



Semnan University

Journal of Modeling in Engineering

Journal homepage: <https://modelling.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2783-2538



Research Article

Investigating process parameters, adsorption isotherm, and kinetics of indole and quinoline in single-component adsorption process from model fuel by activated carbon synthesized from green pistachio skin

Amin Alamdari ^{a,*} 

^a Department of Chemical Engineering, Colleg of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

PAPER INFO

Paper history:

Received: 2022-03-13

Revised: 2022-05-12

Accepted: 2022-10-19

Keywords:

indole,
quinoline,
adsorption,
denitrogenation,
activated carbon,
pistachio green skin.

ABSTRACT

The aim of this research is to study the effects of various process parameters such as time (0-360 min), temperature (25-40°C), adsorbent dose (30-60 mg), initial concentration of nitrogenous compounds indole and quinoline (100-250 ppm) present in normal-heptane fuel on the adsorption denitrification process by activated carbon produced with green pistachio skin. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to study adsorption kinetics. Also, adsorption isotherms were used to evaluate equilibrium data. All laboratory data were analyzed using a UV spectrometer after performing the adsorption test. It was found that the adsorption of nitrogenous compounds of indole and quinoline by activated carbon synthesized with pistachio green skin had the best fit with Langmuir isotherm for quinoline and indole with the highest adsorption capacity of 31.05 and 37.76 mg.g⁻¹, respectively. Based on the experimental data, the pseudo-second order model showed the best fit for quinoline and indole with linear regression (R²) of 0.9961 and 0.9986, respectively. From the kinetic and adsorption isotherm studies of adsorption, it was confirmed that the synthesized activated carbon has a good potential for removing nitrogenous compounds.

DOI: <https://doi.org/>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

* Corresponding author.

E-mail address: a.alamdari@urmia.ac.ir

How to cite this article:

بررسی پارامترهای فرآیندی، همدمای جذب سطحی و سینتیک در فرآیند جذب سطحی تگ جزئی ایندول و کینولین از سوخت مدل توسط کربن فعال زیستی سنتز شده از پوست سبز پسته

امین علمداری^{۱*}

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: بازنگری مقاله: پذیرش مقاله:	هدف از این پژوهش مطالعه اثرات پارامترهای فرآیندی مختلف نظیر زمان (۰-۳۶۰ min)، دما (۲۵-۴۰°C)، دوز جاذب (۳۰-۶۰ mg)، غلظت اولیه ترکیب نیتروژنی ایندول و کینولین (۱۰۰-۲۵۰ ppm) موجود در سوخت نرمال-هپتان در فرآیند نیتروژن زدایی جذبی توسط کربن فعال تولید شده با پوست سبز پسته می باشد. مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به منظور مطالعه سینتیک جذب سطحی استفاده شدند. همچنین، همدمای جذب سطحی برای ارزیابی داده های تعادلی استفاده شدند. تمامی داده های آزمایشگاهی با استفاده از دستگاه طیف سنجی UV بعد از انجام آزمایش جذب سطحی تحلیل شدند. دریافت شد که جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین توسط کربن فعال سنتز شده با پوست سبز پسته بهترین برازش را توسط همدمای لانگمویر برای ترکیب کینولین و ایندول به ترتیب با بیشترین ظرفیت جذب سطحی ۳۱/۰۵ و ۳۷/۷۶ mg.g ⁻¹ داشت. براساس داده های تجربی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای ترکیب کینولین و ایندول به ترتیب با رگرسیون خطی (R ²) ۰/۹۹۶۱ و ۰/۹۹۸۶ نشان داد. از مطالعات سینتیکی و همدمای جذب سطحی تایید شد که کربن فعال سنتز شده پتانسیل مناسبی در حذف ترکیبات نیتروژنی دارد.

DOI: <https://doi.org/>

© 2024 Published by Semnan University Press.

This is an open access article under the CC-BY 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)۱-مقدمه^۱

ترکیبات حاوی گوگرد و نیتروژن از عمده ترین آلاینده های هاستند که در سوخت های فسیلی یافت می شوند. تلاش برای حذف آلاینده ها از سوخت های فسیلی به طور گسترده ای در دهه های گذشته انجام شده است [۱و۲]. قبل از فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^۲)، ابتدا می بایست ترکیبات نیتروژنی از سوخت حذف شوند، زیرا ترکیبات نیتروژنی فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی را تحت

تاثیر قرار داده و فعالیت کاتالیستی را کاهش می دهند [۳]. مطالعات زیادی نشان داده است که حذف ترکیب نیتروژنی کینولین به طور موثری فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی را بهبود می دهد [۴]. همچنین، نشان داده شده است که حذف ۸۰ درصدی ترکیبات نیتروژنی منجر به واکنش پذیری بیشتر ترکیبات گوگردی در واکنش گوگردزدایی هیدروژنی می شود [۵]. روش های مرسوم نظیر گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) و نیتروژن زدایی هیدروژنی (HDN^۳) برای حذف آلاینده های گوگردی و نیتروژنی به علت هزینه بالا و محدودیت های زیاد چندان

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: a.alamdari@urmia.ac.ir

۱. استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه

استناد به این مقاله: نحوه استناد فارسی در اینجا درج گردد.

^۲ Hydrodesulfurization^۳ Hydrodenitrogenation

اقتصادی نیستند [۶]. بنابراین، توسعه روشی اقتصادی، عملی و گزینش‌پذیر نسبت به ترکیب نیتروژنی بسیار مورد نیاز است.

کربن فعال (AC^f) به طور گسترده به عنوان جاذبی برای ترکیبات آلی به علت تخلخل و سطح ویژه مناسب استفاده می‌شود. کربن فعال، ظرفیت جذب سطحی و گزینش-پذیری بالایی نسبت به ترکیبات گوگردی و نیتروژنی دارد [۸ و ۷]. اخیراً، یک مطالعه نشان داده است که عاملیت اکسیژنی کربن فعال نقش مهمی در ظرفیت جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی دارد [۹]. جاذب‌های مورد توجه برای حذف نیتروژن از سوخت‌های فسیلی، مواد کربنی و چارچوب‌های آلی-فلزی هستند. به طور کلی، کربن فعال براساس روش‌های فعال‌سازی فیزیکی و شیمیایی آماده می‌شود [۱۰-۱۳]. فرآوری شیمیایی در اصلاح کربن فعال به عنوان یک روش موثر برای سنتز جاذب‌هایی با سطح ویژه بالا و توزیع میکروحفرات مناسب شناخته شده است [۱۴]. مواد شیمیایی مختلفی اغلب به عنوان عامل فعال‌ساز شیمیایی نظیر فسفریک اسید، کلرید روی و تعدادی ترکیبات قلیایی نظیر هیدروکسید پتاسیم، کربنات پتاسیم و کربنات سدیم استفاده شده‌اند [۱۵]. با این وجود، هیدروکسید پتاسیم، خطرناک، گران و خورنده است و کلرید روی دوست‌دار محیط زیست نیست و مشکلات دفع پسماند ایجاد می‌کند [۱۶].

نیک سیر و ناصرژاد (۲۰۱۷) برای اولین بار با استفاده از تکنولوژی بستر فواره‌ای^۵ از پوسته پسته، کربن فعال تولید کردند. مراحل پیرولیز و گازی‌سازی در راکتور بستر فواره-ای انجام شد. براساس نتایج، راکتورهای بستر فواره‌ای، به علت اختلاط عالی و نرخ گردش بالای مواد درون بستر فواره‌ای، تجهیز مناسبی برای انجام مراحل کربونیزاسیون و گازی‌سازی می‌باشند [۱۷]. در یک پژوهش کربن فعال با ساختارهای حفره‌ای مناسب به کمک فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از روی کلرید در شرایط جو نیتروژن و خلأ از پوست پسته سنتز شد. دریافت شد که سنتز در خلأ، کربن فعال مناسب‌تری نسبت به جو نیتروژن ایجاد می‌کند. شرایط تجربی بهینه برای سنتز کربن فعال، نسبت اشباع ۰/۷۵، دمای فعال‌سازی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان

ماند یک ساعت بود [۱۸]. اثرات دمای فعال‌سازی بر خواص سطحی و شیمیایی کربن فعال سنتز شده از پوست پسته با استفاده از فعال‌سازی توسط روی کلرید تحت جو گاز نیتروژن و تحت خلأ مطالعه شد. دمای پایین ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد برای بهبود ساختار حفرات مناسب بود [۱۹]. سنتز کربن فعال از پوست پسته توسط پیرولیز تحت خلأ و فعال‌سازی قیر با دی‌اکسید کربن انجام شد. نتایج نشان داد که افزایش در دمای پیرولیز تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد منجر به کاهش در سطح ویژه و حجم میکروحفرات کربن فعال می‌شود [۲۰]. ما و همکارانش (۲۰۱۶) پوست پسته را به کمک اسید سولفوریک به کربن فعال تبدیل کردند. کربن فعال سنتز شده برای حذف رنگ‌های کاتیونی متیلن آبی^۶ و برلیانت سبز^۷ از محلول-های آبی استفاده شد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی به میزان $208/333$ و $151/515$ $mg.g^{-1}$ به ترتیب برای متیلن آبی و برلیانت سبز حاصل شد [۲۱]. آگاتا و همکارانش (۲۰۲۳) جذب سطحی آلانین‌های آلی و غیرآلی را بر روی سطح جاذب کربن فعال آماده شده توسط تبدیل ترموشیمیایی پوست پسته بررسی کردند. فعال‌سازی فیزیکی مستقیم با دی‌اکسید کربن و فعال-سازی شیمیایی با اسید فسفریک بر روی عواملی نظیر اجزای شیمیایی، متغیرهای بافتی، خواص اسید-باز و خواص سطوح بررسی شد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی، متیلن آبی و پلی‌آکرلیک اسید به ترتیب ۱۰۵۹، $183/1$ و $207/9$ $mg.g^{-1}$ بود [۲۲].

فریا و همکارانش (۲۰۱۸) کربن فعال اصلاح شده را به عنوان جاذب برای حذف کینولین^۸ استفاده کردند. کربن فعال از پوسته نارگیل با اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ اصلاح و به منظور حذف کینولین استفاده شد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی با مدل لانگمویر^۹ به میزان $56/6$ $mg.g^{-1}$ حاصل شد. نتایج سینتیکی برای غلظت‌های مختلف کینولین نشان داد که مدل مقاومت داخلی با ضرایب انتقال جرم متغیر، رفتار جذب سطحی را توصیف می‌کند [۲۳]. انیس الزمان و همکارانش (۲۰۱۸) اثر کربن

⁶ Methylene blue

⁷ Brilliant Green

⁸ Quinoline

⁹ Langmuir

⁴ Activated carbon

⁵ Spouted

۰/۴۷۰۸ و 0.0008 mg.g^{-1} بود. از طرفی، نرخ جذب سطحی برای کینولین و ایندول، به ترتیب $6/3766$ و 0.0004 mg.g^{-1} بود. هر دو ترکیب کینولین و ایندول از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول تبعیت کردند [۲۶].

پسته به عنوان یک محصول کشاورزی جایگاه ویژه‌ای دارد. ایران با تولید ۵۲ درصد از پسته دنیا، بزرگترین تولیدکننده پسته می‌باشد. براساس پژوهش‌های انجام شده $63/4$ درصد از محصول پسته برداشت شده را مواد ضایعاتی تشکیل می‌دهند. در ایران با تولید ۲۰۰ هزار تن پسته در هر سال، تقریباً ۱۳۵ هزار تن پسماند پسته ایجاد می‌شود. در صورت استفاده بهینه از این ضایعات می‌توان گام مهمی در حل مسائل محیط زیستی برداشت [۲۷].

در این مطالعه، ماده جاذب، کربن فعال زیستی سنتز شده از پوست سبز پسته می‌باشد که به صورت شیمیایی در محیط اسیدی (فسفریک اسید) فراوری شده است. پارامترهای فرآیندی نظیر دما، زمان، دوز جاذب و غلظت اولیه ترکیب نیتروژنی در فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی بررسی می‌شوند. همچنین، این مطالعه بر روی هم‌دمای جذب سطحی و سینتیک جذب سطحی به منظور بررسی قابلیت‌های جذب سطحی کربن فعال و مقایسه آن با دیگر پژوهش‌ها تمرکز دارد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

ارتوفسفریک اسید (خلوص بیشتر از ۸۵ درصد وزنی) و نرمال-هپتان (خلوص بیشتر از ۹۹ درصد وزنی) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین، ترکیبات نیتروژنی کینولین (خلوص ۹۹ درصد وزنی) و ایندول (خلوص ۹۹ درصد وزنی) از شرکت مرک تهیه شد. پوست سبز پسته از باغات پسته شهر رفسنجان واقع در استان کرمان ایران تهیه شد.

۲-۲- آماده سازی محلول‌های سنتزی ترکیبات

محلول‌های مادر سوخت مدل برای هر دو جذب شونده با غلظت 10000 ppm از هر کدام از ترکیبات نیتروژنی با حل کردن هر کدام از آن‌ها در نرمال-هپتان حاصل شد. محلول با غلظت ثابت ترکیبات نیتروژنی در محدوده $100-250$ ppm مورد استفاده قرار گرفت.

فعال اصلاح شده را بر فعالیت جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی از سوخت مدل بررسی کردند. اصلاح کربن فعال تجاری شامل اشباع‌سازی با نسبت‌های مختلف اسید سولفوریک بود. دریافت شد که جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی توسط کربن فعال برای کینولین بهترین برازش را با هم‌دمای لانگمویر و برای ایندول^{۱۰} بهترین برازش را با هم‌دمای فروندلیچ^{۱۱} دارد و بیشترین ظرفیت جذب سطحی به ترتیب 0.0013 و 0.0016 mg.g^{-1} بود. بر مبنای داده‌های تجربی مدل شبه مرتبه اول بهترین برازش را برای کینولین با رگرسیون خطی R^2 در محدوده 0.9777 تا 0.9935 و مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای ایندول با رگرسیون خطی R^2 در محدوده 0.9701 تا 0.9962 داشت. از مطالعات هم‌دمای جذب سطحی و سینتیکی تایید شد که کربن فعال تجاری پتانسیل بالایی در جذب نیتروژن دارد [۲۴]. کاروالیو و همکارانش (۲۰۲۰) کربن فعال تهیه شده از پوست نارگیل را به صورت خام و به شکل اصلاح شده شیمیایی به عنوان جاذب در حذف ترکیبات نیتروژنی از سوخت واقعی و سنتزی استفاده کردند. آزمایشات اولیه نشان داد که $97/95$ درصد از ایندول با کربن فعال اصلاح شده با اسید سولفوریک حذف می‌شوند. شرایط بهینه برای جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی در نفت خام دمای 54 درجه سانتی‌گراد، دور همزن 150 دور بر دقیقه و مقدار جاذب $1/041$ گرم بود که $30/37$ درصد از ترکیبات نیتروژنی موجود در نفت خام حذف شد. برای مقایسه، حذف با باقیمانده برج خلأ، دیزل $S-500$ و دیزل $S-10$ انجام شد و حذف به ترتیب به میزان $21/56$ ، $44/44$ و $62/09$ درصد حاصل شد [۲۵]. انیس الزمان و کامال‌الزمان (۲۰۲۱) کربن فعال را با هیدروکلریک اسید اصلاح کردند و ظرفیت جذب کربن فعال را در حذف ترکیبات نیتروژنی از سوخت همراه با سه متغیر غلظت‌های مختلف سوخت مدل، زمان تماس و مقدار کربن فعال بررسی کردند. آزمایشات ناپیوسته برای حذف ایندول و کینولین از سوخت مدل هگزان انجام شد. اصلاح کربن فعال تجاری حاوی اشباع-سازی با مقادیر مختلف محلول هیدروکلریک اسید بود. ظرفیت جذب سطحی کینولین و ایندول به ترتیب

¹⁰ Indole

¹¹ Freundlich

۲-۳- آماده سازی کربن فعال

ابتدا ناخالصی ها و گرد و غبار پوست سبز پسته با شست و شو توسط آب مقطر حذف شد، سپس به مدت ۴۸ ساعت در دمای آزمایشگاه در معرض هوای محیط اطراف خشک شد. پس از آن پوست سبز پسته خشک شده به کمک آسیاب بال میل پودر شده و با الک شماره ۶۰۰ میکرون تعیین اندازه شد، تا ذرات پودری یکسانی حاصل شود. فعال سازی پودر سبز پسته خشک شده و تعیین اندازه شده به کمک ارتوفسفریک اسید با غلظت ۸۵ درصد وزنی انجام شد. ارتوفسفریک اسید تا ۷۰ درصد وزنی رقیق شد و پس از آن ۵۰ گرم از پوست سبز پسته خشک شده و تعیین اندازه شده در ۱۰۰ میلی لیتر از اسید رقیق شده تا ۷۰ درصد وزنی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خیسانده شد. سپس نمونه های خیسانده شده در اسید رقیق به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی قرار داده شد. نهایتاً، نمونه های حاصله با آب داغ شست و شو داده شد و تا حصول وزن ثابت خشک شد.

۲-۴- مشخصه یابی مواد

برای تحلیل ساختار بلوری کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته، از الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) (Shimadzu, XRD-6000, ژاپن) با تابش Cu-K α استفاده شد. گروه ها و عوامل سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته به کمک طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) (Thermo, Avatar, آمریکا) تعیین شد. برای تعیین خصوصیات بافت سطحی، تخلخل و سطح ویژه کربن فعال سنتز شده از تحلیل BET (Bel, Sorp, ژاپن) کمک گرفته شد.

۲-۵- آزمایش جذب سطحی

برای هر آزمایش جذب سطحی، ۱۰ میلی لیتر از محلول با غلظت های مختلف از ترکیبات نیتروژنی در سوخت مدل و دوزهای مختلف جاذب مخلوط شدند و با همزن مغناطیسی در دماهای مختلف و مدت زمان های مختلف هم زده شد. بعد از فرایند جذب سطحی، جداسازی جاذب و محلول به کمک فیلتر سرنگی (PTFE, hydrophobic, 0.5 μ m) انجام شد. سپس، غلظت ترکیب نیتروژنی در محلول فیلتر شده به کمک طیف سنج UV (UV-1800, Shimadzu, Japan) تحلیل شد. برای تعیین غلظت های

کینولین و ایندول از جذب های UV در طول موج های ۳۱۳ و ۲۸۷ نانومتر استفاده شد. تعیین ظرفیت جذب سطحی ترکیبات نیتروژن دار از سوخت، با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

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

که در آن C_i , C_f , Q_t , V و m به ترتیب غلظت اولیه (ppm)، غلظت نهایی (ppm)، مقدار ماده نیتروژنی جذب شده (mg/g) در زمان t ، حجم محلول (mL) و جرم جاذب (g) است.

۲-۶- همدمای جذب سطحی

همدمای جذب سطحی مجموعه ای از روابط تعادلی هستند که توزیع ماده جذب شونده را بین دو فاز مایع و جامد بیان می کنند [۲۸]. مدل های همدمای جذب سطحی در دمای ثابت استفاده می شوند و با تعیین ثابت های همدمای، داده های همدمای در تعیین سینتیک و انتقال جرم مناسب هستند [۲۹].

۲-۶-۱- مدل همدمای لانگمویر

همدمای جذب سطحی مجموعه ای از روابط تعادلی هستند که توزیع ماده جذب شونده را بین دو فاز مایع و جامد بیان می کنند [۲۸]. مدل های همدمای جذب سطحی در دمای ثابت استفاده می شوند و با تعیین ثابت های همدمای، داده های همدمای در تعیین سینتیک و انتقال جرم مناسب هستند [۲۹].

همدمای لانگمویر توسط رابطه (۲) ارائه می شود [۲۹]:

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

که رابطه (۲)، C_e ، q_e و Q_0 و b به ترتیب غلظت تعادلی جاذب (mg/L) و مقدار ماده جذب شده در تعادل (mg/g)، حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و ثابت لانگمویر (L/mg) است. فاکتور جداسازی (R_L) ثابت تعادل همدمای لانگمویر است که به صورت یک ثابت بدون بعد براساس معادله ۳ بیان می شود [۲۹-۳۱].

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

که در آن، R_L و C_0 به ترتیب ضریب جداسازی (بدون بعد) و غلظت اولیه جاذب (mg/L) می باشد. در همدمای

۲-۷-۱- مدل شبه مرتبه دوم

در مدل شبه مرتبه دوم، فرآیند جذب سطحی همراه با واکنش شیمیایی است، که براساس رابطه (۸) بیان می شود [۳۰].

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q)^2 \quad (8)$$

با انتگرال گیری از رابطه ۸ و در نظر گرفتن شرایط مرزی $q=0, t=0$ و در زمان نهایی $q=q_t, t=t$ رابطه (۹) حاصل می شود [۳۰].

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (9)$$

با ساده سازی رابطه (۹)، رابطه (۱۰) به دست می آید [۲۹].

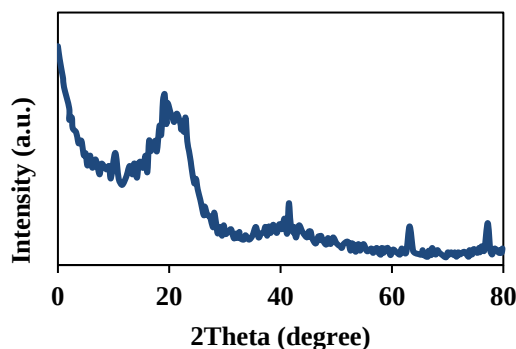
$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (10)$$

در رابطه ۱۰، q_t, t, q_e و K_2 به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t (mg.g^{-1})، زمان (min)، ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg.g^{-1}) و ثابت سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته در شکل ۱ نشان داده شده است. در زوایای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۷۸ پیک های شاخص مشاهده می شوند. پیک وسیع در محدوده زاویه ۵ تا ۲۵ بی شکل بودن کربن فعال سنتزی را نشان می دهد. این پیک ها ماهیت بی شکل و گرافیتی کربن فعال را ارائه می دهند [۳۴].



لانگمویر، جذب سطحی به صورت تک لایه می باشد و سطح جاذب از نظر انرژی به صورت یکنواخت می باشد، به گونه ای که هر مولکول دارای انتالپی ثابت است و جذب سطحی در مکان های یکسان و معادل، بدون وجود تعامل بین مولکول های جذب شده، اتفاق می افتد و همه مکان ها تمایل یکسانی برای جذب سطحی دارند [۳۳، ۲۸].

۲-۶-۱- مدل همدمای فروندلیچ

همدمای فروندلیچ از رابطه (۴) بیان می شود [۳۰، ۲۹].

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

که در رابطه (۴) K_F ثابت جذب فروندلیچ می باشد که بیانگر ظرفیت جذب جاذب است. n توان همدمای فروندلیچ است، که بیانگر نرخ جذب یا غیر یکنواختی سطح جاذب می باشد. اگر n در محدوده ۱ تا ۱۰ باشد، جذب سطحی مناسب است. برای همدمای جذب سطحی فروندلیچ، جذب منحصرأ به یک لایه محدود نمی شود، سطح جاذب یکنواخت بوده و اغلب برای سیستم های آلی ناهمگن با توزیع حرارت، جذب غیر یکنواخت انجام می شود [۳۳، ۲۹]. همچنین، همدمای فروندلیچ برای سامانه هایی با غلظت بالا استفاده نمی شود [۳۰].

۲-۷- سینتیک فرآیند جذب سطحی

به منظور بررسی ساز و کار فرآیند جذب سطحی روابط سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد.

۲-۷-۱- مدل شبه مرتبه اول

یکی از مرسوم ترین روابط سینتیکی، رابطه شبه مرتبه اول است که اغلب برای جذب فیزیکی استفاده می شود. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول براساس رابطه (۵) ارائه می شود:

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q) \quad (5)$$

با انتگرال گیری از رابطه (۵) و اعمال شرایط مرزی، رابطه (۶) و با ساده سازی رابطه (۶)، رابطه (۷) حاصل می شود:

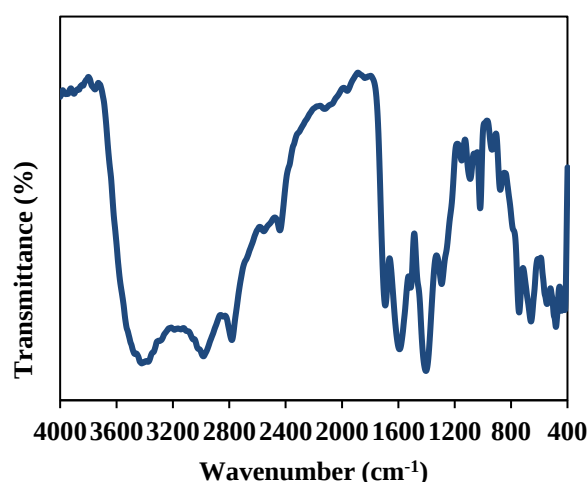
$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_L t \quad (6)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_L t}) \quad (7)$$

در روابط ۵، ۶ و ۷، q_t, q_e و k_L به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t (mg/g)، ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg/g) و ثابت سرعت سینتیکی (lit/min) است [۳۳].

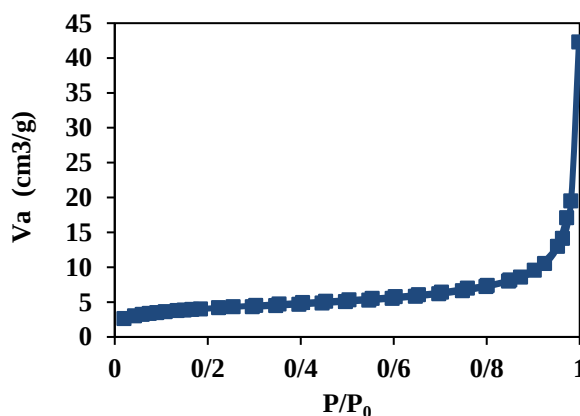
شکل ۱- الگوی XRD کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته.

شکل ۲ طیف مادون قرمز را برای کربن فعال سنتز شده نشان می‌دهد. باندهای مشخصه که بیانگر گروه‌های هیدروکسیل و همچنین هیدروکسیل‌های گروه کربوکسیل هستند، بین 3200 تا 3500 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. حضور باند کششی پیوند $\text{C}=\text{O}$ از اسیدهای کربوکسیلیک، کربونیل و لاکتون‌ها پیرامون باند 1650 cm^{-1} مشاهده می‌شود. حضور یون کربوکسیلات بین باندهای 1650 و 1550 cm^{-1} بیانگر ساختار کربوکسیلیک اسید در کربن فعال می‌باشد. آنیون کربوکسیلات دو پیوند جفت شده قوی دارد که بین $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$ ارتباط داخلی برقرار می‌کند. باندهای موجود بین 1300 و 1000 cm^{-1} به ترتیب بیانگر ارتعاشات تغییر شکل $\text{OH}-$ و کشش $\text{C}-\text{O}$ می‌باشند که می‌تواند بیانگر حضور تعداد کمی از گروه‌های فنولی و الکلی باشد. در لاکتون‌ها ارتعاش $\text{C}-\text{O}$ در باند 1100 cm^{-1} مشاهده می‌شود.



شکل ۲- طیف FT-IR برای کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته.

هم‌دماهای جذب و دفع سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته در شکل ۳ نشان داده است. براساس طبقه‌بندی IUPAC هم‌دما از نوع I می‌باشد که بیانگر ساختارهای ریز و متراکم منافذ و جذب تک لایه می‌باشد. یک فلات تقریباً افقی در فشارهای نسبی پایین، بیانگر ماده جامد بسیار متخلخل است. نبود حلقه پسماند بیانگر عدم وجود مزوحفره است و بیان می‌کند که کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته شامل منافذ ریز با سهم پایینی از حفرات در مقیاس مزو می‌باشد [۳۵]. مقادیر حاصله برای سطح ویژه، حجم کلی حفرات، حجم میکروحفره و قطر متوسط حفره در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۳- هم‌دماهای جذب سطحی- دفع سطحی نیتروژن برای کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته.

جدول ۱- تحلیل سطح ویژه برای کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته

نمونه	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	اندازه حفره (نانومتر)	حجم حفره (سانتی متر مربع بر گرم)	اندازه ذره (نانومتر)	حجم کلی حفره (سانتی متر مربع بر گرم)
کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته	۷۹۳/۱۴	۱۳/۰۳۲	۰/۰۴۴۶	۱/۹۲	۰/۰۴۸۲

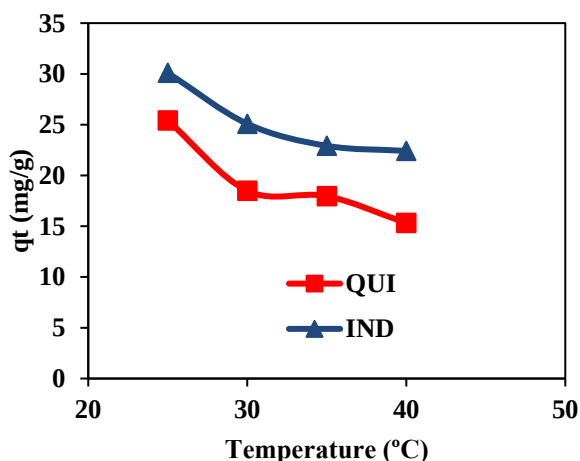
سطحی به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای 25°C و 0.5 g جاذب بررسی شد. زمان تماس طولانی منجر به برطرف شدن انسداد ترکیبات نیتروژنی در جاذب کربن فعال می‌شود. از مزایای زمان تماس طولانی می‌توان به افزایش

۲-۳- بررسی پارامترهای فرآیندی

۳-۲-۱- اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان بر روی فرآیند نیتروژن‌زدایی ایندول و کینولین از سوخت نرمال-هپتان، فرآیند جذب

باشد. دمای بالاتر اثر معکوس بر روی فرآیند جذب سطحی دارد [۳۸]. با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰°C ظرفیت جذب سطحی ایندول از ۳۰/۱۰ به ۲۲/۴۱ mg.g⁻¹ و برای کینولین از ۲۵/۴۲ به ۱۵/۳۲ mg.g⁻¹ کاهش می‌یابد. به طور کلی دمای مناسب برای جذب سطحی ۲۵°C یا دمای محیط می‌باشد.

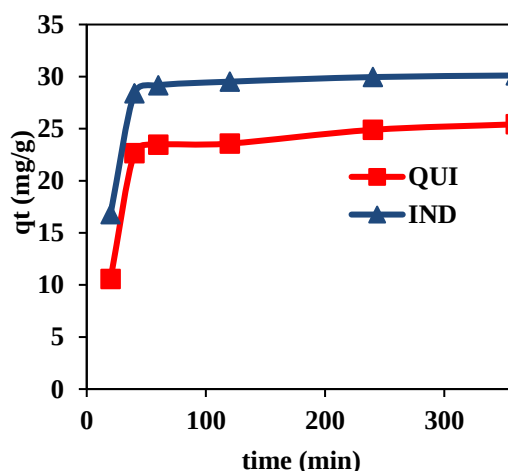


شکل ۵- اثر دمای جذب سطحی بر روی تبدیل کینولین و ایندول، ۰/۰۵ گرم جاذب، ۱۰ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و ۳۶۰ دقیقه زمان جذب سطحی.

۳-۲-۳- اثر دوز جاذب

دوز جاذب یکی از عوامل مهم در شرایط جذب سطحی ناپیوسته می‌باشد و اغلب در فرآیند جذب سطحی افزایش تعداد محل‌های فعال جاذب، نرخ جذب سطحی افزایش می‌یابد [۳۹]. شکل ۶، اثر دوز جاذب را در فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی در دمای ۲۵°C در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه و مقادیر مختلف جاذب نشان می‌دهد. همچنان که در شکل ۶ نشان داده شده است، حذف ایندول و کینولین پیرامون کربن فعال به طور پیوسته با کاهش دوز جاذب کاهش می‌یابد. برای هر دو ترکیب ایندول و کینولین با افزایش دوز جاذب از ۳۰ تا ۶۰ میلی گرم، ظرفیت جذب سطحی برای ایندول از ۲۲/۸۶ به ۳۰/۸ mg.g⁻¹ و برای کینولین از ۱۲/۷۲ به ۲۷/۰۶ mg.g⁻¹ افزایش می‌یابد و برای هر دو ترکیب در دوز ۶۰ میلی گرم، جاذب اشباع می‌شود. علاوه بر این، تعامل بین ترکیب نیتروژنی ایندول و جاذب کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته در مقایسه با کینولین بیشتر بود و برای جذب سطحی ترکیب ایندول در مقایسه با ترکیب کینولین به دوز جاذب پایین‌تری نیاز است.

واکنش $\pi-\pi$ و افزایش چگالی الکترونی اشاره کرد [۳۶]. همچنان که در شکل ۴ نشان داده شده است، حذف ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین پیرامون کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته به طور پیوسته افزایش می‌یابد و در مدت زمان ۴۰ دقیقه به بیش از ۹۰ درصد برای کینولین و بیش از ۹۵ درصد برای ایندول می‌رسد، سپس با افزایش زمان جذب سطحی پایا می‌شود. بعد از گذشت مدت زمان ۳۶۰ دقیقه، تعادل در جذب سطحی ایجاد می‌شود، که این امر می‌تواند به علت وجود مکان‌های جذب سطحی در لایه بیرونی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته در ابتدای فرآیند جذب سطحی باشد [۳۷]. رفتار مشابهی برای جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین مشاهده شد، اما بیشترین مقدار جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی مختلف از مرتبه کینولین > ایندول بود. از نتایج موجود در شکل ۴ دریافت می‌شود که ظرفیت جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته برای ایندول و کینولین به ترتیب ۳۰/۱۰ و ۲۵/۴۲ mg.g⁻¹ در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه می‌باشد.

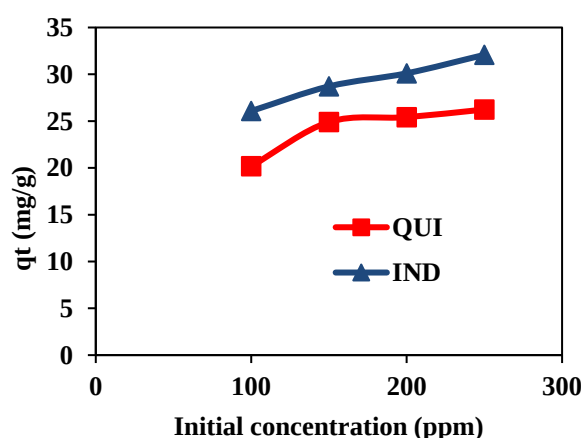


شکل ۶- اثر زمان جذب سطحی بر روی حذف کینولین و ایندول، ۰/۰۵ گرم جاذب، ۱۰ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۳-۲-۳- اثر دما

حذف ایندول و کینولین از سوخت مدل نرمال-هپتان با استفاده از کربن فعال زیستی سنتز شده از پوست سبز پسته در دماهای مختلف بین ۲۵ تا ۴۰°C در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه و ۰/۰۵ g جاذب در شکل ۵ نشان داده شده است. براساس شکل ۵، حذف ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین با افزایش دما کاهش می‌یابد که دلیل این امر فرآیند گرمازا برای جذب سطحی ایندول و کینولین می-

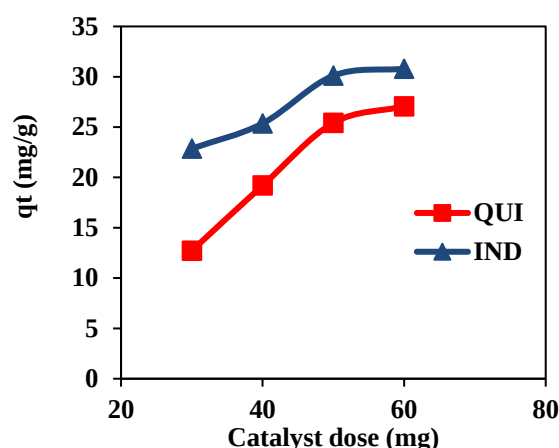
ترکیبات بازی (کینولین) است. بنابراین، نیتروژن زدایی جذب سطحی ترکیبات بازی دشوارتر از ترکیبات خنثی است.



شکل ۷- اثر غلظت اولیه کینولین و ایندول جذب شده بر روی جاذب در غلظت‌های مختلف کینولین (۰/۰۵ گرم جاذب، ۱۰ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد).

۳-۳- هم‌دمای‌های جذب سطحی

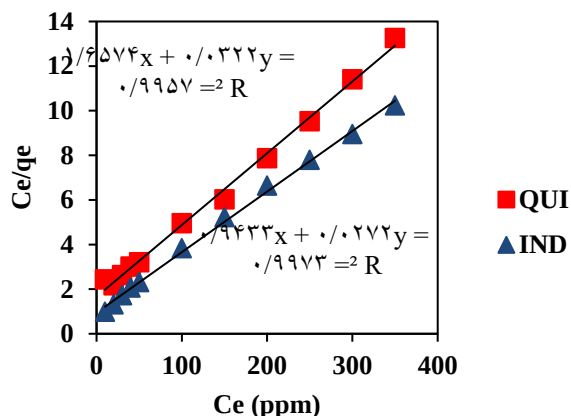
تحلیل داده‌های هم‌دما به منظور یافتن مناسب‌ترین مدل برای جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی با استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته مهم است. شکل ۸ نشان می‌دهد که بیشترین ظرفیت جذب سطحی با افزایش در غلظت جاذب کربن فعال افزایش می‌یابد (شکل ۸ الف). به منظور یافتن مقدار رگرسیون خطی (R^2)، q_m و k_L برای هم‌دمای لانگمویر برای جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی توسط کربن فعال، نمودار C/q_e در برابر C_e رسم شد (شکل ۸ ب)، همچنین نموداری از $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ برای هم‌دمای فروندلیچ رسم شد (شکل ۸ ج). تمامی ثابت‌ها و ضرایب در جدول ۲ خلاصه شده است. مقادیر R^2 برای هر دو مدل هم‌دمای استفاده شده در جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی توسط کربن فعال ارائه شده است. از جدول ۲ مشاهده می‌شود که هم‌دمایی که برازش بهتری با داده‌های جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی توسط کربن فعال دارد، هم‌دمای لانگمویر برای کینولین و ایندول است. مقادیر R^2 برای هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای ترکیب نیتروژنی کینولین به ترتیب ۰/۹۹۵۷ و ۰/۹۰۸۳ می‌باشد. با این وجود مقادیر R^2 متناظر برای هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای ترکیب نیتروژنی ایندول به ترتیب ۰/۹۹۷۳ و ۰/۹۶۷۴ می‌باشد.



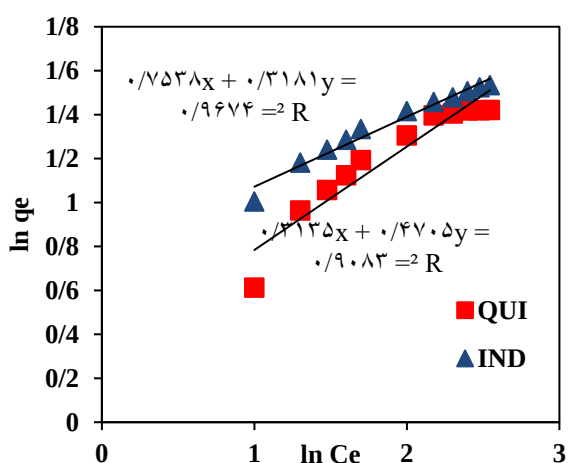
شکل ۶- اثر دوز جاذب بر روی تبدیل کینولین و ایندول، ۱۰ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و ۳۶۰ دقیقه زمان جذب سطحی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

۴-۲-۳- اثر غلظت اولیه

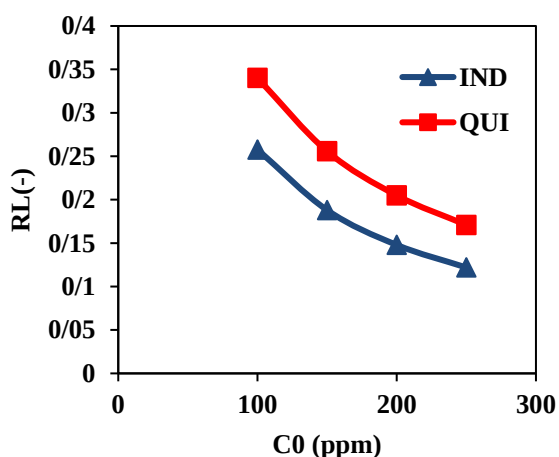
شکل ۷ اثر غلظت اولیه ترکیبات نیتروژنی ایندول و کینولین را در بازه ۱۰۰ تا ۲۵۰ ppm غلظت اولیه در فرآیند جذب سطحی نشان می‌دهد. برای ترکیب نیتروژنی کینولین در محدوده غلظت‌های پایین (کمتر از ۱۵۰ ppm) با افزایش غلظت اولیه ترکیب کینولین نرخ ظرفیت جذب سطحی افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر (بیشتر از ۱۵۰ ppm) نرخ افزایش ظرفیت جذب سطحی کمتر می‌شود. برای ترکیب نیتروژنی ایندول با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب سطحی به طور پیوسته افزایش می‌یابد. به طور کلی، جذب سطحی هر دو ترکیب نیتروژنی ایندول و کینولین با افزایش غلظت اولیه ترکیبات نیتروژنی افزایش یافت. این افزایش می‌تواند به علت افزایش گرادیان غلظت باشد. با این حال، در غلظت‌های اولیه بالای کینولین (بالاتر از ۱۵۰ ppm)، افزایش نرخ جذب سطحی به علت تعامل مولکول‌های کینولین با مکان‌های جاذب کربن فعال سنتز شده کاهش یافت [۴۰]. این روند را می‌توان به مانع فضایی بین ترکیب نیتروژنی کینولین به دلیل کاهش فضای منافذ نسبت داد [۴۱]. برای کینولین و ایندول بیشینه ظرفیت جذب سطحی در دوز جاذب ۰/۰۵ g به ترتیب به میزان ۲۶/۲۴ و ۳۲/۰۸ mg.g⁻¹ حاصل شد. با استفاده از مقادیر جاذب یکسان، نرخ جذب سطحی ترکیبات خنثی (ایندول) خیلی بیش‌تر از



(ج)

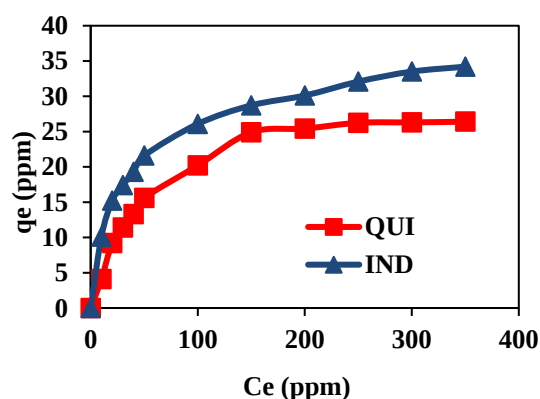


(د)



براساس جدول ۲، برای هر دو ترکیب ایندول و کینولین، طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر و فروندلیچ مناسب است. همچنین، ترتیب مربع خطاها به صورت لانگمویر < فروندلیچ است. پس، می‌توان سطح جذب کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته را همگن و فرآیند جذب سطحی را به صورت تک‌لایه در نظر گرفت، به صورتی که مولکول‌های جذب شده هیچ تعاملی با هم ندارند. تفاوت بین مقادیر بیشترین جذب سطحی و مقدار R^2 بین کینولین و ایندول به علت تفاوت آنها در مقدار نیتروژن است و عقیده بر این است که ایندول مقادیر نیتروژن بالاتری نسبت به کینولین دارد. بیشترین ظرفیت جذب سطحی توسط جاذب، 31.05 mg.g^{-1} برای کینولین و 36.76 mg.g^{-1} برای ایندول بود. به منظور بررسی مناسب بودن مدل هم‌دمای لانگمویر از ضریب جداسازی (R_L) استفاده شد، با توجه به اینکه ضریب جداسازی بین صفر تا یک می‌باشد، فرآیند جذب مناسب است (شکل ۸ د). ضریب جداسازی برای کینولین در محدوده $0.17-0.34$ و برای ایندول در محدوده $0.12-0.26$ می‌باشد. همچنین، براساس مدل فروندلیچ مقدار n برای هر دو ترکیب بین ۲ و ۱۰ می‌باشد که بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب سطحی است.

(الف)

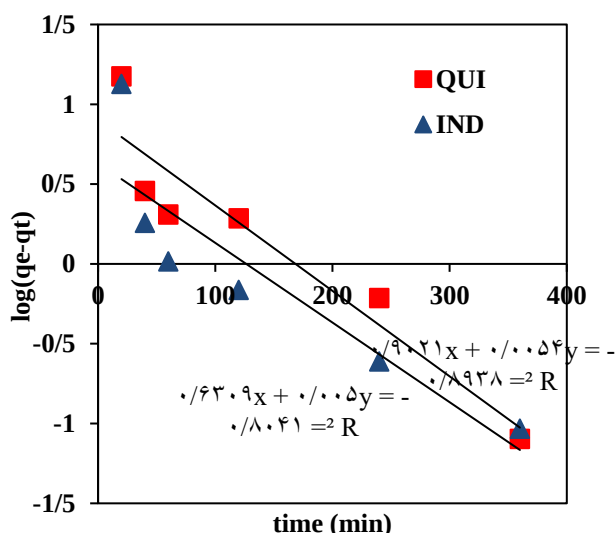


(ب)

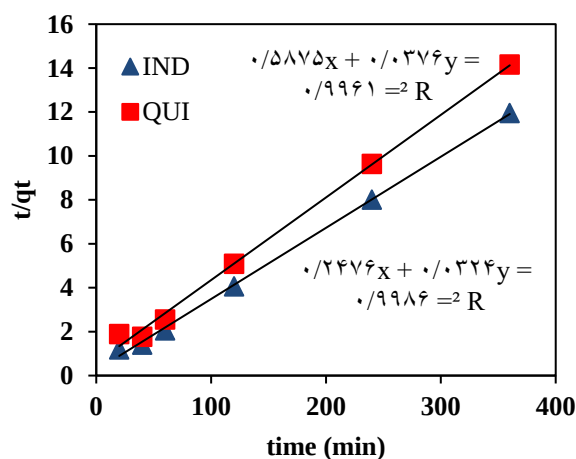
شکل ۸- الف) هم‌دمای جذب سطحی، ب) نمودار لانگمویر، ج) نمودار فروندلیچ، د) ضریب جداسازی پیرامون کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته.

جدول ۲- پارامترهای همدمای جذب لانگمویر و فروندلیچ برای کربن فعال سنتز شده.

مدل	پارامترهای مدل	ایندول	کینولین
لانگمویر	$K_L (L/mg)$	۰/۰۲۸۸	۰/۰۱۹۴
	$q_m (mg/g)$	۳۶/۷۶	۳۱/۰۵
	R_L	۰-/۳۵۷	۰-/۳۴۰
		۰/۱۲۱	۰/۱۷۰
فروندلیچ	R^2	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۵۷
	$K_F (mg/g)$	۲/۱۲	۱/۳۶۸
	n	۳/۱۴	۲/۱۲
	R^2	۰/۹۶۷۴	۰/۹۰۸۳



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



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

۳-۴- سینتیک جذب سطحی

مطالعه سینتیک جذب سطحی به منظور تشریح نرخ جذب ترکیب نیتروژنی که توسط زمان اقامت ماده جذب شونده در فصل مشترک جامد-محلول کنترل می‌شود، مهم است. برای تعیین سینتیک جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی موجود در سوخت بر روی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته، دو مدل برای تحلیل داده‌های تجربی که عبارتند از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم استفاده شد. در ابتدا، داده‌های مورد نیاز برای مدل‌های سینتیکی ذکر شده جمع‌آوری و اثر ظرفیت جذب سطحی در یک دوره زمانی بررسی شد. از شکل ۴ دریافت می‌شود که پیرامون یک بازه زمانی شش ساعته جذب سطحی به تدریج با افزایش زمان، افزایش می‌یابد. نموداری از $q_t (mg/g)$ در برابر $t (min)$ در شکل ۹ برای سینتیک شبه مرتبه اول نشان داده شده است. همچنین، برای سینتیک شبه مرتبه دوم نمودار t/q_t در برابر t در شکل ۱۰ رسم شده است. با مقایسه دو نمودار دریافت می‌شود که فرایند جذب سطحی ترکیبات نیتروژنی با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب برای کینولین ($R^2=0.9961$) و ایندول ($R^2=0.9986$) از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. جدول ۳ پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی پیرامون کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته را برای ایندول و کینولین نشان می‌دهد.

جدول ۳- پارامترهای سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی
پیرامون کربن فعال سنتز شده برای جذب سطحی ایندول و
کینولین

ترکیب نیتروز ی	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم		
	R^2	q_e (cal.) (mg S/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (cal.) (mg S/g)	K_2 (g/mg.m in)
ایندول	۰/۱۱۵	۰/۲۷	۸۰/۴۱	۰/۹۹۸۶	۰/۳۰	۰/۰۰۴۲۴۱
کینولین	۰/۱۲۴	۰/۱۹۸	۸۹۳/۸	۰/۹۹۶۱	۰/۲۶	۰/۰۰۰۲۴

۴-مقایسه با پژوهش‌های گذشته

بیشترین ظرفیت جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز پسته در مقایسه با مطالعات پیشین در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۴- مقایسه جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از

پوست سبز پسته با منابع گذشته برای حذف ترکیبات نیتروزنی مختلف

جاذب	سطح ویژه (m^2/g)	ترکیب نیتروزنی	بیشترین ظرفیت جذب سطحی (mg/g)	مرجع
کربن فعال تجاری اصلاح شده با اسید سولفوریک	-	کینولین ایندول	۰/۱۳ ۰/۱۶	[۲۴]
کربن فعال تجاری اصلاح شده با اسید سولفوریک	۱۹۶/۰۲	کینولین ایندول	۴/۷۶۲ ۳/۸۶۰	[۴۲]

و کلرید روی				
کربن فعال اصلاح شده با نیکل	۵۵۳/۲	کینولین	۱۷۱/۹ (میل مول بر گرم)	[۴۳]
کربن فعال سنتز شده از چوب	۱۱۱۸	مخلوطی از ایندول، کینولین و کاربازول	۲۴	[۴۴]
کربن فعال سننر شده از پوست پوسته	۷۹۳/۱۴	ایندول کینولین	۳۶/۷۶ ۳۱/۰۵	پژوهش حاضر

۵-نتیجه‌گیری

در این پژوهش کربن فعال با استفاده از ضایعات پوست سبز پسته سنتز شد. عوامل فرآیندی مختلف نظیر زمان، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه ترکیب نیتروزنی ایندول و کینولین در فرآیند جذب سطحی ترکیبات نیتروزنی از سوخت نرمال-هپتان مطالعه شد. عوامل فرآیندی بهینه به ترتیب زمان ۳۶۰ دقیقه، دمای 25°C ، دوز جاذب 0.5 g و غلظت اولیه 250 ppm بود. طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان تطابق نتایج آزمایشگاهی با مدل همدمای جذب لانگمویر مناسب بود. ترتیب مربع خطاها به ترتیب لانگمویر < فروندلیچ بود. بنابراین، می‌توان سطح جاذب کربن فعال سنتز شده را همگن و فرآیند جذب سطحی را به صورت تک‌لایه در نظر گرفت. به گونه‌ای که مولکول‌های جذب شده ایندول و کینولین هیچ برهمکنشی با هم ندارند. براساس مدل همدمای لانگمویر دریافت شد که برای ترکیب کینولین و ایندول، بیشترین ظرفیت جذب سطحی به ترتیب $31/05$ و $37/76\text{ mg.g}^{-1}$ است. همچنین، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول رفتار سینتیکی را بهتر توصیف کرد.

مراجع

- [1] A. Imteaz, N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jung. "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* 250, (2013): 37-44.
- [2] A. Imteaz, and S. H. Jung. "Remarkable improvement in adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with CuCl/activated carbon, prepared under ambient condition". *Chemical Engineering Journal* 279, (2015): 327-334.
- [3] A. Masoud, X. Ma, and C. Song. "Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon-and alumina-based adsorbents". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, no. 2 (2009): 951-960.
- [4] J.M. Jones, R. A. Kydd, P.M. Boorman, and P. H. van Rhyn. "NiMo/Al₂O₃ catalysts promoted with phosphorus and fluoride". *Fuel* 74, no. 12 (1995): 1875-1880.
- [5] K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, J.-W. Ryu, and W. Min. "Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization". *Applied Catalysis B: Environmental* 50, no. 1 (2004): 9-16.
- [6] S. Eijssbouts, V.H.J. De Beer, and R. Prins. "Hydrodenitrogenation of quinoline over carbon-supported transition metal sulfides". *Journal of Catalysis* 127, no. 2 (1991): 619-630.
- [7] J. A. Arcibar-Orozco, and J. R. Rangel-Mendez. "Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect". *Chemical engineering journal* 230, (2013): 439-446.
- [8] X. Han, H. Lin, and Y. Zheng. "Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels". *Separation and Purification Technology* 133, (2014): 194-203.
- [9] J. Wen, X. Han, H. Lin, Y. Zheng, and W. Chu. "A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics". *Chemical Engineering Journal* 164, no. 1 (2010): 29-36.
- [10] S.M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, Y.H. Taufiq-Yap, D. Krishnaiah, and V.V. Tay. "Modification of commercial activated carbon for the removal of 2, 4-dichlorophenol from simulated wastewater". *Journal of King Saud University-Science* 27, no. 4 (2015): 318-330.
- [11] S.M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, D. Krishnaiah, A. Bono, and L.C. Ooi. "Parametric and adsorption kinetic studies of methylene blue removal from simulated textile water using durian (*Durio zibethinus murray*) skin". *Water Science and Technology* 72, no. 6 (2015): 896-907.
- [12] Anisuzzaman, S. M. "Adsorptive desulfurization of model fuel by activated oil palm shell". *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)* 24, no. 2 (2017): 206-212.
- [13] D. Krishnaiah, C. G. Joseph, S. M. Anisuzzaman, W. M. A. W. Daud, M. Sundang, and Y. C. Leow. "Removal of chlorinated phenol from aqueous solution utilizing activated carbon derived from papaya (*Carica Papaya*) seeds". *Korean Journal of Chemical Engineering* 34, (2017): 1377-1384.
- [14] D. Adinata, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua. "Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃". *Bioresource technology* 98, no. 1 (2007): 145-149.
- [15] M. Dizbay-Onat, U. K. Vaidya, and C. T. Lungu. "Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics". *Industrial crops and products* 95, (2017): 583-590.
- [16] M.A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. "About reactions occurring during chemical activation with hydroxides". *Carbon* 42, no. 7 (2004): 1371-1375.
- [17] A. Niksiar, and B. Nasernejad. "Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor". *Biomass and Bioenergy* 106, (2017): 43-50.
- [18] A.C. Lua, and T. Yang. "Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions". *Journal of colloid and interface science* 290, no. 2 (2005): 505-513.
- [19] T. Yang, and A. C. Lua. "Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells". *Materials chemistry and physics* 100, no. 2-3 (2006): 438-444.
- [20] A.K. Lua, and T. Yang. "Properties of pistachio-nut-shell activated carbons subjected to vacuum pyrolysis conditions". *Carbon* 42, no. 1 (2004): 224-226.
- [21] M.A. Akl, M. M. Mostafa, and M. S. A. Bashanaini. "Enhanced removal of some cationic dyes from environmental samples using sulphuric acid modified pistachio shells derived activated carbon". *J Chromatogr Sep Tech* 7, no. 329 (2016): 2.
- [22] A. Wawrzyniak, M. Wiśniewska, and P. Nowicki. "Carbon Adsorbents Obtained from Pistachio Nut Shells Used as Potential Ingredients of Drinking Water Filters". *Molecules* 28, no. 11 (2023): 4497.

- [23] F. de Oliveira, M. Eugênia, B. Gontijo Vaz, C. E. Borba, C. G. Alonso, and I. C. Ostroski. "Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal". *Microporous and Mesoporous Materials* 277, (2019): 208-216.
- [24] S.M. Anisuzzaman, D. Krishnaiah, and D. Alfred. "Adsorption potential of a modified activated carbon for the removal of nitrogen containing compounds from model fuel". In *AIP Conference Proceedings*, vol. 1930, no. 1. AIP Publishing, 2018.
- [25] M.A.F. de Carvalho, D. V. A. Aguiar, B. G. Vaz, M. E. de Oliveira Ferreira, L. A. de Andrade, and I. C. Ostroski. "A potential material for removal of nitrogen compounds in petroleum and petrochemical derivatives". *Chemical Engineering Communications* 208, no. 11 (2021): 1564-1579.
- [26] S.M. Anisuzzaman, and M. S. Kamarulzaman. "Removal of Nitrogen Containing Compounds From Fuel Using Modified Activated Carbon". *Transactions on Science and Technology* 8, no. 1 (2021): 38-44.
- [27] T. Yang, and A. C. Lua. "Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells". *Materials chemistry and physics* 100, no. 2-3 (2006): 438-444.
- [28] P. Misra, S. Badoga, A. Chenna, A. K. Dalai, and J. Adjaye. "Denitrogenation and desulfurization of model diesel fuel using functionalized polymer: charge transfer complex formation and adsorption isotherm study". *Chemical Engineering Journal* 325, (2017): 176-187.
- [29] M. Bereyhi, R. Zare-Dorabei, and S. H. Mosavi. "Microwave-assisted synthesis of CuCl-MIL-47 and application to adsorptive denitrogenation of model fuel: response surface methodology". *ChemistrySelect* 5, no. 46 (2020): 14583-14591.
- [30] P.W. Seo, I. Ahmed, and S. H. Jung. "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, (2016): 236-243.
- [31] I. Ahmed, and S. H. Jung. "Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups". *Journal of hazardous materials* 283, (2015): 544-550.
- [32] C.A. Igwegbe, J. O. Ighalo, S. Ghosh, S. Ahmadi, and V. I. Ugonabo. "Pistachio (*Pistacia vera*) waste as adsorbent for wastewater treatment: A review". *Biomass Conversion and Biorefinery* 13, no. 10 (2023): 8793-8811.
- [33] Y.-S. Ho, and G. McKay. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process biochemistry* 34, no. 5 (1999): 451-465.
- [34] A.O. Uzosike, E. A. Ofudje, O. K. Akiode, C. V. Ikenna, A. I. Adeogun, J. O. Akinyele, and M. A. Idowu. "Magnetic supported activated carbon obtained from walnut shells for bisphenol-a uptake from aqueous solution". *Applied Water Science* 12, no. 8 (2022): 201.
- [35] M. Yaman, and M. H. Demirel. "Synthesis and characterization of activated carbon from biowaste-walnut shell and application to removal of uranium from waste". *Pollution* 6, no. 4 (2020): 935-944.
- [36] L. Yu, Y. Zhang, B. M. Hudak, D. K. Wallace, D. Y. Kim, and B. S. Gupton. "Simple synthetic route to manganese-containing nanowires with the spinel crystal structure". *Journal of Solid State Chemistry* 240, (2016): 23-29.
- [37] X. Wang, H. Fan, P. Shen, Y. Yao, Y. Chen, S. Lu, B. Teng, and X. Liao. "Utilizing Ti-MOF crystals' defects to promote their adsorption and the mechanism investigation". *Microporous and Mesoporous Materials* 327, (2021): 111402.
- [38] X. Wang, H. Fan, P. Shen, Y. Yao, Y. Chen, S. Lu, B. Teng, and Xiaoyuan Liao. "Utilizing Ti-MOF crystals' defects to promote their adsorption and the mechanism investigation". *Microporous and Mesoporous Materials* 327, (2021): 111402.
- [39] I. Ahmed, N. A. Khan, J. W. Yoon, J.-S. Chang, and S. H. Jung. "Protonated MIL-125-NH₂: remarkable adsorbent for the removal of quinoline and indole from liquid fuel". *ACS applied materials & interfaces* 9, no. 24 (2017): 20938-20946.
- [40] A. Mirzaie, T. Musabeygi, and A. Afzalinia. "Sonochemical synthesis of magnetic responsive Fe₃O₄@TMU-17-NH₂ composite as sorbent for highly efficient ultrasonic-assisted denitrogenation of fossil fuel". *Ultrasonics Sonochemistry* 38, (2017): 664-671.
- [41] I. Ahmed, M. Tong, J. W. Jun, C. Zhong, and S. H. Jung. "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, no. 1 (2016): 407-415.
- [42] C.G. Joseph, N. W. Selvam, and S. M. Anisuzzaman. "Removal of sulphur and nitrogen compounds from model fuel by adsorption of modified activated carbon". *International Journal of Renewable Energy Development* 13, no. 5 (2024): 909-928.

[43] S.K. Thaligari, S. Gupta, V. C. Srivastava, and B. Prasad. "Simultaneous desulfurization and denitrogenation of liquid fuel by nickel-modified granular activated carbon". *Energy & Fuels* 30, no. 7 (2016): 6161-6168.

[44] N. Ghaloum, M. A. Safa, R. Bouresli, M. S. Alshemali, T. Al-Shamary, N. Mustafa, H. Albazzaz, and X. Ma. "Liquid-phase adsorption of nitrogen compounds from model diesel fuel on activated carbons". *Petroleum Science and Technology* 43, no. 4 (2025): 451-470.

UNCORRECTED PROOF