جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحضير ودراسة أنواع جديدة من الكاربون المنشط باستخدام مخروط الصنوبر لتنقية الكازولين من الكبريت

رند يونس خالد يعقوب

رسالة ماجستير
علوم الكيمياء/ الكيمياء الصناعية

بإشراف
الأستاذ الدكتور عبد الرحمن باسل فاضل

1445 هـ 2023 م

الخلاصة

في هذا العمل قمنا بتحضير أنواع مختلفة من الكاربون المنشط من مادة أولية زهيدة الثمن ومتوفرة محليًا وهي مخروط الصنوبر. النوع الأول من الكاربون المنشط حُضر بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام مزيج من عامل التنشيط كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) وكلوريد الحديديك ($FeCl_3$). كان الغرض الأساسي من هذه العملية تحضير كاربون منشط مغناطيسي. أُجريت عملية التحضير اعتمادًا على ضبط ظروف التحضير من كمية العامل المنشط ودرجة حرارة التنشيط وزمن التنشيط.

أما النوع الثاني من الكاربون المنشط كان أيضًا مغناطيسيًا حُضر بطريقة الخطوتين، الكربنة والتنشيط. تم في الخطوة الأولى كربنة مسحوق مخروط الصنوبر بدرجة حرارة (450 °م) ولمدة ساعة كاملة لإنتاج الفحم الحيوي، ثم مُزج الأخير بمزيج من عامل التنشيط كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$)وكلوريد الحديديك ($FeCl_3$) لتحضير الكاربون المنشط المغناطيسي، فكانت عملية التحضير أيضًا باستخدام الطرق المثلى المشار إليها أعلاه.

النوع الثالث من الكاربون المنشط حُضر بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بوصفه عامل تنشيط. كانت طريقة تحضير هذا النوع من الكاربون المنشط أيضًا وفق الطرق المثلى.

تم تشخيص أفضل نموذج من الكاربون المنشط المنتج من الخطوط الثلاثة باستخدام تقنيات متعددة تشمل: قياس المساحة السطحية من خلال منحني امتزاز غاز النيتروجين وحسابها بطريقة (BET)، منحني توزيع المسام، المجهر الماسح الالكتروني المنبعث المجال (FESEM)، طيف تشتت الأشعة السينية، فضلاً عن طيف حيود الأشعة السينية. عُينت الخواص المغناطيسية لأنواع الكاربون المنشط المغناطيسية المحضرة مع حساب نسبة المجاميع الحامضية والقاعدية الكلية لسطوح أنواع الكاربون المحضرة في هذه الدراسة.

استخدم كل نوع من الكاربون المنشط المحضر في عملية الإزالة الامتزازية لأحد مركبات الكبريت الموجود في وقود وسائط النقل مثل الكازولين، إذ حُضر نموذج من وقود الكازولين مختبريًا وكان ذا تركيز معلوم من مركب الكبريت (ثنائي بنزوثايوفين).

جرت هذه العملية عن طريق ضبط الظروف المثلى التي تؤثر على أداء عملية إزالة مادة ثنائي بنزوثاييوفين من وقود الكازولين المحضر مختبريًا بواسطة الكاربون المنشط.

تضمنت هذه الظروف تأثير التركيز الابتدائي لمادة ثنائي بنزوثايوفين، كمية الكاربون المنشط المستخدمة، درجة حرارة عملية الامتزاز، ومدتها.

كانت أفضل نسبة إزالة لمركب ثنائي بنزوثايوفين بواسطة الكاربون المنشط المحضر بطريقة التنشيط بمزيج من كلوريد الخارصين وكلوريد الحديديك (97.3 %) وذلك باستخدام (0.3 غم) من الكاربون المنشط وبدرجة حرارة (20 °م) ولمدة (25 دقيقة).

أما نسبة الإزالة المثلى لثنائي بنزوثايوفين باستخدام الكاربون المنشط المغناطيسي المحضر بطريقة الخطوتين كانت (96.85 %) باستخدام (0.3 غم) من الكاربون المنشط وبدرجة حرارة (20 °م) وزمن (25 دقيقة).

بالنسبة لطريقة التنشيط بهيدروكسيد البوتاسيوم، وصلت اعلى نسبة ازالة لمادة ثنائي بنزوثايوفين (97.90 %) عن طريق الكاربون المنشط باستخدام (0.3 غم) من الكاربون المنشط بدرجة حرارة (20 °م) ولمدة (30 دقيقة).

تضمنت دراسات عملية الامتزاز أيضًا دراسة أيزوثيرمات وحركيات امتزاز مركب الكبريت من الكازولين المختبري لوحظ أن عملية امتزاز مادة ثنائي بنزوثايوفين بواسطة الأنواع الثلاثة من الكاربون المنشط المحضر بالطرق المختلفة تتبع ايزوثيرم لانكماير والرتبة الثانية الكاذبة.

أُجريت عملية إزالة مادة ثنائي بنزوثايوفين باستخدام نماذج الكاربون المنشط المثلى أيضًا عن طريق نظام الامتزاز بعمود الكروماتوغرافي.

عملية الامتزاز خلال عمود الكروماتوغرافي حصلت عن طريق ضبط ظروف الإزالة المتمثلة بـ التركيز الابتدائي لمادة ثنائي بنزوثايوفين، جرعة الكاربون المنشط المستخدمة، وسرعة تدفق السائل خلال العمود.

أثبتت الدراسات أن عملية الامتزاز عن طريق عمود الكروماتوغرافي تستغرق وقتًا أطول للوصول لأقصى عملية إزالة لمادة ثنائي بنزوثايوفين بواسطة كل نوع من أنواع الكاربون المنشط مقارنةً بـ عملية الامتزاز بنظام الوجبة، وكانت عملية إزالة مركب ثنائي بنزوثايوفين بواسطة نماذج الكاربون المنشط المحضرة المذكورة أفضل من عملية الإزالة عن طريق العمود.

وأخيرًا، كان الكاربون المنشط المحضر فعالاً في عملية إزالة الكبريت الامتزازية لثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين حتى بعد إعادة استخدامه لخمس مرات.

Abstract

In this research work, different types of activated carbon (AC) were prepared from a locally valuable raw material, pinecone as a cheap raw material. The first type of activated carbon was prepared using the chemical activation by $ZnCl_2/FeCl_3$ composite. The purpose of this step was to prepare a magnetic activated carbon (MAC). The preparation was conducted via the optimized protocols, where the effect of impregnation ratio, activation temperature, and the activation period, were studied.

The second type of AC was also magnetic, and was prepared via a two-steps process, namely carbonization followed by activation. In the first step, the pinecone was carbonized at 450 $^{\circ}C$ for 1 hour to prepare the bio- char. The latter was mixed with $ZnCl_2/FeCl_3$ composite to prepare the MAC. Also the preparation of this active carbon was performed through the optimized method.

The third type of AC was prepared using a chemical activation by KOH. The preparation was also carried out via the optimized procedure as mentioned above.

The best samples of the AC from the three lines were identified by multiple techniques, including BET surface area, pore volume distribution, Field-Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Energy-dispersive X- ray spectroscopy (EDX), X-Ray Diffraction (XRD), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), and Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). The optimal activated carbon from each line was utilized in the adsorptive desulfurization of dibenzothiophene (DBT) from model fuel. This process was performed via optimizing conditions effecting the elimination performance of dibenzothiophene by the AC. These conditions included the effect of initial concentration of dibenzothiophene, amount of AC used, the adsorption temperature, and the adsorption period.

For the activated carbon prepared via the KOH activation, the maximum removal of DBT was attend 97.90 % using 0.3 gm of active carbon at 20 °C for 30 minute, while the best removal of DBT by the MAC prepared by $ZnCl_2/FeCl_3$ activation of pine cones amounted to 97.3 % using 0.3 gm activated carbon at 20 °C for 25 min. The optimal elimination of DBT by the MAC prepared via two steps method amounted to 96.85 % using 20 °C for 25 min.

The adsorption studies also involved investigating the adsorption kinetics and isotherms. It was found that the adsorption of DBT by all types of activated carbon followed the Langmuir isotherm of adsorption and pseudo- 2^{nd}- order kinetics model. The elimination of DBT using the optimal samples of activated carbon was also carried out through column adsorption system. For this purpose, a chromatography column was used. The adsorption through chromatography column was conducted via optimizing the initial concentration of DBT, amount of AC used, and the flow rate of liquid through the adsorption column. The studies indicated that column adsorption took longer time for reaching the maximum removal of DBT by each AC compared with batch-adsorption system. Also removal of DBT by the aforementioned AC samples were slightly better than those performed via the adsorption column system. Finally, the prepared AC samples were effective in the adsorption desulfurization of DBT from model gasoline even after five runs of reusability, suggesting its recommendation as adsorbents at the industrial scale.

The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Mosul / College of Science
Department of Chemistry

Preparation and study of new types of activated carbon using pinecone to purification gasoline from sulfur

Rand Youns Khalid Yaqoub Jawhar

M.Sc. Thesis
Chemistry Science / Industrial Chemistry

Supervised by
Prof.Dr. Abdelrahman Basil Fadhil

1445 A.H **2023 A.D**