‌های جذب شونده در واحد سطح
$N_2$	تعداد اتم‌های جاذب در واحد سطح
m	جرم الکترون
c	سرعت نور
$\alpha_2, \alpha_1$	قطبش پذیری مولکول جذب شونده و اتم جاذب
$\chi_2, \chi_1$	قابلیت مغناطیسی مولکول جذب شونده و اتم جاذب
r	فاصله بین مولکول‌ها
$\epsilon_{ff}$	عمق چاه پتانسیل بین مولکول‌های جذب شونده
$\sigma_{ff}$	قطر برخورد
$\rho_s$	چگالی مراکز کربن فعال
$\Delta$	فاصله بین لایه‌های گرافیتی
$H_{max}$ و $H_{min}$	عرض کوچکترین و بزرگترین حفره فرض شده
s و b a	پارامترهای معادله توزیع اندازه حفرات
$I_e$	انرژی یونیزاسیون
$A_E$	جاذبه الکترونی
$E_{HOMO}$	انرژی بالاترین اوربیتال اشغال شده
$E_{LUMO}$	انرژی پایین‌ترین اوربیتال خالی
$\eta$	سختی مطلق
I	شدت نور فرابنفش قبل از عبور از نمونه
$I_0$	شدت نور فرابنفش پس از عبور از نمونه
%T	درصد انتقال نور فرابنفش از محلول

$A_{UV}$

میزان جذب نور فرابنفش توسط محلول

$C_e$  و  $C_0$

غلظت‌های اولیه و تعادلی محلول ترکیب تیوفنی

$M$

جرم جاذب

$q_e$

میزان کل گوگرد جذب شده در طول آزمایش

$V$

حجم محلول



## فصل اول:

مقدمه و تعریف مسئله

## ۱-۱ مقدمه

استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی و رشد جمعیت باعث شده تا غلظت مواد آلاینده در محیط افزایش یابد. بعد از کربن و هیدروژن، گوگرد، سومین عنصر از نظر فراوانی در نفت خام، است [۱]. ترکیبات گوگرددار یکی از بیشترین آلاینده‌های موجود در این سوخت‌ها است که بایستی حذف شود. این ترکیبات باعث کاهش درجه API سوخت و در نتیجه کاهش کیفیت آن می‌شوند. همچنین تقریباً تمامی گوگرد موجود در سوخت-های فسیلی مایع و گازی، پس از احتراق به دی‌اکسید گوگرد و تری‌اکسید گوگرد تبدیل می‌شوند. تشکیل این اکسیدهای گوگردی باعث تشکیل باران اسیدی، آلودگی هوا و آسیب‌های جدی محیط می‌شود.

بیش از ۱۹۵ ترکیب گوگرددار در نفت خام شناسایی شده است. این ترکیبات شامل گوگرد عنصری، سولفید هیدروژن، مرکاپتان‌ها (تیول)، سولفیدها (سولفید آلیفاتیک، سولفید آلکانی و سولفید آروماتیک)، دی سولفیدها، تیوفن و ترکیبات تیوفنی می‌باشد. ضمناً بر اثر واکنش ترکیبات گوگردی با اسید سولفوریک در حین انجام عملیات پالایش ممکن است ترکیبات گوگردی اکسیژن‌دار نیز ایجاد شود. فراوان‌ترین و مقاوم‌ترین ترکیبات آلی گوگرددار موجود در نفت خام، تیوفن و مشتقات آن هستند که در میان ترکیبات مختلف تیوفنی موجود در نفت، سه ترکیب تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن بیشترین درصد را به خود اختصاص داده‌اند. میزان ترکیبات گوگردی نفت خام بسته به منابع مختلف آن بین ۵ تا ۲۵ درصد وزنی تغییر می‌کند. با توجه به منبع نفت، نوع ترکیبات گوگردی آن متفاوت می‌باشد. با سنگین‌تر شدن برش نفتی نیز، ترکیبات گوگرددار موجود در آن سنگین‌تر می‌شوند. سه نوع سوخت اصلی مخصوص حمل و نقل عبارتند از بنزین، دیزل و سوخت‌های جت که در خواص و ترکیب درصد با هم متفاوت هستند.

روش اصلی گوگردزدایی از سوخت‌های مایع همچون بنزین، دیزل، سوخت موتورها، سوخت جت و سایر سوخت‌های مایع حمل و نقل در پالایشگاه‌ها، گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۲</sup> است. در این فرایند، برش نفتی مورد نظر در دما و فشار بالا بر روی یک بستر کاتالیزوری با گاز هیدروژن واکنش می‌دهد. طی این فرایند، ترکیبات گوگرددار تبدیل به هیدروکربن‌ها و سولفید هیدروژن می‌شوند. کاتالیزور مورد استفاده در این فرایند، معمولاً کبالت-مولیبدن (CoMo) و یا نیکل-مولیبدن (NiMo) بر پایه آلومینا یا سیلیکا است. پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در تولید و توسعه کاتالیزورهای جدید و ایجاد راکتورهایی با فناوری پیشرفته انجام شده است [۲-۶]. بر طبق تحقیقات انجام شده، واکنش‌پذیری ترکیب‌های تیوفنی حلقوی و ترکیبات نیتروژن‌دار در فرایند

<sup>1</sup> American Petroleum Institute

<sup>2</sup> Hydrodesulphurization (HDS)