



جامعة الموصل

كلية العلوم

الإزالة الإمتزازية للكبريت من الكازولين عن طريق بذور الزيتون و النخيل  
المنشطة و متراكباتها

علي عماش حسين علوك الجبوري

رسالة ماجستير

علوم كيمياء / كيمياء صناعية

بإشراف

الاستاذ الدكتور عبد الرحمن باسل فاضل



جامعة الموصل

كلية العلوم

## الإزالة الإمتزازية للكبريت من الكازولين عن طريق بذور الزيتون و النخيل المنشطة و متراكباتها

رسالة تقدم بها الطالب

علي عماش حسين علوك الجبوري

الى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل و هي جزء من متطلبات

درجة الماجستير

علوم الكيمياء / كيمياء صناعية

بأشراف

الاستاذ الدكتور عبد الرحمن باسل فاضل

(بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ)

\*) وَاتَّقُوا يَوْمًا تُرْجَعُونَ فِيهِ إِلَى اللَّهِ ثُمَّ تُوَفَّى

كُلُّ نَفْسٍ مَّا كَسَبَتْ وَهُمْ لَا يُظْلَمُونَ\*)

سورة البقرة

أية: 281

# الشكر و الشناء

الحمد لله و الصلاة و السلام على خير خلق الله نبينا محمد و على اله و صحبه و سلم.

" كُن عالماً فإن لم تستطع فكن متعلماً ، فإن لم تستطع فأحب العلماء ، فإن لم تستطع فلا تبغضهم "

يسعدني وأنا أنتهي من كتابة رسالتي أن أتقدم بفائق الشكر و التقدير و الأحرارم الى أستاذي و مشرفي،

الاستاذ الدكتور عبدالرحمن باسل

و أتقدم بفائق شكري و تقديري الى عمادة كلية العلوم و رئاسة و منتسبي قسم الكيمياء لما قدموه من تعاون و أهتمام طول فترة الدراسة .

و يعجز لساني عن تقديم كلمات الشكر لوالدي العزيزين ( أمي الحنوننة حفظها الله و والدي العزيز رحمه الله).

و جميع اخوتي يامن كانوا خير معين لي في فترة دراستي.

كما اتقدم بالشكر الى زملائي و زميلاتي طلبة الدراسات العليا.

و الى كل من علمني ولو حرف واحد في هذه الدنيا الفانية.

علي

## الخلاصة

ركزت هذه الدراسة على استغلال بعض المخلفات الحيوية المتوفرة محليا مثل بذور التمر و بذور الزيتون . و ذلك بمزج نسب وزنية متكافئة (50:50% وزن / وزن) و في تحضير الفحم المنشط بواسطة طريقة التنشيط بكلوريد الخارصين ، و تم دراسة تأثير معاملات التنشيط مثل نسبة النقع و درجة حرارة التنشيط و زمن التنشيط على الحصيلة و المساحة السطحية للفحم المنشط . افضل عينة من الفحم المنشط تم تحضيرها باستخدام نسبة نقع من كلوريد الخارصين : مادة اولية 1.5:1 مقدارها و درجة حرارة تنشيط 500 م° و زمن تنشيط 60 دقيقة أستخدمت تقنيات عديدة لتشخيص الفحم المنشط ، مثل المساحة السطحية بطريقة BET (Brunner- Emmett-Teller)، و حيود الاشعة السينية XRD و طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR و المجهر الضوئي الالكتروني FESEM و الاشعة السينية المشتتة للطاقة EDS و التحلل الحراري الوزني TGA، إضافة الى تعيين نسبة المجاميع الحامضية و القاعدية الموجودة على سطح الفحم. بلغت المساحة السطحية لنموذج الفحم المنشط بطريقة BET 1389.90 م<sup>2</sup>/غم، بينما كان متوسط قطر المسام 1.21 نانومتر ، مما يشير الى المسامية الدقيقة للفحم المنشط المحضر .أستخدمت عينة الفحم المنشط المثلى في عملية الازالة الامتزازية لمركب الثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين (model)، و الكازولين التجاري المستخدم في مدينة الموصل، و وصلت كفاءة ازالة للكبريت بالامتزاز الى 92.85% عند استخدام 0.3 غم من الفحم المنشط عند درجة حرارة 50 م° و فترة تلامس 60 دقيقة بأستخدام 25 مل من 200 جزء لكل مليون من محلول الثنائي بنزوثايوفين.

كما تم استخدام هذا الفحم المنشط في تحضير نوعين من المتراكبات الكربونية ، متراكب الحديد الكربوني و متراكب النحاس الكربوني ، حيث تم تحميل الفحم المنشط بكميات مختلفة من املاح النحاس او الحديد لتحضير متراكبات مختلفة و فحص افضل المتراكبات في الثنائي بنزوثايوفين ازالة الكبريت بالامتزاز من نموذج الكازولين. ولقد اظهرت النتائج أن المتراكب 5% وزنا من النحاس المحمول على الفحم المنشط Cu/AC و 5% وزنا من الحديد المحمول على الفحم المنشط Fe/AC كانت افضل العينات، لذلك تم أيضا تشخيصها بنفس التقنيات التي تم استخدامها في تشخيص الفحم المنشط التي حُضرت منه .

كما تم ايضا استخدام متراكب النحاس الكربوني و متراكب الحديد الكربوني في ازالة الثنائي بنزوثايوفين بالامتزاز من نموذج الكازولين الصناعي فضلا عن الكازولين المستخدم في مدينة الموصل، بلغت كفاءة عملية ازالة الكبريت بالامتزاز الى 100% عند استخدام 0.3 غم من متراكب الحديد الكربوني 5% و متراكب النحاس الكربوني عند درجة حرارة 0 م° لمدة تلامس 120 دقيقة بأستخدام 25 مل من 200 جزء لكل مليون من محلول الثنائي بنزوثايوفين .

إن عملية ازالة الكبريت بالامتزاز لعينات الوقود الحقيقي في الظروف المثلى التي تم الحصول عليها باستخدام الفحم المنشط و متراكباته لم تكن كافية لتقليل محتوى الكبريت الى الحد الادنى ، وقد يعزى هذا الى حقيقة ان الكازولين الحقيقي يحتوي على ايزومرات اخرى من الثنائي بنزو ثايوفين والتي تكون عملية ازلتها أصعب بسبب قلة كمية المادة المازة المستخدمة في عملية الامتزاز فضلاً عن الاعاقة الفراغية لتلك الايزومرات مما يعيق ازلتها بالكامل عن طريق الامتزاز، و بالتالي الحد الاقصى من ازالة الكبريت بالامتزاز من عينات الكازولين الحقيقي تم تحقيقه عند استخدام 1.0 غم من الفحم المنشط و متراكباته ، ولقد بلغت نسبة الازالة لمركبات الكبريت من عينات الكازولين الحقيقي التجاري 86.66% عند استخدام 1.0 غم من الفحم المنشط مقارنةً بنسبة ازالة 90% عند استخدام 1.0 غم من متراكباته.

إن نتائج عملية ازالة الكبريت بالامتزاز تم تحليلها بأستخدام كل من ايزوثيرمي فرويندلس ولانج ماير، وقد أظهرت النتائج ان ايزوثيرم فرويندلس كان افضل في وصف امتزاز ثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط و متراكباته كما تم دراسة حركيات الرتبة الاولى الكاذبة و الرتبة الثانية الكاذبة لامتزاز الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام الفحم المنشط و متراكباته وقد اشارت النتائج الى أن حركية الرتبة الثانية الكاذبة كانت افضل في وصف بيانات عملية ازالة ثنائي بنزو ثايوفين بالامتزاز والتي تتماشى مع تلك المحددة في الادبيات .

نتائج دراسة اعادة تنشيط عينات الفحم المنشط المستهلك و متراكباته اظهرت ان الفحم المنشط و متراكباته يمكن تنشيطها و اعادة أستخدامها اربع مرات على الاقل بكفاءة مماثلة لتلك الخاصة بالعينات الجديدة.

في الختام يمكن استخدام المخلفات الحيوية كمادة أولية في تحضير فحم منشط ذو مساحة سطحية عالية مما يسهم في تقليل كلفة الانتاج و التلوث البيئي على المستوى الصناعي .

## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
	المقدمة	1
1	الامتزاز	1.1
1	تعريف الامتزاز	1.1.1
2	انواع الامتزاز	2.1.1
2	الامتزاز الكيماوي	1.2.1.1
3	الامتزاز الفيزيائي	2.2.1.1
4	تأثير درجة الحرارة على الامتزاز الكيماوي و الفيزيائي	3.1.1
5	الامتزاز في المحلول	4.1.1
5	العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز	2.1
5	تأثير المساحة السطحية للسطح للمادة المازة	1.2.1
5	تأثير طبيعة المادة المازة	2.2.1
6	تأثير طبيعة المادة الممتزة	3.2.1
6	تأثير زمن الاتزان	4.2.1
6	تأثير الدالة الحامضية	5.2.1
7	تأثير درجة الحرارة	6.2.1
7	تأثير الشدة الايونية	7.2.1
7	تأثير تركيز المادة الممتزة	8.2.1
7	تأثير وقت التلامس	9.2.1
7	الكاربون	3.1
8	أنواع الكاربون	1.3.1
9	الفحم المنشط	4.1
9	هيكل الفحم المنشط	5.1
10	اشكال الكاربون المنشط	6.1
11	طرق تحضير الكاربون المنشط	7.1

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
12	التنشيط الفيزيائي	1.7.1
12	التنشيط الكيميائي	2.7.1
14	التنشيط الفيزيزو - كيميائي	3.7.1
14	العوامل المؤثرة على عملية تنشيط الفحم	8.1
14	تأثير زمن التنشيط	1.8.1
15	تأثير نسبة عامل التنشيط	2.8.1
15	تأثير درجة حرارة التنشيط	3.8.1
15	الفحم المنشط في التخفيض	9.1
16	طرق تحضير الحفازات و التراكيب الكربونية	10.1
16	النقع ( التثريب )	1.10.1
17	التبادل الايوني	2.10.1
17	طريقة الترسيب و الاختزال	3.10.1
18	ازالة الكبريت	11.1
18	طرق ازالة الكبريت	12.1
19	ازالة الكبريت بالهدرجة	1.12.1
20	ازالة الكبريت من دون الهدرجة	2.12.1
20	ازالة الكبريت بالاستخلاص	1.2.12.1
20	ازالة الكبريت بايولوجياً	2.2.12.1
21	ازالة الكبريت بالاكسدة	3.2.12.1
21	ازالة الكبريت بالامتزاز	4.2.12.1
22	سبب اللجوء الى عملية ازالة الكبريت بالامتزاز	13.1
22	التحديات التي تواجه عملية ازالة الكبريت بالامتزاز	14.1
23	المواد المازة المستخدمة في ازالة الكبريت	15.1
23	الفحم المنشط	1.15.1
23	الزيولايت	2.15.1
24	استعراض الادبيات	16.1
27	بذور التمر	17.1

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
27	التركيب الكيماوي لبذور التمر	1.17.1
28	أستخدامات بذور التمر	2.17.1
28	بذور الزيتون	18.1
28	العوامل التي تؤثر على التركيب الكيماوي لبذور الزيتون	1.18.1
29	استخدامات بذور الزيتون	2.18.1
30	الهدف من الدراسة	
	<b>الجزء العملي</b>	<b>2</b>
32	الاجهزة و الادوات المستخدمة	1.2
33	المواد الكيماوية	2.2
34	تهيئة المادة الأولية	3.2
34	تحليل المادة الأولية	4.2
34	تحديد نسبة الرطوبة	1.4.2
35	تحديد محتوى الرماد	2.4.2
35	تحديد نسبة المواد المتطايرة	3.4.2
35	تحديد نسبة الكربون الثابت	4.4.2
35	حساب نسبة المكونات في المادة الاولية	5.4.2
35	تقدير كمية المواد المستخلصة	1.5.4.2
36	تحديد نسبة الليجنين في المادة الاولية	2.5.4.2
36	تحديد نسبة الهيميسليلوز في المادة الولية	3.5.4.2
37	تحديد نسبة السليلوز في المادة الاولية	4.5.4.2
36	الثبوتية الحرارية	6.4.2
37	التحليلي العنصري للمادة الأولية	7.4.2
37	تحضير الفحم المنشط بطريقة التنشيط الكيماوي باستخدام كلوريد الخارصين	5.2
38	تحضير المتراكبات الكربونية	6.2

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
38	تحضير متراكب كلوريد النحاس / الفحم المنشط	1.6.2
38	تحضير متراكب الحديد/ الفحم المنشط	2.6.2
38	تقييم مواصفات الفحم المنشط و متراكباته	7.2
39	قياس المساحة السطحية	1.7.2
39	قياس طيف حيود الأشعة السينية	2.7.2
39	قياس طيف الأشعة تحت الحمراء	3.7.2
39	قياس المنحني الحراري الوزني	4.7.2
39	قياس الخصائص السطحية	5.7.2
40	تعيين نسبة العناصر	6.7.2
40	تعيين نسب المجاميع الحامضية والقاعدية	7.7.2
40	تحضير الوقود الاصطناعي	8.2
40	ازالة الكبريت من نموذج الكازولين ووقود الكازولين الحقيقي	9.2
41	اعادة استخدام الفحم أو المتراكب الكربوني	10.2
	<b>النتائج و المناقشات</b>	<b>3</b>
42	تشخيص المادة الاولية	1.3
43	تحضير الفحم المنشط	2.3
46	تشخص الفحم المنشط	3.3
51	كفاءة ازالة الكبريت بالامتزاز	4.3
52	تأثير التركيز الابتدائي للتثائي بنزو ثايوفين	1.4.3
52	تأثير كمية الفحم المستخدم	2.4.3
53	تأثير درجة الحرارة	3.4.3
54	تأثير فترة التلامس	4.4.3
54	ايزو ثيرم الامتزاز	5.3
57	حركية الامتزاز	6.3
58	ازالة الكبريت لنماذج الكازولين الحقيقي	7.3

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
59	تأثير كمية الفحم المنشط المستخدم في عملية إزالة الكبريت من الكازولين	1.7.3
59	اعادة استخدام الفحم المنشط	8.3
60	متراكب النحاس المحمل على الفحم المنشط	9.3
60	تشخيص متراكب النحاس الكربوني	1.9.3
65	ازالة الكبريت بالامتزاز	2.9.3
66	تأثير نسبة النحاس المحمل	1.2.9.3
66	تأثير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين	2.2.9.3
67	كمية المتراكب الكربوني المستخدم	3.2.9.3
68	تأثير درجة الحرارة على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين	4.2.9.3
69	تأثير فترة التلامس	5.2.9.3
70	ايزوثيرم الامتزاز " لمتراكب النحاس الكربوني "	3.9.3
72	حركية الامتزاز لمتراكب النحاس الكربوني	4.9.3
73	ازالة الكبريت من نماذج الكازولين التجاري باستخدام متراكب النحاس الكربوني	5.9.3
73	تأثير كمية متراكب النحاس الكربوني على كفاءة ازالة الكبريت من الكازولين التجاري	1.5.9.3
74	اعادة استخدام متراكب النحاس الكربوني	6.9.3
74	متراكب الحديد المحمل على الفحم المنشط	10.3
74	تشخيص متراكب الحديد الكربوني	1.10.3
79	ازالة الكبريت بالامتزاز	2.10.3
79	تأثير نسبة الحديد المحمل	1.2.10.3
80	تأثير التركيز الابتدائي لمركب الثنائي بنزو ثايوفين	2.2.10.3
80	تأثير كمية المتراكب الحديد الكربوني	3.2.10.3
81	تأثير درجة الحرارة على نسبة ازالة " الثنائي بنزو ثايوفين "	4.2.10.3
82	تأثير فترة التلامس	5.2.10.3
83	ايزوثيرم الامتزاز	3.10.3

الصفحة	الموضوع	رقم الفقرة
84	حركية الامتزاز	4.10.3
85	امتزاز الكبريت من نماذج الكازولين الحقيقي باستخدام متراكب الحديد الكربوني	5.10.3
86	تأثير كمية متراكب الحديد الكربوني المستخدم في عملية ازالة الكبريت بالامتزاز من الكازولين التجاري	1.5.10.3
86	اعادة استخدام متراكب الحديد الكربوني	6.10.3
87	مقارنة نتائج ازالة الثنائي بنزويوفين مع الادبيات	11.3
89	ميكانية الامتزاز المقترحة	12.3
89	ميكانية ازالة الكبريت بالامتزاز بالمتراكبات الكربونية	13.3
93	الاعمال المستقبلية	
94	الاستنتاجات	
96	قائمة المصادر	

## الجدول

الصفحة	الجدول	التسلسل
32	الاجهزة المستخدمة	1-2
33	المواد الكيميائية المستخدمة	2-2
42	تحليل المكونات و التحليل التقريبي و التحليل العنصري لمزيج بذور التمر و الزيتون	1-3
44	تأثير عامل التنشيط و حرارة التنشيط و زمن التنشيط على الحصيلة و المساحة السطحية للفحم المنشط ونسبة ازالة الكبريت	2-3
50	قيم المساحة السطحية و قطر المسامات و الخصائص الاخرى لأفضل نموذج من الفحم المنشط.	3-3
56	ثوابت ايزوثيرم لانج ماير و وفرونديش لامتزاز الثنائي بنزو	4-3

الصفحة	الجدول	التسلسل
	ثايوفين على الفحم المنشط	
58	المتغيرات الحركية لامتزاز الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط	5-3
65	قيم المساحة السطحية و قطر المسامات و الخصائص الأخرى و متراكبه النحاسي لأفضل نموذج من الفحم المنشط	6-3
71	قيمة ثوابت فروندلش و لانج ماير	7-3
71	المتغيرات الحركية للامتزاز	8-3
78-79	قيم قطر المسامات , و المساحة السطحية و خصائص أخرى , لمتراكب الحديد الكاربوني , و الفحم الأصلي	9.3
84	قيم ثوابت الايزوثيرمات متراكب الحديد الكاربوني	10-3
85	المتغيرات الحركية لامتزاز " ,الثنائي بنزو ثايوفين" على " متراكب الحديد الكاربوني"	11-3
88	النسبة المئوية لازالة الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط المحضر من مزيج بذور الزيتون و التمر و مقارنتها مع المواد المازة الأخرى	12-3
92	مقارنة كفاءة الفحم المنشط مع متراكباته في ازالة الكبريت من نماذج الوقود الحقيقي	13-3
92	كمية الثنائي بنزو ثايوفين الممتزة باستخدام الفحم و متراكباته والمحسوبة من ايزوثرم لانج ماير	14-3

### الاشكال

الصفحة	الشكل	التسلسل
3	الامتزاز الكيماوي	1.1
4	الامتزاز الفيزيائي	2.1
4	حدوث التفاعل الكيماوي و الفيزيائي على السطح	3.1
10	البنية المجهرية للفحم المنشط , تظهر انواعا مختلفة من المسامات	4.1
11	اشكال الفحم	5.1

الصفحة	الشكل	التسلسل
21	ميكانيكية ازالة الكبريت بالاكسدة	6.1
31	أهم خطوط الدراسة الحالية	1.2
47	المنحني التحلل الحراري و الوزني للفحم المنشط الناتج من مزيج بذور التمر و الزيتون	1.3
48	طيف حيود الاشعة السينية للفحم المنشط	2.3
48	طيف الاشعة تحت الحمراء للفحم المنشط	3.3
49	صور ال SEM و تحليل EDS للفحم المنشط	4.3
50	ايزوثيرم امتزاز/فك امتزاز النتروجين على الفحم المنشط	5.3
51	تأثير التركيز الابتدائي على كمية الثنائي بنزو ثايوفين الممتزة	6.3
52	تأثير كمية الفحم المستخدمة على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين	7.3
53	تأثير درجة الحرارة على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين	8.3
54	تأثير فترة التلامس على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين	9.3
55	ايزوثيرم لانج ماير و فرنديلج لامتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط	10.3
57	ايزوثيرم امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط	11.3
58	الرتبة الاولى الكاذبة و الرتبة الثانية الكاذبة	12.3
59	تأثير كمية الفحم المنشط مع نسبة ازالة الكبريت من نماذج الكازلين الحقيقي	13.3
60	اعادة استرجاع الفحم المستهلك	14.3
61	التحليل العنصري لمترابك النحاس الكربوني	15.3
61	صور المجهر الإلكتروني الماسح للفحم المنشط الاصلي ومترابك النحاس الكربوني	16.3
62	طيف حيود الاشعة السينية لمترابك النحاس الكربوني	17.3
63	منحنيات التحليل الحراري الوزني للفحم المنشط ومترابكه الكربوني	18.3
64	طيف الاشعة تحت الحمراء للفحم المنشط و "مترابكه النحاسي"	19.3
64	منحني امتزاز/فك امتزاز النتروجين على سطح "الفحم المنشط"	20.3

الصفحة	الشكل	التسلسل
	ومتراكبه الكربوني	
66	تأثير نسبة تحميل النحاس على ازالة الكبريت	21.3
67	تأثير تغير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين	22.3
67	كمية متراكب النحاس الكربوني مع كمية الثنائي البنزو ثايوفين المزال	23.3
69	تأثير درجة الحرارة على كمية الثنائي بنزو ثايوفين المزال	24.3
70	تأثير فترة التلامس	25.3
71	فرويندلس لامتزاز جزيئات الثنائي بنزو , ايزوثيرم لانج ماير ثايوفين على متراكب النحاس الكربوني	26.3
71	ايزوثيرم الامتزاز , للثنائي بنزو ثايوفين على متراكب النحاس الكربوني	27.3
72	الرتبة الاولى الكاذبة , الرتبة الثانية الكاذبة , لمتراكب النحاس	28.3
73	كمية متراكب النحاس الكربوني مع الوقود التجاري	29.3
74	اعادة استخدام متراكب النحاس الكربوني	30.3
75	طيف تحليل العنصري للفحم المنشط و لمتراكب الحديد الكربوني	31.3
75	المجهر الالكتروني الماسح للفحم المنشط و لمتراكب الحديد الكربوني	32.3
76	طيف حيود الاشعة السينية لمتراكب الحديد الكربوني	33.3
77	منحني التحلل الحراري الوزني للفحم المنشط ومتراكبه الحديدي	34.3
77	طيف الاشعة تحت الحمراء للكربون المنشط ومتراكبه الحديدي	35.3
78	منحني امتزاز و فك امتزاز النتروجين على "الفحم المنشط" و "متراكب الحديد الكربوني"	36.3
79	تأثير نسبة تحميل الحديد على ازالة الكبريت	37.3
80	تأثير التركيز الابتدائي على كمية الكبريت المزال	38.3
81	تأثير كمية متراكب الحديد الكربوني مع "الثنائي بنزو ثايوفين"	39.3
82	تأثير درجة الحرارة مع متراكب الحديد الكربوني	40.3
83	تأثير الزمن مقابل كمية البنزو ثايوفي المزالة	41.3

الصفحة	الشكل	التسلسل
83	ايزوثيرم فرويندلس و لانج ماير لامتزاز " جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين " على المتراكب الكربوني Fe/AC	42.3
84	ايزوثيرم امتزاز مركب (الثنائي بنزو ثايوفين) بواسطة متراكب الحديد الكربوني	43.3
85	حركات الرتبة الاولى الكاذبة مع و حركية الرتبة الثانية الكاذبة "لمتراكب الحديد"	44.3
86	كمية متراكب الحديد الكربوني مع الوقود التجاري	45.3
87	اعادة استخدام متراكب الحديد الكربوني	46.3
89	الميكانيكية المقترحة لازالة الثنائي بنزو ثايوفين فوق الفحم المنشط	47.3
91	ميكانيكية الامتزاز بواسطة المتراكبات الكربونية	48.3

المقدمة

**Introduction**

## Adsorption

## 1.1 الامتزاز

إن تلوث البيئة بمواد كيميائية مختلفة في الوقت الحالي تعتبر موضوعاً مثيراً للقلق ، حيث يستخدم الإنسان كل قدراته لحل هذه المشكلة ، و هناك عدة عمليات يمكن ان تستخدم لتنقية البيئة الملوثة . منها طرق التنقية الشائعة، و هي تلك الطرق التي تعتمد على الاكسدة المختلفة بما في ذلك عمليات الاكسدة المتقدمة (Friedmann *et al.*, 2010) المعالجة البايولوجية اللاهوائية و الهوائية (Selvamurugan *et al.*, 2010) ، الكهروكيمياوية (Aber *et al.*, 2010) ، و الامتزاز (Aber *et al.*, 2007) . الامتزاز هو الاكثر اماناً من بين الطرق الاخرى ، وذلك لان العمليات الكيميائية أو الكهروكيمياوية تنتج مركبات وسطية قد تكون اكثر ضرراً من الملوث نفسه ، في حين ان الامتزاز يلتقط الملوثات و لا يطلق أي مادة وسطية خطيرة .

حسب تعريف العالم ويبر ، الامتزاز هي العملية التي يتركز فيها المكون في وسط طورين . لذلك ، يمكن ان يكون الامتزاز بين سائل - سائل او غاز - سائل او غاز - صلب او سائل - صلب، لكن الامتزاز غاز - صلب و سائل - صلب هو الاكثر شيوعاً (Weber, 1972).

## Definition of adsorption

## 1.1.1 تعريف الامتزاز

هي ظاهرة انتقال كتلة المذاب (المادة الممتزة) الموجود في الطور السائل الى السطح المسامي للطور الصلب ( المادة المازة ) من خلال تجاذب الجزيئات فيما بينها . فأن لم يكن هناك تجاذب فان الجزيئات الممتزة سوف تتصادم مع المواد الصلبة و تعود الى الوسط الذي أتت منه (Machado and Bergmann, 2011) .

الامتزاز هي عملية تداخل تنشأ بسبب تكون طبقة من المواد الممتزة على سطح المادة المازة . و على عكس الشد السطحي الامتزاز هو نتيجة للطاقة السطحية في داخل المادة الممتزة كل الاواصر مطلوبة ( سواء كانت أيونية أو تساهمية او معدنية ) للذرات المكونة للمادة و يتم ملؤها بواسطة ذرات اخرى مجاورة . ومع ذلك فان ذرات السطح المازة غير محاطة بالكامل بذرات ممتزة اخرى ، اي أنها مرتبطة بعدد اقل من الذرات المجاورة ، كما إن طاقة الربط تقلل الطاقة الكامنة للنظام أيضاً، و يحتوي السطح على طاقة اضافية تدعى الطاقة السطحية ، والتي بدورها تجعل الذرات الموجودة على السطح أكثر فاعلية و بالتالي يمكن أن تجذب المواد الممتزة. الطبيعة الدقيقة لارتباط المواد الممتزة - المادة المازة يعتمد على الانواع المعنوية

عادة ما يصاحب الامتزاز تغير في الطاقة الحرة لسطح المادة المازة و يرافقه نقصان في العشوائية (Entropy) , و ذلك بسبب ان الجزيئات التي تعاني الامتزاز ستصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح , و بهذا تفقد جزء من حرمتها قياساً بالحالة التي كانت قبل بدء الامتزاز، و بذلك يترافق نقصان العشوائية والطاقة الحرة مع نقصان المحتوى الحراري .

حسب العلاقة الترموديناميكية التي تربط التعابير الثلاثة مع بعضها في درجة حرارة واحدة :

$$G=H-TS \dots(1)$$

و بالاعتماد على هذه العلاقة فان قيمة الانثالي تكون سالبة و عملية الامتزاز بصورة عامة تكون باعثة للحرارة و بنفس الوقت هذا لا يمنع كون بعض من عمليات الامتزاز ماصة للحرارة ( Atkins, 2001 )

## Types of Adsorption

### 2.1.1 انواع الامتزاز

هنالك العديد من الدراسات التي تشير الى ان عملية الامتزاز تقسم الى نوعين عند اقتراب المادة الممتزة من سطح المادة المازة سوف تحدث عملية الامتزاز ، والتي تعتمد على سطح المادة المازة و طبيعة المادة الممتزة إضافة الى ذلك درجة حرارة عملية الامتزاز (Sharma and Sharma, 1986).

اذا حدث الارتباط بين جزيئات المادة الممتزة و سطح المادة المازة عبر تكوين روابط كيميائية، عندها يسمى الامتزاز بالامتزاز الكيميائي ، في حين تربط جزيئات المادة الممتزة و سطح المادة المازة عبر روابط ضعيفة ، مثل قوة فاندر فالز حينئذ يسمى الامتزاز بالامتزاز الفيزيائي . , لكن بشكل عام عملية الامتزاز تصنف على انها امتزاز فيزيائي و امتزاز كيميائي ( Dąbrowski, 2001 ) .

## Chemisorption

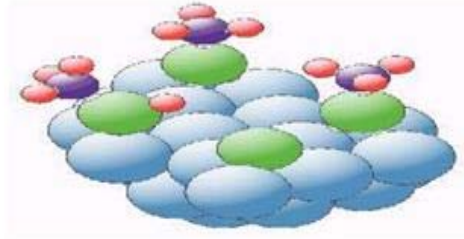
### 1.2.1.1 الامتزاز الكيميائي

و سمي "بالامتزاز الكيميائي" بسبب ميل السطوح الى انشاء اواصر كيميائية أو ايونية أو تساهمية أو تناسقية او مزيج منها مع الايونات و الذرات أو جزيئات المادة التي يتم امتزازها (Osick and cooper, 1982). هذه العملية تحدث بشكل كبير على سطوح المواد المازة الصلبة، كما يحتاج هذا النوع من الامتزاز الى طاقة تنشيط عالية. ويمثل هذا النوع من الامتزاز الخطوة الأولى للتفاعل .

يحدث الامتزاز الكيميائي على سطح محدد عند ظروف محددة من درجة حرارة و ضغط , حيث ان هذا النوع من الامتزاز يمتاز بانتهائيته . الامتزاز الكيميائي له محتوى حراري عالي يقدر ب (80

كيلوجول/مول). المحتوى الحراري لهذا النوع من الامتزاز يكون اعلى من المحتوى الحراري "لامتزاز الفيزيائي (Barrow, 1973)".

عندما تتكون طبقة احادية على سطح المادة المازة سوف ينتهي "الامتزاز الكيميائي" كما يظهر في الشكل (1.1) :



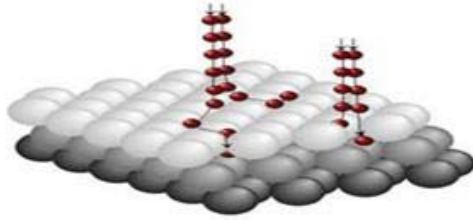
شكل (1.1) الامتزاز الكيميائي (علاء و اخرون , 2017) .

## Physisorption

### 2.2.1.1 الامتزاز الفيزيائي

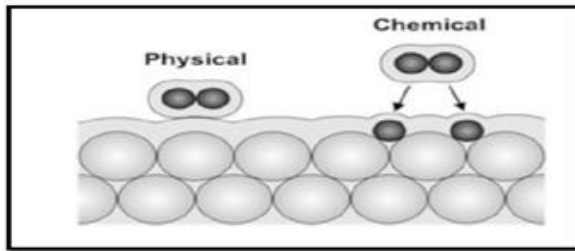
"الامتزاز الطبيعي" او الفيزيائي و يسمى هذا النوع من الامتزاز باسم امتزاز فاندرفالز نسبة الى هذه القوى (Atkins, 2001). حيث ان هذا النوع من الامتزاز هو عبارة عن قوة تجاذب طبيعية أو قوى فيزيائية ضعيفة تحدث بين سطح المادة المازة و بين الذرات او الايونات التي سوف تمتز على سطح المادة المازة . الذرة او الجزيئة التي تمتز على سطح المادة المازة لا ترتبط بسطح المادة المازة ارتباطا كيميائيا ، و لكنها تشغل مساحة معينة من سطح المادة المازة و هذه المساحة تعتمد على حجم الذرات ، او الايونات أو الجزيئات الممتزة ، لذلك الامتزاز الفيزيائي يكون غير مخصص أي "غير انتقائي" (Scharm and Ricca, 1972) وهذا يفيد في حساب المساحة الفعلية لسطح المادة المازة الذي حدث عليه الامتزاز ، فضلاً عن ذلك الامتزاز الفيزيائي ، طاقة لا تتجاوز (40 كيلوجول/مول) و طاقة التنشيط قليلة و يحدث بكفاءة في درجات الحرارة الاعتيادية .

في حالة الامتزاز الفيزيائي، الامتزاز على سطح المادة المازة قد يكون متعدد الطبقات أو أحادي الطبقة المازة، اي انه يكون متعدد الطبقات او الجزيئات ، أو يكون احادي الجزيئة أو أحادي الطبقات كما هو موضح في الشكل (2.1) (Kadhim, 2010) .



شكل (2.1) الامتزاز الفيزيائي

ان احتمالية حدوث كلا النوعين من عملية الامتزاز بين جزيئات المادة الممتزة و سطح المادة المازة يكون واردا، اعتمادا على نوع الجزيئة الممتزة ، كما هو موضح, في الشكل التالي:



شكل (3.1) حدوث التفاعل الكيميائي و الفيزيائي على السطح (عبدالله, 2004 )

### 3.1.1 تأثير درجة الحرارة على الامتزاز الكيميائي و الفيزيائي

#### Effect of temperature on chemical and physical adsorption

تلعب درجة الحرارة دورا هاما في عملية الامتزاز , حيث أن "الامتزاز الفيزيائي" عادة يحدث في درجات الحرارة المنخفضة , و لكن مع الاستمرار في زيادة درجة الحرارة فان الجزيئات الممتزة سوف تدخل في حالة انتقالية بسبب ازدياد الامتزاز يحدث مع الامتزاز الكيميائي مع ازدياد درجة الحرارة لحاجته الى طاقة تنشيط عالية ، مما تؤدي الى ازدياد امتزاز الجزيئات الممتزة. مع الاستمرار بزيادة درجة الحرارة سوف يتحول هذا الامتزاز من فيزيائي الى كيميائي، ومثال ذلك امتزاز الهيدروجين على سطح معدن النيكل (Barrow, 1973) .

## Adsorption in solution

### 4.1.1 الامتزاز في المحلول

تعد عملية الامتزاز في المحلول ذات اهمية بالغة ، و بالرغم من تطبيقاتها الواسعة لا يزال فهمها محدوداً مع توفر العديد من البحوث المنشورة عليها ، و معظم الدراسات التي درست هذا الموضوع اهتمت بطبيعة سطح الكربون اللاقطي.

الامتزاز في المحلول يختلف عن الامتزاز في الصلب لانه في حالة المحلول يوجد مادتين على الاقل ( مذاب و مذيب ) يتنافسان على المواقع الفعالة لسطح المادة المازة ،والذي بدوره يؤدي الى تنافس من نوع مذيب- ماز و ممتز - مذيب ، بمعنى ان اي تغير في تركيز المحلول سوف يؤثر على عملية امتزاز المحلول (Adamson and Gast, 2001) .

ومن الجدير بالذكر أن عملية قلع او انفصال الدقائق الممتزة من سطح المادة المازة ثم رجوعها الى الطور قبل بدء فك الامتزاز تسمى الابطزاز ( desorption) . وتحدث عملية فك الامتزاز عادة في درجات حرارة عالية ، بدرجة تكفي لكسر القوة التي تربط السطح الماز بالمادة الممتزة (Abdo *et al.*, 1997) .

### 2.1 العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز

#### Factros effecting on the adsorption process

عملية الامتزاز تتأثر بعدة عوامل منها المساحة السطحية، و طبيعة المادة المازة، و درجة الحرارة و حجم المسام و درجة حموضة المحلول ، و الرطوبة و كمية المادة المازة (Xiao *et al.*, 2012) . و العوامل الاخرى التي تؤثر على عملية الامتزاز هي، الضغط او التركيز و سرعة التحريك و وقت التلامس (Ma *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2005) ، و درجة التآين و حجم المادة الممتزة ،الى حسب حجم المسام

### 1.2.1 تأثير المساحة السطحية للمادة المازة

#### Effete of surface area of adsorbent

زيادة المساحة السطحية للمادة المازة يزيد الامتزاز بسبب زيادة عدد المواقع الفعالة على سطح المادة المازة، و بهذا تعد المساحة السطحية عامل مهم في الامتزاز (Okeola *et al.*, 2012) .

#### Effect of Nature of adsorbent

### 2.2.1 تأثير طبيعة المادة المازة

تعتمد كفاءة عملية الامتزاز على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ، و بصورة رئيسية تعتمد على التركيب الكيميائي و المسامية و المساحة السطحية للمادة المازة.

كما أن وجود المجاميع القاعدية و الحامضية او المجاميع غير القطبية و القطبية ، و حجم و توزيع المسام على السطح، له تأثير واضح على عملية الامتزاز ، فالمساحة السطحية لها تأثير ملحوظ و كبير على عملية الامتزاز ، فكلما زادت المساحة السطحية بنقصان حجم الدقائق للمادة المازة ازداد عدد المواقع الفعالة على سطح المادة المازة ، و بهذا تزداد سعة الامتزاز (Crosby, 1998).

### Effect of Nature of adsorbate

### 3.2.1 تأثير طبيعة المادة الممتزة

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من ناحية الخصائص الفيزيائية. والامتزاز عادة يزداد بزيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة، في حين ان الخصائص الكيمياوتية للمادة الممتزة تؤثر على عملية الامتزاز من حيث وجود المجاميع المستقطبة والفعالة في تركيب المادة الممتزة او من عدم وجودها، فضلا عن امكانية ذوبانها في المذيبات المختلفة . تزداد سعة الامتزاز كلما قلت ذوبانية المادة الممتزة . هذه العوامل جميعها لها دور مهم في تحديد التداخل مع المادة الممتزة و كفاءة الامتزاز ، حيث هذا الاختلاف في الصفات سيؤدي الى حدوث امتزاز احد المكونات بدلا عن الاخر اي بمعنى "امتزاز تلقائي" ، و لا سيما في الأنظمة متعددة المكونات (Warren, and Hammer, 2005) .

### Effect of equilibrium time

### 4.2.1 تأثير زمن الاتزان

يحصل توازن بين جزيئات المادة الممتزة و سطح المادة المازة من خلال هذا الزمن، أو بمعنى اخر، هي الفترة التي لا يوجد بعدها نقصان في تركيز المحلول ، و قد يتراوح زمن التوازن من ساعات الى ايام و ربما الى اسابيع (Clark and Adams, 1991) .

### Effect of pH

### 5.2.1 تأثير الدالة الحامضية

يلعب تغير حموضة المحلول ( فعالية ايون هيدروجين ) دورا هاما في عملية الامتزاز، لأنه يحدث بسبب تأثير الدالة الحامضية على سطح المادة المازة وعلى المادة الممتزة و المذيب . يظهر هذا التأثير من خلال تنافس المذيب و المادة الممتزة و سطح المادة المازة على ايونات الهيدروجين و الهيدروكسيد و نتيجة لذلك فإنها تؤثر سلبا او ايجابا على الامتزاز و أيضا تؤثر على سلوك ايزوثيرمات الامتزاز و في سعة و كمية المادة الممتزة على سطح المادة المازة من مركب الى اخر (Mohammad *et al.*, 2016)

## Effect of Temperature

### 6.2.1 تأثير درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة في كل من المعدل و المدى الذي يحدث الامتزاز عنده ، حيث يزداد معدل الامتزاز بزيادة درجة الحرارة و يقل مع انخفاضها ، بالرغم من ذلك فان عملية الامتزاز تعد عملية باعثة للحرارة في درجات الحرارة المنخفضة ، و في درجات الحرارة المنخفضة الامتزاز سوف يزداد أو يقل مع ارتفاع درجة الحرارة (Schramke, 1999) .

## Effecte of ionic strength

### 7.2.1 تأثير القوة الايونية

تتأثر عملية الامتزاز بالقوة الايونية ، فقد يزداد الامتزاز أو يقل مع زيادة الشدة الايونية للاكتروليت المضاف الى المحلول ، و ذلك لان الالكتروليات تذوب في المذيب اكثر من جزيئات المادة الممتزة و بهذا يؤدي الى زيادة الامتزاز كما أن الالكتروليات القوية قد تؤثر على عملية الامتزاز عن طريق تنافسها على السطح الماز مع المادة الممتزة (López-Ramón *et al.*, 2003).

## Effect of adsorbent concentration

### 8.2.1 تأثير تركيز المادة الممتزة

كلما زاد التركيز زادت كمية المادة الممتزة ، و هذا يقود الى سعة امتزاز اكبر بسبب الزيادة في معدل الانتشار و انتقال الكتلة على سطح المادة المازة .

## Effect of contact time

### 9.2.1 تأثير وقت التلامس

يؤثر وقت التلامس بشكل كبير على عملية الامتزاز . كما يمكن أن يؤثر وقت التلامس على الكفاءة الاقتصادية للعملية و كذلك حركية الامتزاز . و بهذا يعد عاملا مهم في عملية الامتزاز (Iftekhar *et al.*, 2018)

## Carbon

### 3.1 الكربون

جميع العناصر لها اهمية في هذا العالم لكن الجدير بالذكر أن الكربون هو العنصر الاكثر أهمية لما له من دور حيوي كونه يدخل في تركيب جميع الانسجة الحية ، و يمكن تسمية الكربون العنصر الحي لان له دور رئيس في حياة جميع الكائنات الحية الدقيقة و النباتات و الحيوانات و الانسان و أي نوع آخر من الكائنات الحية .

يتم تدوير الكربون بين الاجسام الحية و الاجزاء الاخرى من هذا العالم ، و عندما ينمو الكائن الحي فانه يستهلك الكربون لبناء جسمه ، ولكنه عندما يموت الكائن الحي يعود الكربون الى البيئة ، لذلك يعد الكربون هو مصدر الحياة في العالم ، لذلك عندما تتجمع ذرات الكربون يمكن بناء مواد ، مثل الكربون

الاسود و الكربون المنشط و انابيب الكربون النانوية ، التي لها خصائصها التي تميزها عن غيرها ، و التي لها مجموعة واسعة من التطبيقات .

الكربون المنشط هو أحد التراكيب الكربونية التي تمتلك مسامية عالية و مساحة سطحية عالية ، و التي تلتقط الملوثات من البيئة المحيطة عن طريق قابليتها العالية على الامتزاز. إن قدرة الامتزاز للكربون المنشط تختلف و فقا للمواد الأولية المستخدمة و طريقة التحضير ،

و أنابيب الكربون النانوية يتم تصنيعها باستخدام تقنيات خاصة ، و لديها الكثير من التطبيقات المختلفة في العديد من المجالات مثل الالكترونيات و البصريات و علم المواد و الهندسة المعمارية ، كما يمكن استخدامها مع مواد بلاستيكية موصلة و مواد لاصقة موصلة و موصلات و مواد حرارية و مواد هيكلية و اقمشة و الياف و حاملات حفاز و لتخزين الطاقة و في مجال التطبيقات الحيوية biochemical (Kwiatkowski, 2011)

## Types of Carbon

### 1.3.1 أنواع الكربون

تتكون المواد الكربونية بشكل رئيس من عنصر الكربون ، بسبب تركيبه الذري (  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  ) ، هذا العنصر له قدرة ربط فريدة من نوعها مع العناصر الاخرى و مع نفسه ، بالاعتماد على نوع التهجين، ذرات الكربون قادرة على الارتباط مع ذرات كربون اخرى ، و هذا يعطيه ثلاث صيغ رئيسية وهي:

1- الالماس diamond عبارة عن هيكل ثلاثي الابعاد و صلب حيث تشترك كل ذرة كربون بأربع روابط مع ذرات كربون مجاوره اخرى لتشكل بنية مكعبة ( $sp^3$ -based structure) و الالماس لديه أعلى كثافة ذرية من اي مادة صلبة فضلاً عن كونه اقسى المواد و يمتلك توصيلة حرارية عالية و اعلى نقطة انصهار .

2- الكرافيت Graphite تكون فيه طبقات الكربون بمستوى واحد . و تتكون هذه الطبقات من ذرات كربون مرتبطة بروابط سكما و باي مع ثلاث ذرات كربون مجاورة اخرى -  $sp^2$  (based structure).

تميل طبقات الكرافيت الى اظهار انتظام متوازي و التي تحافظ عليها قوة فاندر فالز مما يؤدي الى درجة عالية من التباين . فضلاً عن كونه يمتلك توصيلية حرارية اعلى من الالماس فضلاً عن كونه موصل كهربائي جيد.

3- الفوليرين Fullerene هي هياكل كاربونية صغرية الابعاد ، تكون فيها الروابط بين ذرات الكربون منحنية لتكون قفص فارغ من 60 ذرة كاربون او اكثر ، و هذا ممكن بسبب حقيقة اعادة التهجين ممكن ان تحدث بشكل  $sp^{2+}$  (Menendez-Diaz and Martín-Gullón, 2006).

4- الكاربون نانوتيوب CNTs  
5- الكرافين The grapheme

## Activated Carbon

### 4.1 الفحم المنشط

الفحم المنشط هو اقدم المواد المازة المعروفة ,و يشير مصطلح الكاربون المنشط الى مواد عالية الكاربونية تتكون في معظمها من الكاربون الذي يظهر مساحة سطحية عالية. المعروف أن الفحم المنشط يمتلك فعالية امتزاز عالية بسبب مساميته العالية , و المساحة السطحية العالية يمكن ان تصل الى 3000 م<sup>2</sup>/غم مع خصائص متغيرة للكيمياء السطحية و درجة عالية من الفعالية السطحية . هذه الخصائص الفريدة تجعل الكاربون المنشط متعدد الاستخدام ليس للامتزاز فقط و لكن أيضا كمحفزات و حاملات للحفازات ، كما يستخدم الفحم المنشط لأغراض مختلفة أخرى مثل ازالة الملوثات من الطور الغازي او الطور المائي ، وتنقية او استعادة المواد الكيماوية (Kwiatkowski, 2011; Lameiras *et al.*, 2008).

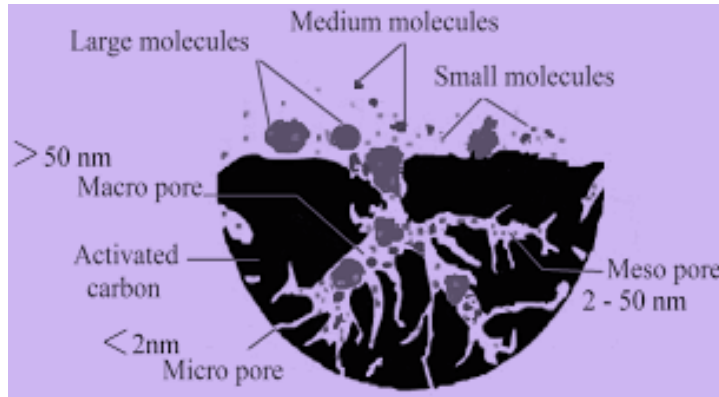
## Structure of Activated Carbon

### 5.1 تركيب الفحم المنشط

الفحم المنشط ، عبارة عن مواد ذات مسامية عالية ، و التي يمكن تحضيرها من عدة مواد اولية تحتوي على الكاربون، و هذه المواد يتم تحضيرها عن طريق الانحلال الحراري في جو خامل , لتنتشا ما يسمى بالمادة المتفحمة char ، و التي يمكن تعريضها الى عملية نشيط فيزيائي او كيميائي والتي بدورها ستزيد مسامية المادة الفحمية. يتكون الفحم المنشط من بلورات تتكون بواسطة مستويات كرافيت مكدسة و موجهة بشكل عشوائي مما يؤدي الى تركيب عشوائي مشابه للأوراق المجعدة (Rodriguez-Reinoso, 2009) . المساحات التي بين مستويات الكرافت في البلورات تنشأ بنية متناهية الصغر micro-pores ذات مساحة سطحية داخلية ، و التي توفر فحم منشط بخصائص امتزاز ممتازة (Benaddi *et al.*, 2000) .

التركيب المسامي يعتمد على المواد الاولية ، طريقة التنشيط ، ومدى التنشيط ، و لهذا السبب فان مجموع حجم المسام و الكسر النسبي لكل مجموعة من المسامات الدقيقة، الانتقالية كما هو موضح في الشكل (4.1)

المساحة السطحية للفحم المنشط يمكن ان تتغير من عينة الى اخرى . و يعتمد عمل او اداء الفحم المنشط على المساحة السطحية المحددة ، و توزيع كمية المسام ، و حجم المسام .



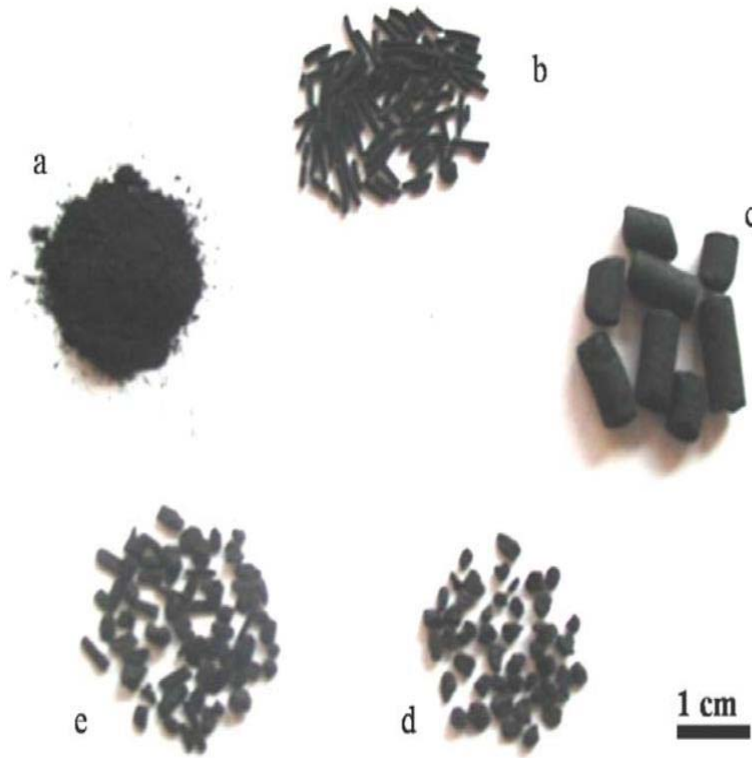
شكل (4.1) البنية المجهرية للفحم المنشط , تظهر انواعا مختلفة من المسامات.

تصنف مسامات حسب ال IUPAC للفحم المنشط الى ثلاث أصناف رئيسية اولا مسامات بأقطار أقل من 2 نانومتر تسمى المسامات الدقيقة (micropores) و النوع الثاني مسامات بأقطار أكبر من 50 نانومتر وتدعى المسامات الكبيرة (macropores) و النوع الاخير هو حجم المسامات بين تلك القيم والتي تسمى بالمسامات الانتقالية (mesopores). الفحم المنشط ذات المسامات الدقيقة هو الاكثر فاعلية في عملية الامتزاز ، كونها تُظهر مساحة سطحية عالية و قدرة امتزاز كبيرة (Zabaniotou *et al.*, 2004) .

## Forms of Activated carbon

## 6.1 اشكال الكربون المنشط

يوجد الفحم المنشط التجاري في عدة اشكال مختلفة كالتي موضحة في الشكل (5.1) . و يتم التصنيف عادة وفق الشكل و حجم دقائق الكربون والتي يمكن ان تكون بشكل مسحوق او حبوب او كريات.



الشكل (5.1) أشكال الفحم المنشط , a- مسحوق , b- كريات , c- اسطواني , e و d - حبيبي .

يتضمن المسحوق كاربون مطحون , مع حجم في الغالب 0.1 ملم , يستخدم بشكل رئيس في تطبيقات الطور السائل . النوع الحبيبي يتضمن دقائق اشكال غير منتظمة مع حجم يتراوح من 0.5 الى 5 ملم ويستخدم في تطبيقات الطور السائل والغازي , الفحم المنشط من نوع الكريات والمنبتقات و تمتلك ابعاد تتراوح من 1 الى 5 ملم عرض وطول من 5 الى 10 ملم . و جميع الاشكال غير المسحوقة تستخدم في تطبيقات الطور الغازي و السائل (Boehm, 1994) .

## 7.1 طرق تحضير الكاربون المنشط

### Methods preparation of activated carbon

يتنامى استخدام المادة المازة بشكل كبير و ذلك بسبب استهلاك الكاربون المنشط في الصناعات و خاصة في وحدة معالجة المياه، من اجل تقليل تكلفة انتاج الفحم المنشط بما في ذلك انتاج فحم منشطة ذات قدرة امتزاز عالية ، يجب استخدام مواد أولية واساليب رخيصة ، قدرة الامتزاز للكاربون المنشط تتأثر بشكل رئيس بالمساحة السطحية و المسامية و المجموعات الوظيفية السطحية للفحم المنشط توجد أكثر من طريقة لتحضير الفحم المنشط وهي طريقة التنشيط الكيميائي و طريقة التنشيط الفيزيائي فضلا عن طرائق التنشيط الكيمو- فيزيائية physico-chemical (Aber et al., 2009) .

## Physical Activation

### 1.7.1 التنشيط الفيزيائي

تستخدم بعض العوامل الغازية في طريقة التنشيط الفيزيائية مثل غاز ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء و الهواء لتكوين وانشاء المسامات على سطح الفحم ، و إستخدام عوامل التنشيط الغازية أثناء عملية التنشيط عند درجات الحرارة العالية يقود الى اكسدة بعض ذرات الكربون من الفحم (char) تاركة ورائها مادة فحمية عالية المسامات ، تتأكسد بعض ذرات الكربون السطحية من الفحم char بشكل غير كامل و تتحول الى مجاميع كيميائية ذات فعالية امتزازية (Schröder *et al.*, 2007)

يحضر الفحم المنشط في طريقة التنشيط الفيزيائي، عادة بخطوتين. الخطوة الاولى تتضمن عملية تحويل المادة الأولية الى مادة فحمية وتسمى هذه العملية بالكربنة . أما الخطوة الثانية فيتم تعريض المادة المتفحمة الناتجة الى حرارة عالية مع ضخ بعض الغازات الخاملة مثل النيتروجين أو الأركون او بعض الغازات الفعالة مثل بخار الماء أو غاز ثنائي أكسيد الكربون.

الاكسدة الكاملة للكربون تؤدي الى نمو المسامات مع انخفاض في محتوى الكربون، اما الاكسدة الجزئية فإنها تقود الى تكوين مجموعات وظيفية حاوية على الاوكسجين على سطح الفحم المنشط مما يعني زيادة في محتوى الاوكسجين (Schröder *et al.*, 2007).

فضلاً عن طريقة التحضير الشائعة في خطوتين ، يمكن استخدام طريقة الخطوة الواحدة في تحضير الفحم المنشط التنشيط الفيزيائي و هي أن تتم عمليتي الكربنة و التنشيط في ان واحد. عملية الانتاج بخطوة واحدة هي عملية بسيطة و تحتاج وقت اقل و طاقة اقل بالمقارنة مع طريقة الخطوتين (Yang *et al.*, 2010). درجة الحرارة المستخدمة في طرق التنشيط الفيزيائي تتراوح عادة من 200 الى 950°م (Phan *et al.*, 2006)

## Chemical Activation

### 2.7.1 التنشيط الكيميائي

عملية اخرى لتحضير الفحم المنشط هي طريقة التنشيط الكيميائي . هذه الطريقة تتضمن كربنة المادة الأولية بوجود هيدروكسيدات قلوية مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم أو باستخدام بعض الحوامض المعدنية مثل حامض الفوسفوريك أو الكبريتيك و تحضير الفحم المنشط باستخدام طريقة التنشيط الكيميائي تشمل:

1- نفع المادة الأولية بمحلول مائي من عامل التنشيط لفترة زمنية تضمن تشبع المادة الأولية بعامل التنشيط تليها عملية تجفيف (Hayashi *et al.*, 2000).

2- كربنة العينة المنقوعة والمجففة في جو خامل : مرحلة الكربنة بطريقة التنشيط الكيميائي هي نفس التنشيط الفيزيائي و في هذه المرحلة تسخن العينة المنقوعة في جو خامل لوقت مناسب وعند درجات حرارية تتراوح من 400 الى 800 م° .

المميزات الرئيسية لطريقة التنشيط الكيميائي بالمقارنة مع عملية التنشيط الفيزيائي يمكن تلخيصها كما يلي:

1- حصيلة الفحم المنشط المحضر بطريقة التنشيط الكيميائي في العادة تكون أعلى من حصيلة الفحم المنشط المحضر بالطريقة الفيزيائية (Shi et al., 2010) ، و في طريق التنشيط الفيزيائي التطور في التركيب المسامي للفحم الناتج يعزى بشكل رئيس الى ازالة ذرات الكربون عن طريق تفاعلات التغويز ، لكن في الطريقة الكيميائية عوامل التنشيط تعمل على ازالة الهيدروجين من المادة الأولية مما يؤدي الى تكوين ترابط قوي بين ذرات الكربون، وفي الاخير تؤدي الى تكوين مسامات على سطح الفحم المنشط (Liu et al., 2010).

2- على العكس من عملية التنشيط الفيزيائي، في التنشيط الكيميائي عادة تحضير الفحم المنشط باستخدام خطوة واحدة، حيث تتم عمليتا الكربنة والتنشيط في ان واحد .

3- الفحم المنشط المحضر بالطريقة الكيميائية يتطلب حرارة أقل من تلك المستخدمة في الطرائق الفيزيائية (Shi et al., 2010)

4- طريقة التنشيط الكيميائي عادة ما تقود الى تكوين بنية مسامية افضل من تلك الناتجة بعملية التنشيط الفيزيائي (Liu et al., 2010) ، و حجم المسام و المساحة السطحية للفحم المنشطة المحضرة باستخدام طريقة التنشيط الكيميائي اعلى من تلك المحضرة باستخدام طريقة التنشيط الفيزيائي (Phan et al., 2006).

5- طريقة التنشيط الكيميائي تتم في وقت أقصر من طريقة التنشيط الفيزيائي.

6- عوامل التنشيط في طريقة التنشيط الكيميائي، أكثر من عوامل التنشيط الفيزيائي ، ففي التنشيط الفيزيائي يتم استخدام أنواع محددة من العوامل مثل ثنائي اوكسيد الكربون و البخار اما في التنشيط الكيميائي فيتم استخدام ، أنواع مختلفة من الهيدروكسيدات القلوية و الاحماض اللاعضوية و غيرها من المواد الكيميائية .

طريقة التنشيط الكيميائي لها بعض العيوب بالمقارنة مع طريقة التنشيط الفيزيائي، على سبيل المثال قد يؤدي دمج العامل المنشط على سطح الفحم المنشط الى تغيير الخواص الكيميائية للفحم المنشط . و هناك عوامل عديدة يمكن أن تؤثر على الخصائص النهائية للفحم المنشط ، من اكثر المتغيرات فاعلية هي عوامل

التنشيط المستخدمة و معدل التسخين و الزمن و درجة حرارة التنشيط و نسبة النقع بين المادة الأولية وعوامل التنشيط (Gomez-Serrano *et al.*, 2005).

### Physico\_chemical activation

### 3.7.1 التنشيط الفيزيو – كيميائي

في الاونة الاخيرة , استخدمت طريقة التنشيط الفيزيو-كيميائية كطريقة جديدة لتحضير الفحم المنشط. وهذه الطريق تعد مزيجا من طرق التنشيط الفيزيائي و طرق التنشيط الكيميائي حيث طورت , المسامات باستخدام كل اجراءات التنشيط التي تم توضيحها مسبقا , و لذلك , نجد أن "المساحة السطحية" للفحم المنشط المحضر بطريقة التنشيط الفيزيو-كيميائية، هي اعلى من المساحة السطحية للفحم المحضر بطريقة التنشيط الفيزيائي او طريقة التنشيط الكيميائي كل على حدة (Aber *et al.*, 2009).

من أجل تحسين انتاج الفحم المنشط باستخدام طريقة التنشيط الفيزيو-كيميائية، يجب مراعاة المتغيرات الفعالة في كلا طريقتي التنشيط الكيميائية و التنشيط الفيزيائية حيث تم تحضير فحم منشط من سعف النخيل بطريقة التنشيط الفيزيو-كيميائية باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم وغاز ثنائي أكسيد الكربون كعامل تنشيط كيميائي و فيزيائي، على التوالي (Salman *et al.*, 2010).

### 8.1 العوامل المؤثرة على عملية تنشيط الفحم

#### factors affecting on charcol activation process

##### The effect of activation time

##### 1.8.1 تأثير زمن التنشيط

وجد الباحثون , أنه عند اخضاع الفحم للتنشيط لفترة زمنية طويلة , فذلك من شأنه ان يؤدي الى تقليل حجم المسامات و المساحة السطحية، فقد وجد انه عند اجراء عملية تنشيط الفحم بواسطة غاز ثنائي أكسيد الكربون لمدة 300 دقيقة , فإنه يعطي مساحة سطحية 431 م<sup>2</sup> / غم , في حين إن إجراء تنشيط نفس النوع من الفحم عند نفس الظروف ولكن بزمن تنشيط 420 دقيقة يؤدي الى تقليل المساحة السطحية حسب قياس BET الى 284 م<sup>2</sup> / غم , و يعزى السبب الى أن الفترات الزمنية الطويلة للتنشيط تؤدي الى تحطيم جدران التجاويف والمسامات مما يقود الى انفتاحها على بعضها و تكون التجاويف كبيرة الحجم نوع Macro – pores , وهذا الاخير بدوره سوف يؤدي الى تقليل المساحة السطحية (Mui *et al.*, 2004).

### 2.8.1 تأثير نسبة عامل التنشيط

#### The effect of impregnation ratio of effect ( activation agent)

يعد التشريب ( عامل التنشيط ) أحد المتغيرات المهمة جداً و التي تؤثر على خصائص الفحم المنشط الناتج عند استخدام طرق التنشيط الكيميائي ، حيث يتأثر الرقم اليودي للفحم المنشط الناتج بكمية عامل التنشيط المستخدم ، ولقد لوحظ أن الرقم اليودي للفحم المنشط المحضر بواسطة طريقة التنشيط الكيميائي بكلوريد الزنك قد ازداد بزيادة نسبة كلوريد الخارصين المستخدمة لحين الوصول الى النسبة المثالية ، و لكن بنفس الوقت عند زيادة نسبة عامل التنشيط فوق النسبة المثالية سوف يؤدي الى نقصان الرقم اليودي، نتيجة الزيادة في حجم المسامات في الكربون المنشط الناتج (Ceyhan *et al.*, 2013).

#### The Effect of activation temperature

### 3.8.1 تأثير درجة حرارة التنشيط

تؤثر درجة حرارة التنشيط على المساحة السطحية و حجم المسام، إذ نجد إن حرارة التنشيط تسرع من عملية تحلل و تطاير العينة المشربة، و هذه العملية تؤدي زيادة المساحة السطحية و حجم المسامات ، حيث ان المساحة السطحية و حجم المسامات للفحم المنشط الناتج سوف نزداد بزيادة درجة الحرارة الى حد معين ، لكن الزيادة في درجة حرارة التنشيط فوق الدرجة الحرارية المثلى سوف تؤدي الى تقليل المساحة السطحية و حجم المسامات بسبب تكسر الجدران الفاصلة بين المسامات الدقيقة (Kumar and Jena, 2016).

#### Activated carbon in catalysis

### 9.1 الفحم المنشط في التحفيز

تم توجيه الجهود البحثية نحو فهم الجوانب العديدة والخصائص الفيزيائية و الكيميائية للفحم المنشط والتي تحدد سلوكه كحامل للحفاز قادت هذه الدراسات الى اعتماد الكربون المنشط كمادة داعمة أو حاملة للحفازات . فضلاً عن ذلك فان مرونتها في تكييف خصائصها مع الاحتياجات المحددة توفر مزايا جيدة مقارنة بالمواد الداعمة للحفازات المعروفة والمستخدمه على نطاق واسع (Rodríguez-Reinoso and Sepúlveda-Escribano, 2009).

ومن أهم الميزات التي شجعت على استخدام الفحم المنشط كمادة سائدة أو حاملة للحفازات هي:

- 1- مقاومته للوسط الحامضي و القاعدي.
- 2- تركيبه يبقى المستقر حتى في درجات الحرارة العالية ، بالمقارنة بدعامات السيراميك التي تلبد في حرارة اعلى من 900م°.

- 3- تركيبه المسامي والذي يمكن تصميمه للحصول على توزيع حجم المسام المطلوب , بمجرد اختيار المواد الأولية الملائمة و طريقة التحضير المناسبة.
- 4- يمكن تحضيره في عدة اشكال فيزيائية لتتناسب تطبيق معين او تصميم مفاعل مثل حبيبات و الياف و مسحوق و قوالب و كريات و قوالب متجانسة .
- 5- الخواص الكيميائية يمكن تعديلها للتحكم بالطبعية نحو كراهية الماء او فض الامتزاز او التداخل مع الطور النشط .
- 6- الطور النشط (المادة الفعالة) يمكن استعادتها من الحفازات المستهلكة بمجرد حرق المادة الكربونية .
- 7- كلفتها منخفضة مقارنة بالحوامل الاخرى مثل السليكا و الالومينا او الزيولايت .

كما ويجب الاشارة الى أن الكربون المنشط بالأماكن أستخدمه كحفاز بعد ذاته وقد تم استخدامه في بعض العمليات مثل تكوين الفوسجين و كلوريد الكبريتيل و الالكينات و الالكانات المكلورة و كذلك في العديد من تفاعلات الاكسدة مثل كبريتيد الهيدروجين الى كبريت، و ثنائي و أوكسيد الكبريت الى حامض الكبريتيك ، و أحادي أوكسيد النتروجين الى ثنائي أوكسيد النتروجين- (Rodríguez-Reinoso and Sepúlveda-Escribano, 2009).

### 10.1 طرق تحضير الحفازات، و التراكيب الكربونية

#### Preparation methods of catalyst and carbon composites

هنالك عدة طرق لتحضير الحفازات، و التراكيب الكربونية و كما يلي :

##### Impregnation

##### 1.10.1 النقع (التشريب)

و هي احدى التقنيات السهلة و الفعالة المستخدمة لتحضير الحفازات غير المتجانسة و تطبق على نطاق واسع في المجال الصناعي . حيث تذاب أملاح العناصر المعدنية مثل النترات ، الكبريتات ، الكربونات و الكلوريدات ، في مذيب مناسب ، تضاف المادة المسامية الى محلول هذه الاملاح مع التحريك ، تجفيف المزيج ، ثم تتم معالجة المادة الناتجة حراريا .

وتقسم هذه الطريقة الى طريقتين رئيسيتين ، الطريقة الاولى تدعى النقع الرطب ، و في هذه الطريقة يتم استخدام كمية اضافية من المحلول لأن أن المسامات تمتلئ بكمية محدودة من المحلول، أما الطريقة الثانية فتدعى بالطريقة الجافة او النقع الرطب الابتدائي ، لان تركيز الاملاح و حجم المذيب تكون مساوية او اقل من حجوم المسامات في المادة المراد التحميل عليها

طريقة النقع هي اكثر طرق التحضير استخداماً نظراً لسهولة تطبيقها و لقلة مخلفاتها . بشكل عام معظم المواد المسامية تستخدم كحاملات حفاز كما أن معظم الاملاح المعدنية الذائبة تستخدم كمعاد معدنية . فضلاً عن ذلك ، يمكن السيطرة كمية الاملاح المعدنية المحملة وذلك بتغيير تركيز الاملاح المعدنية في المحلول (Munnik *et al.*, 2015).

تعتمد خواص الحفازات الناتجة على عوامل عدة مثل ( لزوجة المحلول و زمن النقع و قابلية ذوبان الاملاح في المحلول ) فضلاً عن عوامل اخرى مثل سلوك المادة الحاملة و نوعها اثناء عملية المعاملة الحرارية , مدى التداخل بين المادة الحاملة والمادة الفعالة والمساحة السطحية للمادة المراد التحميل عليها ودرجة حرارة المعاملة الحرارية (Busca, 2014).

### Ion exchange

### 2.10.1 التبادل الايوني

تسمح طريقة التبادل الايوني بالسيطرة على عملية انتقال الاملاح المعدنية من المحلول الى المادة الحاملة . يستخدم مصطلح التبادل الايوني لوصف العمليات التي تتجذب فيها الايونات الكترولستاتيكية من المحلول الى المادة الحاملة بفعل المواقع المشحونة الموجودة على المادة الحاملة (Schwarz *et al.*, 1995) . فمثلا المادة الحاملة تحتوي ايونات Z تغمر في محلول يحتوي ايونات Y ( ايونات Y هي الايونات المراد تحميلها على المادة الحاملة ) ، و تدريجيا ايونات Y سوف تتجذب الى المواقع المشحونة الموجودة على المادة الحاملة و بهذا تحصل عملية التبادل الايوني (Perego and Vila, 1997).

كما في عملية التبادل الأيوني للفلزات الحاوية على الكلوريدات ، اذ تم اضافة محلول حاوي على كلوريدات الفلز الى الزيولايت من النوع البروتوني ، وهذا المزيج يسخن الى درجات حرارة مرتفعة لتتم عملية التبادل الايوني حيث يحرر غاز كلوريد الهيدروجين و يبقى الفلز على سطح الزيولايت (Vanelderren *et al.*, 2013).

### Reduction Deposition Method

### 3.10.1 طريقة الترسيب و الاختزال

تتضمن هذه الطريقة إذابة الأملاح المعدنية عن طريق تغيير الدالة الحامضية أو درجة الحرارة أو التبخير ليتحقق ترسيب كامل للمركبات المعدنية ( غالباً ما تكون أملاح قاعدية ) ، و التي بدورها تترسب على سطح المواد الحاملة ، و بعد الترسيب يتم ترشيح المزيج و من ثم غسله وتجفيفه و أخيراً إختزاله. الخطوة الأكثر أهمية هي تكوين هيدروكسيدات المعادن صغيرة الحجم في الطور السائل و التي يجب أن تتم قبل ان تمتز الاملاح المعدنية على المواد الحاملة .

طورت طريقة الترسيب لإنتاج حفازات تمتلك نسبة تحميل اعلى من تلك التي تم الحصول عليها بواسطة طريقة النقع ، و الاله من هذا كله في هذه الطريقة جميع المكونات الفعالة تبقى على سطح المادة الحاملة و يمكن الحصول على توزيع متجانس لحجم الجسيمات (Cao *et al.*, 2017).

## Desulfurization

### 11.1 ازالة الكبريت

يعد الوقود احد المصادر الرئيسة للطاقة و التي تعتبر ضرورية لتطور البشرية ،وأستخدام الوقود يشمل جميع جوانب الحياة مثل الكهرباء و النقل و مواد البناء الى اخره . مركبات الكبريت في الوقود تصنف اساسا الى (ثايوفينات , كبريتيدات , ثنائي كبريتيدات و الثيولات ) ( Srivastava, 2012 ).

تتحول مركبات الكبريت العضوية الموجودة في الوقود الى اكاسيد الكبريت و دقائق صلبة حاوية على الكبريت بعد الحرق، و الجزيئات الحاوية على الكبريت تسبب تلوث الهواء ، و تكون كالضباب، و اكاسيد الكبريت تسبب الامطار الحامضية لذلك أستخدام الوقود الحاوي على الكبريت ، سوف يؤثر بشكل خطير على الحياة اليومية للبشر و يعرض صحة الانسان للخطر (Li *et al.*, 2020). لذلك بدأت جميع البلدان النامية و المتقدمة بفرض معايير صارمة حول ازالة مركبات الكبريت بشكل أكبر مقارنة بما كانت عليه في الماضي للحصول على وقود حاوي على نسبة واطئة من الكبريت (Knudsen *et al.*, 1999) .

يحتوي النفط الخام على كل من مركبات الكبريت العضوية ومركبات الكبريت اللاعضوية، و مركبات الكبريت العضوية التي توجد في النفط الخام بشكل رئيسي ، هي الثايوفين و الثايول و الكبريتيدات ، بينما البايريت و كبريتيد الهيدروجين موجودين في النفط الخام بهيئة عوالق على اعتبارها مركبات كبريت لاعضوية (Siddiqui & Ahmed, 2016). تنقية النواتج من النفط الخام يتطلب ازالة الكبريت، و محتوى الكبريت مهم جدا اثناء نقل الوقود و تكلفة المعالجة في المصافي (Ito & Van Veen, 2009).

## Methods of desulfurization

### 12.1 طرق ازالة الكبريت

هنالك عدة طرق مستخدمة لإزالة الكبريت من النفوط الخفيفة ومشتقاتها، والعملية الاكثر استخداما هي عملية ازالة الكبريت بالهدرجة (Hydrodesulphurization, HDS). هذه العملية تستخدم درجات حرارة مرتفعة و ضغط عالي من غاز الهيدروجين (Zhao *et al.*, 2003).

نواتج عمليات التكرير المحفزة تحتوي على مركبات الكبريت ، مثل المركبتان و الثايوايثرات الاليفاتية و الحلقية ومشتقاتها، عملية تقليل نسبة او محتوى الكبريت في المستقطرات النفطية ، يمكن

تحقيقه بواسطة طريقتين رئيسيتين هما: عملية ازالة الكبريت بالهدرجة HDS و الطريقة الاخرى هي عملية ازالة الكبريت بدون الهدرجة .

تعد عملية ازالة الكبريت بالهدرجة محدودة حيث من الصعوبة ازالة بعض مركبات الثايوفينات ، مثل البنزوثايوفين و ثنائي بنزوثايوفين ، خاصة البنزوثايوفين الذي لديه معوضات الكيلية على الموقع 4 و 6 بسبب الاعاقة الفراغية (Moosavi et al., 2012) . فضلاً عن أن زيادة كفاءة عملية ازالة الكبريت بالهدرجة ترتبط بإستخدام ظروف قاسية من حرارة وضغط و حفازات غالية الثمن و استخدام مفاعلات كبيرة وبزمن تفاعل طويل ، لذلك قام عدد من الباحثين باستكشاف وتطوير بدائل أو عمليات مكملة ، لإزالة مركبات الكبريت ، خاصة مركبات الكبريت المقاومة للحرارة تحت ظروف تشغيل معتدلة (Ito & Van Veen, 2009).

من أهم العمليات التي تم تطويرها لإزاله المركبات المذكوره أعلاه ، هي الامتزاز و الأكسدة و الاستخلاص و الإزالة الحيوية للكبريت (Li et al., 2020) .

## Hydrodesulfurization

### 1.12.1 ازالة الكبريت بالهدرجة

عملية ازالة الكبريت بالهدرجة هي طريقة لإزالة الكبريت ومركباته و تحويلها الى غاز كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  و هيدروكربون بإستخدام حفازات مناسبة ، و عملية أزالة الكبريت بالهدرجة هي العملية الاكثر تقليدياً و نضجاً (Macaud et al., 2000)، كما انها تستطيع ازالة الكبريتيدات و المركبتانات و الكبريتيدات الاخرى بشكل فعال و بهذا تقلل المحتوى الكبريتي للوقود.

إن إنتاج وقود منخفض المحتوى الكبريتي بطريقة الهدرجة أصبح ممكناً، لكن ازالة الثايوفينات و مشتقاتها يُعد امراً صعباً لان هذه المركبات تتطلب ظروف تفاعل قاسية ، أستخدم معدات كبيرة ، و بهذا، فان عملية ازالة الكبريت بالهدرجة هي عملية ليست مناسبة لإنتاج وقود ذو محتوى كبريتي منخفض جداً أو قريب من الصفر (Wu et al., 2014).

من مساوئ عملية ازالة الكبريت بالهدرجة ان هذه العملية المحفزة تجرى في درجات حرارة عالية تتراوح من 300 الى 400 م°، و ضغط يتراوح من 20 الى 100 جو بوجود الهيدروجين، و هذه الظروف تثير مخاوف السلامة مع انخفاض كفاءة ازالة مركبات الكبريت المقاومة للحرارة (Baeza et al., 2008).

## Non\_Hydrodesulfurization

## 2.12.1 ازالة الكبريت من دون الهدرجة

تتضمن عملية نزع الكبريت من دون الهدرجة عدة طرق مثل طريقة ازالة الكبريت بالاستخلاص و طريقة ازالة الكبريت حيويًا فضلا عن طريقة ازالة الكبريت بالامتزاز و طريقة ازالة الكبريت بالأكسدة و طرق اخرى لازالة الكبريت . و طريقة ازالة الكبريت بدون الهدرجة هي طريقة سريعة التطور في البحوث ، بسبب كون هذه الطريقة تستطيع ازالة مركبات كبريتيد الثايوفين thiophene sulfide بمسار أسهل من المسار التقليدي في ازالة الكبريت بالهدرجة (Soloveichik & Bablin, 2009).

### Extraction desulfurization

### 1.2.12.1 ازالة الكبريت بالاستخلاص

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ مشابه للامتزاج miscibility, حيث يجب اختيار مذيب مناسب لاستخلاص مركبات الكبريت من الوقود . مركبات الكبريت الموجودة في النفط تحتوي زوج الكبريتوني معزول كقاعدة لويس وهذا يمكن اعتباره على أنه زوج مانح للالكترونات لإنتاج قوة قوية مع حامض لويس المستقبل للالكترونات ، لذلك المذيبات القطبية القوية مع تركيب حامض لويس يمكن أن تستخدم لإزالة الكبريتيد بواسطة طريقة ازالة الكبريت بالاستخلاص. تتضمن طريقة ازالة الكبريت بالاستخلاص طريقة الغسل بالحامض - قاعدة و طريقة استخلاص بالمذيبات و طريقة استخلاص بالسوائل الأيونية فضلا عن طريقة الإستخلاص بالأغشية الغشاء و طريقة الإستخلاص المزدوجة و غيرها من الطرق المختلفة (Zhai *et al.*, 2010; Yahaya *et al.*, 2013).

### Bio desulfurization

### 2.2.12.1 ازالة الكبريت بايولوجياً

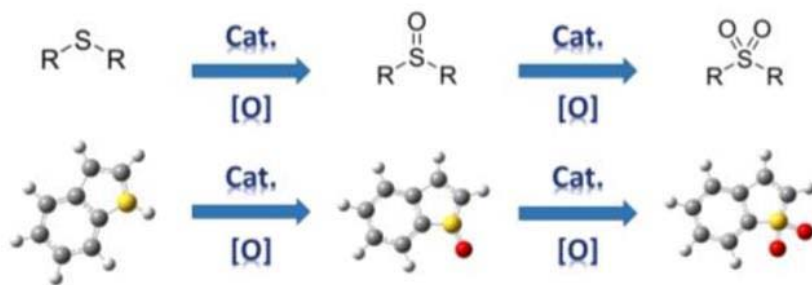
طريقة ازالة الكبريت بايولوجياً , هي طريقة أو عملية لتحويل الكبريت غير القابل للذوبان الى مركبات ذائبة في الماء ، ومن ثم ازالة هذه المركبات باستخدام مايكروبات أو انزيمات مناسبة في ظروف معتدلة بينما المركبات الهيدروكاربونية المقابلة تبقى موجودة .

ومع ذلك فان المشاكل و الصعوبات في تطبيق تكنولوجيا ازالة الكبريت بايولوجيا من النفط هي استقرارية ازالة الكبريت و النوعية و سرعة التفاعل و العامل المشترك و تجديد مصدر الكربون و فصل النفط عن الماء و استخراج الناتج . لذلك، تعد عملية ازالة الكبريت بايولوجيا محدودة، و بالأحرى هي اكثر ملائمة كعملية تكميلية لازالة الكبريت بالهدرجة HDS (Villasenor *et al.*, 2004) .

## Oxidative desulfurization

### 3.2.12.1 ازالة الكبريت بالاكسدة

تتأكسد الكبريتيدات و تتحول الى السلفونات sulfones و السلفوكسايدات sulfoxides بواسطة الحفاز و يتم فصلها عن طريق الاستخلاص ، أختيار المواد المؤكسدة و المواد المحفزة في عملية ازالة الكبريت بالأكسدة أمر مهم للغاية و تشمل المواد المؤكسدة بشكل رئيس البيروكسيد و الاوكسجين الجزيئي و الازون في حين تشمل الحفازات، على أحماض عضوية غير متجانسة و أحماض عضوية و هكذا (de Angelis *et al.*, 2007) . تتضمن عملية ازالة الكبريت بالأكسدة ثلاث خطوات. يتم في الخطوة الأولى إستخدام مادة مؤكسدة انتقائية لتحويل الكبريتيدات في الوقود الى سلفونات sulfones او سلفوكسايدات sulfoxides مماثلة . اما الخطوة الثانية فهي عملية إستخلاص السلفون sulfone باستخدام مستخلص مناسب . وفي الخطوة الاخيرة يتم استرداد المواد المؤكسدة لكي يعاد استخدامها في العمليات التالية لازالة الكبريت. ميكانيكية ازالة الكبريت بالاكسدة موضحة في الشكل (1) (Craven *et al.*, 2018).



شكل (6.1) ميكانيكية ازالة الكبريت بالأكسدة .

## Adsorption desulfurization

### 4.2.12.1 ازالة الكبريت بالامتزاز

تعد عملية الإمتزاز الإنتقائية من التقنيات الكفوءة المستخدمة لأزالة الكبريت بشكل فعال ، و هي من أكثر العمليات فعالية كونها عملية سهلة التعامل وأقتصادية و قابلة للتجديد ، و يتم نزع الكبريت بالامتزاز على أساس الإمتزاز التلقائي لمركبات الكبريت على السطح الصلب . تعتمد ازالة الكبريت بالامتزاز على قدرة المواد المازة على ازالة إنتقائية لمشتقات مركبات الكبريت من الوقود و غاز المداخن ، و فعالية هذه التقنية ترتبط مباشرة بخصائص المواد المازة وقدرتها على الامتزاز فضلا عن انتقائيتها لمشتقات الكبريت وقابليتها على إعادة الاستخدام .

يوجد نوعين مختلفين من تقنية ازالة الكبريت بالامتزاز وكالاتي :

1- ازالة الكبريت بالامتزاز التفاعلي : يتضمن هذا النمط تفاعل كيميائياً بين مركبات مشتقات الكبريت و سطح الامتزاز، و مشتقات مركبات الكبريت العضوي عادة ترتبط على سطح المادة المازة بهيئة كبريتيدات sulfide، اعادة تنشيط المادة المازة يتم بأجراء معالجة حرارية او باستخدام المواد المستهلكة مع سوائل ، و في هذه الطريقة تفصل مشتقات مركبات الكبريت العضوي على شكل غازات أكاسيد الكبريت أو ثنائي كبريتيد الهيدروجين أو بهيئة عنصر الكبريت (Javadli & De Klrek, 2012). و يعد أكسيد الخارصين المحمول على مادة المازة ذو قدرة عالية على ازالة الكبريت وقد تم توظيفها على نطاق واسع في عمليات ازالة الكبريت (Ahmad *et al.*, 2017; Ullah *et al.*, 2016).

2- ازالة الكبريت بالامتزاز الفيزيائي: في هذا النمط مشتقات مركبات الكبريت العضوي لا تتغير كيميائياً خلال عملية ازالة الكبريت . الطاقة المطلوبة لإعادة تجديد المادة المازة ترتبط مباشرة بعملية ازالة الكبريت بالامتصاص (Javadli & De Klrek, 2012).

### 13.1 سبب اللجوء الى عملية ازالة الكبريت بالامتزاز

#### Why using adsorptive desulfurization

تعد عملية ازالة الكبريت بالامتزاز عملية مكتملة مهمة لعملية ازالة الكبريت بالهدرجة ، كمحاولة لجعل نسبة الكبريت في الوقود قريبة من الصفر ,كونها عملية تمكن الامتزاز المباشر لمركبات الكبريت المقاومة للحرارة في ظروف معتدلة باستخدام مواد مختلفة (Silva *et al.*, 2014)، عملية ازالة الكبريت بالامتزاز باستخدام المواد المسامية طريقة فعالة و موثوق بها لإزالة مركبات الكبريت العضوية مثل الثايوفين و البنزو ثايوفين و ثنائي بنزو ثايوفين و الخ .

تعتبر عملية ازالة الكبريت بالامتزاز تقنية مفضلة على التقنيات الاخرى بسبب استهلاكها المنخفض للطاقة , و قابلية تطبيقها في درجات الحرارة المحيطة و الضغط الاعتيادي فضلا عن قابلية تجديد المواد المازة المستهلكة , اضافة الى توفر عدد كبير من المواد المازة (Saleh *et al.*, 2017).

### 14.1 التحديات التي تواجه عملية ازالة الكبريت بالامتزاز:

#### Challenges facing adsorptive desulfurization

على الرغم من إن عملية إزالة الكبريت بالامتزاز هي عملية مصممة جيدا ، إلا أن هنالك بعض المشاكل و التحديات التي لا تزال محل بحث مثل :

- 1- تطوير انتقائية المواد المازة و قدرة الامتزاز (Ma *et al.*, 2006) .
- 2- تحسين مناهج التجديد الاقل تكلفة للطاقة (Ma *et al.*, 2006; Ma *et al.*, )
- 3- تطوير المواد المازة التي تُسد فجواتها بسهولة اثناء عملية ازالة الكبريت بالامتزاز (Park *et al.*, 2008) .
- 4- إقتراح مواد مازة قادرة على ازالة الكبريت دون أي تأثير بوجود الاولفينات أو المركبات الاروماتية (Ma *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2012).

## 15.1 المواد المازة المستخدمة في ازالة الكبريت

### Adsorbents used in desulfurization

هنالك العديد من المواد المازة المستخدمة لإزالة الكبريت بما في ذلك الزيولايت و الزيولايت المحمل بالمعدن و الالومينا و الفحم المنشط و السيليكا و التيتانيا والتيتانيا المحملة على أكسيد المعدن و الزركونيا.....الخ. من أهم المواد المازة المستخدمة في عملية ازالة الكبريت بالامتزاز هما الفحم المنشط والزيولايت.

#### Activated carbon

#### 1.15.1 الفحم المنشط

يعد الفحم المنشط من أهم المواد المازة المصنعة بسبب أهميته الكبيرة في عمليات إزالة الالوان وامتزاز الابخرة والغازات السامة نظرا لما يتمتع به من ميزات مثل المساحة السطحية العالية فضلا عن تباين حجم مساماته ووجود مجاميع فعالة مختلفة على سطحه. كما يعد الفحم المنشط بديلاً جيداً للحفازات ، وكذلك في ازالة الكبريت من الوقود (Baltzopoulou *et al.*, 2015).

#### Zeolit

#### 2.15.1 الزيولايت

الزيولات هي مادة مسامية لاعضوية ذات بنية مسامية منتظمة للغاية من المسامات و التجايف تسمح لبعض الجزيئات بالمرور و تسبب باستبعاد بعضها الاخر او تحطيمه (Baheri *et al.*, 2015) ، و يتكون تركيبها من من سيليكات الالومينا الرطبة، كما تستخدم كمبادل ايوني و منخل جزيئي .

بشكل عام هناك نوعين من الزيولايت هما الزيولايت الطبيعي و الزيولايت الاصطناعي ، و الزيولايت الطبيعي أرخص و أكثر وفرة من الصناعي لكن له قنوات أصغر بالمقارنة مع الزيولايت الاصطناعي (Rezakazemi *et al.*, 2017).

الزيولايت الاصطناعي عبارة عن مواد صلبة ثلاثية الابعاد و صغيرة الحجم بلورية ذات بنية جيدة مصنوعة من بلورة الصوديوم الالومينا سيليكات جيل المحضرة من محاليل الصوديوم النقية و سيليكات الصوديوم و محاليل هيدروكسيد الصوديوم . التبادل الايوني و الاستقرار الحرارية و الخصائص الحفازة و تعديل سطح ومسام الزيولايت تجعلها مرشحة جذابة لمختلف التطبيقات (Anis *et al.*, 2016).

## 16.1 استعراض الادبيات : Literature review :

الغرض الرئيس من هذه الدراسة هي تقليل محتوى الكبريت في المستقطرات النفطية لتكون ضمن الحدود العالمية من أجل تقليل تلوث البيئة باكاسيد الكبريت المنبعثة أثناء حرق الوقود الحاوي على مركبات الكبريت.

أستخدم الباحث Muzic وآخرون الفحم المنشط التجاري و الزيولايت نوع 13X كمادة مازة لازالة مركبات الكبريت الموجود في وقود الديزل (Muzic *et al.*, 2010)، في حين استخدم الباحث Yan وآخرون نيتريد البورون ذو الهياكل الدقيقة المصممة خصيصاً لامتزاز الكبريت من نماذج الوقود (Yan *et al.*, 2017)

درس الباحث Yu وجماعته ازالة الكبريت من وقود الديزل مع بيروكسيد الهيدروجين مع دراسة الخاصة الحفازية الامتزازية للعديد من عينات الفحم المنشط لمركب الداى بنزو ثايوفين DBT ، و وجود الفحم المنشط عزز نظام بيروكسيد الهيدروجين - حامض الفورميك وكانت نسبة الكبريت المتبقية 142 جزء لكل مليون بعد عملية الاكسدة،فضلاً عن ذلك تمت ازالة ما يصل الى 98% من الكبريت في وقود الديزل ، و في الوقت نفسه يمكننا استخدام الفحم المنشط بعد غسله بالماء مما يوفر تكاليف الاستثمار و التشغيل و يقلل من استهلاك الطاقة (Yu *et al.*, 2005).

سلوكيات امتزاز ثنائي أكسيد الكبريت على الفحم المنشط عند درجات تشغيل منخفضة تم دراستها من قبل الباحث López وجماعته، حيث لوحظ أن وجود حفاز النحاس يؤدي الى تحسين قدرة امتزاز . ثنائي أكسيد الكبريت كما وجد أيضا إن الفحم المنشط منزوع المعدن كان أفضل من الفحم المنشط لامتصاص ثنائي أكسيد الكبريت (Lopez *et al.*, 2008).

وجد الباحث Carabineiro وآخرون إن الخلائط الثنائية من النحاس ، الفناديوم ، الحديد كانت افضل الاضافات على الكربون المنشط لامتصاص ثنائي اكسيد الكبريت (Carabineiro *et al.*, 2003) ، في حين درس الباحث Gao و جماعته اداء ازالة ثنائي اكسيد الكبريت مع عينات فحم مختلفة محملة بالمعدن ، ولقد أثبت ان الاداء الجيد لامتصاص ثنائي أكسيد الكبريت يعتمد على ازواج الاكسدة و

الاختزال المعدنية ، كما وجدوا الحديد مفيد في تحسين امتصاص ثنائي أكسيد الكبريت (Gao *et al.*, 2011).

درس الباحث Chen وجماعته قدرة امتزاز البنزو ثايوفين سلفون (BTO) و الداى بنزو ثايوفين سلفون (DBTO) عن طريق الكربون المنشط المحور و غير المحور ، و المادة المازة المحورة نقت مع ايونات المعدن و تشمل الحديد +3 و النحاس +2 و النيكل +2 ، و تم دراسة التأثيرات على خصائص الامتزاز، و كشفت البيانات التجريبية عن تحسن ملحوظ في قدرة امتزاز الفحم المنشط المعدل المشرب بأيونات المعدن بالمقارنة مع الفحم المنشط غير المعدل ، بالنسبة ل BTO كانت قدرة الامتزاز المحسنة بالترتيب  $Fe^{3+}/AC < Ni^{2+}/AC < Cu^{2+}/AC$  بينما بالنسبة لل DBTO قدرة الامتزاز المحسنة بالترتيب  $Ni^{2+}/AC < Fe^{3+}/AC < Cu^{2+}/AC$  (Chen *et al.*, 2016).

الباحث Salem أستخدم الفحم المنشط و الزيولايت نوع 5A و الزيولايت نوع 13X في خفض محتوى الكبريت و أزالته من النفط و قد أظهرت النتائج إن الفحم المنشط أفضل من الزيولايت بنوعيه في الازالة (Salem, 1994).

درس الباحث Alzubaidy وجماعته إزالة مركبات الكبريت من نموذج وقود الديزل الذي محتواه الكبريتي 410 جزء لكل مليون باستخدام الفحم المنشط المحضر من نوى التمر و مقارنته مع الفحم المنشط التجاري ، و قد أظهرت النتائج ان الفحم المنشط التجاري كان افضل في الازالة من الفحم المحضر من نوى التمر (Al Zubaidy *et al.*, 2013).

قام الباحث Xiao و أحرون بتحميل النيكل +2 و الزنك +2 و الحديد +3 و النحاس +2 و الفضة +1 على الزيولايت نوع Y و الفحم المنشط لاستعمالها في امتزاز مركبات ثنائي بنزو ثايوفين و البنزو ثايوفين و قد وجدو أن الفضة +1 كانت الافضل في امتزاز هذه المركبات (Xiao *et al.*, 2008).

الباحثان Yang و Hwenandez – Maldonado قاما بتحميل ايونات الفضة +1 و النحاس +1 و الصوديوم +1 على الزيولايت نوع Y ثم استخدامها في ازالة مركب الثايوفين من نموذج الكازولين ، حيث أظهرت النتائج أن إيون النحاس كان الافضل في الازال (Hernández-Maldonado & Yang, 2003).

إزالة مركبات الكبريت من الوقود عن طريق الامتزاز بواسطة مختلف ايونات المعادن ( الرصاص +2 و البوتاسيوم +1 و الحديد +2 و الفضة +1 و النحاس +1 و النيكل +1 و السيريوم +4 ) المحملة على الزيولايت قد تم دراستها من قبل Anbia و Dehghan بينت النتائج أن الزيولايت المحور بالأيونات

المعدنية أدى الى زيادة الانتقائية وقدرة الامتصاص لديه , لكن بشكل خاص كانت ايونات الرصاص +2 و السيريوم +4 الاكثر انتقائية (Dehghan & Anbia, 2017).

درس Yu و آخرون ازالة الثايوفين و الداى بنزو ثايوفين بأستخدام الفحم المنشط التجاري و الفحم المنشط المعالج بحماض النيتريك حيث أشارت النتائج أن إزالة ثنائي بنزو ثايوفين أسهل من الثايوفين بأستخدام الفحم المنشط التجاري , بينما زادت كفاءة ازالة الثايوفين باستخدام الفحم المعالجة بال  $HNO_3$  لكن ازالة الداى بنزو ثايوفين لم تتأثر (Yu et al., 2008).

قام الباحث Bamufleh بتحضير الفحم المنشط من النوع الحبيبي عن طريق التنشيط بحامض الفسفوريك و استخدامه في ازالة الداى بنزو ثايوفين من الوقود (Bamufleh, 2011).

كما حضر Moosavi وجماعته الفحم المنشط المحمل ب النحاس و النيكل و تم أستخدامه في ازالة مركبات البنزو ثايوفين و ثنائي بنزو ثايوفين و -6,4 ثنائي مثل ثنائي بنزو ثايوفين-4,6, وأشارت النتائج ان كفاءة الازالة كانت على النحو التالي 4,6-DMDBT>DBT>BT (Moosavi et al., 2012) .

قام الباحثان Liu و Adanur بتحضير ألياف الفحم المنشط و مقارنته مع الفحم المنشط المسحوق و استخدامهم في ازالة مركبات الكبريت من الوقود. بينت النتائج أن ألياف الفحم المنشط أسرع من الفحم المنشط المسحوق في الامتصاص (Liu & Adanur, 2014).

حضر Li و آخرون عدد من الفحوم المنشطة بطرق مختلفة عند درجة حرارة  $600\text{ C}^0$  لتقليل مجاميع الاوكسجين , وأظهرت النتائج ان انخفاض نسبة الاوكسجين السطحي للفحم المنشط يتناسب طردياً مع قدرة امتزاز الفحم المنشط لمركبات الثايوفين من الوقود (Li et al., 2016).

استخدم الباحث Shah وجماعته القصدير المحمل على الفحم المنشط في إزالة الكبريت من نماذج الوقود الصناعي والوقود الحقيقي المحلي , ولوحظ أن إزالة القصدير المحمل على الفحم المنشط 99.44% من الثنائي بنزو ثايوفين , وأظهر كفاءة عالية بالامتزاز بعدة إعادة تنشيطه لعدة مرات (Shah et al., 2016) .

كما درس Lopes و آخرون إزالة مركبات النيتروجين و الكبريت من الوقود باستخدام الفحم المنشط المعدل بواسطة الاكسدة الحامضية أو المنقع بواسطة كلوريد البلاديوم حيث أشارت النتائج زيادة في المواقع الحامضية للفحم المنشط المنقع بكلوريد البلاديوم حيث زادت قدرة الامتزاز مع زيادة المجاميع الحامضية (Lopes et al., 2016).

أخيراً، أستخدم الباحث Lee وجماعته الزيولايت نوع Y المحمل بأيونات النحاس والسيريوم و استخدموه في ازالة مركبات الكبريت ، حيث أشارت النتائج الى أن هذا الزيولايت المحمل عليه النحاس و السيريوم كانت لديه قدرة ازالة أعلى من الزيولايت لوحده (Lee et al., 2018).

## Date stone

## 17.1 بذور التمر

تشكل نوى التمر ( بذور التمر) حوالي 10 الى 15% من الوزن الكلي لفاكهة التمر ، وتختلف الخصائص الفيزيائية لبذور التمر طبقاً لإختلاف الاصناف و حسب التنوع و الظروف البيئية ،من حيث تسميد التربة و الري و درجات الحرارة اليومية و مدى فترة النمو و المعالجات الأخرى بعد الحصاد ( مزيد من الترطيب او التجفيف للفاكهة ). هذه العوامل يمكن أن تؤثر على الخصائص الفيزيائية لفاكهة التمر و هذه العوامل من المحتمل أن تؤثر ايضاً على الخصائص الفيزيائية لبذور التمر .

يتراوح طول بذور التمر تتراوح من 1.2 الى 3.6 سم و عرضها تقريبا من 0.6 الى 1.3 سم و وزنها من 0.5 الى 4 غم. في عام 2011 أنتج العالم حوالي 7.5 مليون طن من فاكهة التمر . مما يعني أن 750 الف طن من بذور التمر أنتج خلال تلك السنة ، أي يمكن سنوياً الحصول على كيمايات كبيرة من بذور التمر من صناعات التمور و المخلقة .

### 1.17.1 التركيب الكيماوي لبذور التمر

#### Chemical composition of date stone

تم اجراء العديد من الدراسات على تركيب بذور التمر في اجزاء مختلفة من العالم حيث ان نسب المكونات تختلف من نوع الى اخر . تركيب نوى التمر بشكل عام يحتوي على الكابوهيدرات والدهون و البروتينات . إضافة الى ذلك تحتوي بذور التمر على عدد كبير من المعادن مثل الكاديوم و الكوبلت و الرصاص و الكروميوم و النحاس و النيكل و الزنك و الحديد و المنغنيز و الفسفور و الصوديوم و البوتاسيوم و المغنيسيوم و الكالسيوم .

تعد بذور التمر مصدرا جيدا للمركبات الفينولية و مضادات الاكسدة ، و زيت بذور التمر يحتوي أعلى نسبة من المحتوى الفينولي مقارنة مع الزيوت الأخرى باستثناء النفط (Golshan Tafti et al., 2017).

## 2.17.1 استخدامات بذور التمر

في معظم البلدان المنتجة للتمر، يتم التخلص من بذور التمر كمخلفات ، أو استخدامها على نطاق صغير كعلف للحيوانات (Habib *et al.*, 2013) . في بعض الاحيان تستخدم بذور التمر كمضافات عضوية تضاف الى التربة . تعتبر نوى التمر مادة أولية جيدة لإنتاج الفحم المنشط ، حيث استخدمت من قبل العديد من الباحثين في انتاج الفحم المنشط (Joardder *et al.*, 2012). حيث درسة الباحث Priya و آخرون تحضير فحم منشط من بذور التمر و مقارنته مع فحم منشط تجاري ، حيث أعطى هذا الفحم قدرة عالية على إزالة صبغة المثل الزرقاء من الماء (Priya *et al.*, 2018). في حين قام العالمان Foo و Hammed بتحضير فحم منشط باستخدام عامل التنشيط هيدروكسيد البوتاسيوم من بذور التمر ، و أظهرت النتائج أن المساحة السطحية لهذا الفحم كانت 856 م<sup>2</sup>.غم<sup>-1</sup> مو استطاع امتصاص 316.11 ملغرام ١ غم من صبغة المثل الزرقاء (Foo and Hameed, 2011). كما حضر Rezma و آخرون فحم منشط من بذور التمر بواسطة بخار ثنائي أوكسد الكربون عند درجة حرارة 500 الى 1000 درجة سيليزية (Rezma *et al.*, 2016).

## Olive stones:

## 18.1 بذور الزيتون

تعتبر بذور الزيتون نواتج عرضية مهمة تنتج اثناء إستخلاص زيت الزيتون من ثمار الزيتون ،و تتكون بذور الزيتون من قشرة خشبية و نوى ، في صناعة زيت الزيتون يمكن استعادة بذور الزيتون بعد الترشيح . المكونات الرئيسية لبذور الزيتون هي المكونات اللجنو-سليلوزية والتي تشتمل على اللجنين و الهيميسليلوز و السليلوز. الدهون و البروتينات و الفينولات و السكريات أيضا موجودة بكميات محدودة ،و تعتبر بذور الزيتون مصدراً غنياً بالمركبات النشطة بايولوجياً (Ghanbari *et al.*, 2012).

### 1.18.1 العوامل التي تؤثر على التركيب الكيميائي لبذور الزيتون

#### Factors that effect on the chemical composition of olive stone

قد يختلف التركيب الكيماوي لبذور الزيتون اعتمادا على عوامل مختلفة بما في ذلك العوامل الزراعية ، مرحلة نضج الثمر، و المناخ الزراعي و الري. في عام 2005/2006 أنتج العالم حوالي 1.73 الى 2.58 مليون طن من زيت الزيتون ، مما يعني أن هناك مخلفات (بذور الزيتون) انتجت كنواتج عرضية . يمكن تفصيل بذور الزيتون الى ثلاث أجزاء الجزء الاول يدعى القشرة و تشكل حوالي 1 الى 1.3% من الوزن الكلي لثمرة الزيتون الجزء الثاني يسمى اللب و يشكل حوالي 70 الى 80 % من وزن الثمار في

حين يدعى الجزء الثالث البذرة و تشكل حوالي 18 الى 22% من الوزن الكلي لفاكهة الزيتون (Ghanbari *et al.*, 2012)

## Uses of olive stones

### 2.18.1 استخدامات بذور الزيتون

من النظرة البيئية والاقتصادية يمكن إعتبار هذا المنتج الثانوي مصدرا للطاقة المتجددة، ومن أهم استخدامات بذور الزيتون هي حرقها لتوليد الطاقة وهذا الطاقة تستخدم في تحريك التوربينات التي تولد الطاقة الكهربائية.

من الاستخدامات الاخرى لبذور الزيتون هي في إنتاج الفحم المنشط ، حيث استخدمت كمادة أولية من قبل العديد من الباحثين في إنتاج الفحم المنشط (Rodríguez *et al.*, 2008).

قام الباحث Algboola وآخرون بدراسة تأثير درجة حرارة التنشيط ( 600 الى 800 سيليزي) على الفحم المحضر من بذور الزيتون ، اظهرت النتائج أن حصيلة و كفاءة الفحم الناتج تقل بارتفاع درجة الحرارة (Agboola *et al.*, 2019). في حين حضر الباحث Rwahah وآخرون فحم منشط عن طريق ، التنشيط الفيزيائي و التنشيط الكيماوي ، وبينت النتائج أن التنشيط الكيماوي أعطى مساحة سطحية أعلى من التنشيط الفيزيائي (Rwayhah *et al.*, 2017). فضلاً عن ذلك قام الباحث Bohli وآخرون بدراسة ازالة معادن النحاس +2 و الكاديوم +2 و الرصاص +2 من المحاليل المائية بواسطة الفحم المنشط الناتج من بذور الزيتون (Bohli *et al.*, 2015).

## Aims of the study

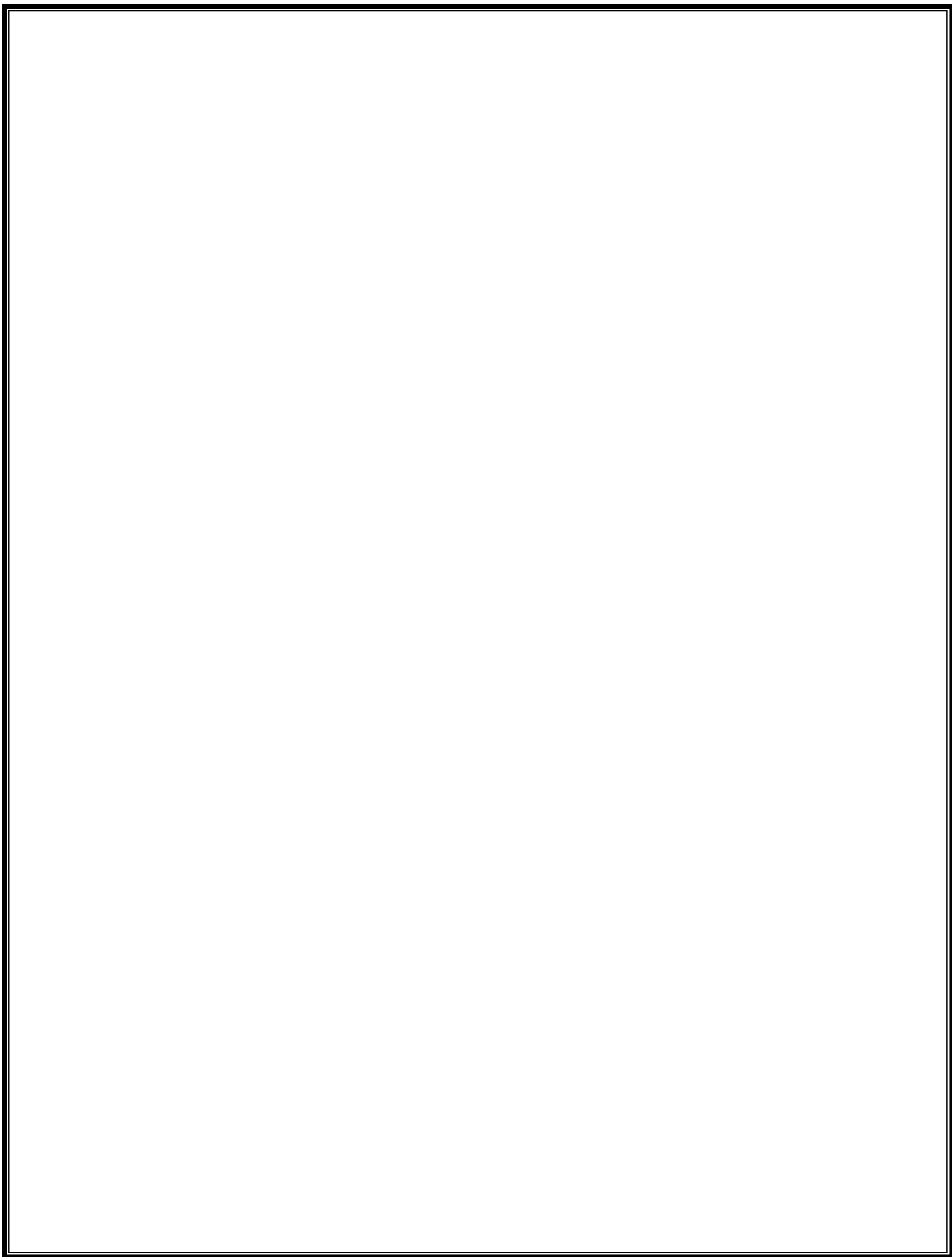
## الهدف من الدراسة:

تهدف الدراسة الحالية الى إستغلال مخلفات بعض النباتات المتوفرة محليا مثل بذور الزيتون ونوى التمر كونهما من النباتات التي يتم زراعتها محليا، في تحضير الفحم المنشط ذو التطبيقات الصناعية الواسعة من مزيج هذه المخلفات الزراعية كمادة أولية رخيصة ومتوفرة، وكما يأتي:

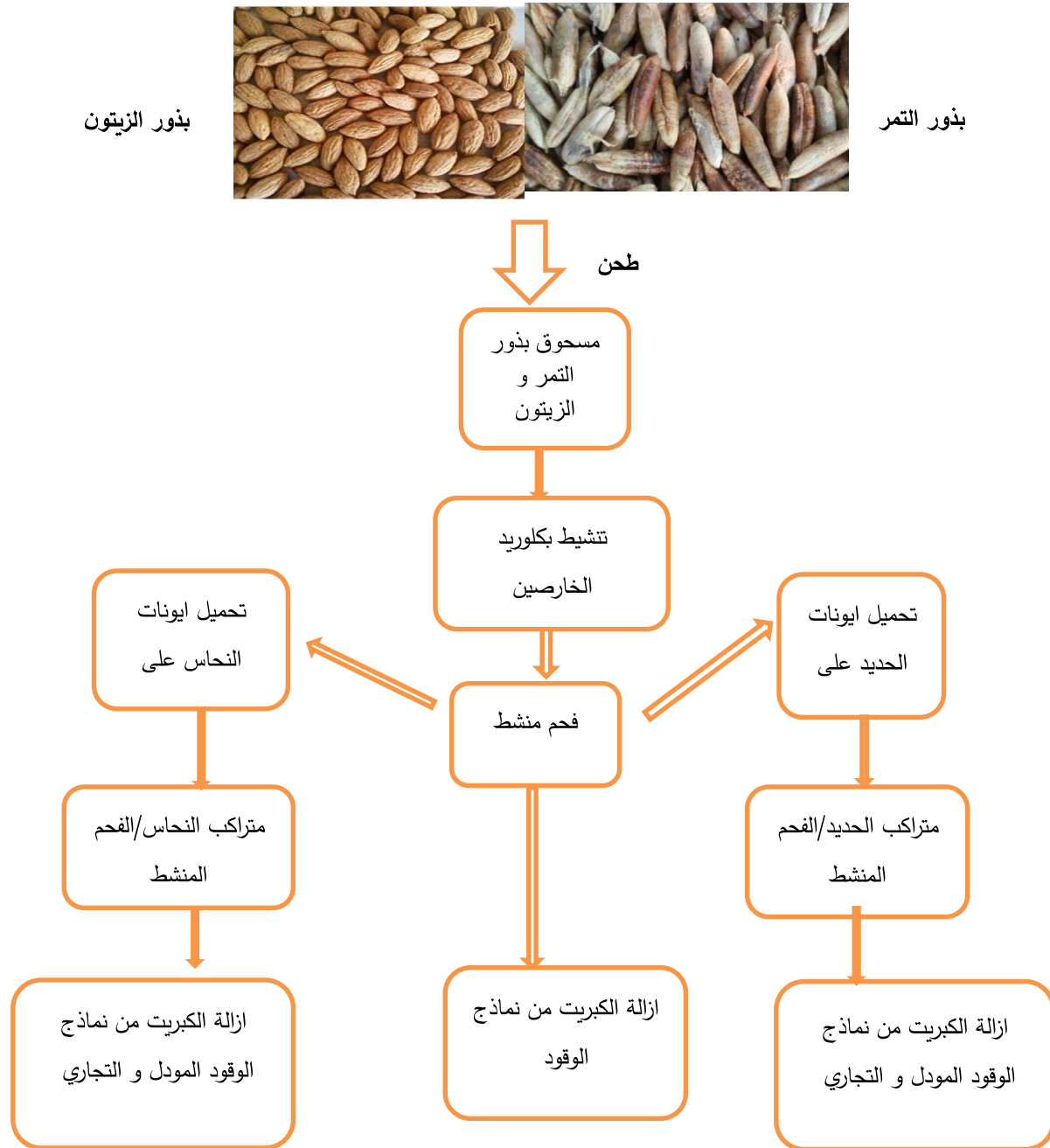
1. تحضير الفحم المنشط من المخلفات الزراعية بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام كلوريد الخارصين كعامل تنشيط عبر ضبط العوامل المؤثرة على عملية التحضير.
2. بعد تحضير النموذج المثالي من الفحم المنشط ، سوف يستخدم في عملية إزالة الكبريت من نموذج محضر من وقود الكازولين.
3. كما سيستخدم الفحم المنشط المنتج من هذه المخلفات الزراعية بطريقة التنشيط الكيميائي باعتماد كلوريد الخارصين كعامل تنشيط في تحضير نوعين من المتراكبات الكربونية وهي المتراكب الكربوني من نوع الحديد المحمل على الفحم المنشط والمتراكب الكربوني من نوع النحاس المحمل على الفحم المنشط .
4. دراسة العوامل المؤثرة على عملية إزالة الكبريت من نموذج وقود الكازولين المحضر مثل تركيز الكبريت في النموذج، كمية الفحم أو المتراكب الكربوني المستخدم في عملية إزالة الكبريت من نموذج وقود الكازولين المحضر، درجة الحرارة و زمن التلامس.
5. دراسة ايزوثرمات الامتزاز لعملية إزالة الكبريت من نموذج وقود الكازولين المحضر باستخدام الفحم المنشط أو المتراكبات الكربونية المحضرة منه.
6. دراسة حركية الامتزاز لعملية إزالة الكبريت من نموذج وقود الكازولين المحضر باستخدام الفحم المنشط أو المتراكبات الكربونية المحضرة منه.
7. استخدام الفحم المنشط والمتراكبات الكربونية المحضرة منه في عملية إزالة الكبريت من وقود الكازولين المستخدم محليا.
8. اجراء عملية إستعادة للفحم المنشط المستهلك أو المتراكب الكربوني المحضر منه واستخدامه لأكثر من مرة لمعرفة مدى صلاحية إعادة استخدامه لمرات عدة.

الجزء العملي

**Experimental**



الشكل (1-2) يوضح أهم خطوات الدراسة الحالية :



الشكل (1-2). أهم خطوات الدراسة الحالية

## Apparatuses and Instruments

## 1.2 الاجهزة و الادوات المستخدمة

استخدمت العديد من الاجهزة المختبرية في تحضير و تشخيص الفحم المنشط و التراكيب الكربونية المحضرة, و تطبيقاتها على الوقود , كما مثبت في الجدول (1-2)

### الجدول (1-2). الاجهزة المستخدمة

الشركة المصنعة	الجهاز	ت
Hera EUS – Christ GMBH	جهاز الطرد المركزي	1
Sartorius , Germany	ميزان دقيق رقمي	2
DAIHAN LABTECH CO.LTD	هيتز مع محرك مغناطيسي	3
MEMERT , Germany	فرن حراري اعتيادي (تحفيف)	4
Kallen Kamb , Germany	فرن حراري ذو 1000 درجة مئوية	5
FTIR JASCO V-630, USA	جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء	6
Petra 4294  XOS USA	جهاز الاشعة السينية (x-ray)	7
SDT- Q600 T.A. Simultaneous TGA/DSC, ,USA	جهاز التحليل الحراري الوزني	8
Jasco	جهاز قياس الاشعة فوق البنفسجية	9
TESCAN MIRA FESEM, Czech Republic	المجهر الالكتروني الماسح	10
BELSORP MINI II, Japan, surface area, and porosimetry analyzer	جهاز قياس المساحة السطحية	11

## Chemicals

## 2.2 المواد الكيميائية

تم استخدام عدد من المواد الكيميائية في تحضير الفحم المنشط و التراكيب الكربونية المحضرة من الفحم المنشطة ، و تحضير نماذج الكازولين عالي محتوى الكبريت، و كما موضح في الجدول (2-2)

الجدول (2-2): المواد الكيميائية المستخدمة

الشركة المجهزة	المواد الكيميائية المستخدمة	ت
Scharlau	كلوريد الزنك	1
Scharlau	حامض الهيدروكلوريك	2
Merck	هيدروكسد الصوديوم	3
Riedel-de Haen	ثنائي بنزو ثايوفين	4
BDH	كربونات الصوديوم	5
Chem-lab NV	الهكسان العضوي	6
BDH	دليل الفينولفتالين	7
Fluka	صبغة المثل البرتقالي	8
Sigma Aldrich	كلوريد النحاس (II)	9
Sigma Aldrich	خلات الحديد	10
Loba chemie	حامض الكبريتيك	11
BDH	الاسيتون	12

## Preparation of the raw : material

## 3.2 تهيئة المادة الأولية

تم فصل بذور التمر و بذور الزيتون من المنتجات المحلية المتوفرة في الاسواق، و تم غسل البذور في البداية بماء الحنفية لعدة مرات لغرض إزالة جميع المواد العالقة بها ومن ثم بالماء المقطر، بعد تجفيف البذور تحت اشعة الشمس لمدة يومين ، تم طحنها باستخدام مطحنة كهربائية صناعية ، ثم نخلها بواسطة منخل ذات قطر 0.40 ملم. بعد الحصول على الدقائق المطلوبة ، تم مزج بذور التمر وبذور الزيتون بنسبة وزنية متكافئة (50:50 % وزن/وزن).

## Analysis of the raw : material

## 4.2 تحليل المادة الأولية

مزيغ البذور المذكورة أعلاه تم اخضاعها لعمليات تحليلية مختلفة، مثل التحليل العنصري الدقيق لمزيغ المادة الأولية باستخدام جهاز تحليل العناصر ( CHNS elemental analyzer ) مع حساب نسبة الأوكسجين من الفرق بين نسب العناصر الأخرى، كما تم ايضا ايجاد التحليل التقريبي للمادة الأولية التي استخدمت في تحضير الكاربون المنشط لمعرفة النسبة المئوية للكربون الثابت، الرطوبة ، الرماد والمواد المتطايرة للمادة الأولية. تمت عملية التحليل طبقا للطرق القياسية المثبتة من قبل الجمعية الامريكية للفحص والمواد (ASTM) و نسبة المكونات الرئيسية من السليلوز والهيمي- سليلوز واللكتين فضلا عن المواد القابلة للاستخلاص الموجودة في مزيغ البذور ايضا تم تعيينها اعتمادا على الطرق القياسية المثبتة من قبل الجمعية الامريكية للفحص والمواد (ASTM) و أخيرا، تم تعيين المنحني الحراري الوزني لمزيغ البذور المستخدمة باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني.

## Determine of moisture content

## 1.4.2 تحديد نسبة الرطوبة

تم استخدام طريقة التجفيف الحراري في تحديد محتوى الرطوبة في العينة وذلك من خلال وزن (1.0000غم) من المادة الاولية في بودقة نظيفة و جافة وموزونة مسبقا ، و بعد ذلك تم وضع البودقة الحاوية على النموذج في فرن التجفيف عند درجة حرارة 105م° لمدة اربع ساعات حيث يمثل الفرق بين الكتلة الابتدائية و الكتلة النهائية محتوى الرطوبة والتي تم حسابها كما يأتي(Ekpete *et al.*, 2017):

$$100 \times \frac{\text{الوزن المفقود بعد التجفيف}}{\text{الوزن الكلي قبل التجفيف}} = \text{النسبة المئوية للرطوبة}$$

## Determination of ash content

## 2.4.2 تحديد محتوى الرماد

لتحديد نسبة الرماد في المادة الأولية ، تم تسخين البودقة الى حوالي 500 °م ، ثم تبريدها في المجففة (desiccator) الى ان تصل درجة حرارة الغرفة ، و بعدها تم وزن البودقة ووضع (1.0000غم) من المادة الأولية فيها، ومن ثم حرق النموذج عند درجة حرارة 500م° لمدة ساعة و نصف ، و بعدها تركت البودقة لكي تبرد في داخل المجففة الى ان وصلت درجة حرارة الغرفة ، ثم تم وزنها و حساب نسبة الرماد باستخدام المعادلة التالية (Ekpete *et al.*, 2017) :

$$\text{النسبة المئوية للرماد} = \frac{\text{وزن الرماد}}{\text{وزن المادة الاولية على الاساس الجاف}} \times 100$$

## Determination of volatile matters :

## 3.4.2 تحديد نسبة المواد المتطايرة

تم وزن (1.0000غم) من المادة الأولية الجافة في بودقة ومن ثم تسخينها عند حوالي 500 م° لمدة زمنية ( حوالي عشر دقائق ) ثم تبرد الى درجة حرارة الغرفة ثم نوزن لحساب نسبة المادة المتطايرة باستخدام العلاقة الأتية (Ekpete *et al.*, 2017) :

$$\text{النسبة المئوية للمواد المتطايرة} = \frac{\text{وزن المواد المتطايرة}}{\text{وزن المادة الاولية على الاساس الجاف}} \times 100$$

## Determination of Fixed carbon

## 4.4.2 تحديد نسبة الكربون الثابت

يتم حساب نسبة الكربون الثابت عن طريق حساب فرق الوزن مع قياس محتوى المواد المتطايرة و محتوى الرماد للعينة الجاف ، و حسب العلاقة التالية (Himbane *et al.*, 2018):

$$\text{محتوى الكربون الثابت} \% = 100 - [\text{محتوى المواد المتطايرة} \% + \text{محتوى الرماد} \%]$$

## 5.4.2 حساب نسب المكونات في المادة الاولية

## Determination of components ratio in raw material

### Determination of extractives

### 1.5.4.2 تقدير كمية المواد المستخلصة

تم وزن (1.0000غم) من المادة الأولية ووضعها في دورق زجاجي و أضيف اليها 60 مل من الاسيتون، تسخين النموذج مع التحريك بواسطة مسخن كهربائي مزود بمحرك مغناطيسي و لمدة ساعتين

يرشح المزيج ويجفف النموذج في فرن عند درجة حرارة 108م° لحين جفاف النموذج تماماً ، و تحسب كمية المادة المستخلصة عن طريق المعادلة الآتية (Mansora *et al.*, 2019) :

كمية المادة المستخلصة = وزن المادة الأولية - وزن المادة الأولية بعد الاستخلاص

#### 2.5.4.2 تحديد نسبة الليجنين في المادة الأولية

##### Determination of lignin ratio in the raw material

تم وزن (1.0000غم) من المادة الأولية الخالي من المواد المستخلصة و إضافة 30 مل من حامض الكبريتيك المركز ، يترك المزيج لمدة يوم كامل ثم يضاف اليه 500 مل من الماء منزوع الايونات و يسخن المزيج عند درجة حرارة 100 م° لمدة ساعة واحدة ، ثم بعدها يرشح المزيج و من ثم يغسل الراسب بالماء المغلي للتخلص من اثار الحامض ، و الراسب الذي نتج يتم تجفيفه في فرن التجفيف لحين جفاف النموذج تماماً ، و وزن النموذج الناتج يمثل نسبة الليجنين في العينة (Mansora *et al.*, 2019) .

#### 3.5.4.2 تحديد نسبة الهيميسليلوز في المادة الأولية

##### Determination of hemi cellulose ratio in the raw material

تم اخذ (1.0000 غم) من المادة الأولية الخالية من المستخلصات ثم اضيف اليها 150 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز ( 0.5 مل \ لتر) ، و بعدها تم تسخين المزيج عند درجة حرارة 80 م° لمدة ثلاث ساعات و نصف ، و بعدها تم ترشيح المزيج و من ثم غسل الراسب بالماء منزوع الايونات للتخلص من اثار أيونات الصوديوم الى أن تعادل الراشح ، و الراسب الناتج يجفف في فرن التجفيف عند 108 م° لحين جفاف النموذج تماماً، ومن ثم تم حساب كمية الهيمي سليلوز حسب العلاقة التالية (Mansora *et al.*, 2019)

وزن الهيمي سليلوز = وزن النموذج الخالي من المواد المستخلصة - الوزن النهائي بعد التجفيف

#### 4.5.4.2 تحديد نسبة السليلوز في المادة الأولية the raw material

يتم حساب نسبة السليلوز عن طريق حساب فرق الوزن مع القياسات السابقة (Mansora *et al.*, 2019).

#### Thermal stability

#### 6.4.2 الثباتية الحرارية

تم قياس الثباتية الحرارية لمزيج نوى التمر ونوى الزيتون من خلال تعيين المنحني الحراري الوزني

وذلك باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني من نوع ( SDT- Q600 T.A. Simultaneous ) (TGA/DSC, USA, thermal analyzer) وبمدى حراري من درجة حرارة الغرفة الى درجة حرارة 1000م°.

## 7.4.2 التحليل العنصري للمادة الأولية Elemental analysis of the feedstock

تحليل العناصر المكونة لمزيج المادة الاولية تم تعيينه باستخدام جهاز تحليلي العناصر من النوع (a Perkin 240C Elemental Analyzer) لغرض إيجاد نسبة الكربون، الهيدروجين، الكبريت و النيتروجين، بينما تم تعيين نسبة الاوكسجين من الفرق بين نسب العناصر.

## 5.2 تحضير الفحم المنشط بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام كلوريد الخارصين

### Activated carbon preparation by ZnCl<sub>2</sub> activation method

تم نقع مزيج البذور المطحونة والجافة متوسط حجم الدقائق 0.354 ملم في محلول مائي من عامل التنشيط (كلوريد الخارصين) بنسب مختلفة (0.5 و 1 و 1.5 و 2 و 2.5 و 3)،، تم ترك المزيج لمدة يوم كامل لغرض التأكد من ترطيب المادة الاولية بمحلول عامل التنشيط بشكل تام، و بعد ذلك تم وضع المزيج في فرن كهربائي عند درجة حرارة 105م° لحين جفاف المزيج.

عملية التنشيط تمت باستخدام فرن كهربائي انبوبي electrical tubular furnace ، وذلك بوضع كمية معلومة الوزن من المزيج الجاف في انبوب من السليكا، داخل الفرن الانبوبي لغرض اجراء عملية التنشيط عند درجة الحرارة المطلوبة مختلفة (30-700 م) ولفترة زمنية معلومة (30-120 دقيقة). بعد انتهاء عملية التنشيط، تم غسل المادة الناتجة بمحلول 1مولاري من حامض الهيدروكلوريك لغرض التخلص من الكميات الزائدة من عامل التنشيط، ومن ثم غسل المادة الناتجة عدة مرات بالماء منزوع الايونات لحين الحصول على ماء غسيل متعادل، و اخيرا يتم تجفيف الفحم المنشط الناتج عند درجة حرارة 105 م° لحين الوصول الى وزن ثابت، و حصيلة الفحم المنشط الناتج تم حسابها كما يأتي:

$$\text{حصيلة الفحم المنشط الناتج (\% وزنا)} = \frac{\text{وزن الفحم المنشط الناتج}}{\text{وزن المادة الاولية}} \times 100$$

عملية تحضير الفحم المنشط من مزيج البذور تم عبر ضبط ظروف العملية لغرض الحصول على أفضل نموذج من الفحم المنشط. و على هذا الاساس تم دراسة تأثير كمية عامل التنشيط المستخدمة في

التنشيط (0.50 الى 3.0 وزنا من المادة الأولية)، درجة حرارة التنشيط (300 الى 700 م°) وزمن التنشيط (30 الى 120 دقيقة) على حصىلة الفحم المنشط الناتج ومساحته السطحية (Van Tran *et al.*, 2017) .

## Synthesis of carbon composites

## 6.2 تحضير المتراكبات الكربونية

فضلا عن استخدام الفحم المنشط المحضر من مزيج نوى التمر ونوى الزيتون في ازالة مركبات الكبريت من نموذج الكازولين ونموذج الكازولين الحقيقي، فقد تم استخدام هذا الفحم المنشط في تحضير عدد من التراكيب الكربونية واستخدامها في ازالة مركبات الكبريت العضوي من نموذج الكازولين ونموذج الكازولين الحقيقي، لامتلاكها كفاءة عالية في ازالة هذه المركبات و كما يلي :

### 1.6.2 تحضير متراكب كلوريد النحاس /الفحم المنشط CuCl<sub>2</sub>/ AC

#### Preparation of Cu/Activated carbon, Composite

تم تحضير هذا المتراكب من خلال تحميل كلوريد النحاس (CuCl<sub>2</sub>) بنسب مختلفة (1% و 2% و 3% و 4% و 5%) على الفحم المنشط المحضر من مزيج نوى التمر ونوى الزيتون وذلك من خلال نقع الفحم المنشط بالتركيز المطلوب من ملح النحاس مع تركه لمدة ساعتين لغرض التأكد من تشبع الفحم بالكمية المطلوبة من ملح النحاس، و بعد عملية النقع يتم تجفيف الفحم المنشط المعالج بملح النحاس عند درجة حرارة 110 م° ثم كلسنة عند درجة حرارة 300-400 م° ( kim and Yie, 2005) .

### 2.6.2 تحضير متراكب الحديد/الفحم المنشط Fe(OAc)<sub>2</sub>/AC

#### Preparation of Fe/Activated carbon composite

الفحم المنشط المحضر من مزيج نوى التمر ونوى الزيتون تم نقعه بمحلول مائي من خلات املاح الحديد (خلات الحديد) Fe(OAc)<sub>2</sub> مع تركه لمدة ساعتين لغرض التأكد من تشبع الفحم بالكمية المطلوبة من ملح الحديد المتراكب الكربوني الناتج تم تجفيفه عند درجة حرارة 110 م° ثم كلسنة عند درجة حرارة 300-400 م° ( Jin *et al.*, 2014) .

## 7.2 تقييم مواصفات الفحم المنشط و متراكباته

### Assessing properties of the activated carbon and its derived composites

الفحم المنشط المحضر من مزيج بذور النخيل وبذور الزيتون فضلا عن المتراكبات المحضرة منه تم تقييم أهم خصائصها باستخدام تقنيات مختلفة، وكما يلي:

## Surface area measurement

## 1.7.2 قياس المساحة السطحية

يعد قياس المساحة السطحية واحد من أهم القياسات التي يجب إجراؤها لغرض معرفة طبيعة التركيب المسامي وتوزيع المسامات الموجوده على سطح الفحم المنشط المحضر، و على هذا الأساس تم قياس المساحة السطحية ومعدل حجوم المسامات للفحم المنشط المحضر ومتراكباته بطريقة BET باستخدام جهاز ( BELSORP MINI II, Japan, surface area, and porosimetry analyzer ) باستخدام غاز النتروجين كمادة ممتزة عند درجة حرارة -196 م°.

## X-ray diffraction (XRD)

## 2.7.2 قياس طيف حيود الاشعة السينية

استخدم طيف حيود الاشعة السينية كمقياس لمعرفة طبيعة التركيب البلوري للمواد المازة، و تم قياس طيف حيود الاشعة السينية للفحم ومتراكباته باستخدام مطياف الاشعة السينية من نوع ( A Malvern Panalytical X-ray diffraction, UK).

## 3.7.2 قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

أهم المجاميع الوظيفية الموجودة على سطح الفحم المنشط فضلا عن المتراكبات الكربونية المشتقة منه و شخصت باستخدام مطياف الاشعة تحت الحمراء من نوع FTIR JASCO V-630, USA. الطيف مسجل عند الطول الموجي الممتد من 4000 الى 400 سم<sup>-1</sup>.

## Thermogravimetric Analysis (TGA)

## 4.7.2 قياس المنحني الحراري الوزني

الثبوتية الحرارية للفحم المنشط المحضر فضلاً عن المتراكبات الكربونية المشتقة منه و تم قياسها من خلال تعيين المنحني الحراري الوزني وذلك باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني من نوع ( SDT-Q600 T.A. Simultaneous TGA/DSC, USA, thermal analyzer ) وبمدى حراري من درجة حرارة الغرفة الى درجة حرارة 1000 م° بوجود الهواء.

## Morphological properties measurements

## 5.7.2 قياس الخصائص السطحية

الخصائص السطحية الخاصة بالفحم المنشط المحضر وكذلك متراكباته الكربونية تم تعيينها من خلال قياسات المجهر الضوئي الالكتروني من نوع ( Field Emission Scanning Electron Microscopy ) (TESCAN MIRA FESEM, Czech Republic).

## Determine the ratio of elements

## 6.7.2 تعيين نسب العناصر

نسب العناصر المكونة للفحم المنشط فضلا عن متراكباته تم تعيينها باستخدام تقنية energy dispersive x-ray (EDX).

## 7.7.2 تعيين نسب المجاميع الحامضية والقاعدية

### :Determination of acidic and basic surface groups

تم وضع 0.25 غم من كل عينة من الفحم أو متراكبه الكربوني في بيكر عدد 2 سعة 250 مل ثم اضافة 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 0.05 مولاري الى الاول و محلول كربونات الصوديوم ذو تركيز 0.05 مولاري الى الثاني ( لتحديد المجاميع الحامضية ) ، أما لتحديد نسب المجاميع القاعدية فقد تم اضافة 0.25 غم من كل عينة من الفحم أو متراكبه الكربوني الى بيكر سعة 250 مل يحتوي 25 مل من محلول حامض الهيدروكلوريك ذو تركيز 0.1 مولاري.

الببكر الاول و الثاني تم رجها لمدة يوم كامل ، و ترشيحها ومن ثم تسحيح 10 مل من راشح الببكر الاول و الثاني مع حامض الهيدروكلوريك لتحديد المجاميع الحامضية ، و تسحيح 10 مل من الببكر الثالث مع هيدروكسيد الصوديوم لتحديد المجاميع القاعدية. ثم تكرار التجارب للتأكد (Pawlicka and Doczekalska, 2013).

## 8.2 تحضير الوقود الاصطناعي:

### Preparation of model gasoline

تم استخدام الهكسان الطبيعي كمذيب لمركب الكبريت المستخدم في الدراسة الحالية وذلك من خلال تحضير محلول ناتج من اذابة تركيز معين من ثنائي بنزو ثايوفين في الهكسان الطبيعي، و هذا المحلول يحضر قبل كل تجربة تجرى ، وذلك لتجنب التغيرات التي قد تحدث في التركيز بسبب التبخر التلقائي للوقود (مذيب الهكسان الطبيعي) (Ha et al., 2019).

## 9.2 ازالة الكبريت من نموذج الكازولين ووقود الكازولين الحقيقي

### :Adsorption desulfurization of gasoline model and real gasoline

بعد تحضير المحلول المطلوب من نموذج الكازولين عبر اذابة الكمية المطلوبة من مادة الداى بنزو ثايوفين في مذيب الهكسان الطبيعي ، تم مزج 25 مل من المحلول الحاوي على مركب الداى بنزو ثايوفين في

دورق سعة 100 مل مزود بمكثف لمنع تبخر المذيب مع وزن معلوم من الكربون المنشط أو المتراكب الكربوني المحضر منه مع اجراء عملية تحريك للمزيج بوساطة محرك مغناطيسي. حيث تم دراسة تأثير العوامل المؤثرة على عملية امتزاز مركب الكبريت وهي :

1. دراسة تغير تركيز كمية مركب الكبريت في نموذج الكازولين المحضر.
2. دراسة تأثير كمية الفحم أو المتراكب الكربوني المستخدم.
3. دراسة تأثير درجة الحرارة.
4. دراسة تأثير زمن التفاعل

بعد انتهاء عملية الازالة، يتم فصل المحلول عن المادة المازة بواسطة جهاز الطرد المركزي ، و يعوض الحجم الذي فقد عن طريق التبخير ، ثم يأخذ المحلول و يقاس له طيف الاشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي المحدد .

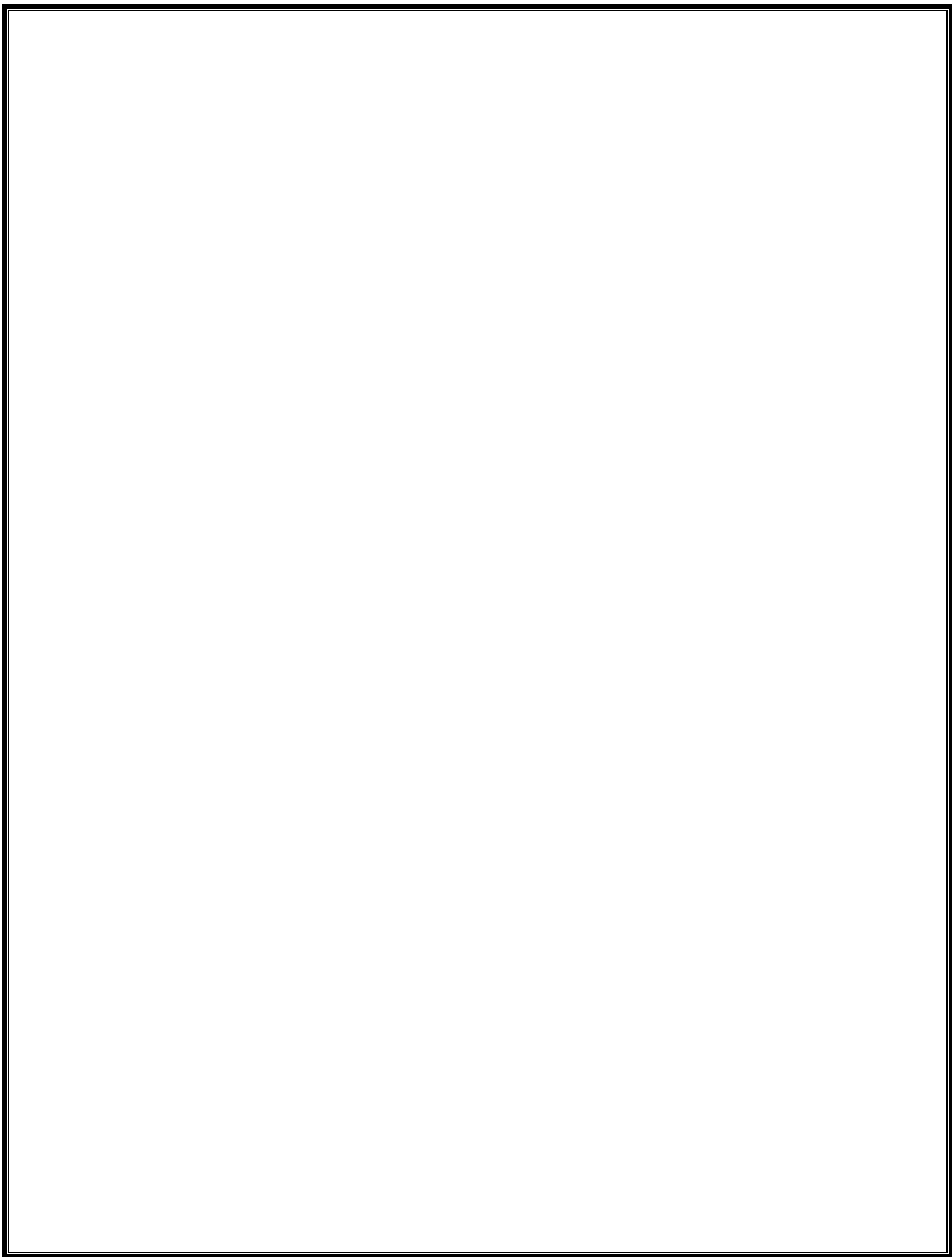
اما عن نموذج الكازولين التجاري فقد تم دراسة عملية ازالة مركبات الكبريت منه من خلال تطبيق الظروف المثالية المستحصلة من عملية امتزاز مركب الداى بنزو ثايوفين، ولقد تم قياس نسبة مركبات الكبريت الموجودة في النموذج الحقيقي بواسطة جهاز طيف الاشعة السينية .

## 10.2 اعادة استخدام الفحم أو المتراكب الكربوني Reusability of carbon or its composite

نماذج الفحم أو المتراكب الكربوني المستخدمة في عملية ازالة مركب الكبريت تم تجميعها وتنشيطها ثم اعادة استخدامها لأكثر من مرة لمعرفة عدد المرات التي يمكن فيها اعادة استخدام النموذج بكفاءة استخلاص جيدة. عينات الفحم المنشط المستهلكة تم وضعها مع مذيب الهكسان في جهاز Soxhlet لاستخلاص جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين الممتازة على سطح الفحم المنشط، بعد ذلك تم تجفيف العينة عند 110م° لمدة 5 ساعات ثم تطبيقها في عملية ازالة الكبريت تحت الظروف المثلى التي تم الحصول عليها هذه التجارب تمت بتطبيق الظروف المثالية الناتجة عن عملية ازالة مركب الكبريت بالامتزاز .

النتائج و المناقشة

**Results and Discussions**



## Raw material characterization

## 1.3 تشخيص المادة الاولية

أظهرت نتائج التحليل التقريبي لمزيج بذور التمر و الزيتون و المذكورة في الجدول (1-3) ان المادة الخام الاولية تمتلك محتوى رماد قليل جدا (1% وزن) و محتوى رطوبة منخفض ( 2.6% وزن) و محتوى عال من المواد المتطايرة و حصيلة جيدة من الكاربون الثابت (14.90% وزن) .

الجدول (1-3) أولاً التحليل التقريبي و التحليل العنصري و ثانياً تحليل المكونات لمزيج بذور التمر و الزيتون

التحليل العنصري لمزيج بذور التمر و الزيتون ( الوزن % )			
العنصر (%)	خليط البذور	تقل قصب السكر	قشور الارز
C	48.03	41.55	36.52
H	6.54	5.55	4.82
N	0.53	0.03	0.86
O ( بالفرق )	44.90	52.86	41.10
H/C	1.55	1.16	1.58
O/C	0.64	0.95	0.84
التحليل التقريبي لمزيج بذور التمر و الزيتون ( على الاساس الجاف )			
المكون (%)	خليط البذور	تقل قصب السكر	قشور الارز
الرطوبة	2.60	-	-
الكاربون الثابت	14.90	10.50	15.80
المواد المتطايرة	84.10	83.30	67.50
الرماد	1.0	6.20	16.70
تركيب الليجنو سليولوز ( الوزن % )			
	السليولوز		25
	اللجنين		28
	الهيميسليولوز		37
	المستخلصات		10
(Boonpok et al., 2011)			

يشير المحتوى العالي للكربون الثابت في المادة الأولية الى ملائمة هذه المادة لتحضير الفحم المنشط ، و تعتبر المادة الأولية الخام ذات محتوى قليل من الرماد أمراً حيوياً لتحضير فحم منشط منخفض المحتوى الرمادي (Moosavi *et al.*, 2015). محتوى الكربون الثابت للمادة الأولية مزيج بذور التمر و الزيتون أكثر من ثقل قصب السكر و يمكن مقارنته مع قشور الأرز ، أما محتوى الرماد لمزيج بذور التمر و الزيتون فهي أقل من تلك التي تمتلكها قشور الأرز و ثقل قصب السكر (Macías- *et al.*, 2012) G. في الختام يمكن استخدام هذا المزيج (بذور التمر و الزيتون) كمادة أولية لإنتاج الفحم المنشط .

### 2.3 تحضير الفحم المنشط Synthesis of activated carbon

أحد أهم المتغيرات التي تؤثر على حصة الفحم المنشط خلال طريقة التنشيط الكيميائي هي نسبة عامل التنشيط في عملية النقع ، و اختيار النسبة المناسبة يؤدي الى توسع المسامات الموجودة فضلاً عن إنشاء مسامات جديدة (Shcherban *et al.*, 2014)، و من الجدول (2-3): يتضح ان حصة الفحم المنشط الناتج زادت مع زيادة نسبة عامل النقع ثم انخفضت بعد ان تجاوزت كمية كلوريد الخارصين النسبة 1.5 : المادة الأولية 1.

كما هو موضح بشكل عام ، و ترتبط عملية كربنة المواد الأولية اللجنوسيليلوزية بتحرر الأوكسجين و الهيدروجين بهيئة ماء و ميثان وثنائي أوكسيد و أحادي أوكسيد الكربون و قطران و الدهايدات ، و بالتالي عند نسبة النقع المنخفضة يحدث فقدان المادة الأولية على هيئة ماء و هايدروجين. و مع ذلك فان هذا يعتمد على محتوى الكربون في المادة الأولية .

عند استخدام نسبة عالية من كلوريد الخارصين فإن الحصة تقل نتيجة الحرق المضاعف للمادة الأولية الى ثنائي أوكسيد الكربون و أحادي أوكسيد الكربون و ميثان و قطران مؤدياً الى انخفاض الحصة للفحم المنشط الناتج. نفس النتائج لوحظت من قبل الباحث Maio و آخرون ، Qian و آخرون و الباحثان Kumar و Jena عند تحضير "الفحم المنشط" من سماد الماشية و قش فول الصويا و fox nut shell عن طريق التنشيط بكلوريد الزنك .

المساحة السطحية لعينات "الفحم المنشط" ازدادت عنده انخفاض نسبة النقع بسبب تكون تركيب مسامي في العينة. بينما عندما تجاوزت نسبة النقع الكمية المثلى قلت المساحة السطحية نتيجة الاحتراق الإضافي للكربون و اتساع الفجوات الدقيقة و تحولها الى فجوات كبيرة (Qian *et al.*, 2007; Miao *et*

macro (Li et al., 2011). الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و الهيكل التركيبي و المجاميع الوظيفية الواقعة على سطح الفحم المنشط تتاثر بشكل كبير بدرجة حرارة التنشيط (Rodriguez-Reinoso, 1991). و لوحظ انخفاض تدريجي في حصىلة "الفحم المنشط" مع ارتفاع درجة حرارة التنشيط كما هو موضح في الجدول 2 بسبب تفكك مجاميع للمادة الاولية.

الجدول (2-3): تاثير عامل التنشيط و حرارة التنشيط و زمن التنشيط على الحصىلة و المساحة السطحية, و نسبة ازالة "مركبات الكبريت" للفحم المنشط,

كلوريد الخارصين: المادة الاولية	الحصىلة , الوزن %	المساحة السطحية م. غم <sup>1-</sup>	نسبة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين %
0.5	25.11	701.5	85.5
1.0	30.23	1106.22	89
1.5	32.02	1660.23	92
2.0	29.32	1660.02	89.2
2.5	28.33	1576.09	87
3.0	26.12	1500.44	85.5
حرارة التنشيط = 600 م , وقت التنشيط 90 دقيقة , حجم الدقائق = 0.40 نانوميتر			
درجة الحرارة	الحصىلة , الوزن %	المساحة السطحية م <sup>2</sup> . غم <sup>1-</sup>	نسبة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين %
300	36.55	888.32	88
400	33.21	1192.12	89.4
500	32.02	1660.23	92
600	24.66	1309.11	89.5
700	23.65	1141.10	88.2
وقت التنشيط 90 دقيقة , حجم الدقائق = 0.40 نانوميتر , كلوريد الزنك: المادة الاولية=1:1.5			
الزمن , دقيقة	الحصىلة , الوزن %	المساحة السطحية م <sup>2</sup> . غم <sup>1-</sup>	نسبة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين %
30	36.55	1100.32	84.6
60	32.02	1660..23	92.5
90	23.33	1334.21	91
120	20.43	1227.20	90
كلوريد الزنك: المادة الاولية=1:1.5, درجة الحرارة 500 م , حجم الدائق = 0.40 نانومتر			

و وفقا للباحث Rodriguez-Reinoso اثناء التنشيط يتم تطور المسامات عبر ثلاث مراحل. في المرحلة الاولى يتم فتح المسامات التي يتعذر الوصول اليها، بينما في المرحلة الثانية يتم انشاء مسامات جديدة من خلال التنشيط الانتقائي و اخيرا يحدث اتساع المسامات المتكونة (Rodriguez-Reinoso, 1991).

كما هو موضح في الجدول (2-3) زادت المساحة السطحية للفحم المنشط "مع زيادة درجة الحرارة . تعزى هذه الزيادة الى زيادة ازالة المواد المتطايرة مع زيادة درجة الحرارة مما يؤدي الى ظهور مسامات دقيقة جديدة . تم الحصول على افضل مساحة سطحية عنده درجة حرارة 500 م°. درجات الحرارة التي تزيد عن 500 م° قللت المساحة السطحية بسبب تحطم جدران المسامات الدقيقة و تحولها الى مسامات متوسطة كبيرة (Miao et al., 2013)، و تأثير مدة التنشيط على حصىلة "الفحم المنشط" تم دراسته عن طريق اجراء التنشيط عند فترات مختلفة امتدت من 30 دقيقة الى 120 دقيقة عنده درجة حرارة 500 م° كما هو موضح في الجدول (2-3) ، ولقد لوحظ انخفاض في حصىلة الفحم المنشط مع زيادة وقت التنشيط بسبب ان المدة الطويلة تقود الى زيادة عملية سحب جزيئات الماء و بعض المجاميع الأخرى للفحم المنشط مما يؤدي الى انخفاض الحصىلة . من جهة اخرى زادت المساحة السطحية مع زيادة وقت التنشيط . هذه النتيجة تعزى الى تكون مسامات جديدة في بنية الفحم المنشط بسبب ازالة كميات اضافية من جزيئات الماء و مجاميع أخرى . مع ذلك فقد ادت الفترات الطويلة للتنشيط الى تقليل المساحة السطحية للفحم المنشط" بسبب تشوه و توسع المسامات الدقيقة و تحولها الى مسامات كبيرة .

تأثير ظروف التنشيط على نسبة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين موضحة في الجدول (2-3) . يلاحظ زيادة نسبة "الثنائي بنزو ثايوفين" مع زيادة كمية كلوريد الزنك المستخدمة في التنشيط الى المادة الاولية حيث لوحظت أعلى ازالة عند النسبة 1.5 من كلوريد الزنك : 1 المادة الاولية، و هذه النتيجة هي بسبب تكون فحم منشط بهيكل مسامي دقيق. وفقا للباحث Moosavi و اخرون، فان حجم جزيئات "الثنائي بنزو ثايوفين" اقل من 2 نانومتر مما يعني ان الفحم المنشط ذو مسامات صغيرة مناسبة لازالة الثنائي بنزو ثايوفين (Moosavi et al., 2015). الكميات الأعلى من 1.5 كلوريد الزنك الى المادة الاولية قادت الى تقليل ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" كما هو ملاحظ في الجدول (2-3).

زادت نسبة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين مع زيادة درجة حرارة التنشيط المستخدمة اثناء عملية التنشيط و هذه النتائج اشارت الى ان رفع درجة حرارة التنشيط يقود الى تكوين المزيد من المسامات الدقيقة مما يؤدي الى تقليل تركيز الثنائي بنزو ثايوفين بشكل افضل ، و افضل ازالة "لثنائي بنزو ثايوفين" تم عند درجة حرارة

تنشيط 500 م° . بعد هذه الدرجة الحرارية انخفضت ازالة الثنائي بنزو ثايوفين بسبب تحول المسامات الصغيرة الى مسامات متوسطة كما هو واضح في الجدول (2-3).

كان لتاثير فترة تنشيط الفحم المنشط على ازالة البنزو ثايوفين واضحا بحيث تحسنت عملية ازالة الثنائي بنزو ثايوفين مع زيادة وقت التنشيط ، و قد تم تحقيق افضل ازالة في فترة تنشيط التي مدتها 60 دقيقة، و فترات التنشيط الطويلة قللت من " كفاءة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" بسبب اتساع و انهيار المسامات الدقيقة و تحولها الى مسامات كبيرة كما هو موضح في الجدول(2-3) .

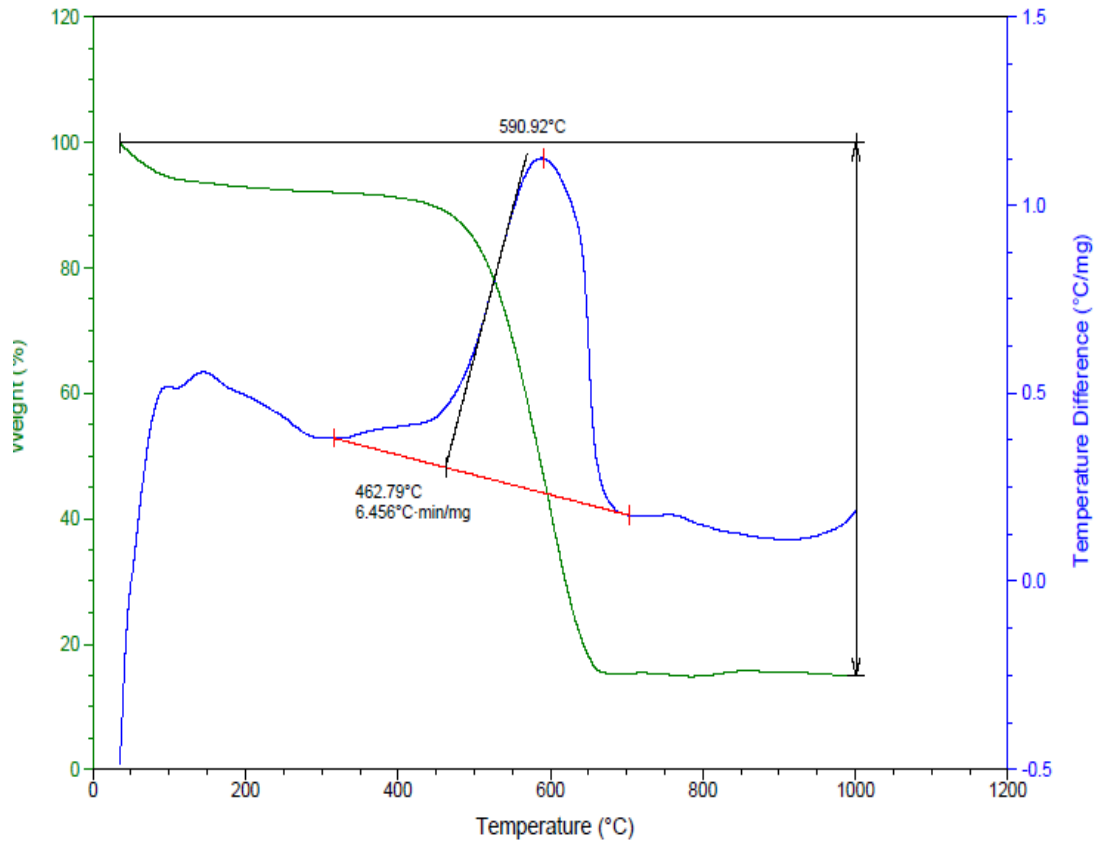
بناءً على النتائج المذكورة تم تحضير عينة فحم منشط من مزيج بذور التمر وبذور الزيتون بإعتماد نسبة 1.5 كلوريد الزنك : 1 مادة اولية، و درجة حرارة 500 م° و فترة تنشيط 60 دقيقة، و اجراء التجارب لاحقة لازالة الكبريت بالامتزاز باستخدام هذه العينة .

### Characterization of AC

### 3.3 تشخيص الفحم المنشط

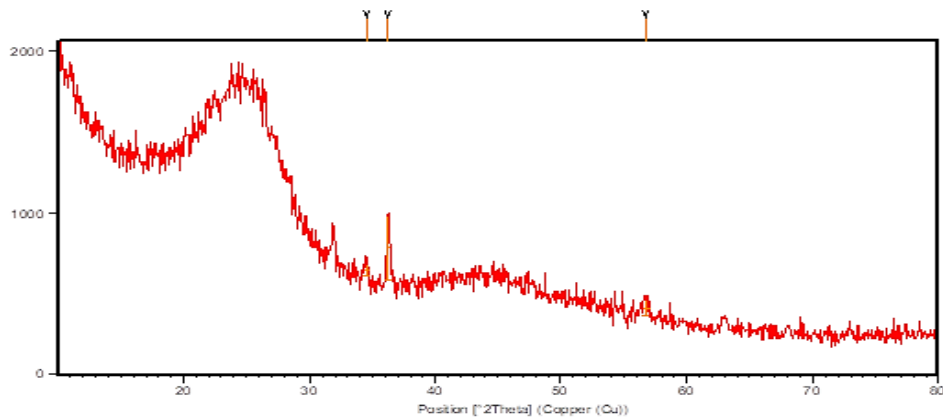
تم استخدام عدة تقنيات لغرض تحليل أحسن نموذج من الكربون المنشط المحضر لغرض تأكيد مساميته، منحني التحليل الحراري الوزني للفحم المنشط اشار في الشكل (1.3) الى تحلل الفحم المنشط الذي تم الحصول عليه عبر ثلاث مراحل ، و المرحلة الاولى كانت ما بين 28 الى 80 م° بنسبة فقدان 7% من الوزن والتي تعود الى ازالة الماء الممتز فيزيائيا(Saleh and Danmaliki, 2016).

المرحلة الثانية حدثت ما بين 150 الى 450 م° بنسبة فقدان بلغت 10% من الوزن و التي يمكن أن تُعزى الى ازالة ثنائي اوكسيد الكربون نتيجة تحلل مجاميع اللكتون و الكاربوكسيل و اللكتول و المرحلة الثالثة من التحلل حدثت بين 450 الى 650 م° مع فقدان بنسبة 85.06% من الوزن ، و هذه المرحلة تقترح ازالة احادي اوكسيد الكربون الناتج من تحلل مجموعات الايثر و الفينول و الكاربونيل و اللجنين الموجودة على سطح الفحم المنشط عند درجات حرارة مرتفعة مما يشير أن سطح "الفحم المنشط" غني بمجموعات الكاربوكسيل و الفينول(Saleh and Danmaliki, 2016) .



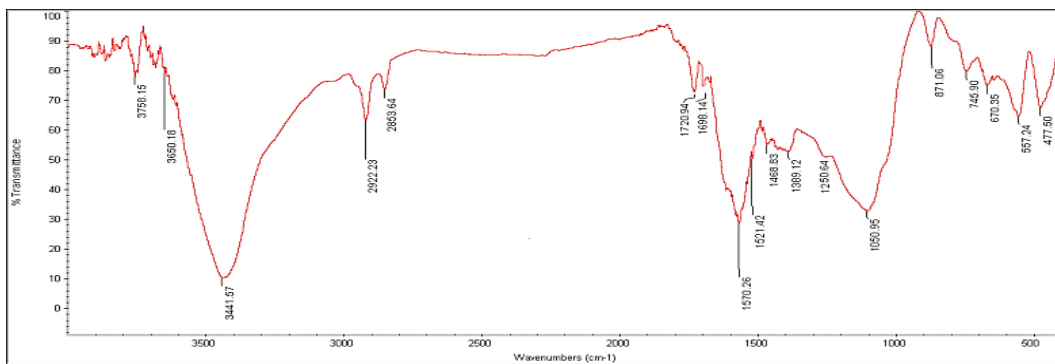
الشكل (1.3) منحنى التحلل الحراري و الوزني التفاضلي للفحم المنشط الناتج من مزيج بذور التمر و الزيتون

استخدمت تقنية حيود الأشعة السينية لمعرفة طبيعة التركيب البلوري "للفحم المنشط" الناتج. يلاحظ من طيف حيود الأشعة السينية للفحم الناتج والموضح في الشكل (2.3) . و وجود قمتان عريضتان، الأولى هي تلك المحصورة ما بين  $20^\circ = 2\theta$  و  $30^\circ$  والتي تمثل الصفيحة البلورية (002) ، أما القمة الثانية فقد لوحظت عند المساحة المحصورة ما بين  $40^\circ = 2\theta$  و  $50^\circ$  والتي تعود إلى الصفيحة البلورية (100). و وجود هاتان القمتان في طيف حيود الأشعة السينية للفحم الناتج تؤكدان تواجد الكربون الكرافيتي مع الكربون غير المتبلور (Hasanzadeh, 2020) .



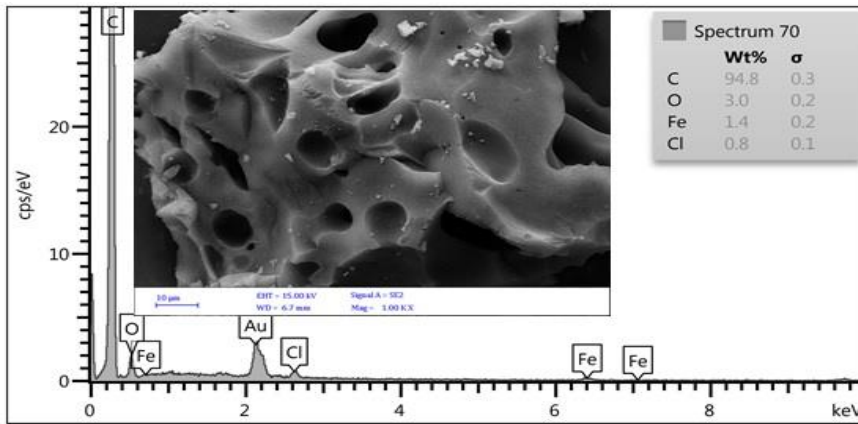
الشكل (2.3). طيف حيود الأشعة السينية للفحم المنشط

طيف الأشعة تحت الحمراء أثبت وجود مجاميع وظيفية مختلفة على سطح "الكربون المنشط" المحضر مثل إهتزاز المط لمجموعة الهيدروكسيل (O-H) والتي قد تعود الى مجموعة الكربوكسيل لحامض أو تلك العائدة للفينول أو الهيدروكسيل الناتجة عن الماء الممتص كيميائياً والملاحظة عند الموقع  $3450 \text{ سم}^{-1}$ ، و لوحظ أيضاً أن طيف الأشعة تحت الحمراء قد أشار الى وجود اهتزاز مط الاصرة (C-H) الواقعة ضمن تركيب اليغاتي لمجاميع المثلين أو المثل والواقعة ما بين  $2853 - 2992 \text{ سم}^{-1}$ ، حزم الامتصاص الملاحظة عند لمواقع  $1720 \text{ سم}^{-1}$  و  $1698 \text{ سم}^{-1}$  تعود الى مط اهتزاز مجموعة الكربونيل (C=O) الواقعة ضمن تركيب الكيتون أو الالدهايد أو الكربوكسيل على التوالي [6]. مط المجموعة (C-O) في الاستر و الايثر لوحظت عند المواقع  $1250 \text{ سم}^{-1}$  و  $1050 \text{ سم}^{-1}$ . هذه المجاميع السطحية أيضاً لوحظت لعينات اخرى في الادبيات (Saleh , 2018; De Oliveira *et al.*, 2019). من خلال المجاميع الموجودة على سطح الفحم المنشط نحصل على امتزاز اكبر و ذلك من خلال القوى الفيزيائية التي تنشأ بين المادة الممتزة الفحم المنشط .



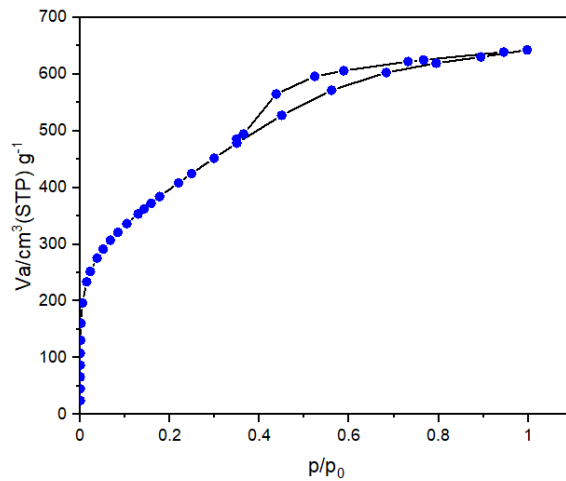
الشكل (3-3) . طيف الأشعة تحت الحمراء للفحم المنشط

أداء الامتزاز للمادة المازة يتأثر بشكل كبير بمسامية وخواص سطح المادة المازة (Yaseen *et al.*, 2021) . و وفقاً لذلك تم فحص مسامية وخواص السطح "الفحم المنشط" الذي تم الحصول عليه بواسطة تقنية المجهر الإلكتروني الماسح كما هو موضح في الشكل (4.3)، ولقد لوحظ ان الفحم المنشط كان مليء بالتجاويف حيث تشكلت الفتحات المسامية بسبب التنشيط بكلوريد الخارصين. و أظهرت صورة الـ SEM لسطح الفحم المنشط هيكلاً مسامياً يحتوي فجوات مختلفة بالحجم . و هذه المسامات أنشأت نتيجة فعل ازالة الماء بواسطة كلوريد الخارصين من المكونات الاولية للمادة الخام ( السليلوزو الهيمسيلوز و اللجنين) اثناء الكربنة ، و بعد ذلك تعمل جزيئات كلوريد الزنك كمنشئ للمسامية و يمكن توضيح تكون المسامات الصغيرة و المتجانسة من خلال حجم كلوريد الزنك و كذلك هيدراته (Hydrates) (Kırbıyık *et al.*, 2017)



الشكل (4.3). صورة الـ SEM و تحليل EDS للفحم المنشط

اعتماداً على تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء IUPAC ، نوع ايزوثرم الامتزاز للنيتروجين على سطح "الفحم المنشط" المحضر من مزيج نوى التمر والزيتون كان من نوع 1-4 ، والذي يشير الى تكون مسامات دقيقة بكميات كبيرة مع نسب ضئيلة جداً من المسامات الانتقالية، قيمة المساحة السطحية "الفحم المنشط" المحضر اعتماداً على طريقة BET كانت 1389.09 م<sup>2</sup>/غم بينما كان معدل قطر المسامات 1.21 نانومتر وحجم المسام 0.9929 سم<sup>3</sup>.



الشكل (5.3). ايزوثيرم امتزاز/فك امتزاز النتروجين على الفحم المنشط

الجدول (3-3) : قيم المساحة السطحية و قطر المسامات و الخصائص الفيزيائية الاخرى لأفضل نموذج من الفحم المنشط.

الفحم المنشط	الخاصية
1389.90	BET المساحة السطحية, م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>
1085.60	المساحة السطحية لانج ماير م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>
1425.20	t-Plot micropore area, m <sup>2</sup> /g
0.9929	V <sub>Total</sub>
0.9595	t-Plot micropore
1.21	عرض المسام (نانومتر)
1670.44 ±2.0	الرقم اليودي ,مغم.غم <sup>-1</sup>
5.31 ±0.25	الرطوبة
0.641 ±0.002	المجاميع الحامضية (ملي مول.غم <sup>-1</sup> )
0.225 ±0.001	مجموع المجاميع القاعدية
94.80	الكاربون %
3.0	الايوكسجين %

### 4.3 كفاءة ازالة الكبريت بالامتزاز Adsorptive desulfurization efficiency

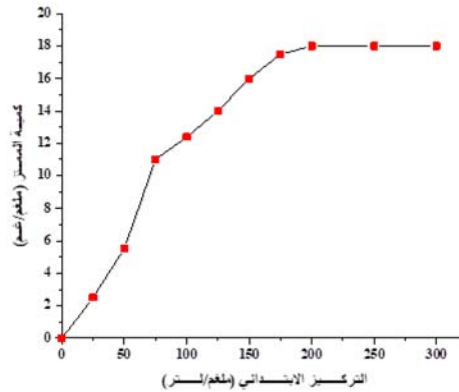
تأثير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين ، و كمية "الفحم المنشط" المستخدم في عملية ازالة الكبريت بالامتزاز ، وقت التلامس و درجة الحرارة على كفاءة عملية الامتزاز لازالة مركب الثنائي بنزو ثايوفين من نموذج الكازولين باستخدام الفحم المنشط المحضر تم دراستها بشكل مفصل .

#### 1.4.3 تأثير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين Effect of the initial concentration of DBT

##### DBT

نظرا لوجود انواع و تراكيز مختلفة من مركبات الكبريت الاروماتية في المستقطرات النفطية المختلفة ، فمن الجدير بالذكر معرفة التركيز الاولي المثالي للكبريت الذي يمكن امتزازه بكفاءة بواسطة كمية محددة من المادة المازة ، و على هذا الاساس تم اجراء عملية امتزاز مركب الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة "الفحم المنشط" باستخدام تراكيز اولية مختلفة من الثنائي بنزو ثايوفين تراوحت من 25 الى 300 جزء لكل مليون عند زمن 120 دقيقة و كمية فحم 0.15 غم و درجة حرارة 30 م° و حجم محلول 25 مل من محلول الثنائي بنزو ثايوفين.

الشكل (6.3) يوضح أن قدرة امتزاز الفحم المنشط لكل وحدة كتلية تتناسب طرديا مع التركيز الاولي لثنائي بنزو ثايوفين، أي أن قدرة امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام وزن ثابت من "الفحم المنشط" زادت بزيادة التركيز الاولي للثنائي بنزو ثايوفين، وقد تعزى هذه الزيادة في كمية الثنائي بنزو ثايوفين الممتزة مع زيادة التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين الى الزيادة في القوة الدافعة لنقل الكتلة بسبب تدرج التركيز بين المحلول (كتلة المحلول) و سطح "الفحم المنشط" (Ishaq *et al.*, 2017) . هذه الملاحظات كانت مشابهة لتلك التي سبق ذكرها من قبل باحثين آخرين (Ullah *et al.*, 2020) .

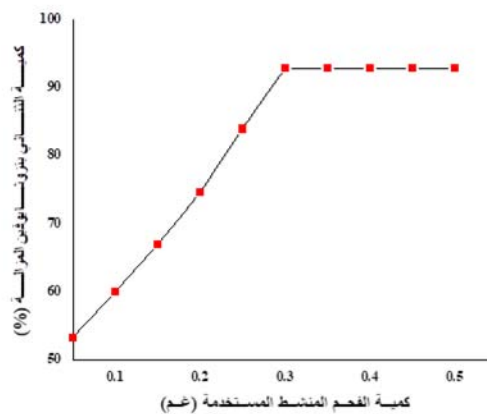


الشكل (6.3) تأثير التركيز الابتدائي على كمية الثنائي بنزو ثايوفين الممتزة

### Effect of AC dosage

### 2.4.3 تأثير كمية الفحم المنشط المستخدم:

كميات مختلفة من "الفحم المنشط" ترواحت ما بين 0.05 الى 0.5 غم بزيادة 0.05 تم تجربتها على ازالة مركب ثنائي بنزو ثايوفين عند درجة حرارة م $30^{\circ}$  و زمن 120 دقيقة باستخدام 25 مل من الكازولين الصناعي ذو التركيز 200 جزء لكل مليون "ثنائي بنزو ثايوفين".



الشكل (7.3) تأثير كمية الفحم المستخدمة على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين

الشكل (7.3) يظهر أن نسبة إزالة الثنائي بنزو ثايوفين تحسنت بزيادة كمية الفحم المنشط المستخدم في عملية الامتزاز، من 0.05 الى 0.5 غم . يعود هذا التحسن في امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين الى حقيقة أن زيادة الكمية الممتزة بتركيز ثابت ترتبط مع زيادة عدد جزيئات الفحم المنشط، و بالتالي تزداد المساحة السطحية للفحم المنشط مما يعني انه سيكون من الممكن الوصول الى مزيد من المواقع الفعالة لربط المزيد من جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين . افضل ازالة تمت باستخدام كمية 0.30 غم من الفحم المنشط، في حين

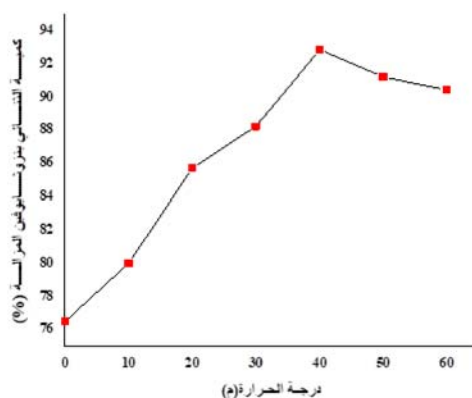
أن الكميات الأعلى من الفحم المنشط لم تؤثر على كفاءة الإزالة للتثائي بنزو ثايوفين ثابتة نتيجة لعدم توفر مواد ممتزة في الوسط. و بذلك تكون الكمية 0.30 غم من الفحم المنشط هي الافضل لامتزاز التثائي بنزو ثايوفين.

### Effect of temperature

### 3.4.3 تأثير درجة الحرارة

دراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز مهمة للغاية ، فدرجة الحرارة تتحكم بميكانيكية عمل الفحم المنشط أثناء الامتزاز عند استخدامه كمادة مازة لإزالة المركبات الحاوية على الكبريت من المُستقرات النفطية، عملية ازالة الكبريت من نموذج الكازولين تمت عند درجة حرارة 0 م° ، 10 م° ، 20 م° ، 30 م° ، 40 م° و 50 م° وبوقت تلامس 60 دقيقة و كمية فحم منشط 0.30 غم ، و حجم محلول 25 مل تركيزه 200 جزء لكل مليون من الشكل (8.3) يلاحظ أن نسبة إزالة التثائي بنزو ثايوفين زادت مع زيادة درجة الحرارة. هذه الزيادة يمكن أن تُعزى الى طبيعة امتزاز التثائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط والتي كانت في هذه الحالة ماصة للحرارة ايضاً، مع ارتفاع درجة الحرارة تزداد حركية جزيئات التثائي بنزو ثايوفين في المحلول بسبب انخفاض لزوجة المحلول ، فضلاً عن ذلك تعمل درجات الحرارة المرتفعة على توسع مسامات المادة المازة الى حد ما و بالتالي التغلب على حاجز طاقة التنشيط(Ullah et al., 2020).

و مع ذلك ادى ارتفاع درجات الحرارة فوق ال 50 م° الى تقليل ازالة التثائي بنزو ثايوفين ، لأن درجات الحرارة المرتفعة قد تُضعف التداخلات بين التثائي بنزو ثايوفين و سطح الفحم (Ahmad et al., 2017).

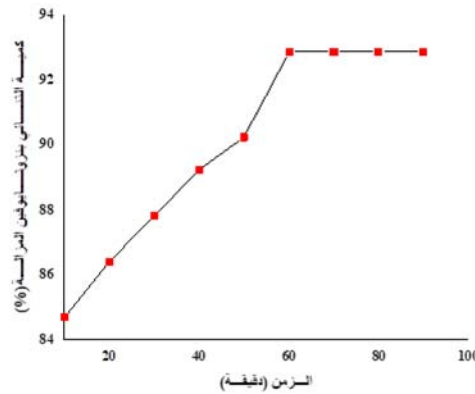


الشكل (8.3) تأثير درجة الحرارة على ازالة التثائي بنزو ثايوفين

### Effect of contact period

### 4.4.3 تأثير فترة التلامس

تحت دراسة تأثير فترات التلامس على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين من خلال تجربة فترات متنوعة (10-90) دقيقة عند درجة حرارة 30 م° و حجم 25 مل ، و تركيز 200 جزء لكل مليون من الثنائي بنزو ثايوفين و كمية فحم 0.3 غم ، يوضح الشكل (9.3) أنه بعد 20 دقيقة من بدء عملية الامتزاز تمت ازالة 85% من الثنائي بنزو ثايوفين . و تم كذلك تحقيق توازن الامتزاز بعد 60 دقيقة من بدء عملية الامتزاز المساحة السطحية و حجم المسام للفحم المنشط كافيان لاستقبال كمية جيدة من الثنائي بنزو ثايوفين في بداية عملية الامتزاز، و مع استمرار امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين تتخفف المساحة السطحية التي يمكن الوصول اليها للامتزاز بسبب نقصان المواقع النشطة المتاحة للامتزاز الى أن تصل حالة الاتزان، و بعد هذه الفترة لم يتم ملاحظة ازالة كبيرة للثنائي بنزو ثايوفين نتيجة للأشغال الكامل لمراكز الامتزاز الفعالة على الفحم المنشط ، مما لا يترك أي مسامات شاغرة لأمتصاص جزيئات ثنائي بنزو ثايوفين الاخرى . وهذه النتيجة تتوافق مع ما درس باحثون آخرون (Sadare and Daramola , 2019) .



الشكل (9.3) تأثير فترة التلامس على ازالة الثنائي بنزو ثايوفين

### Adsorption isotherms

### 5.3 ايزوثيرم الامتزاز

ايزوثيرم لانج ماير هو النموذج الاكثر شيوعاً لتحديد كمية المواد الممتزة على سطح المادة المازة كدالة للتركيز عند درجة حرارة محددة، و يمكن استخدامه ايضا للوصف الكمي لأنشاء طبقة أحادية على السطح الخارجي للمادة المازة و لا يحدث أي امتزاز اضافي بعد تكون هذه الطبقة الاحادية ، وفضلاً عن ذلك يمكن استخدام هذا النموذج لامتزاز طبقة أحادية على سطح يحتوي عدد من المواقع الفعالة، و تم توضيح نموذج لانج ماير في تعبيره الرياضي في معادلة 4 و تم استخدامه في تحليل بيانات الأمتزاز بواسطة الفحم المنشط.

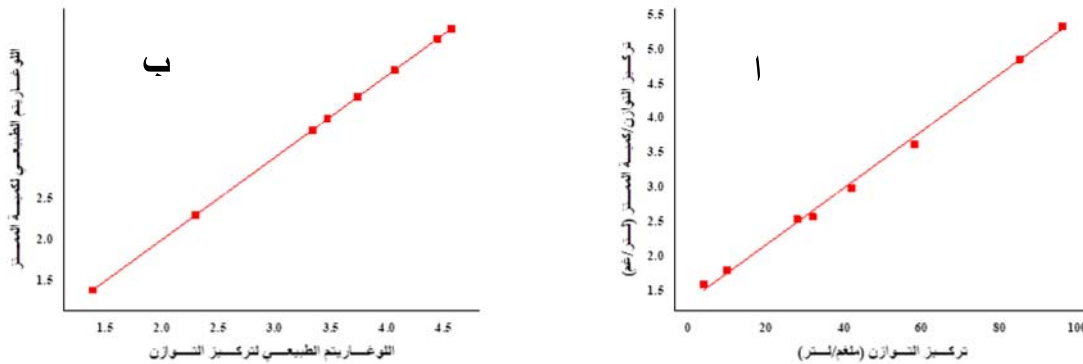
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (4)$$

حيث  $C_e$  (mg/L),  $q_e$  (mg/g),  $q_m$  (mg/g) , و  $K_L$  تركيز التوازن للتثائي بنزو ثايوفين (ملغم. لتر<sup>-1</sup>), كمية التثائي بنزو ثايوفين الممتزة على وحدة الكتلة لفحم المنشط (ملغم. غم<sup>-1</sup>) , ثابت قدرة امتزاز لانج ماير القسوى (ملغم. غم<sup>-1</sup>) , ثابت لانج ماير لمعدل الامتزاز (لتر. ملغم<sup>-1</sup>) على التوالي.

رسم  $C_e$  (mg/L) مقابل  $C_e/q_e$  (g/L) سوف يعطي  $q_m$  و التي يمكن تحديدها من رسم الميل (slop), و  $K_L$  التي يمكن قياسها من تقاطع الميل شكل (10.3) , و يعتبر عامل الفصل  $R_L$  عاملا مهما بلا ابعاد لانه يوفر خاصية ايزوثيرم لانج ماير، ولقد تم استخدام المعادلة التالية لحساب  $R_L$  .

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (5)$$

يعد أمتزاز التثائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط مناسباً نظراً لان عامل الفصل الذي تم الحصول عليه لأمتزاز التثائي بنزو ثايوفين هو  $0 < R_L < 1$ .



الشكل (10.3). (ا) ايزوثيرم لانج ماير و(ب) فرويندلش لامتزاز التثائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط

نموذج فرندلج هو الذي يصف الامتزاز متعدد الطبقات ، كما في المعادلة 6.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (6)$$

حيث  $K_F$  و  $1/n$  هي ثوابت فريندلش لقدرة الامتزاز (ملغم.غم<sup>-1</sup>) وشدة الامتزاز (غم. لتر<sup>-1</sup>) على التوالي , وهي دليل على مدى ملائمة عملية الامتزاز , و الرسم الخطي لهذا الايزوثيرم يعطي ثوابت

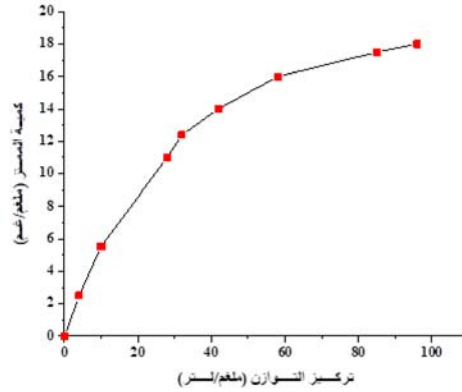
فرويندلش  $n$  و  $K_f$  و التي يمكن الحصول عليها من الميل و القطع لرسم  $\ln q_e$  مقابل  $\ln C_e$  الشكل (10.3)(ب). قيمة  $n$  التي هي اكبر من 1 تفترض ان الامتزاز قد حصل .

يتضح من جدول 4 الذي يذكر متغيرات الامتزاز من كلا نموذجي الامتزاز أن امتزاز جزيئة الثنائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط كان مناسباً بشكل افضل لايزوثيرم فرويندلش من ايزوثيرم لانج ماير، و تم استخلاص هذه الاستنتاجات من قيمة  $R^2$  الاعلى نسبياً ( $R^2=0.9872$ ) لأيزوثيرم فرندلج بالمقارنة مع ايزوثيرم لانج ماير ( $R^2=0.9787$ ) و يشير هذا الى الطبيعة المسامية و غير المتجانسة للفحم المنشط (Yaseen *et al.*, 2021).

الجدول (3-4): ثوابت ايزوثيرم لانج ماير و فرويندلش لامتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على الفحم النشط

ايزوثيرم لانج ماير				ايزوثيرم فرويندلش		
$q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$N$	$K_F$	$R^2$
45.24	0.0105	0.3255	0.9787	1.28	1.07	0.9873

وفقاً لتصنيف Giles لايزوثيرمات الامتزاز، فإن امتزاز ثنائي بنزو ثايوفين على سطح الفحم المنشط كانت مشابهة للايزوثيرم من نوع L و شكل هذا الايزوثيرم يشير الى طبيعة التداخل بين المذاب و السطح الماز. ايضاً ان العثور على مواقع شاغرة لجزيئات المذاب الجديدة يزداد صعوبة حيث يتم ملئ المزيد من المواقع بالمادة الممتزة و هذا الايزوثيرم ايضاً نموذجي للأنظمة التي لا تحتوي على منافسة شديدة من المذيبات لمواقع الامتزاز النشطة و توازن ايزوثيرم لانج ماير لامتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على سطح الفحم موضح في الشكل (10.3) (ا).



الشكل (11.3) ايزوثيرم امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط

### Adsorption Kinetics

### 6.3 حركية الامتزاز

تستطيع حركية الرتبة الاولى الكاذبة أن تصف الخطوة الابتدائية لعملية الامتزاز ، و مع ذلك الرتبة الثانية الكاذبة تستطيع ان تصف عملية الامتزاز بأكملها (Fu et al., 2013). نتائج الامتزاز للثنائي بنزو ثايوفين على الفحم المنشط المحضر من مزيج نوى التمر والزيتون تم تحليلها طبقاً لحركية الرتبة الاولى الكاذبة و الرتبة الثانية الكاذبة و التي يمكن كتابة معادلتها على التوالي على النحو الآتي :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_2 t \dots \dots (7)$$

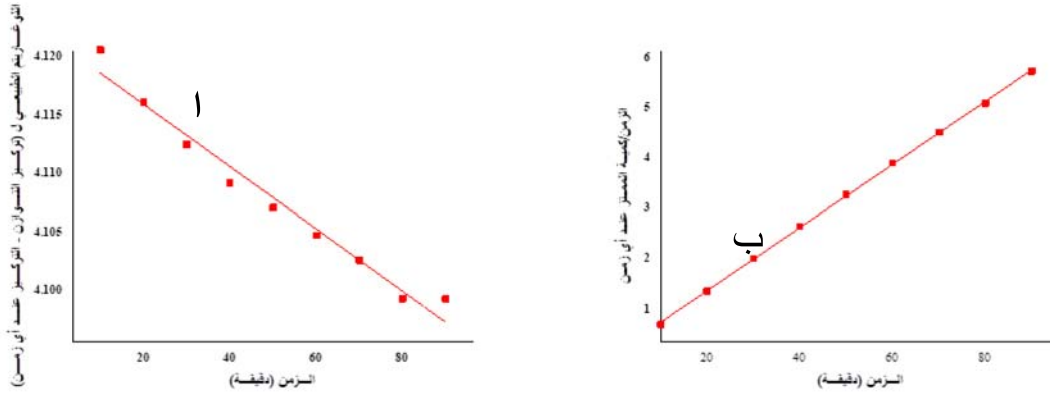
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots (8)$$

حيث  $q_e$  (mg/g) و  $q_t$  (mg/g) هي كمية الثنائي بنزو ثايوفين الممتص عند وقت معين و عند حالة الاتزان على التوالي، بينما  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg min})$ ) هي ثابت السرعة للرتبة الاولى الكاذبة و الرتبة الثانية الكاذبة على التوالي و الجدول (3-5) يبين أن نموذج الحركية للرتبة الاولى الكاذبة لم ينجح في ملائمة البيانات التي تم الحصول عليها لعملية الامتزاز بشكل مرضي و تم هذا الاستنتاج من قيم  $q_e$  و  $R^2$ . كانت قيمة  $q_e$  للرتبة الاولى الكاذبة منخفضة جداً (1.76 ملغم/غم) مقارنة بالرتبة الثانية الكاذبة (16.12 ملغم/غم) و هو قريب من ذلك الذي تم الحصول عليه تجريبياً ، حيث كانت قيمة  $R^2$  للرتبة الثانية الكاذبة ( $R^2=0.9998$ ) اكبر من قيمة  $R^2$  للرتبة الاولى الكاذبة ( $R^2=0.9929$ ).

الجدول (3-5): المتغيرات الحركية لامتماز الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط

الرتبة الاولى الكاذبة			الرتبة الثانية الكاذبة		
$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_1$ (L/min)	$R^2$	$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_2$ (mg/g min)	$R^2$
1.76	0.0037	0.9929	16.121	0.0308	0.9998

الشكل (12.3) (ا) يوضح رسم حركية الرتبة الاولى الكاذبة لامتماز الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط , في حين شكل (12.3) (ب) يوضح رسم حركية الرتبة الثانية الكاذبة .



الشكل (12.3) . (ا)الرتبة الاولى الكاذبة و(ب) "الرتبة الثانية الكاذبة"

### Desulfurization of local gasoline

### 7.3 ازالة الكبريت لنماذج الكازولين التجاري

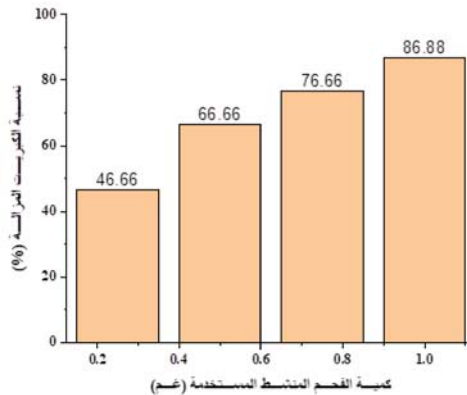
في هذه الدراسة، تم ايضا دراسة عملية ازالة الكبريت بالامتزاز من وقود الكازولين الحقيقي ( المحلي) بأستخدام كميات مختلفة من الفحم المنشط تحت الظروف المثلى التي تم الحصول عليها مسبقاً . وقد وجد أن عملية ازالة الكبريت بالامتزاز لعينات الكازولين الحقيقي في ظل الظروف المثلى ( 0.3 غم من الفحم المنشط و 25 مل من الوقود و وقت 60 دقيقة و درجة حرارة 50 م° و تركيز 200 جزء لكل مليون ) ، كانت اقل بكثير من تلك التي تم تحقيقها مع النموذج المصنع ، نسبة إزالة الثنائي بنزو ثايوفين من نموذج الكازولين ( المودل) في الظروف المثلى كانت 92.86% بينما كانت نسبة ازالة الكبريت بالامتزاز في نفس الظروف المثلى لعينة الكازولين الحقيقي 46.66% و يعزى هذا الاختلاف الكبير في النسبة المئوية لازالة المركبات الحاوية على الكبريت بين النموذج (المودل) والكازولين التجاري الى حقيقة ان العينة التجارية

تحتوي على انواع اكثر تعقيدا من المركبات الاروماتية مثل ثنائي بنزو ثايوفين و 4- مثل ثنائي بنزو ثايوفين و 2,4- ثنائي مثل ثنائي بنزو ثايوفين و 4,6- ثنائي مثل ثنائي بنزو ثايوفين و 2- مثل ثنائي بنزو ثايوفين و 2,4,6- ثلاثي مثل ثنائي بنزو ثايوفين ، وجود سلاسل الاكيل الجانبية في الاشكال الاخرى للثنائي بنزو ثايوفين أدت الى زيادة الاعاقة الفراغية ، مما يقلل من كفاءة ازالة مركبات الكبريت من العينة الحقيقية (Yaseen *et al.*, 2021) .

### 1.7.3 تأثير كمية الفحم المنشط المستخدم في عملية ازالة الكبريت من الكازولين التجاري

#### The effect of the amount of activated charcoal used in the commercial gasoline desulfurization process

، كما هو موضح في الشكل (13.3) أن زيادة كمية الفحم المنشط المستخدم في عملية ازالة الكبريت بالامتزاز من الكازولين الحقيقي أدت الى زيادة النسبة المئوية لأزالة المركبات الحاوية على الكبريت ، و تعود هذه الزيادة في عملية الازالة الى زيادة قدرة الامتزاز مع زادة كمية الفحم المنشط المستخدم و التي ادت الى زيادة المواقع النشطة التي يمكن الوصول اليها بسبب زيادة عدد دقائق الفحم المنشط.



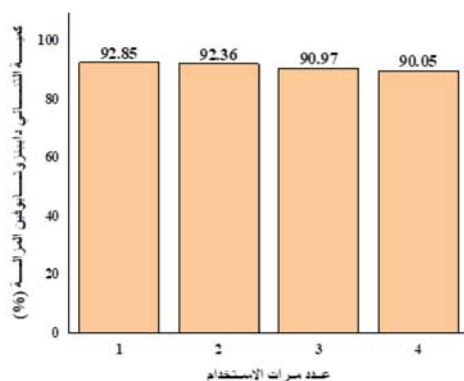
شكل (13.3). تأثير كمية الفحم المنشط مع نسبة ازالة الكبريت من نماذج الكازولين الحقيقي

#### Reusability of Activated Carbon

#### 8.3 اعادة استخدام الفحم المنشط

تم وضع عينات الفحم المنشط المستهلكة تم وضعها في جهاز Soxhlet extracto لاستخلاص جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين الممتازة على سطح الفحم المنشط بأستخدام مذيب الهكسان ، بعد ذلك تم تجفيف العينة عندة 110م° لمدة 5 ساعات ثم تطبيقها في عملية ازالة الكبريت تحت الظروف المثلى التي

تم الحصول عليها . الشكل (14.3) يوضح ان كفاءة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام الفحم المنشط المعاد استرجاعه وتنشيطه كانت متماثلة تقريبا في كل مرة ، بحيث كانت النسبة المئوية للازالة %92.85 في المرة الاولى بينما بلغت %90.05 بعد المرة الرابعة . تشير هذه النتائج ان مواقع الامتزاز الفعالة على سطح الفحم المنشط لا تزال عملية و يمكن الوصول اليها لامتزاز جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين . لذلك يمكن التوصية بان الفحم المنشط الذي تم تحضيره في هذه الدراسة هو مادة مازة عملية لازالة الكبريت بالامتزاز في المجال الصناعي .



الشكل (14.3). اعادة استرجاع الفحم المستهلك

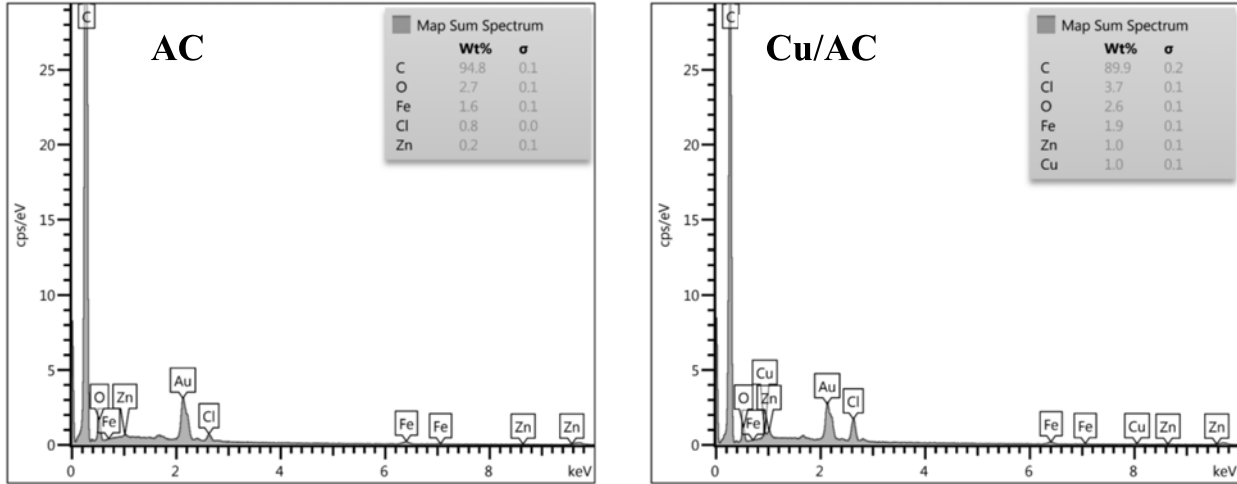
### 9.3 متراكب النحاس المحمل على الفحم المنشط Cu/AC composite

استخدم الفحم المنشط في تحضير انواع مختلفة من المتراكبات الكربونية والتي بدورها استغلت في عملية الازالة الامتزازية لمركبات الكبريت من وقود الكازولين المحضر والتجاري.

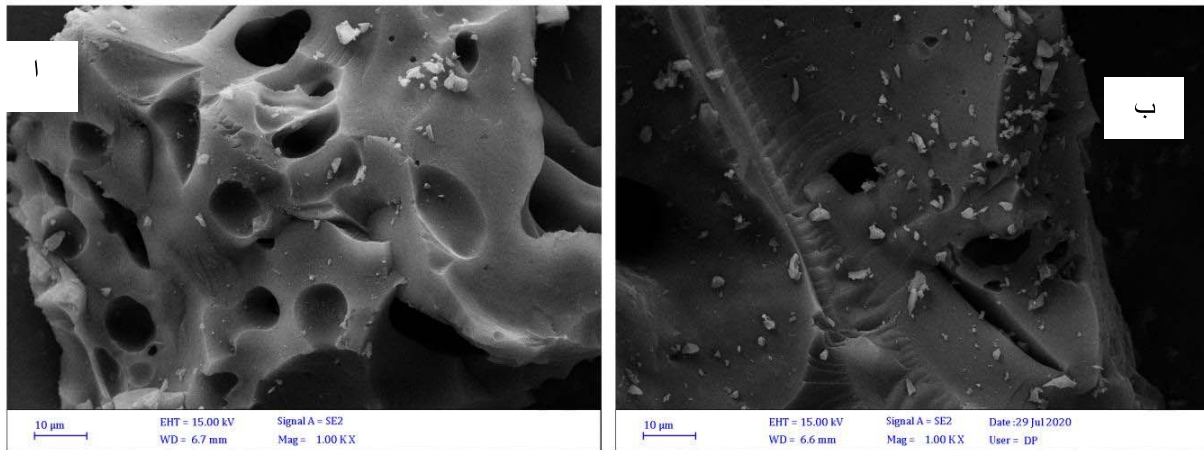
#### 1.9.3 تشخيص متراكب النحاس الكربوني Characterization of Cu/AC composite

المتراكب الكربوني Cu/AC تم تحليله بنفس التقنيات التي استخدمت في تحليل الفحم المنشط الاصلي الذي استخدم في تحضيره لغرض معرفة الاختلافات التي طرأت على تركيب الفحم المنشط الاصلي بعد عملية تحويره بالنحاس، و نتائج التحليل العنصري لمتراكب النحاس تشير الى نقصان محتوى الكربون

من جانب اخر، يلاحظ وجود عنصر النحاس مع زيادة كمية الكلور الموجودة في المترابك مما يثبت تحميل املاح النحاس (كلوريد النحاس) على سطح الفحم المنشط فيما يخص وجود عنصر الخارصين، فهو عامل التنشيط الذي استخدم في تحضير الفحم المنشط، في حين إن عنصر الحديد هو موجود اصلا في المادة الاولية قبل التنشيط اما عن الذهب فه يستخدم في جهاز القياس .



الشكل (15.3). طيف العناصر لمترابك النحاس الكربوني



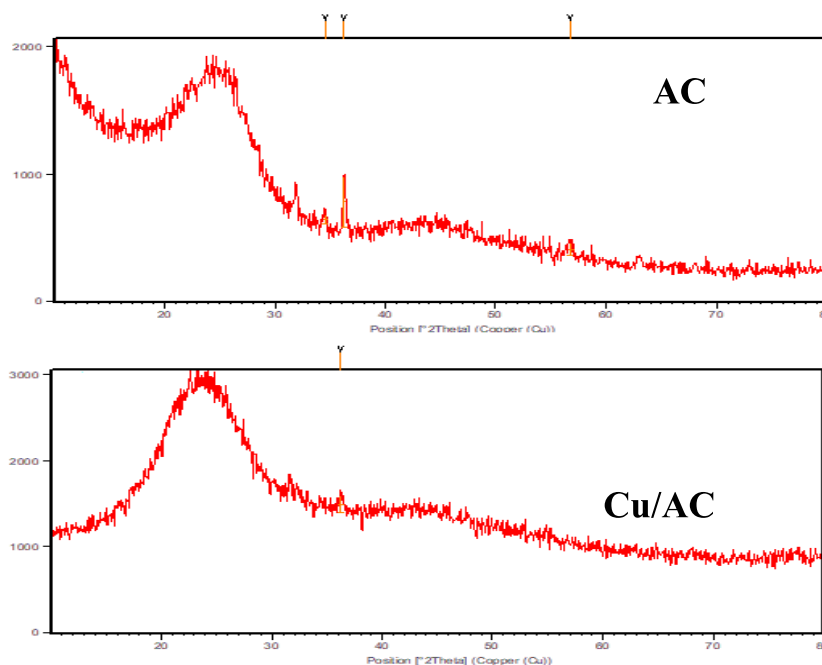
الشكل (16.3) . صور المجهر الإلكتروني الماسح (ا) للفحم المنشط الاصيلي و (ب) مترابك النحاس الكربوني

يلاحظ من صور المجهر الإلكتروني الماسح إن سطح الفحم المنشط الاصيلي قد طرأ عليه بعض التغيرات بعد عملية تحميل النحاس على سطحه، و هذه التغيرات تتمثل باختفاء بعض المسامات التي كانت موجودة على سطح الفحم الاصيلي نتيجة تكوين طبقة من جزيئات كلوريد النحاس على سطح الفحم المنشط.

كما يلاحظ ايضا وجود شظايا صغيرة الحجم من جزيئات كلوريد النحاس على سطح الفحم المنشط، والتي ربما قد تلعب دورا مهما في عملية ازالة مركبات الكبريت من نماذج الكازولين.

يلاحظ من الشكل (17.3) والذي يمثل طيف حيود الاشعة السينية للفحم المنشط الاصلي ومترابك الكربون المشتق منه بقاء القمتين  $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$  و القمة الثانية بين  $2\theta = 40^\circ - 50^\circ$  و التي تنتمي الى الصفائح

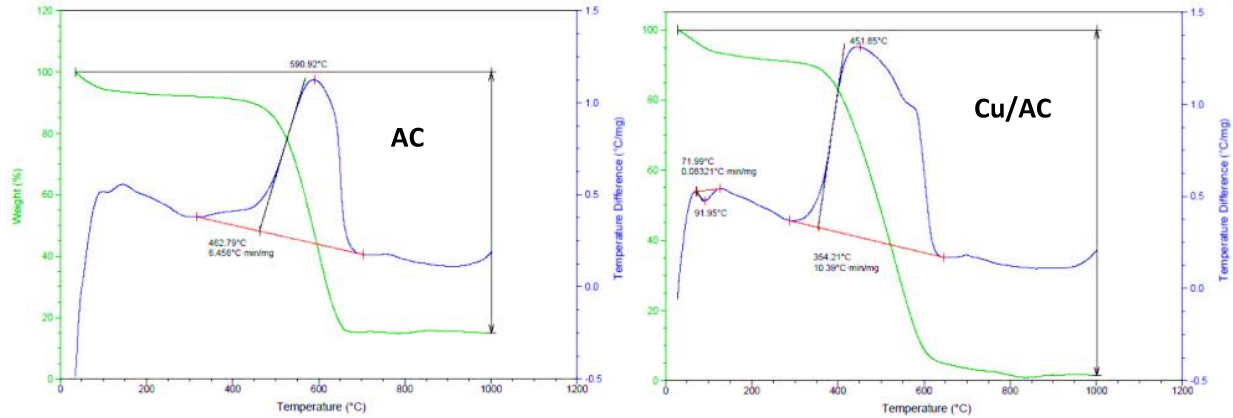
(002) و (100) واللذان تؤكدان بقاء الكربون بحالته غير المتبلورة، أما الحزمة  $2\theta = 36^\circ$  فتشير الى وجود كلوريد النحاس (Zhou et al., 2016; Hasanzadeh, 2020). الصفائح الحادة للـ AC مع ازدياد عرض الحزمتين العريضتين هذا يشير الى التداخل الذي حصل بين المجاميع الموجودة على سطح الـ AC و ملح الـ Cu.



الشكل (17.3). طيف حيود الاشعة السينية لمترابك النحاس الكربوني

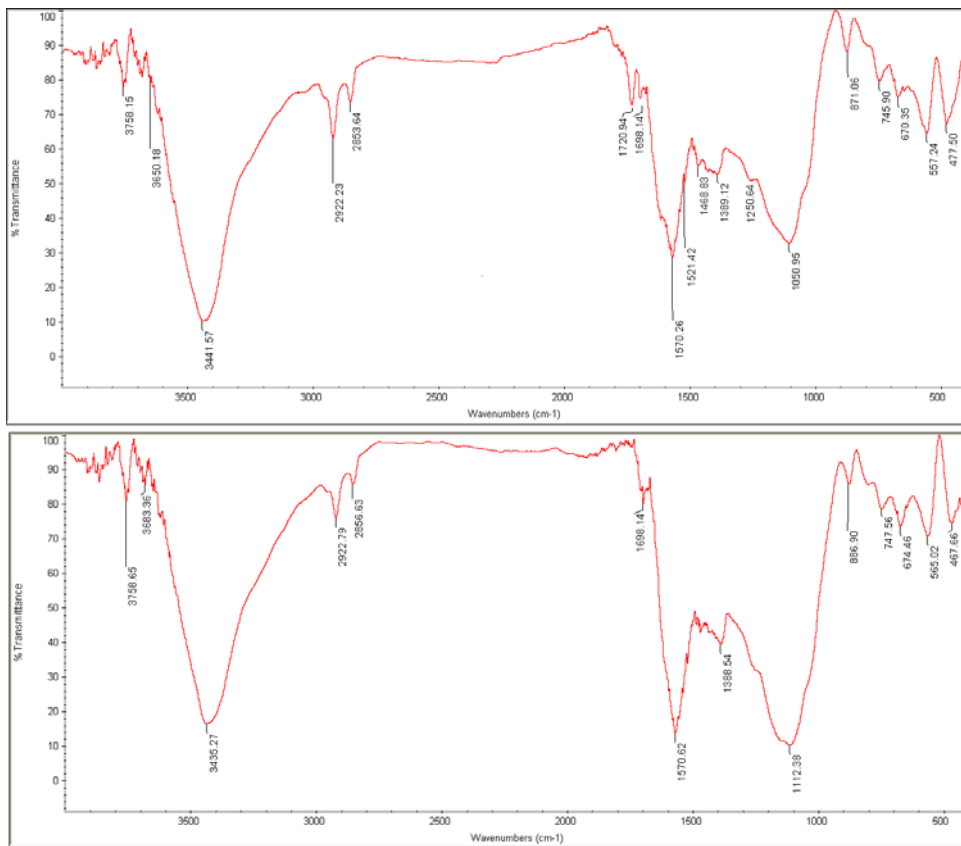
من خلال الشكل (18.3) والذي يوضح منحنيات التحلل الحراري الوزني لكل من الفحم المنشط ومترابكه الكربوني يتبين أن مترابك النحاس الكربوني بقي ثابتاً الى درجة حرارة تقريبا 390 م، حيث في المرحلة الاولى فقد فقط 7% بين 27-68 م من وزنه و تعتبر هذه النسبة هي نسبة الماء الممتز فيزيائياً، و في المرحلة الثانية أيضا لم يفقد سوى 12% من وزنه بين 68-390 م، لكن نلاحظ انه سرعان ما ازدادت سرعة تفككه بين درجة حرارة 390-620 م وفقد حوالي 90% من وزنه، اي انه بدأ بالتفكك قبل درجة

حرارة تفكك الفحم لوحده، و يعزى هذا التفكك السريع الى وجود املاح النحاس التي بدورها سرّعت من عملية التكسير الحراري لمتراكب النحاس الكربوني (Kim and Yie, 2005; Saleh and Danmaliki, 2016).

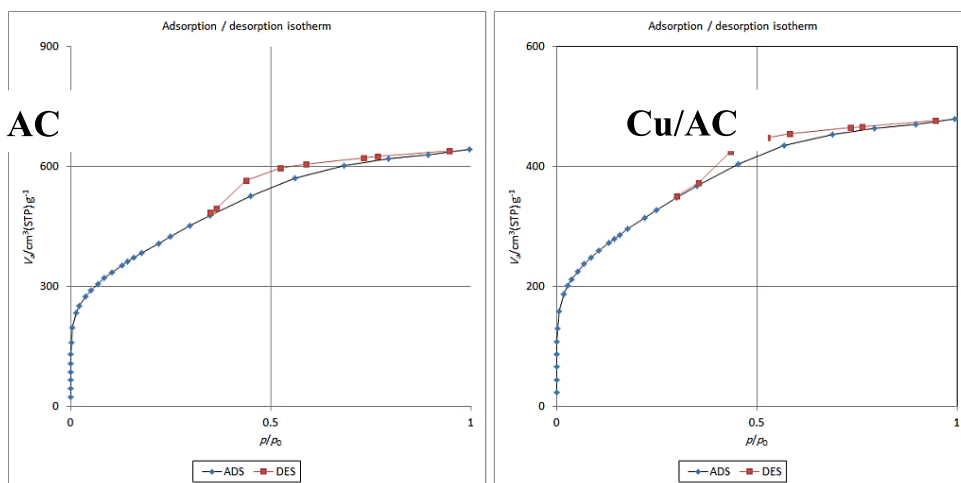


الشكل (18.3) منحنيات التحليل الحراري الوزني للفحم المنشط و متراكبه الكربوني

طيف الأشعة تحت الحمراء للفحم المنشط و متراكبه النحاسي موضحان في الشكل (19.3). طيف الأشعة تحت الحمراء للمتراكب النحاسي أظهر وجود نفس الحزم الموجودة في الفحم الاصلي مع زيادة أو نقصان في قيم الأطوال الموجية لحزم الامتصاص و من أهم الحزم الملاحظة هي حزمة الامتصاص في الموقع  $3435 \text{ سم}^{-1}$  والتي تعود الى مط اهتزاز مجموعة الهيدروكسيل، في حين حزمة الامتصاص عند الموقع  $2856-2922 \text{ سم}^{-1}$  تشير الى اهتزاز المط لمجموعة (C-H) حزمة الامتصاص عند الموقع  $1698 \text{ سم}^{-1}$  فتعود الى مط اهتزاز مجموعة الكربونيل (C=O)، أما حزمة الامتصاص المحصورة بين  $1162-1209 \text{ سم}^{-1}$  فتعود الى مط الاصرة (C-O) في الايثرات و الاسترات، أخيرا الحزمة الواقعة بين  $467-886 \text{ سم}^{-1}$  فإنها تعود الى مط اهتزاز Cu-O (Saleh , 2018; De Oliveira *et al.*, 2019; Kim and Yie, 2005)



الشكل (19.3). طيف الاشعة تحت الحمراء للفحم المنشط و "متراكبه النحاسي الكربوني"



الشكل (20.3). منحنى امتزاز/فك امتزاز النتروجين على سطح "الفحم المنشط" ومتراكبه الكربوني

بالاعتماد على الامتزاز النتروجيني نلاحظ نقصان المساحة السطحية ، حيث كانت قيمة المساحة السطحية للفحم المنشط 1389.9 م<sup>2</sup>/غم ، وحجم المسام 0.9929 سم في و معدل قطر ، 1.21 نانومتر بينما اصبحت المساحة السطحية للمترابك الكربوني النحاسي 1071.70 م<sup>2</sup>/غم ، و معدل قطر المسام 1.21 نانومتر وحجم المسام 0.7402 سم<sup>3</sup> . نقصان المساحة السطحية للمترابك الكربوني مقارنة بالفحم الاصلي يُشير الى امتزاز مركبات النحاس على سطح الفحم المنشط ، و هذا يتفق مع نتائج ال SEM

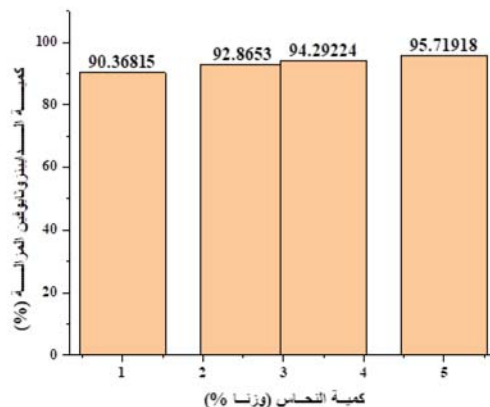
الجدول (3-6): يوضح قيم المساحة السطحية و قطر المسامات و الخصائص الاخرى لأفضل نموذج من الفحم المنشط و مترابكه النحاسي .

الخاصية	الفحم المنشط	مترابك النحاس
BET المساحة السطحية, م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>	1389.90	1071.70
المساحة السطحية لانج ماير م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>	1085.60	761.87
t-Plot micropore area, m <sup>2</sup> /g	1425.20	1085.60
V <sub>Total</sub>	0.9929	0.7402
t-Plot micropore	0.9595	0.7157
عرض المسام (نانومتر)	1.21	1.21
الرقم البيودي ,مغم.غم <sup>-1</sup>	1670.44 ±2.0	1310±2.0
الرطوبة	5.31 ±0.25	5.51 ±0.25
المجاميع الحامضية (ملي مول.غم <sup>-1</sup> )	0.641 ±0.002	1.25±0.002
مجموع المجاميع القاعدية	0.225 ±0.001	0.25±0.001
الكربون %	94.80	89.9
الايوكسجين %	3.0	3.0

### Adsorptive desulfurization

### 2.9.3 ازالة الكبريت بالامتزاز

أستخدم المترابك الكربوني النحاسي في عملية الازالة الامتزازية لمركب الكبريت من "نموذج الكازولين". لذلك ، تم دراسة تأثير أهم العوامل المؤثرة على الازالة الامتزازية لمركب الكبريت، وكما يأتي:



شكل (21.3). تأثير نسبة تحميل النحاس على ازالة الكبرت

### Effect of Cupper ratio

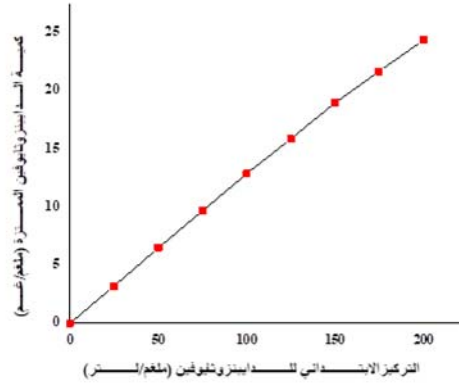
### 1.2.9.3 تأثير نسبة النحاس ( $CuCl_2$ ) المحمل

زيادة نسبة النحاس المحملة على الفحم المنشط قادت الى زيادة نسبة ازالة الثنائي "بنزو ثايوفين" ، حيث تم ازالة 90.36% من "الثنائي بنزو ثايوفين" عنده تحميل 1% من النحاس على الفحم المنشط و استمرت زيادة نسبة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" مع زيادة نسبة النحاس المحمل الى ان وصلت 95.71% عند تحميل 5% من النحاس على الفحم المنشط ، و كما هو موضح في الشكل (21.3) (Kim and Yie, 2005)

### 2.2.9.3 تأثير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين Effect of BDT initial concentration

عملية امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" باستخدام متراكب النحاس الكربوني تم دراستها باستخدام تراكيز أولية مختلفة من "الثنائي بنزو ثايوفين" تراوحت من 25 الى 200 عنده زمن قدره 120 دقيقة و 0.15 غم من متراكب النحاس الكربوني، عند درجة حرارة 30 م° و حجم محلول 25 مل من الثنائي بنزو ثايوفين و يوضح الشكل (22.3) قدرة الامتزاز لمتراكب النحاس الكربوني مع التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين" ، حيث يتضح ان قدرة متراكب النحاس الكربوني على امتصاص الثنائي بنزو ثايوفين زادت مع زيادة التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين ، و تعزى هذه الزيادة في كمية "الثنائي بنزو ثايوفين" الممتزة بواسطة متراكب النحاس الكربوني مع زيادة تركيز "الثنائي بنزو ثايوفين" الابتدائي الى زيادة القوة

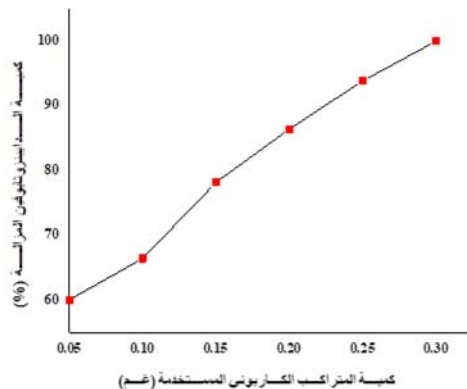
الدافعة لنقل الكتلة، بسبب التدرج الحاصل في التركيز بين سطح متراكب النحاس الكربوني المحلول ( كتلة المحلول ) ( Ullah *et al.*, 2020 ) .



الشكل (22.3). تأثير تغير التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين

### 3.2.9.3 تأثير كمية متراكب النحاس الكربوني Effect of the amount Cu /Ac of composite

تأثير كمية متراكب النحاس الكربوني المستخدم في ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" من الوقود الصناعي تم دراسته من خلال استخدام اوزان مختلفة منه تراوحت 0.05 الى 0.3 غم مع زيادة 0.05 غم في كل مرة ، حيث استخدم 25مل من محلول "الثنائي بنزو ثايوفين" بتركيز 200 جزء لكل مليون ، و زمن قدره 120 دقيقة ، عنده درجة حرارة 30 م° ، الشكل (23.3) يشير الى زيادة نسبة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" مع زيادة كمية متراكب النحاس الكربوني في عملية الامتزاز و يعود هذا التحسن في نسبة امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين الى حقيقة ان زيادة الكمية المازة تعني ازدياد عدد جزئيات متراكب النحاس الكربوني المتوفرة للامتزاز وبالتالي سوف تزداد المساحة السطحية للمتراكب الكربوني المستخدم و هذا يعني انه من الممكن الوصول الى عدد اكبر من المواقع الفعالة لربط عدد اكبر من جزئيات "الثنائي بنزو ثايوفين" الى ان وصلت الى اقصى ازالة 100% عند كمية متراكب كربوني بلغت 0.3 غم (Rakesh Kumar and Srivastava, 2012).

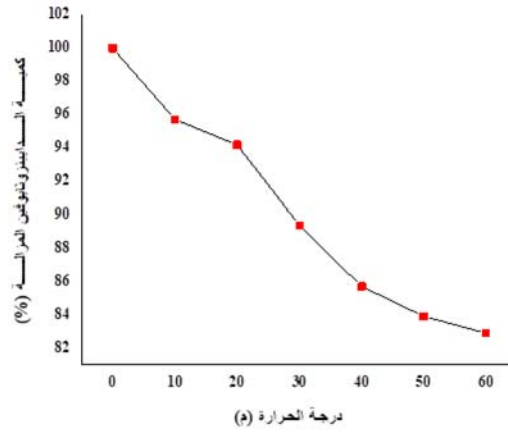


الشكل (23.3). كمية مترابك النحاس الكربوني مع كمية الثنائي البنزوثايوفين المزال

### Temperature effect

### 4.2.9.3 تأثير درجة الحرارة على ازالة الثنائي بنزوثايوفين

عملية ازالة "الثنائي بنزوثايوفين" باستخدام مترابك النحاس الكربوني تم دراستها عند درجات حرارة مختلفة ابتدأت من الصفر م° الى 60 م° مع زيادة 10 م في كل مرة , في حين كان زمن التلامس 120 دقيقة، و حجم 25 مل من محلول "الثنائي بنزوثايوفين" بتركيز 200 جزء لكل مليون و كمية من مترابك النحاس الكربوني المستخدمة 0.3غم . النتائج المعروضة في الشكل (24.3) تشير الى ان الزيادة في درجة الحرارة كان لها تأثيرا سلبيا على كفاءة مترابك النحاس الكربوني في ازالة "الثنائي بنزوثايوفين" عند درجة حرارة 60 م°، الازالة الكلية (100%) حدثت عند درجة حرارة الصفر م° ، ويمكن تعليل السبب ذلك الى حدوث تفاعل تكوين المعقدات باي بين البنزوثايوفين و مترابك النحاس الكربوني و هي تفاعلات باعثة للحرارة و لربما ان القوى الثانوية بين النحاس و الAC تتحطم عند ازدياد درجة الحرارة , and Verma, (Prajapati 2018; Ahmad *et al.*, 2017) .

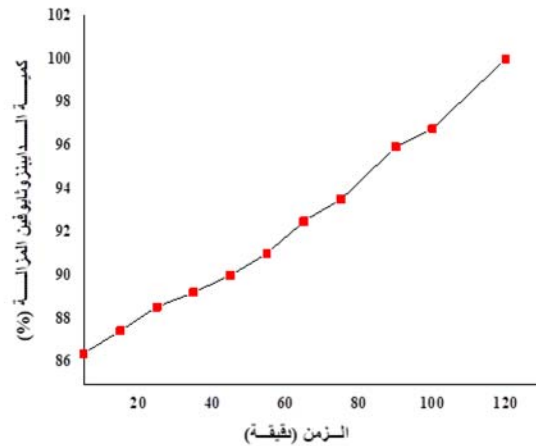


الشكل (24.3) . تأثير درجة الحرارة على كمية الثنائي بنزو ثايوفين المزال

### Effect of contact period

### 5.2.9.3 تأثير فترة التلامس

كما هو موضح في الشكل (25.3) ان زيادة زمن التلامس سوف تؤدي الى زيادة كفاءة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" بواسطة متراكب النحاس الكربوني ، و يتضح السعة العالية لازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" عنده بداية التفاعل حيث أمكن ازالة ما يقرب من 90 % من "الثنائي بنزو ثايوفين" بعد 20 دقيقة من بداية عملية الامتزاز، و استمرت زيادة كفاءة الازالة مع زيادة زمن التلامس لكن بمعدل ارتفاع اقل الى أن وصل الى نسبة ازالة 100% بعد مرور 120 دقيقة من بدأ عملية الامتزاز (Nazal et al., 2019) .

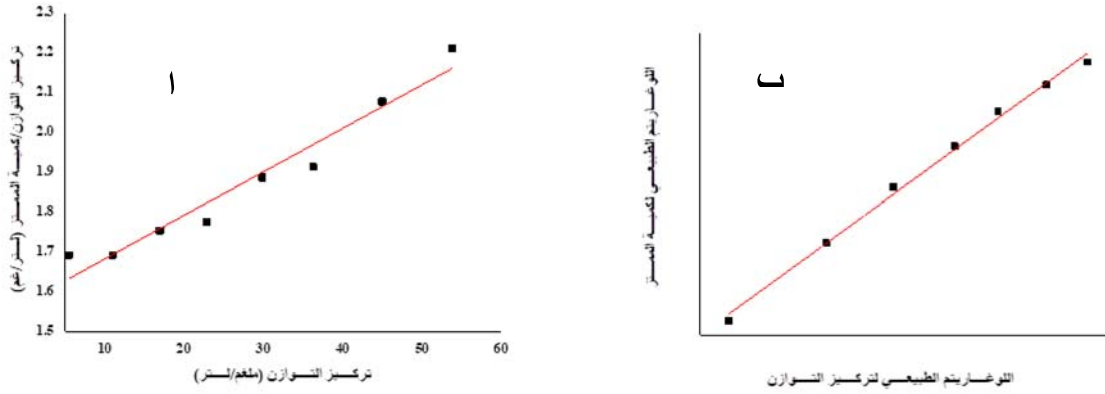


الشكل (25.3) تأثير فترة التلامس

### Adsorption Isotherms

### 3.9.3 ايزوثيرم الامتزاز

تم ايضا دراسة ايزوثيرمات امتزاز "الثنائي بنزوثايوفين" باستخدام متراكب النحاس الكربوني المحضر، وكما هو موضح في الاشكال (ا)، (ب) (26.3). كما هو الحال مع الفحم المنشط، نتائج امتزاز "الثنائي بنزوثايوفين" باستخدام متراكب النحاس الكربوني المحضر كانت متلائمة اكثر من نموذج فريندلش للامتزاز، كما هو معطى في الجدول 4 الذي يعرض متغيرات الامتزاز لكلا نموذجي الامتزاز. هذه النتائج تم استنتاجها من قيم معامل الارتباط، حيث كانت قيمة معامل الارتباط في حالة "ايزوثيرم فريندلش" أعلى نسبياً تم استخلاص هذه الاستنتاجات من قيمة  $R^2=0.9964$  بالمقارنة مع ايزوثيرم لانج ماير ( $R^2=0.9777$ ). و يشير هذا الى الطبيعة المسامية، و غير المتجانسة، للفحم المنشط (Khan et al., 2020).

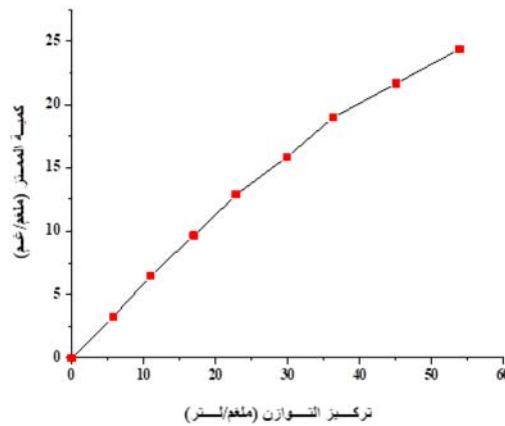


الشكل (26.3). (ب) ايزوثيرم فرويندلش , (ا) ايزوثيرم لانج ماير , جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين على متراكب النحاس الكربوني

الجدول (3-7): قيمة المتغيرات فرويندلش و لانج ماير

ايزوثيرم لانج ماير				ايزوثيرم فرندلج		
$q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$N$	$K_F$	$R^2$
95.96	0.0066	0.4310	0.9777	1.13	1.30	0.9964

وفقا لتصنيف Giles أن أمتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على متراكب النحاس الكربوني مشابه ايضا لايثيرم من نوع L والذي تم شرحه سابقا.



الشكل (27.3) ايزوثيرم الامتزاز, للثنائي بنزو ثايوفين على متراكب النحاس الكربوني

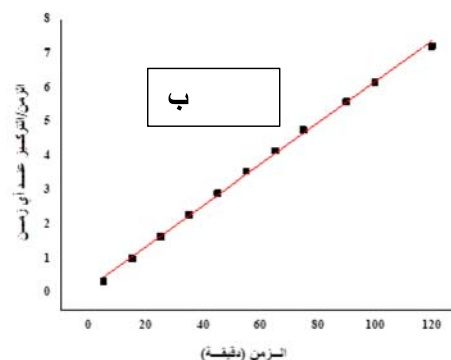
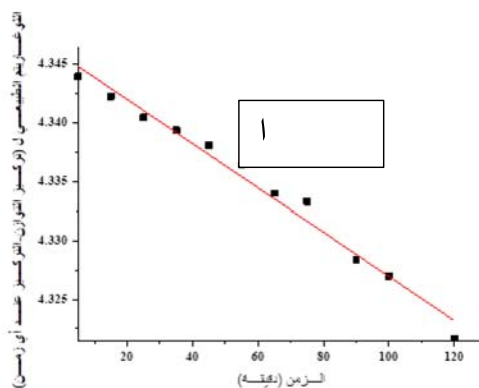
## Adsorption Kinetics

## 4.9.3 حركية الامتزاز

حركيات امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" باستخدام متراكب النحاس الكربوني المحضر قد تم ايضا دراستها وكما هو موضح في الشكل (28.3). كما هو الحال مع الفحم المنشط، نتائج امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" باستخدام متراكب النحاس الكربوني المحضر كانت متلائمة اكثر من حركية الرتبة الثانية الكاذبة كما هو معطى في الجدول (3-8) و هذه النتائج تم استنتاجها من قيم معامل الارتباط حيث كانت قيمة معامل الارتباط في حالة حركية الرتبة الثانية الكاذبة ( $R^2=0.9986$ ) أعلى نسبيا بالمقارنة مع قيمة معامل الارتباط في حالة حركية الرتبة الأولى الكاذبة ( $R^2=0.9820$ ) (Khan *et al.*, 2020).

الجدول (3-8): المتغيرات الحركية للامتزاز

الرتبة الاولى الكاذبة			الرتبة الثانية الكاذبة		
$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_1$ (L/min)	$R^2$	$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_2$ (mg/g min)	$R^2$
4.34	0.00019	0.9820	17.0	0.0230	0.9986



الشكل (28.3). (ا) الرتبة الاولى الكاذبة"، (ب) الرتبة الثانية الكاذبة ، لمتراكب النحاس

### 5.9.3 ازالة الكبريت من نماذج الكازولين التجاري باستخدام متراكب النحاس الكربوني

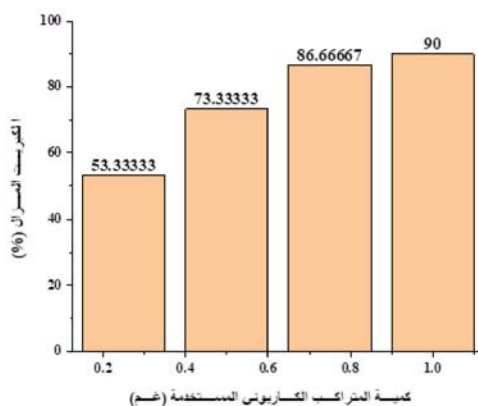
#### Adsorptive desulfurization of conventional gasoline sample

ان عملية ازالة الكبريت بالامتزاز من نموذج "الكازولين التجاري" باستخدام كميات مختلفة من متراكب النحاس الكربوني في نفس الظروف المثلى ( 25 من النموذج و كمية متراكب كربوني، 0.3 غم و زمن 120 دقيقة ، و درجة حرارة 0 م ° ، و تركيز 200 جزء لكل مليون ) ، كانت النتائج اوطأ بكثير من تلك التي تم الحصول عليها من نموذج الكازولين المحضر، حيث بلغت نسبة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" من نموذج الوقود الصناعي في الظروف المثلى 100% في حين كانت نسبة ازالة الكبريت من نموذج الوقود التجاري تحت نفس الظروف 53.33% للأسباب المذكورة سابقا. كما يتضح من الشكل (29.3).

#### 1.5.9.3 تاثير كمية متراكب النحاس الكربوني على كفاءة ازالة الكبريت من الكازولين التجاري

#### The effect of the amount of $Cu^{+2}/AC$ on the desulfurization efficiency of commercial gasoline

زادت نسبة ازالة الكبريت بزيادة كمية متراكب النحاس الكربوني المستخدم و تعود هذه الزيادة في عملية الامتزاز الى حقيقة ان زيادة كمية المادة المازة المستخدمة ( متراكب النحاس الكربوني ) ادت الى زيادة المواقع الفعالة التي تستطيع ان تزيل مزيد من مركبات الكبريت بسبب زيادة اعداد دقائق متراكب النحاس الكربوني (Al-Bidry and Azeez, 2020).

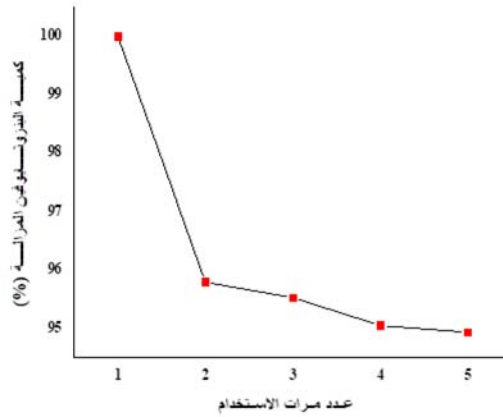


الشكل (29.3) كمية متراكب النحاس الكربوني مع الوقود التجاري

### Reusability the used composite

### 6.9.3 اعادة استخدام متراكب النحاس الكربوني

عينات متراكب النحاس الكربوني المستهلكة بعد الاستخدام تم تجميعها و وضعها في جهاز Soxhlet Extract لنزع "الثنائي بنزو ثايوفين" منها ثم تجفف عند درجة حرارة مناسبة لحين جفافها تماماً، ثم يعاد استخدامها تحت الظروف المثلى ، ولقد اشارت النتائج الى ان إزالة "البنزو ثايوفين" كانت شبه متماثلة حيث كانت نسبة الازالة في المرة الاولى 100% في حين بلغت نسبة الازالة 95% بعد التجربة الخامسة ، و هذه النتائج تشير الى أن المواقع الفعالة للامتزاز على سطح متراكب النحاس الكربوني لاتزال فعالة و يمكن الوصول اليها لازالة جزيئات "الثنائي بنزو ثايوفين" و بهذا يمكن التوصية إن متراكب النحاس الكربوني مادة مازة جيدة و يمكن استخدامها في المجال الصناعي لازالة الكبريت من الكازولين .



الشكل (30.3) اعادة استخدام متراكب النحاس الكربوني

### Synthesis of Fe/AC composite

### 10.3 متراكب الحديد المحمل على الفحم المنشط

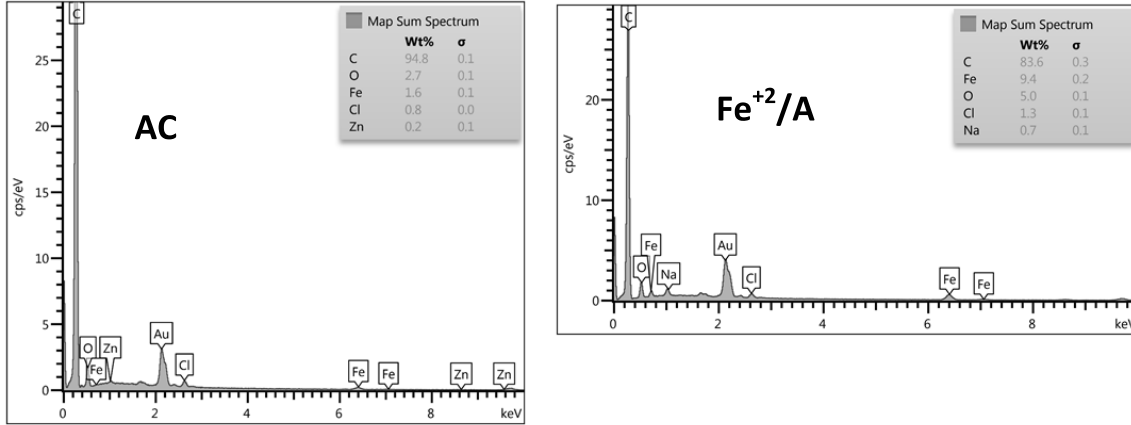
تم تحضير متراكب الحديد الكربوني من الفحم المنشط الاصلي و الذي بدوره أستخدم في امتزاز الكبريت من نماذج الوقود المحضر و التجاري.

### 1.10.3 تشخيص متراكب الحديد الكربوني

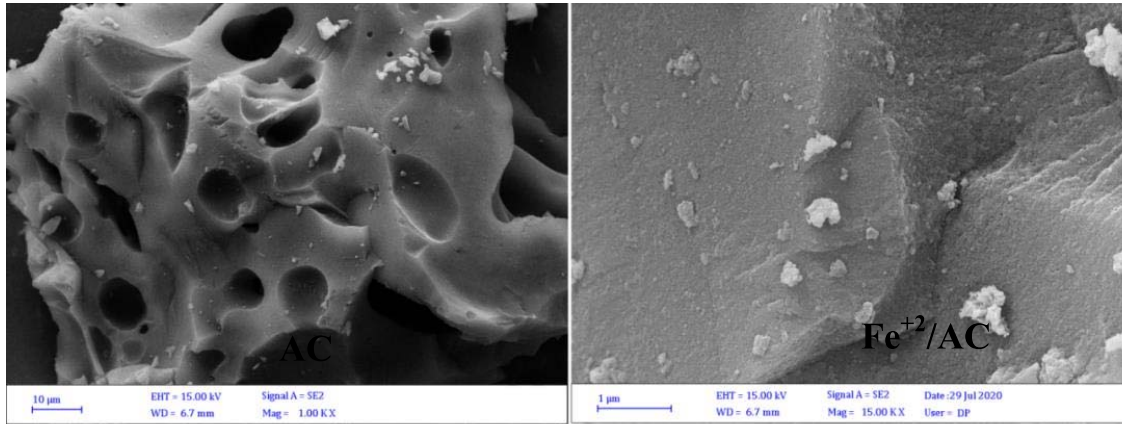
### Characterization of composite Fe/AC

نفس التقنيات التي استخدمت في تحليل الفحم المنشط الاصلي و متراكب الكربون النحاسي استخدمت في تشخيص متراكب الحديد الكربوني لمعرفة التغيرات التي حدثت لتكوين الفحم المنشط الاصلي

بعد تحميل الحديد عليه . أظهرت نتائج التحليل العنصري نقصان محتوى الكربون لمتراكب الحديد الكربوني مع زيادة نسبة الاوكسجين ، و من جهة اخرى لوحظ ازدياد نسبة الحديد ، مما يثبت تحميل املاح الحديد على سطح الفحم المنشط الاصلي, أما بالنسبة للخارصين فكما ذكر أنفأ في متراكب النحاس الكربوني ، إن الخارصين هو "عامل التنشيط الكيماوي" المستخدم في تحضير الفحم المنشط الاصلي .



الشكل (31.3) طيف تحليل العنصري للفحم المنشط (AC) ولمتراكب الحديد الكربوني ( $Fe^{+2}/AC$ ).



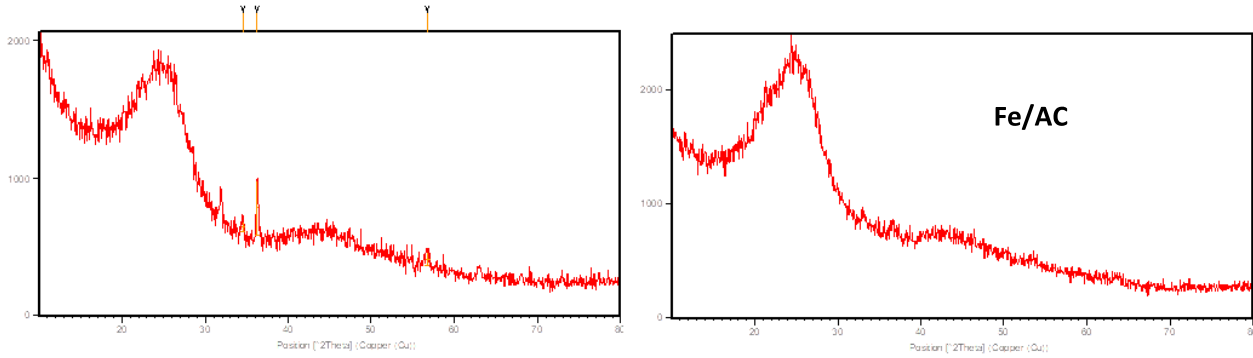
الشكل (32.3). المجهر الالكتروني الماسح للفحم المنشط (AC) لمتراكب الحديد الكربوني ( $Fe^{+2}/AC$ )

يلاحظ من صور المسح الضوئي الالكتروني الموضحة في الشكل (32.3) أن سطح الفحم المنشط الاصلي قد أصبح ناعما و أن معظم المسامات الموجودة على سطح الفحم قد اغلقت بسبب تكوين طبقة من

ذرات الحديد على سطح الفحم الاصلي ، كما يلاحظ ايضا وجود بعض التكتلات الصغيرة من دقائق الحديد على سطح الفحم.

من الشكل (33.3) والذي يوضح طيف الاشعة السينية للفحم الاصلي ومترابه الحديدي يلاحظ بقاء وجود القمتين بين  $40^{\circ} - 50^{\circ} = 2\theta$  و القمة الاخرى بين  $20^{\circ} - 30^{\circ} = 2\theta$  والذان ينتميان الى الصفائح (100) و (002) ، لكن نوعاً ما يلاحظ ضعف في شدة الحزمة الواقعة بين  $40^{\circ} - 50^{\circ} = 2\theta$  مما يدل على انخفاض صفة عدم التبلور للفحم المنشط المحمل بالحديد بينما

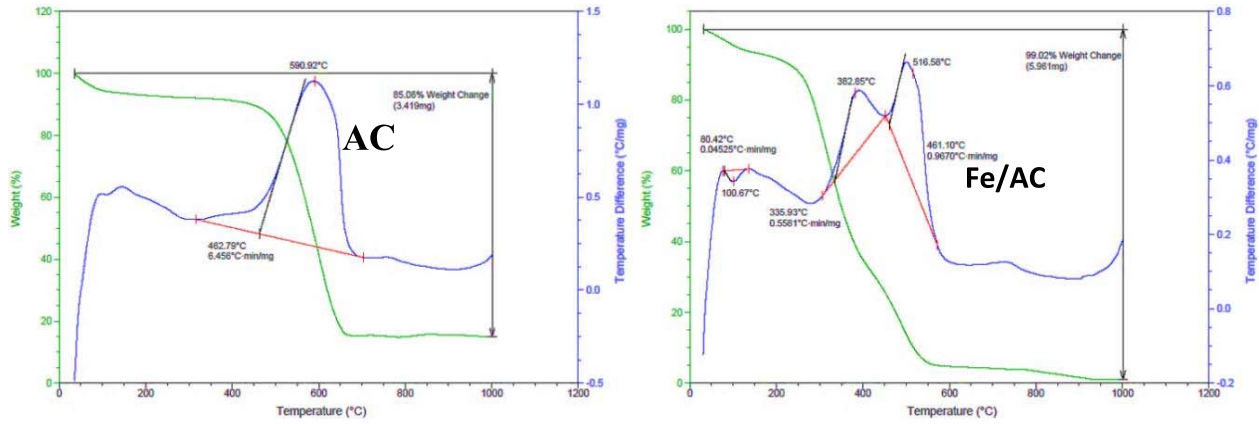
ظهور حزمة  $2\theta = 36^{\circ} - 35^{\circ}$  تؤكد تكوين تركيب كاربون - حديد الا أن الشدة ضعفت بشكل كبير و ذلك لأن التفاعل حصل بين المجاميع الموجودة على سطح ال AC و التفاعل حصل بشكل اكبر مقارنةً ب Cu (Pan et al., 2019; Rachel et al., 2018) .



الشكل (33.3). طيف حيود الاشعة السينية لمترابك الحديد الكاربوني

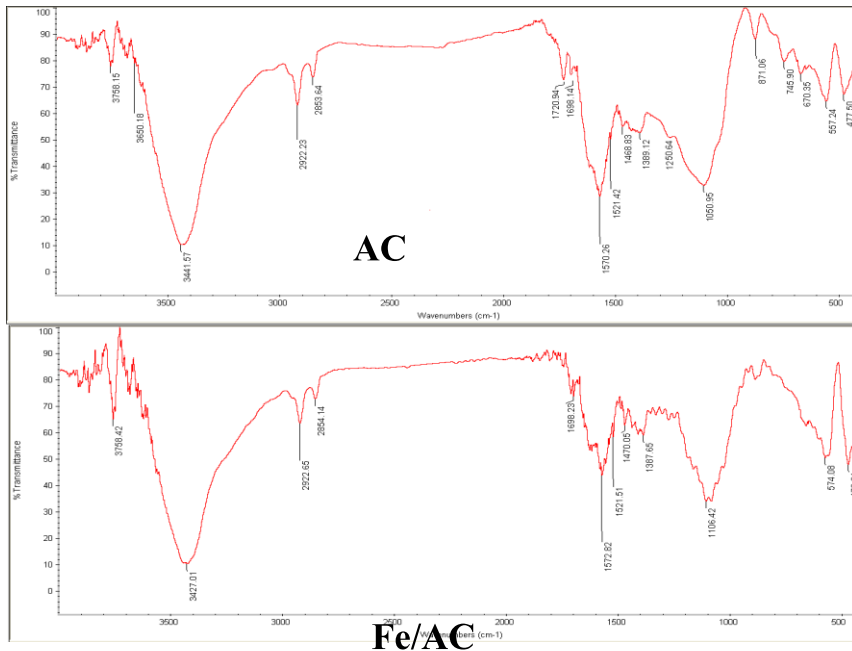
الشكل (34.3) يوضح منحنيات التحلل الحراري الوزني لكل من "الفحم المنشط" ومترابك الحديد المشتق منه، حيث يتضح في البداية نسبة الفقدان في الوزن لمترابك الحديد الكاربوني كانت حوالي 10% من وزنه بين درجتي الحرارة 25-65 م° ، و التي تمثل نسبة وزن الماء الممتز فيزيائياً على مترابك الحديد الكاربوني و استمر التفكك في مرحلته الثانية حيث فقد ما يقارب 15% من وزنه الاصلي على شكل ثنائي اوكسيد الكاربون بين درجتي الحرارة 65-417 م° ، و يعود سبب بقاء الاستقرارية الحرارية للفحم المنشط و مترابكاته الى درجات حرارة مرتفعة قبل ان يتفكك بسبب وجود اللجنين ، لكن كما هو الحال في المترابك الذي قبله و الفحم الذي حضر منه ازدادت سرعة تفككه فجأة فعند 417 م° ازدادت سرعة تفككه بين درجتي الحرارة 417 - 650 م° وهذه المنطقة يحصل تحطم كبير للمجاميع العضوية الكبيرة في البوليمرات الطبيعية وغيرها حيث انه فقد 92% من وزنه في هذه المرحلة الاخيرة و لوحظ ايضا أنه بدأ بالتفكك بدرجة حرارة اقل من درجة حرارة تفكك الفحم الاصلي بسبب وجود املاح الحديد التي بدورها عجلت من

عملية التفكك، على خلاف الفحم الاصلي الذي بدأ بالتفكك عند درجة حرارة 450 م (Esteves *et al.*, 2020).

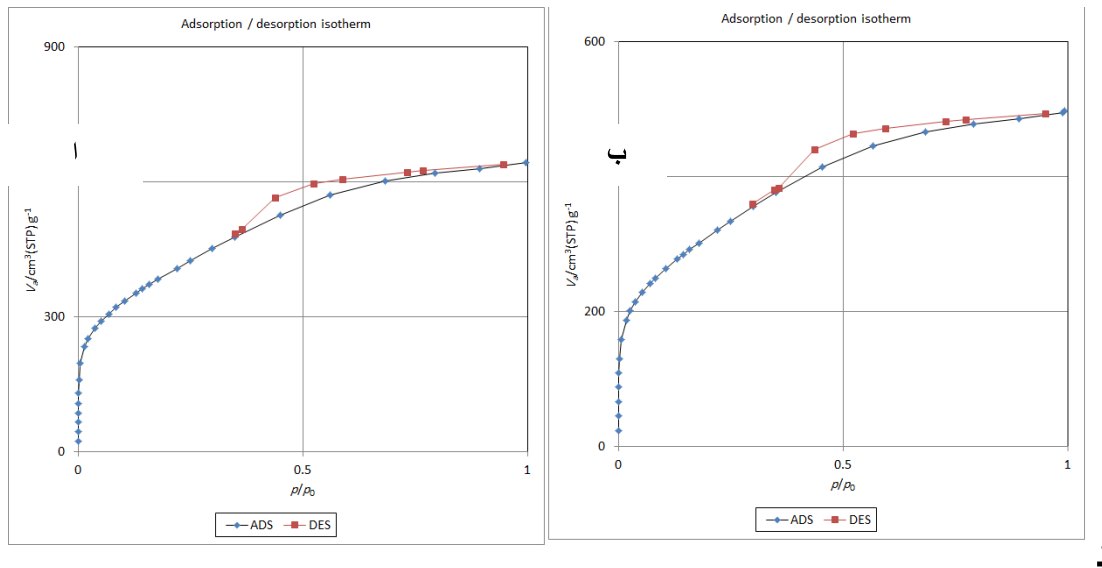


الشكل (34.3). منحنى التحلل الحراري الوزني للفحم المنشط ومترابه الحديدي.

يوضح الشكل (35.3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمتراكب للفحم المنشط ومترابه الحديدي. حزم الامتصاص الموجودة في المتراكب الكربوني كانت تقريبا مشابهة لتلك الموجودة في الفحم الاصلي مع اختلافات في تردد حزم الامتصاص نحو اطوال موجية أعلى أو اقل و هذا يشير الى تداخل فيزيائي بين  $Fe^{+2}$  و ال AC. المهم من هذا هو تلك الحزمة الواقعة عند 470 سم<sup>-1</sup> والتي تعود الى مط الاهتزاز لاصرة Fe-O. (Pan *et al.*, 2019)



الشكل (35.3) طيف الاشعة تحت الحمراء للكربون المنشط ومترابه الحديدي.



شكل (36.3). منحنى امتزاز و فك امتزاز النتروجين على (ا) الفحم المنشط و(ب) متراكب الحديد الكربوني

و نلاحظ أيضا تغير في قيمة المساحة السطحية للفحم المنشط بعد تحميل املاح الحديد عليه ، حيث اصبحت المساحة السطحية للمتراكب الكربوني الحديدي 1092.0 م<sup>2</sup>/غم ، و معدل قطر المسامات 1.21 نانومتر و حجم المسام 0.7664 سم<sup>3</sup> ، و النقصان في المساحة السطحية للمتراكب الكربوني يثبت تحميل املاح الحديد على الفحم المنشط .

الجدول (3-9). قيم قطر المسامات ، و المساحة السطحية و خصائص اخرى ، لمتراكب الحديد الكربوني ، و الفحم الاصلي

متراكب الحديد	الفحم المنشط	الخاصية
1092.0	1389.90	BET المساحة السطحية, م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>
672.39	1085.60	المساحة السطحية لانج ماير م <sup>2</sup> .غم <sup>-1</sup>
1105.4	1425.20	t-Plot micropore area, m <sup>2</sup> /g
0.7664	0.9929	V <sub>Total</sub>
0.7390	0.9595	t-Plot micropore
1.21	1.21	عرض المسام (نانومتر)
1340±2.0	1670.44 ±2.0	الرقم اليودي ,مغم.غم <sup>-1</sup>

الخاصية	الفحم المنشط	متراكب الحديد
الرطوبة	5.31 ±0.25	5.39 ±0.25
المجاميع الحامضية (ملي مول.غم-1)	0.641 ±0.002	0.7±0.002
مجموع المجاميع القاعدية	0.225 ±0.001	0.025±0.001
الكاربون %	94.80	83.6
الاوكسجين %	3.0	5

### Adsorptive desulfurization

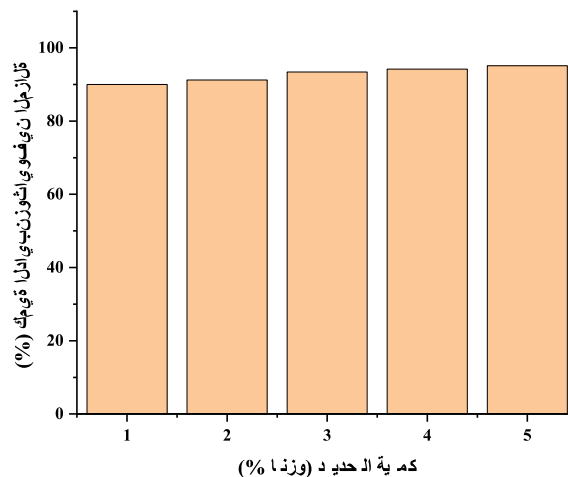
### 2.10.3 إزالة الكبريت بالامتزاز

استخدم متراكب الحديد الكاربوني في امتزاز الكبريت من نموذج الكازولين وذلك من خلال دراسة العوامل التي تؤثر على عملية امتزاز مركبات الكبريت من نماذج الوقود (المودل).

#### Effect of Fe ratio

#### 1.2.10.3 تأثير نسبة الحديد المحمل

ان زيادة نسبة الحديد المحمل على الفحم المنشط المحضر، سوف تؤدي الى زيادة و تحسين في نسبة ازالة مركب "الثنائي بنزو ثايوفين" لان الحديد يعمل كمواقع للامتزاز فقد تمت ازالة 90.36% من مركب الثنائي بنزو ثايوفين عند تحميل 1% فقط من الحديد على الفحم المنشط المحضر و نلاحظ من الشكل (37.3) استمرار زيادة نسبة امتزاز و ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" كلما زادت نسبة الحديد المحمل حتى وصلت الى 95% عند تحميل 5% من الحديد على الفحم المنشط المحضر (Kim and Yie , 2005), و كما يتضح في الشكل (37.3).

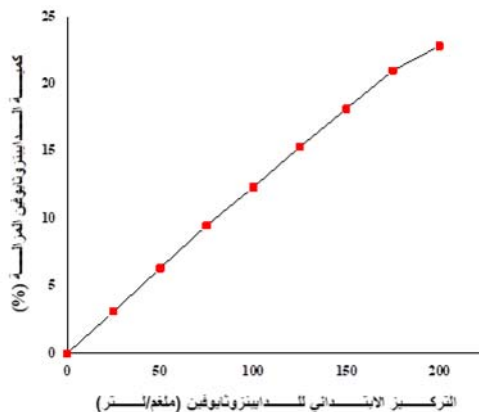


شكل (37.3). تأثير نسبة تحميل الحديد على ازالة الكبريت

### Effect of DBT initial concentration

### 2.2.10.3 تأثير التركيز الابتدائي لمركب الثنائي بنزو ثايوفين

إن عملية امتزاز مركبات الكبريت (ثنائي بنزو ثايوفين) باستخدام متراكب الحديد الكربوني تم دراستها أيضا عند تراكيز ابتدائية مختلفة، حيث يوضح الشكل (38.3) ان قدرة وفعالية متراكب الحديد على امتزاز وازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" تحسنت وارتفعت بزيادة التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين، و يعزى هذا السبب الى نقصان مقاومة امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين من المحلول والى التدرج الحاصل في التركيز بين كتلة و متراكب الحديد الكربوني و الذي يؤدي الى تسهيل انتقال الكتلة (Ullah et al., 2020).



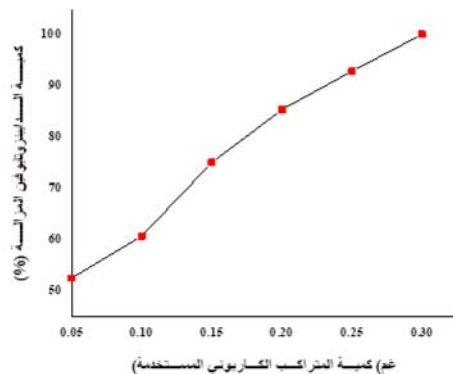
شكل (38.3) تأثير التركيز الابتدائي على كمية الكبريت المزال

### Effect of the Fe/AC amount of composite

### 3.2.10.3 تأثير كمية متراكب الحديد الكربوني

تأثير كمية "متراكب الحديد الكربوني" على "امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين" من وقود نموذج الكازولين قد تم دراسته باستخدام كميات مختلفة (0.05 - 0.3 غم) كما في الشكل (39.3)، والذي يوضح ارتفاع نسبة "الثنائي بنزو ثايوفين" المزالة مع ازدياد كمية متراكب الحديد الكربوني المستخدم في عملية الازالة، و هذا الارتفاع الحاصل في نسبة "الثنائي بنزو ثايوفين" المزال الى حقيقة كلما زادت كمية المادة المازة (متراكب

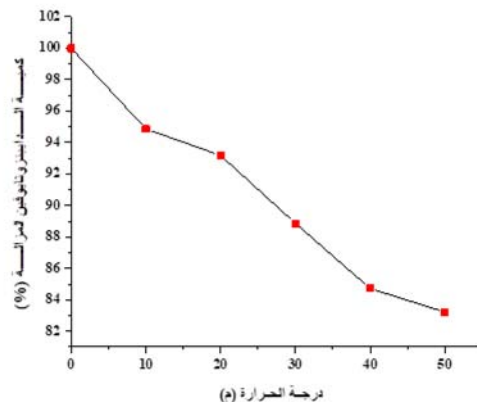
الحديد الكربوني ) ادت الى زيادة عدد الجزيئات " اي زيادة عدد المواقع الفعالة " و بذلك زادت نسبة ازالة هذ المركب , و بسبب ان المساحة السطحية أيضا زادت مع زيادة كمية المتراكب المستخدم , و بذلك زادت عدد المواقع التي يمكن الوصول اليها الى ان وصلت كفاءة الازالة 100% عند وزن 0.3 غم (Wang *et al.*, 2013).



الشكل (39.3) تأثير كمية متراكب الحديد الكربوني مع " الثنائي بنزوثيايوفين "

#### 4.2.10.3 تأثير درجة الحرارة على نسبة ازالة " الثنائي بنزوثيايوفين " Effect of temperature

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على ازالة "الثنائي بنزوثيايوفين" من المحلول ذو التركيز 200 جزء لكل مليون بحجم 25مل وباستخدام وزن 0.30 غم من المتراكب الكربون الحديدي" و تركيز" 200 جزء لكل مليون" من "الثنائي بنزوثيايوفين" عند درجات حرارة تراوحت من صفر م° الى 60 م° ، و أظهرت النتائج أن تأثير درجة الحرارة كان سلبيا كما هو الحال مع متراكب النحاس الكربوني ، حيث سجلت افضل ازالة عند درجة صفر م° ، و بذلك قلت الازالة كلما ارتفعت درجة الحرارة حيث سجلت أقل إزالة عند 60 م°، ويعود هذا الى سبب أن متراكب الحديد كون معقدات باي مع الثنائي بنزو ثيايوفين ، و هذا النوع من التكوين و التفاعل من "التفاعلات الباعثة للحرارة" التي تقل فعاليتها و كفاءتها بارتفاع درجة الحرارة و لربما ان القوى الثانوية بين الحديد و الAC تتحطم عند ازدياد درجة الحرارة (Prajapati and Verma, 2018; Ahmad *et al.*, 2017).

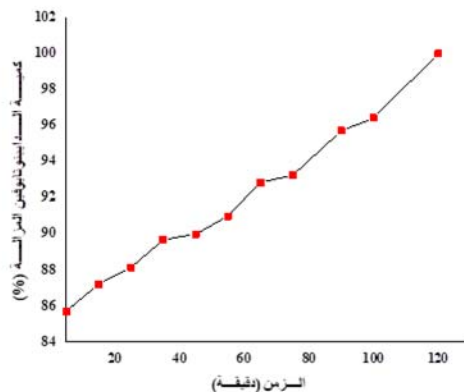


الشكل (40.3). تأثير درجة الحرارة مع متراكب الحديد الكربوني

### Effect peroid time

### 5.2.10.3 تأثير فترة التلامس

كما هو ملاحظ في الشكل (41.3) انه مع ازدياد الزمن سوف تزداد كفاءة امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" بواسطة متراكب الحديد الكربوني و تتضح القدرة و الفعالية العالية "لمتراكب الحديد الكربوني" على ازالة الكبريت ( الثنائي بنزو ثايوفين ) في بداية العملية حيث تمكن هذا المتراكب من ازالة حوالي 85% من "الثنائي بنزو ثايوفين" بسبب ان المواقع الفعالة جميعها غير مشغولة ولكن من جهة اخرى استمرت زيادة كفاءة الازالة مع ازدياد زمن التلامس ولكن بوتيرة اقل بسبب نقصان اعداد المواقع الفعالة غير المشغولة الى أن تم إزالة الثنائي بنزو ثايوفين بالكامل بعد مضي 120 دقيقة (Rakesh Kumar and Srivastava, 2012).

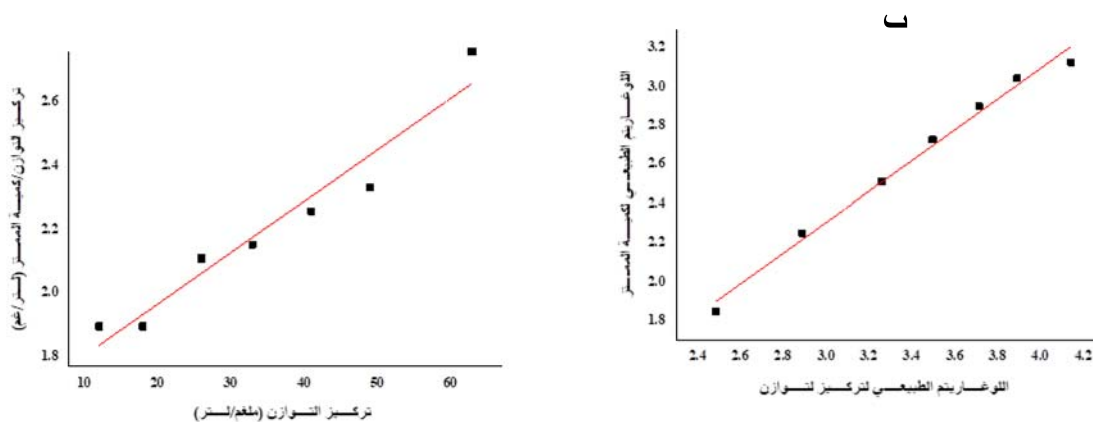


الشكل (41.3). تأثير الزمن مقابل كمية البنزوثايوفين الممتزجة

### Adsorption isotherms

### 3.10.3 ايزوثرم الامتزاز

ايزوثيرمات امتزاز "الثنائي بنزوثايوفين" بواسطة متراكب الحديد الكربوني قد تم دراستها من خلال ايزوثيرمي لانجمير وفغويندلش الموضحان في الاشكال (42.3). و من خلال الجدول (3-10)، الذي تم فيه تسجيل متغيرات الامتزاز لنموذجي الامتزاز ، نلاحظ ان امتزاز الثنائي بنزوثايوفين على متراكب الحديد الكربوني لم يتناسب مع ايزوثيرم لانجمير و في نفس الوقت كان اكثر تناسب مع ايزوثيرم فرنديلج ، حيث تم استنتاج هذه الاستنتاجات من قيم معامل الارتباط  $R^2$  الاعلى نسبيا ( $R=0.9938$ ) لايزوثيرم فغويندلش مقارنة بايزوثيرم لانج ماير ( $R=0.9641$ ). (Khan *et al.*, 2020).

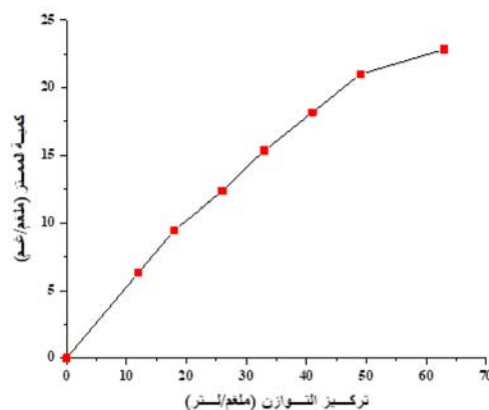


الشكل (42.3) (ا) ايزوثيرم فرويندلش و (ب) لانج ماير لامتزاز "جزيئات الثنائي بنزوثايوفين" على المتراكب الكربوني Fe/AC

الجدول (3-10): قيم ثوابت الايزوثيرمات متراكب الحديد الكربوني

ايزوثيرم لانج ماير				ايزوثيرم فرنلج		
$q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$N$	$K_F$	$R^2$
71.42	0.0082	0.3787	0.9641	1.25	1.995	0.9938

و وفقا لتصنيف Giles أن عملية امتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على متراكب الحديد الكربوني اتبعت الايزوثيرم من نوع L.

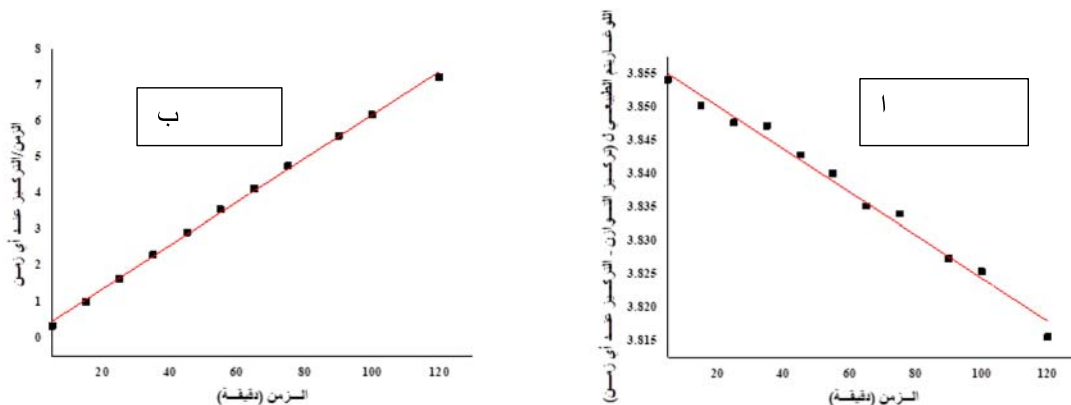


الشكل (3.43). ايزوثيرم امتزاز مركب (الثنائي بنزو ثايوفين) بواسطة متراكب الحديد الكربوني

## Adsorption kinetics

### 4.10.3 حركية الامتزاز

تم دراسة حركيات امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" بواسطة متراكب الحديد الكربوني من خلال تطبيق حركيات الرتبة الاولى الكاذبة والثانية الكاذبة و كما هو مبين في الشكل (3.44). نتائج قيم امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" عن طريق متراكب الحديد الكربوني المثبتة في الجدول كانت متشابهة مع تلك العائدة لمتراكب النحاس الكربوني، حيث كانت النتائج اكثر ملائمة مع حركية الرتبة الثانية الكاذبة من الاولى ، هذه الاستنتاجات استنتجت من قيم معامل الارتباط ، حيث كانت قيمة  $(R=0.9869)$  و  $(R=0.9986)$  للرتبة الاولى الكاذبة و للرتبة الثانية الكاذبة على التوالي ، اي أن معامل الارتباط للرتبة الثانية الكاذبة اكبر من معامل الارتباط للرتبة الاولى الكاذبة (Naza et al., 2019)



الشكل (44.3). (ب) حركية الرتبة الثانية الكاذبة، (ا) حركيات الرتبة الاولى الكاذبة "لمترابك الحديد"

الجدول (3-11): المتغيرات الحركية لامتماز "الثنائي بنزو ثايوفين" على "مترابك الحديد الكربوني"

الرتبة الاولى الكاذبة			الرتبة الثانية الكاذبة		
$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_1$ (L/min)	$R^2$	$q_e$ (calc.) (mg/g)	$K_2$ (mg/g min)	$R^2$
3.856	0.00032	0.9869	17.0	0.0220	0.9986

### 5.10.3 امتزاز الكبريت من نماذج الكازولين التجاري باستخدام مترابك الحديد الكربوني Desulfurization of real gasoline

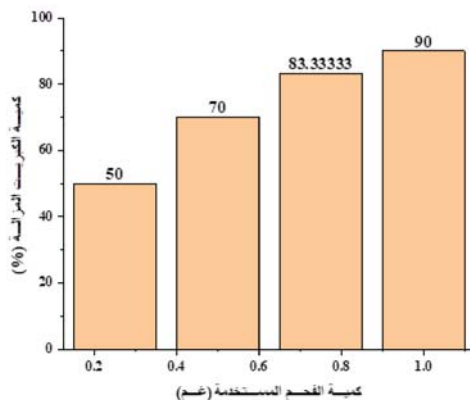
تم دراسة عملية امتزاز مركبات الكبريت من نماذج " الكازولين التجاري باستخدام مترابك الحديد الكربوني و بكميات مختلفة حيث ان الظروف المثلى (كانت وزن 0.3غم من المادة المازة ، درجة حرارة صفر ، فترة زمنية ساعتان ) التي استطاعت ازالة 100% من " الثنائي بنزو ثايوفين " لم تستطع ازالة سوى 50% من مركبات الكبريت الموجودة في "الوقود الحقيقي" و هي كمية قليلة بالمقارنة مع نسبة الازالة بالنسبة للوقود المحضر، و تعود هذه النسبة المنخفضة في الازالة الى حقيقة ان الوقود الحقيقي يحتوي انواع مختلفة من الثنائي بنزو ثايوفين و التي تحتوي مجاميع الاكيل معوضة و هذه المجاميع تزيد الاعاقة الفراغية فتقلل كفاءة الازالة.

### 1.5.10.3 تأثير كمية متراكب الحديد الكربوني المستخدم في عملية ازالة الكبريت بالامتزاز من

الكازولين التجاري

#### The effect of the amount of $Fe^{+2}/AC$ used in the desulphurization by adsorption of commercial gasoline process

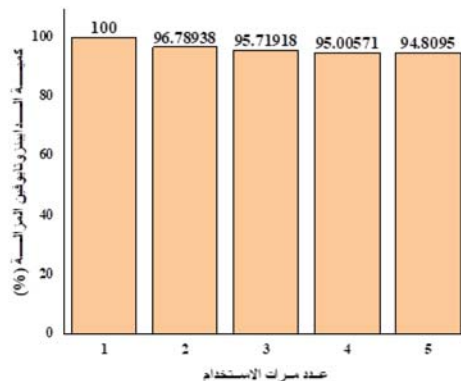
و ايضا نلاحظ من الشكل (45.3) ازدياد نسبة ازالة مركبات الكبريت من الوقود الحقيقي بزيادة كمية " متراكب الحديد الكربوني " المستخدم بسبب زيادة عدد المواقع القادرة على امتصاص هذه المركبات و بذلك تزداد الكفاءة (Al-Bidry and Azeez, 2020) .



الشكل (45.3) كمية متراكب الحديد الكربوني مع الوقود التجاري

### 6.10.3 اعادة استخدام متراكب الحديد الكربوني Reusability of the used composite

باستخدام جهاز Soxhlet Extract يتم ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" من متراكب الحديد الكربوني المستخدم في عملية الازالة . ثم بعدها تجفيف العينة عند درجة حرارة 110م° لمدة زمنية محددة ، ثم تطبيقها في عملية ازالة الكبريت تحت الظروف المثلى ، تم استخدامه لأكثر من مرة في ازالة الكبريت من النماذج الحاوية على الكبريت كما هو موضح في الشكل والذي يبين ان ازالة الكبريت باستخدام نماذج متراكب الحديد الكربوني المستعادة كانت قريبة جدا من قيمة المتراكب الاصلي ، حيث بلغت نسبة الازالة 100% في المرة الاولى و لكنها انخفضت في المرات اللاحقة و لكن بنسبة قليلة ، حيث انخفضت نسبة الى 94.8% في المرة الخامسة ، و بهذا يمكن القول ان متراكب الحديد الكربوني مادة مناسبة صناعية في ازالة الكبريت من الوقود



الشكل (46.3). اعادة استخدام متراكب الحديد الكربوني

### 11.3 مقارنة نتائج ازالة الثنائي بنزو ثايوفين مع الادبيات Comparison of DBT removal results with literature

نتائج كفاءة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام الفحم المنشط ومتراكبه  $\text{CuCl}_2/\text{AC}$  و  $\text{Fe}(\text{OAc})/\text{AC}$  الحديدي والنحاسي تم مقارنتها مع نتائج ازالة الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام مواد مازة مختلفة في الادبيات و كما هو موضح في الجدول 6. النتائج التي تم الحصول عليها اوضحت ان النسبة المئوية لازالة "الثنائي بنزو ثايوفين باستخدام الفحم المنشط المحضر من مزيج بذور التمر و الزيتون كانت مقاربة جدا مع نتائج ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" باستخدام مواد مازة مختلفة في الادبيات و احيانا افضل منها ، وقد يعزى هذا الاختلاف في كفاءة ازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" باستخدام مواد مازة مختلفة الى العديد من العوامل ، مثل المساحة السطحية للمادة المازة و نوع المادة المازة (طبيعية ام صناعية) و نوع المسامات للمادة المازة و حامضية السطح للمادة المازة و التركيز الابتدائي للثنائي بنزو ثايوفين و الوقت المستخدم للإزالة و درجة حرارة الوسط اثناء الازالة و كمية المادة المازة المستخدمة.

بالنسبة للمتراكبات الكربونية المحضرة، يلاحظ ان كفاءة ازالة الثنائي بنزو ثايوفين من الكازولين المحضر باستخدام كلا المتراكبين قد وصلت الى 100% مقارنة ببقية المواد المازة المختلفة والواردة في الادبيات، مما يدل على ان الفحم المنشط فضلا عن متراكباته الكربونية المستخدمة في هذه الدراسة لازالة "الثنائي بنزو ثايوفين" مشجعة للاستخدام في هذا المجال.

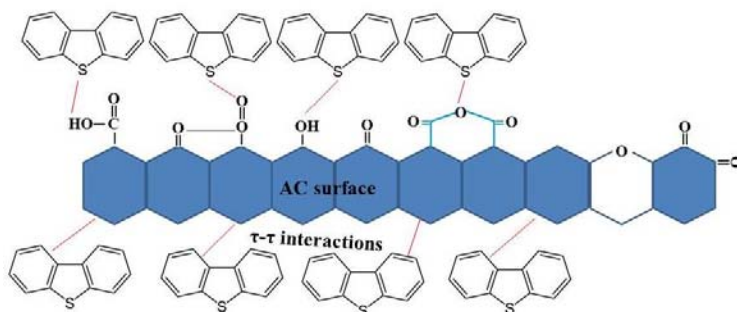
الجدول (3-12): النسبة المئوية لازالة الثنائي بنزو ثايوفين بواسطة الفحم المنشط المحضر من مزيج بذور الزيتون و التمر و مقارنتها مع المواد المازة الاخرى.

المصدر	النسبة المئوية لازالة الكبريت	التركيز الابتدائي (ملغ.لتر-1)	درجة الحرارة (سيليزي)	وقت التلامس (دقيقة)	كمية المادة المازة (غم)	الوقود النموذجي	المادة المازة
( Sadare et al., 2019)	70.55	1000	30	60	1.0	DBT	ورقة بوننيكا جرانثوم
( Ishaq et al., 2017)	98.0	100	25	160	0.05	DBT	بنتونايت
( Ahmad et al., 2017)	81.0	1000	25	60	1.50	DBT	Zn-MMT
( Anisuzzaman et al., 2017)	91.50	10	25	35	0.10	DBT	فحم منشط من سعف النخيل
( Nazal et al., 2016)	43.40	250	25	120	0.75	DBT	كاربون نانوتيوب/15Ni
( Anbia et al., 2015)	17.50	1000	25	60	0.02	DBT	سيليكيا نوع Mesoporou
( Fayazi et al., 2015)	46.67	600	25	60	0.08	DBT	فحم منشط محمل ب $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
( Saleh and Danmaliki., 2016)	90.0	500	23	600	0.40	DBT	فحم منشط حبيبي
( Seredych and Badosz, 2007)	60.0	100	30	1440	20.0	DBT	الومينا منشطة
( Wang et al., 2012)	72.0	80	25	20	0.05	DBT	دائق كاربون نانوية
Ishaq et al., 2017)	99.0	50	60	100	0.05	DBT	البنتونايت محمل بالمغنيتايت
( Gomez et al., 2006)	54.0	1000	120	180	0.10	DBT	زيولايت معدل
( Al Zubaidy et al., 2013)	80.0	200	60	90	0.05	DBT	Activated carbon-MnO nanocomposite
( Zhong et al., 2020)	99.40	200	60	60	0.80	DBT	قصدير محمل على الفحم المنشط
( Yaseen et al., 2021)	95.70	1000	120	120	0.15	DBT	زنك محمل على فحم منشط من عرانييس الذرة
هذه الدراسة	92.85	200	60	60	0.30	DBT	فحم منشط من مزيج بذور التمر و الزيتون
هذه الدراسة	100	200	0	120	0.3	DBT	متراكب الكاربون النحاسي
هذه الدراسة	100	200	0	120	0.3	DBT	متراكب الكاربون الحديدي

## Suggested adsorption mechanism

### 12.3 ميكانيكية الامتزاز المقترحة للفحم المنشط

ارتباط الجزيئات الممتزة الى سطح المواد المازة الصلبة يتم تحقيقه أما من خلال قوى التداخل الفيزيائي والتي تسمى بالقوى الكهروستاتيكية أو قوى فاندرفالز ، أو بواسطة التداخل الكيميائي ، الامتزاز الكيميائي . طبيعة المركبات الحاوية على الكبريت لا تتغير في الامتزاز الفيزيائي ، و على العكس في عملية الامتزاز الكيميائي فإن ذرة الكبريت و المجاميع الوظيفية الموجودة على سطح الفحم المنشط سوف تكون روابط كيميائية غالباً من خلال تداخل بيني خاص بين التركيب القاعدي "لثنائي بنزو ثايوفين" و المواقع الحامضية للفحم المنشط (Richardeau et al., 2004; Ania et al., 2007). نتائج عملية أمتزاز الثنائي بنزو ثايوفين على سطح الفحم المنشط اضافة الى تفاعلات التشتت ( الانتشار) و ميكانيكية ملء المسامات الدقيقة و ميكانيكية تفاعل حامض - قاعدة ، اضافة الى ذلك الامتزاز على المواقع الفعالة هي احدى اهم تأثيرات ميكانيكية امتزاز "الثنائي بنزو ثايوفين" بواسطة الفحم المنشط ( Moosavi and Karimzadeh, 2025) اكثر الميكانيكيات المقترحة لعملية امتزاز مركبات الثايوفين ، هي الامتزاز من خلال معقدات باي او تداخل حامض- قاعدة او الامتزاز الفيزيائي او تفاعلات التشتت (انتشار). و قد ثبت ان امتزاز مركبات "الثايوفين" يتم من خلال ثلاث خطوات رئيسية ، في الخطوة الاولى جزيئات الثنائي بنزو ثايوفين تنتقل من طور كتلة السائل الى مسامات المادة المازة ، القوة المسيطرة في هذه الخطوة هي قوة التنافذ الفيزيائي ، اما الخطوة الثانية فتتضمن الامتزاز من خلال تداخل حامض- قاعدة او بواسطة تداخل معقدات باي في المسامات الكبيرة التي تقع فيها المواقع الفعالة و في الخطوة الثالثة للامتزاز تمتلئ المسامات الصغيرة عن طريق تفاعلات التشتت ( الانتشار) و من الجدير بالذكر أن هناك عنصرين اساسيين يؤثران على عملية الامتزاز و هما "الخصائص الفيزيائية" و "الخصائص الكيميائية" للمواد المازة و الممتزة (Boonpoke et al., 2011)



الشكل (47.3). الميكانيكية المقترحة لازالة الثنائي بنزو ثايوفين فوق الفحم المنشط

### 13.1 ميكانيكية ازالة الكبريت بالامتزاز بالمتراكبات الكربونية

#### Mechanism of Adsorptive Desulfurization

امتزاز مركبات الكبريت العضوي على سطح المواد المازة يحدث من خلال الامتزاز الفيزيائي (physisorption) او الامتزاز الكيميائي (chemisorption). اساس الامتزاز الفيزيائي هو قوى فاندر فالز والقوى الكهروستاتيكية في الجزيئات و عزم ثنائي القطب و القوة التي تسبب امتزاز مركبات الكبريت العضوية فيزيائيا على سطح المادة المازة هي عادة تكون قوى ضعيفة ، بينما في الامتزاز الكيميائي، الاصرة الكيميائية يجب ان تتكون بين سطح المادة المازة و جزيئات المواد الممتزة .

سطح المادة المازة يحتوي العديد من المتكافئات الحرة بسبب الروابط التساهمية المكسرة بين العناصر على السطح . أمثالي الامتزاز الفيزيائي تتراوح 8 الى 20 كيلو جول بينما أمثالي الامتزاز الكيميائي من 40 الى 80 كيلو جول، في حين كانت طاقة التنشيط للامتزاز الفيزيائي تساوي صفر بينما هناك مقدار في الطاقة في الامتزاز الكيميائي ، و درجة الحرارة في الامتزاز الكيميائي تعتمد على طاقة التنشيط بينما في الفيزيائي تعتمد على درجة الغليان فضلاً عن ذلك عدد الطبقات الممتزة في الامتزاز الفيزيائي تكون طبقة واحدة او اكثر بينما في الامتزاز الكيميائي تكون طبقة واحدة (Reed, 2008)

هناك اليتان مختلفتان لامتزاز مركبات الكبريت العضوي باتجاه المواد المازة أثناء عملية ازالة

الكبريت

بالامتزاز وهما:

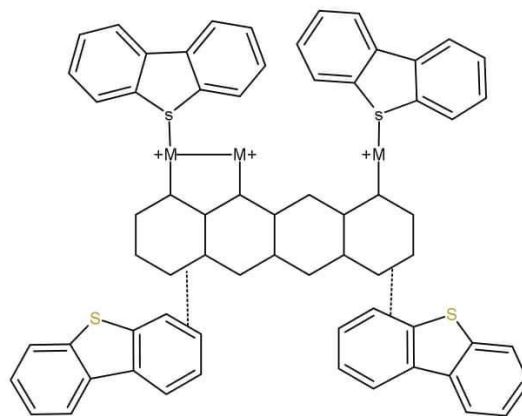
1. ميكانيكية التعقيد الانتقائي (selective  $\pi$ -complexation)

2 . ميكانيكية الارتباط المباشر.

يمتلك الثايوفين زوجين مختلفين من الالكترونات على عنصر الكبريت، زوج من الالكترونات الكاذبة يقع على نظام سداسي الالكترونات و الكترون كاذب اخر في مستوى متعلق بالحلقة ، و الثايوفين يمكن ان يمنح تلك الالكترونات التي تقع في مستوى الحلقة الى المادة المازة مكونا بذلك ارتباطا عن طريق تكوين تآصر من نوع سكما أو تمنح بواسطة الكترون باي المفصول لصنع معقدات باي مع ايونات المعدن، لذلك قد يلعب الثايوفين دور مانح نوع n (ربط مباشر s-m ) او مانح نوع باي (ميكانيكية المعقد باي). ميكانيكية التآصر نوع المعقد باي أو الامتزاز التنافسي للمركبات الاروماتية تظهر انتقائية منخفضة الا أنها

تتمتع بقدرة امتزاز اكبر لمركبات الكبريت . فضلاً عن ذلك واستناداً على ميكانيكية التداخل المباشر s-m فان المواد المازة تظهر انتقائية .

الانتقائية و قدرة الامتزاز للمادة المازة قد يتم تحسينها من خلال إدخال انواع مختلفة من المواقع النشطة على سطح المادة المازة مثل المجاميع الفعالة و مواقع حامض لويس والشوائب المجهرية أو مراكز الشوائب المجهرية و ما الى ذلك (Velu, 2003). وقد وجد ان المساحة السطحية الكبيرة للمواد المازة مهمة لتحقيق قدرة عالية على امتزاز الكبريت عن طريق الامتزاز الفيزيائي او الكيميائي . بالاستناد الى الامتزاز قاعدة -حامض لويس، مركبات مشتقات الثايوفين الرئيسية في الوقود هي قواعد لويس و التي تمتاز بسهولة عند مواقع حامض لويس و هذه الميكانيكية هي في الواقع تداخل بين المواقع الفعالة الحامضية المتاحة على سطح المادة المازة و "مركبات الثايوفين القاعدية" . فضلاً عن ذلك فان المركبات المشتقة من الكبريت تمتلك الفة على الاكسدة اعلى من المركبات الهيدروكربونية ، و بالتالي فان خاصية الاكسدة و الاختزال للمواد المازة قد تزيد من أكسدة المركبات المشتقة من الكبريت الى السلفوكسيدات او السلفونات .



KingDraw

الشكل (48.3). ميكانيكية الامتزاز بواسطة المتراكبات الكربوني

**الجدول (3-13): مقارنة كفاءة الفحم المنشط مع متراكباته في ازالة الكبريت من نماذج الوقود الحقيقي**

كفاءة الازالة الامتزازية لمركبات الكبريت من وقود الكازولين التجاري							
نوع المادة المازة	نوع الوقود	كمية المادة المازة (غم)	درجة الحرارة م°	الزمن (دقيقة)	التركيز الابتدائي (جزء لكل مليون)	التركيز النهائي (جزء لكل مليون)	كفاءة الازالة %
الفحم المنشط	الكازولين الحقيقي	1	25	120	30	4	86.66
متراكب الحديد الكاربوني	الكازولين الحقيقي	1	25	120	30	3	90
متراكب النحاس الكاربوني	الكازولين الحقيقي	1	25	60	30	3	90

يلاحظ من الجدول (3-13). في أعلاه أن متراكبا الكربون كانا أفضل من الفحم الاصلي المشتقين منه في عملية ازالة مركبات الكبريت من وقود الكازولين التجاري وايضا في ازالة مركب "الثنائي بنزوثايوفين" في نموذج الكازولين المحضر في هذه الدراسة ، قد يعزى السبب الى دخول ميكانيكية جديدة لعملية الازالة فضلا عن الميكانيكيات السابقة الذكر.

**الجدول (3-14) كمية الثنائي بنزوثايوفين الممتزة باستخدام الفحم ومتراكباته والمحسوبة من**

**ايزوثرم لانج ماير**

نوع المادة المازة	كمية الثنائي بنزوثايوفين الممتزة اللازمة لتكوين طبقة احادية على سطح المادة المازة ( $q_m, mg/g$ )
الفحم المنشط	45.24
متراكب النحاس الكاربوني	95.96
متراكب الحديد الكاربوني	71.42

متراكب "النحاس الكاربوني" كان هو الافضل في عملية إزالة مركبات الكبريت المختلفة يليه متراكب الحديد الكاربوني واخيرا الفحم المنشط المستخدم في تحضيرهما والاسباب قد تعود الى طبيعة المواد المازة وطبيعة تراكيبها الكيميائية وتراكيبها الفراغية.

## Future studies

## الاعمال المستقبلية

1. دراسة إمكانية تحضير الفحم المنشط من نفس المادة الاولية باستخدام عملية التحضير ثنائية الخطوة والتي تتضمن عملية كربنة للمادة الأولية ثم التنشيط، واستخدام الفحم الناتج لنفس الغرض المطلوب.
2. دراسة إمكانية إستغلال الفحم الناتج كحزاز أو حامل للحفازات.
3. دراسة إمكانية إستغلال الفحم المنشط في عملية معالجة المياه الملوثة.
4. دراسة تحضير الفحم المنشط الحبيبي بطريقة التكتيل agglomeration.
5. . دراسة تحضير متراكب قصدير كربوني من نفس الفحم المنشط ( نوى لبتمر و بذور الزيتون ).
6. دراسة تحضير الفحم المنشط الحبيبي.
7. دراسة تحضير فحم منشط نانوي و مزجه مع الفحم المنشط الذي تم تحضيره.

## Conclusions

## الاستنتاجات

أهم ما يمكن استنتاجه من الدراسة الحالية هو ما يأتي:

1. استخدام مخلفات الكتلة الحيوية متمثلة بمزيج نوى التمر والزيتون كمادة أولية قاد الى تحضير فحم منشط ذات مسامات دقيقة (microporous) وذو مساحة سطحية عالية بلغت 1389.90 م<sup>2</sup>/غم اعتمادا على طريقة BET.
2. ان استخدام هكذا مادة أولية يمكن أي يقلل من كلفة انتاج الفحم المنشط مقارنة بالنماذج التجارية، كما أنه يقلل من حجم الفضلات الصلبة و بالتالي من تلوث البيئي.
3. الفحم المنشط المحضر اثبت كفاءته في عملية الازالة الامتزازية لمركب الثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين، حيث بلغت اعلى نسبة ازالة 92.86% باستخدام 0.30 غم من الفحم المنشط عند درجة حرارة 50م° وبزمن 60 دقيقة وباستخدام 25 مل من محلول الثنائي بنزوثايوفين ذو التركيز 200 جزء لكل مليون.
4. الفحم المنشط المحضر استخدم بنجاح في تحضير متراكبات كاربونية مختلفة وهي متراكبات النحاس والحديد.
5. المتراكبات المذكورة استخدمت بنجاح عملية الازالة الامتزازية لمركب الثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين، حيث بلغت اعلى نسبة ازالة 100% باستخدام 0.30 غم من المتراكبات المذكورة عند درجة حرارة 0م° وبزمن 120 دقيقة وباستخدام 25 مل من محلول الثنائي بنزوثايوفين ذو التركيز 200 جزء لكل مليون.
6. تم بنجاح استخدام الفحم المنشط المحضر ايضاً فضلاً عن متراكباته المحضرة منه في إزالة مركبات الكبريت من نموذج الكازولين التجاري المستخدم محلياً، حيث بلغت نسبة ازالة مركبات الكبريت 86.66% باستخدام غرام واحد من الفحم المنشط من نموذج من الكازولين حجمه 25 مل، في حين وصلت نسبة ازالة مركبات الكبريت من نفس الحجم من وقود الكازولين التجاري 90.88% باستخدام المتراكبات المحضرة من نفس الفحم المنشط.

7. نتائج امتزاز مركب الثنائي بنزو ثايوفين من نموذج الكازولين باستخدام الفحم المنشط المحضر فضلا عن متراكباته المحضرة منه كانت أكثر تطابقاً مع نموذج فغويندلش من ايزوثرمات الامتزاز.

8. تحليل نتائج امتزاز مركب الثنائي بنزو ثايوفين من نموذج الكازولين باستخدام الفحم المنشط المحضر فضلا عن متراكباته المحضرة منه باستخدام حركيات الرتبة الاولى والثانية الكاذبتين كانت متطابقة أكثر مع حركية الرتبة الثانية.

عبدالله، م.م. (2004). " كيمياء الحفز و السطوح " , جامعة الازهر \_ كلية العلوم ص: 119-124

علاء عبد الكريم ابراهيم, قدوري زيدان خلف & عبدالقادر محمد عبد القادر . (2017). استخدام نوى التمر لمعالجة المياه الصرف الصناعية من التلوث بمادة الالاسيتوفينون .مجلة الدراسات التربوية والعلمية , 4(10): 151-164.

Abdo, M. S. E., Nosier, S. A., El-Tawil, Y. A., Fadl, S. M., & El-Khaiary, M. I. (1997). Removal of phenol from aqueous solutions by mixed adsorbents: Maghara coal and activated carbon. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(4), 1159-1169.

Aber, S., Amani-Ghadim, A. R., & Mirzajani, V. (2009). Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 484-490.

Aber, S., Daneshvar, N., Soroureddin, S. M., Chabok, A., & Asadpour-Zeynali, K. (2007). Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network. *Desalination*, 211(1-3), 87-95.

Aber, S., Khataee, A., & Sheydaei, M. (2009). Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using  $K_2HPO_4$  as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource technology*, 100(24), 6586-6591.

Adamson, A. W., & Gast, A. P. (2001). "Physical Chemistry of Surfaces" 6th edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, 370-430, 599-632.

- Agboola, O., Okoli, B., Sanni, S. E., Alaba, P. A., Popoola, P., Sadiku, E. R., ... & Makhatha, M. E. (2019). Synthesis of activated carbon from olive seeds: investigating the yield, energy efficiency, and dye removal capacity. *SN Applied Sciences*, *1*(1), 85.
- Ahmad, W., Ahmad, I., Ishaq, M., & Ihsan, K. (2017). Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, S3263-S3269.
- Al Zubaidy, I. A., Tarsh, F. B., Darwish, N. N., Majeed, B. S. S. A., Al Sharafi, A., & Chacra, L. A. (2013). Adsorption process of sulfur removal from diesel oil using sorbent materials. *Journal of Clean Energy Technologies*, *1*(1), 66-68.
- Al-Bidry, M. A., & Azeez, R. A. (2020). Removal sulfur components from heavy crude oil by natural clay. *Ain Shams Engineering Journal*.1-9
- Anbia, M., & Karami, S. (2015). Desulfurization of gasoline using novel mesoporous carbon adsorbents. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, *5*(1), 131-137.
- Ania, C. O., & Béguin, F. (2007). Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Research*, *41*(15), 3372-3380.
- Anis, S. F., Khalil, A., Singaravel, G., & Hashaikeh, R. (2016). A review on the fabrication of zeolite and mesoporous inorganic nanofibers formation for catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, *236*, 176-192.
- Anisuzzaman, S. M., Abang, S., Krishnaiah, D., & Razlan, M. A. R. (2017). Adsorptive desulfurization of model fuel by activated oil palm shell.
- Atkins, P.W. (2001). "Physical Chemistry ", 6th edition, Oxford university Press, Oxford, pp:857 – 864.

- Baeza, P., Aguila, G., Gracia, F., & Araya, P. (2008). Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia. *catalysis communications*, 9(5), 751-755.
- Baheri, B., Shahverdi, M., Rezakazemi, M., Motae, E., & Mohammadi, T. (2015). Performance of PVA/NaA mixed matrix membrane for removal of water from ethylene glycol solutions by pervaporation. *Chemical engineering communications*, 202(3), 316-321.
- Baltzopoulou, P., Kallis, K. X., Karagiannakis, G., & Konstandopoulos, A. G. (2015). Diesel fuel desulfurization via adsorption with the aid of activated carbon: Laboratory-and pilot-scale studies. *Energy & Fuels*, 29(9), 5640-5648.
- Bamufleh, H. S. (2011). Adsorption of Dibenzothiophene (DBT) on Activated Carbon from Dates' Stones Using Phosphoric Acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). *Journal of King Abdulaziz University: Engineering Sciences*, 149(641), 1-34.
- Barrow, G.M. (1973).” Physical Chemistry “, 3th Ed., Mcgraw – Hill, Japan, p:738 – 747.
- Benaddi, H., Badosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, J. N., Legras, D., & Béguin, F. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38(5), 669-674.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., & Villaescusa, I. (2015). Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes rendus chimie*, 18(1), 88-99.
- Boonpoke, A., Chiarakorn, S., Laosiripojana, N., Towprayoon, S., & Chidthaisong, A. (2011). Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice

husk and their carbon dioxide adsorption capacity. *Journal of Sustainable Energy & Environment*, 2(2), 77-81.

Busca, G. (2014). Catalysts for Hydrogenations, Dehydrogenations and Metathesis: Sulfides and Oxides. *Heterogeneous Catalytic Materials. Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, 345-374.

Cao, Y., Mao, S., Li, M., Chen, Y., & Wang, Y. (2017). Metal/porous carbon composites for heterogeneous catalysis: old catalysts with improved performance promoted by N-doping. *ACS Catalysis*, 7(12), 8090-8112.

Carabineiro, S. A. C., Ramos, A. M., Vital, J., Loureiro, J. M., Orfao, J. J. M., & Fonseca, I. M. (2003). Adsorption of SO<sub>2</sub> using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon. *Catalysis Today*, 78(1-4), 203-210.

Ceyhan, A. A., Şahin, Ö., Saka, C., & Yalçın, A. (2013). A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 170-175.

Chen, T. C., Agripa, M. L., Lu, M. C., & Dalida, M. L. P. (2016). Adsorption of sulfur compounds from diesel with ion-impregnated activated carbons. *Energy & Fuels*, 30(5), 3870-3878.

Clark, R. M., & Adams, J. Q. (1991). Evaluation of BAT for VOCs in drinking water. *Journal of environmental engineering*, 117(2), 247-268.

Craven, M., Xiao, D., Kunstmann-Olsen, C., Kozhevnikova, E. F., Blanc, F., Steiner, A., & Kozhevnikov, I. V. (2018). Oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by polyoxometalate immobilized on phosphazene-functionalized silica. *Applied Catalysis B: Environmental*, 231, 82-91.

- Crosby, D. G. (1998). "Environmental Toxicology and Chemistry", New York,
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- de Angelis, A., Pollesel, P., Molinari, D., Parker, W. O. N., Frattini, A., Cavani, F., ... & Perego, C. (2007). Heteropolyacids as effective catalysts to obtain zero sulfur diesel. *Pure and Applied Chemistry*, 79(11), 1887-1894.
- De Oliveira, L. H., Meneguim, J. G., Pereira, M. V., Do Nascimento, J. F., & Arroyo, P. A. (2019). Adsorption of hydrogen sulfide, carbon dioxide, methane, and their mixtures on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 206(11), 1533-1553.
- Dehghan, R., & Anbia, M. (2017). Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Processing Technology*, 167, 99-116.
- Ekpete, O. A., Marcus, A. C., & Osi, V. (2017). Preparation and characterization of activated carbon obtained from plantain (*Musa paradisiaca*) fruit stem. *Journal of Chemistry*, 2017, 6.
- Esteves, B. M., Morales-Torres, S., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2020). Fitting Biochars and Activated Carbons from Residues of the Olive Oil Industry as Supports of Fe-Catalysts for the Heterogeneous Fenton-Like Treatment of Simulated Olive Mill Wastewater. *Nanomaterials*, 10(5), 876.
- Fayazi, M., Taher, M. A., Afzali, D., & Mostafavi, A. (2015). Removal of dibenzothiophene using activated carbon/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite: kinetic and thermodynamic investigation of the removal process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 2(2), 73-84.

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2011). Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 338-341.
- Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO<sub>2</sub> for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.
- Fu, K., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., & Zhu, L. (2013). Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1074-1082.
- Gao, X., Liu, S., Zhang, Y., Luo, Z., & Cen, K. (2011). Physicochemical properties of metal-doped activated carbons and relationship with their performance in the removal of SO<sub>2</sub> and NO. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 58-66.
- Ghanbari, R., Anwar, F., Alkharfy, K. M., Gilani, A. H., & Saari, N. (2012). Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.)—a review. *International journal of molecular sciences*, 13(3), 3291-3340.
- Golshan Tafti, A., Solaimani Dahdivan, N., & Yasini Ardakani, S. A. (2017). Physicochemical properties and applications of date seed and its oil. *International Food Research Journal*, 24(4).
- Gomez, E., Santos, V. E., Alcon, A., Martin, A. B., & Garcia-Ochoa, F. (2006). Oxygen-uptake and mass-transfer rates on the growth of *pseudomonas putida* cect5279: Influence on biodesulfurization (BDS) capability. *Energy & fuels*, 20(4), 1565-1571.
- Gomez-Serrano, V. D., Cuerda-Correa, E. M., Fernandez-Gonzalez, M. C., Alexandre-Franco, M. F., & Macias-Garcia, A. (2005). Preparation of activated

carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, 59(7), 846-853.

Ha, J. W., Japhe, T., Demeke, T., Moreno, B., & Navarro, A. E. (2019). On the Removal and Desorption of Sulfur Compounds from Model Fuels with Modified Clays. *Clean Technologies*, 1(1), 58-69.

Habib, H. M., Kamal, H., Ibrahim, W. H., & Al Dhaheri, A. S. (2013). Carotenoids, fat soluble vitamins and fatty acid profiles of 18 varieties of date seed oil. *Industrial Crops and Products*, 42, 567-572.

Hasanzadeh, V., Rahmanian, O., & Heidari, M. (2020). Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*, 152, 104261.

Hayashi, J. I., Kazehaya, A., Muroyama, K., & Watkinson, A. P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13), 1873-1878.

Hernández-Maldonado, A. J., & Yang, R. T. (2003). Desulfurization of liquid fuels by adsorption via  $\pi$  complexation with Cu (I)- Y and Ag- Y zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(1), 123-129.

Himbane, P. B., Grand Ndiaye, L., Napoli, A., & Kobor, D. (2018). Physicochemical and mechanical properties of biomass coal briquettes produced by artisanal method. 12(12), 480-486.

Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., & Sillanpää, M. (2018). Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: a critical review. *Chemosphere*, 204, 413-430.

- Ishaq, M., Sultan, S., Ahmad, I., Ullah, H., Yaseen, M., & Amir, A. (2017). Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(2), 143-151.
- Ito, E., & Van Veen, J. R. (2006). On novel processes for removing sulphur from refinery streams. *Catalysis today*, 116(4), 446-460.
- Javadli, R., & De Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1(1-4), 3-19.
- Jin, M., Yang, R., Zhao, M., Li, G., & Hu, C. (2014). Application of Fe/activated carbon catalysts in the hydroxylation of phenol to dihydroxybenzenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2932-2939.
- Joardder, M. U. H., Uddin, M. S., & Islam, M. N. (2012). The utilization of waste date seed as bio-oil and activated carbon by pyrolysis process. *Advances in Mechanical Engineering*, 4, 316806.
- Kadhim, G. Z. (2010). "A Study of Adsorption of some Heavy Metal on Selected Iraqi Surfaces", M.Sc. thesis, College of Science for Women-University of Baghdad, Iraq, P.1-85
- Khan, T., Manan, T. S. B. A., Isa, M. H., Ghanim, A. A., Beddu, S., Jusoh, H., ... & Jami, M. S. (2020). Modeling of Cu (II) Adsorption from an Aqueous Solution Using an Artificial Neural Network (ANN). *Molecules*, 25(14), 3263.
- Kim, D. J., & Yie, J. E. (2005). Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan. *Journal of colloid and interface science*, 283(2), 311-315.

- Kırbiyık, C., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2017). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe (III) metal ions and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Surfaces and Interfaces*, 8, 182-192.
- Knudsen, K. G., Cooper, B. H., & Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, 189(2), 205-215.
- Kumar, A., & Jena, H. M. (2015). High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. *Applied Surface Science*, 356, 753-761.
- Kumar, A., & Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Results in Physics*, 6, 651-658.
- Kwiatkowski, J. F. (2011). *Activated carbon: classifications, properties and applications*. Nova Science Publishers, Incorporated.
- Lameiras, S., Quintelas, C., & Tavares, T. (2008). Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. *Bioresource technology*, 99(4), 801-806.
- Lee, K. X., Tsilomelekis, G., & Valla, J. A. (2018). Removal of benzothiophene and dibenzothiophene from hydrocarbon fuels using CuCe mesoporous Y zeolites in the presence of aromatics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 130-142.
- Li, J., Yang, Z., Li, S., Jin, Q., & Zhao, J. (2020). Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 1-16.

- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Qi, Y., Zhang, P., Wang, Z., & Xia, Y. (2011). Preparation of activated carbon from *Enteromorpha prolifera* and its use on cationic red X-GRL removal. *Applied surface science*, *257*(24), 10621-10627..
- Li, Z., Jin, S., Zhang, R., Shao, X., Zhang, S., Jiang, N., ... & Mu, Y. (2016). Adsorption of thiophene, dibenzothiophene, and 4, 6-dimethyl dibenzothiophene on activated carbons. *Adsorption Science & Technology*, *34*(2-3), 227-243.
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., & Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products*, *31*(2), 233-238.
- Liu, W., & Adanur, S. (2014). Desulfurization properties of activated carbon fibers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, *9*(2), 70-75.
- Lopes, A. R., Scheer, A. D. P., Silva, G. V., & Yamamoto, C. I. (2016). Pd-Impregnated activated carbon and treatment acid to remove sulfur and nitrogen from diesel. *Matéria (Rio de Janeiro)*, *21*(2), 407-415.
- Lopez, D., Buitrago, R., Sepulveda-Escribano, A., Rodriguez-Reinoso, F., & Mondragon, F. (2008). Low temperature catalytic adsorption of SO<sub>2</sub> on activated carbon. *The journal of physical chemistry C*, *112*(39), 15335-15340.
- López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., & Radovic, L. R. (2003). Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, *41*(10), 2020-2022.
- Ma, C. Q., Feng, J. H., Zeng, Y. Y., Cai, X. F., Sun, B. P., Zhang, Z. B., ... & Xu, P. (2006). Methods for the preparation of a biodesulfurization biocatalyst using *Rhodococcus* sp. *Chemosphere*, *65*(1), 165-169.

- Macaud, M., Milenkovic, A., Schulz, E., Lemaire, M., & Vrinat, M. (2000). Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds. *Journal of Catalysis*, 193(2), 255-263.
- Machado, F. M., & Bergmann, C. P. (2011). Materials for Adsorbent Applications. In *Nanostructured Materials for Engineering Applications* (pp. 141-155). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Macías-García, A., Cuerda-Correa, E. M., Olivares-Marín, M., Díaz-Paralejo, A., & Díaz-Díez, M. Á. (2012). Development and characterization of carbon-honeycomb monoliths from kenaf natural fibers: A preliminary study. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 105-110.
- Mansora, A. M., Lima, J. S., Anib, F. N., Hashima, H., & Hoa, W. S. (2019). Characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin of MD2 pineapple biomass. *CHEMICAL ENGINEERING*, 72, 79-84.
- Menendez-Diaz, J. A., & Martín-Gullón, I. (2006). Types of carbon adsorbents and their production. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 1-47). Elsevier.
- Miao, Q., Tang, Y., Xu, J., Liu, X., Xiao, L., & Chen, Q. (2013). Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *Journal of the taiwan institute of chemical engineers*, 44(3), 458-465.
- Mohammad, M. R., MAHMOUD, M., & AFAJ, A. (2016). Study of some effecting factors on the removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon. *Journal of International Environmental Application and Science*, 11(2), 148-153.

- Moosavi, E. S., & Karimzadeh, R. (2015). Adsorption of thiophenic compounds by OFG-tailored fiber and activated carbons. *Separation Science and Technology*, 50(13), 1940-1951.
- Moosavi, E. S., Dastgheib, S. A., & Karimzadeh, R. (2012). Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons. *Energies*, 5(10), 4233-4250.
- Mui, E. L., Ko, D. C., & McKay, G. (2004). Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon*, 42(14), 2789-2805.
- Munnik, P., de Jongh, P. E., & de Jong, K. P. (2015). Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical reviews*, 115(14), 6687-6718.
- Muzic, M., Sertic-Bionda, K., Gomzi, Z., Podolski, S., & Telen, S. (2010). Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical engineering research and design*, 88(4), 487-495.
- Nazal, M. K., Khaled, M., Atieh, M. A., Aljundi, I. H., Oweimreen, G. A., & Abulkibash, A. M. (2019). The nature and kinetics of the adsorption of dibenzothiophene in model diesel fuel on carbonaceous materials loaded with aluminum oxide particles. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3678-3691.
- Okeola, O. F., Odebunmi, E. O., & Ameen, O. M. (2012). Comparison of sorption capacity and surface area of activated carbon prepared from *Jatropha curcas* fruit pericarp and seed coat. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 26(2).
- Osick, J. and Cooper, I.L. (1982). "Adsorption". Johnwily and Sons, New York, p: 120.
- Pan, L., Cao, Y., Zang, J., Huang, Q., Wang, L., Zhang, Y., ... & Xie, Z. (2019). Preparation of iron-loaded granular activated carbon catalyst and its application

in tetracycline antibiotic removal from aqueous solution. *International journal of environmental research and public health*, 16(13), 2270.

Park, J. G., Ko, C. H., Yi, K. B., Park, J. H., Han, S. S., Cho, S. H., & Kim, J. N. (2008). Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(3-4), 244-250.

Pawlicka, A. G. A. T. A., & Doczekalska, B. E. A. T. A. (2013). Determination of surface oxygen functional groups of active carbons according to the Boehm's titration method. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology*, 84, 11-14.

Perego, C., & Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3-4), 281-305.

Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Le Coq, L., Le Cloirec, P., & Nguyen, T. H. (2006). Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon*, 44(12), 2569-2577.

Prajapati, Y. N., & Verma, N. (2018). Fixed bed adsorptive desulfurization of thiophene over Cu/Ni-dispersed carbon nanofiber. *Fuel*, 216, 381-389.

Priya, K. V., Anitha, C., Sakthipriya, V., Saranya, S., & Seljin, S.S (2018). Preparation of activated carbon from date seeds and evaluation of its applications. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering* ., 15: 81-87.

Qian, Q., Machida, M., & Tatsumoto, H. (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*, 98(2), 353-360.

- Rachel, N. Y., Abdelaziz, B., Nsami, N. J., Daouda, K., Abdelrani, Y., Mehdi, L., ... & Joseph, K. M. (2018). Antibacterial properties of AgNO<sub>3</sub>-activated carbon composite on Escherichia coli: inhibition action. *Int. J. Adv. Chem*, 1, 46.
- Rakesh Kumar, D., & Srivastava, V. C. (2012). Studies on adsorptive desulfurization by activated carbon. *Clean-Soil, Air, Water*, 40(5), 545-550.
- Reed, N. J. (2008). A Comparative Study on Adsorption Desulfurization of Liquid Transportation Fuels Over Different Sorbents for Fuel Cell Applications. MSc Thesis, The Pennsylvania State University, USA, PP.1-84.
- Rezakazemi, M., Dashti, A., Asghari, M., & Shirazian, S. (2017). H<sub>2</sub>-selective mixed matrix membranes modeling using ANFIS, PSO-ANFIS, GA-ANFIS. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(22), 15211-15225.
- Rezma, S., Birot, M., Hafiane, A., & Deleuze, H. (2016). Preparation and characterization of activated carbon monoliths from date stones by physical activation. *J. Tunisian Chem. Soc*, 18, 160-165.
- Richardeau, D., Joly, G., Canaff, C., Magnoux, P., Guisnet, M., Thomas, M., & Nicolaos, A. (2004). Adsorption and reaction over HFAU zeolites of thiophene in liquid hydrocarbon solutions. *Applied Catalysis A: General*, 263(1), 49-61.
- Rodriguez-Reinoso, F. (1991). Controlled gasification of carbon and pore structure development. In *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity* (pp. 533-571). Springer, Dordrecht.
- Rodríguez-Reinoso, F. R. A. N. C. I. S. C. O., & Sepúlveda-Escribano, A. N. T. O. N. I. O. (2009). Carbon as catalyst support. *Carbon materials for catalysis*, 131-155.

- Rostamizadeh, M., Rezakazemi, M., Shahidi, K., & Mohammadi, T. (2013). Gas permeation through H<sub>2</sub>-selective mixed matrix membranes: Experimental and neural network modeling. *International journal of hydrogen energy*, 38(2), 1128-1135.
- Rwayhah, Y. M. N., Hassan, M. L., & Shehata, M. R. (2017). Nanoporous activated carbon from olive stones wastes. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 76:725-732
- Sadare, O. O., & Daramola, M. O. (2019). Adsorptive removal of dibenzothiophene from petroleum distillates using pomegranate leaf (*Punica granatum*) powder as a greener adsorbent. *Chemical Engineering Communications*, 206(3), 333-345.
- Saleh, T. A. (2018). Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *Journal of cleaner production*, 172, 2123-2132.
- Saleh, T. A., & Danmaliki, G. I. (2016). Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: kinetics and isotherms evaluation. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 9-19.
- Saleh, T. A., Sulaiman, K. O., AL-Hammadi, S. A., Dafalla, H., & Danmaliki, G. I. (2017). Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation. *Journal of cleaner production*, 154, 401-412.
- Salem, A. B. S. (1994). Naphtha desulfurization by adsorption. *Industrial & engineering chemistry research*, 33(2), 336-340.
- Salman, J. M., & Hameed, B. H. (2010). Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 133-137.

- Scharm, A. & Ricca, F. (1972). "Adsorption- Desorption Phenomena", Academic Press, Inc, New York, p:57.
- Schramke, J. A., Murphy, S. F., Doucette, W. J., & Hintze, W. D. (1999). Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25 C. *Chemosphere*, 38(10), 2381-2406.
- Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., & Tumiatti, V. (2007). Experiments on the generation of activated carbon from biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1-2), 106-111.
- Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477-510.
- Selvamurugan, M., Doraisamy, P., & Maheswari, M. (2010). An integrated treatment system for coffee processing wastewater using anaerobic and aerobic process. *Ecological Engineering*, 36(12), 1686-1690.
- Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2007). Template-derived mesoporous carbons with highly dispersed transition metals as media for the reactive adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir*, 23(11), 6033-6041.
- Shah, S. S., Ahmad, I., & Ahmad, W. (2016). Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. *Journal of hazardous materials*, 304, 205-213.
- Sharma, K. K., & Sharma, L. K. (1986). "A Text Book of Physical Chemistry", 8th edition, Van educational books, India, 551-553.
- Shcherban, N. D., Yaremov, P. S., Ilyin, V. G., & Ovcharova, M. V. (2014). Influence of the method of activation on the structural and sorption properties of

the products of carbonization of sucrose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 155-164.

Shen, Y., Xu, X., & Li, P. (2012). A novel potential adsorbent for ultra deep desulfurization of jet fuels at room temperature. *RSC advances*, 2(15), 6155-6160.

Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., ... & Zhao, R. (2010). Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, 22(1), 91-97.

Siddiqui, S. U., & Ahmed, K. (2016). METHODS FOR DESULFURIZATION OF CRUDE OIL-A REVIEW. *Science International*, 28(2), 1169-1173.

Sidik, M. H. (2012). *Pilot column studies on Adsorption of Fluoride onto coated high alumina content bauxite ore (HABO) and charcoal* (Doctoral dissertation). Msc.Thesis, Kwame Nkrumah University, Zambia, pp.1-86( in English).

Silva, J. M., Silveira, E. B., Costa, A. L., Veloso, C. O., Henriques, C. A., Zotin, F. M., ... & Chiaro, S. S. (2014). Influence of the Chemical Composition of Silica-Alumina Adsorbents in Sulfur and Nitrogen Compounds Removal from Hydrotreated Diesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(41), 16000-16014.

Soloveichik, G. L., & Bablin, J. M. (2009). *U.S. Patent Application No. 12/055,889*.

Srivastava, V. C. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *Rsc Advances*, 2(3), 759-783.

Ullah, R., Bai, P., Wu, P., Zhang, Z., Zhong, Z., Etim, U. J., ... & Yan, Z. (2016). Comparison of the reactive adsorption desulfurization performance of Ni/ZnO-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents prepared by different methods. *Energy & Fuels*, 30(4), 2874-2881.

Ullah, S., Hussain, S., Ahmad, W., Khan, H., Khan, K. I., Khan, S. U., & Khan, S. (2020). Desulfurization of model oil through adsorption over activated charcoal and bentonite clay composites. *Chemical Engineering & Technology*, 43(3), 564-573.

Van Tran, T., Bui, Q. T. P., Nguyen, T. D., Ho, V. T. T., & Bach, L. G. (2017). Application of response surface methodology to optimize the fabrication of ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon from sugarcane bagasse for the removal of Cu<sup>2+</sup>. *Water Science and Technology*, 75(9), 2047-2055.

Vanelderden, P., Vancauwenbergh, J., Sels, B. F., & Schoonheydt, R. A. (2013). Coordination chemistry and reactivity of copper in zeolites. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(2), 483-494.

Velu, S., Ma, X., & Song, C. (2003). Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(21), 5293-5304.

Villasenor, F., Loera, O., Campero, A., & Viniegra-Gonzalez, G. (2004). Oxidation of dibenzothiophene by laccase or hydrogen peroxide and deep desulfurization of diesel fuel by the later. *Fuel processing technology*, 86(1), 49-59.

Wang, G. J., Zhang, J. K., & Liu, Y. (2013). Catalytic oxidative desulfurization of benzothiophene with hydrogen peroxide over Fe/AC in a biphasic model diesel-acetonitrile system. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(8), 1559-1565.

- Wang, L., Sun, B., Yang, F. H., & Yang, R. T. (2012). Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by  $\pi$ -complexation and carbon adsorbents. *Chemical engineering science*, 73, 208-217.
- Wang, X., Wan, H., Han, M., Gao, L., & Guan, G. (2012). Removal of thiophene and its derivatives from model gasoline using polymer-supported metal chlorides ionic liquid moieties. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(8), 3418-3424.
- Waren, V . & Hammer, M.J. (2005) . “Water Supply and Pollution control”, 7th edition. Prentice- hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, pp.42.
- Weber Jr, W. J. (1972). Physicochemical processes for water quality control. John Willey and Sons. *Inc.*, *New York*.
- Wu, N., Li, B., Ma, W., & Han, C. (2014). Synthesis of lacunary polyoxometalate encapsulated into hexagonal mesoporous silica and their catalytic performance in esterification. *Microporous and mesoporous materials*, 186, 155-162.
- Xiao, J., Li, Z., Liu, B., Xia, Q., & Yu, M. (2008). Adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene on ion-impregnated activated carbons and ion-exchanged Y zeolites. *Energy & Fuels*, 22(6), 3858-3863.
- Xiao, J., Song, C., Ma, X., & Li, Z. (2012). Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(8), 3436-3443.
- Yahaya, G. O., Hamad, F., Bahamdan, A., Tammana, V. V., & Hamad, E. Z. (2013). Supported ionic liquid membrane and liquid–liquid extraction using membrane for removal of sulfur compounds from diesel/crude oil. *Fuel processing technology*, 113, 123-129.

- Yan, Z., Lin, J., Yuan, X., Song, T., Yu, C., Liu, Z., ... & Huang, Y. (2017). Desulfurization of model oil by selective adsorption over porous boron nitride fibers with tailored microstructures. *Scientific reports*, 7(1), 1-8.
- Yang, K., Peng, J., Xia, H., Zhang, L., Srinivasakannan, C., & Guo, S. (2010). Textural characteristics of activated carbon by single step CO<sub>2</sub> activation from coconut shells. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(3), 367-372.
- Yaseen, M., Ullah, S., Ahmad, W., Subhan, S., & Subhan, F.(2021) . Fabrication of Zn and Mn loaded activated carbon derived from corn cobs for the adsorptive desulfurization of model and real fuel oils. *Fuel*, 284, 119102.
- Yu, C., Qiu, J. S., Sun, Y. F., Li, X. H., Chen, G., & Zhao, Z. B. (2008). Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry. *Journal of Porous Materials*, 15(2), 151-157.
- Yu, G., Lu, S., Chen, H., & Zhu, Z. (2005). Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon*, 43(11), 2285-2294.
- Zabaniotou, A., Madau, P., Oudenne, P. D., Jung, C. G., Delplancke, M. P., & Fontana, A. (2004). Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> mixture. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 289-297.
- Zhai, L., Zhong, Q., He, C., & Wang, J. (2010). Hydroxyl ammonium ionic liquids synthesized by water-bath microwave: Synthesis and desulfurization. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 807-813.

- Zhao, D. S., Sun, F. X., Zhou, E. P., & Liu, Y. (2003). A review of desulfurization of light oil based on selective oxidation. *Shijiazhuang, China: College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology*.
- Zhong, Z., Li, M., Fu, J., Wang, Y., Muhammad, Y., Li, S., ... & Zhao, Z. (2020). Construction of Cu-bridged Cu<sub>2</sub>O/MIL (Fe/Cu) Catalyst with Enhanced Interfacial Contact for the Synergistic Photo-Fenton Degradation of Thiacloprid. *Chemical Engineering Journal*, 125184.
- Zhou, X., Feng, M., Niu, H., Song, Y., Li, C., & Zhong, D. (2016). Adsorptive recovery of ethylene by CuCl<sub>2</sub> loaded activated carbon via  $\pi$ -complexation. *Adsorption Science & Technology*, 34(6), 355-367.

### **Abstract:**

The present study focused on exploiting some locally available bio-wastes, namely date seeds and olive stones for activated carbon (AC) preparation. The date and olive stones were mixed at an equivalent weight ratio (50:50 % w/w) and utilized in the synthesis of AC via the zinc chloride ( $ZnCl_2$ ) activation method. Effect of the activation parameters, such as the impregnation ratio, activation temperature, and activation period, on the prepared AC samples yield and surface area, were inspected. The best AC sample that was prepared using a  $ZnCl_2$  impregnation ratio of 2:1 ( $ZnCl_2$ : Pecosrusr), 500°C activation temperature, and an activation period of 60 minutes. Thus, it was submitted to diagnosis by several techniques, such as BET surface area, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transformer Infra-Red (FTIR) spectroscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Energy dispersive X-ray (EDS), and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). The amount of the surface acidic and basic groups of the AC have also been determined. This AC possessed a BET surface area of 1389.90 m<sup>2</sup>/g and a mean pore width of 1.21 nm, suggesting the microporosity of the prepared AC. The optimal AC sample was employed in the adsorption desulfurization (ADS) of dibenzothiophene (DBT) from model gasoline and the commercial gasoline used in the Mosul city. The best ADS performance reached 92.85% when 0.30 g of the AC at 50°C for a contact period of 60 minutes using 25mL of 200 ppm DBT solution were utilized. The AC was also utilized in the preparation of two carbon composites viz. Cu/AC and Fe/AC composites. The AC was loaded with various amounts of Cu or Fe salts to prepare different composites, and the best composites were tried in the ADS of DBT from model gasoline. The result thus exhibited that the composites 5.0wt.% Cu/AC and 5.0wt.% Fe/AC were the best samples. Therefore, they were also identified by the same techniques implemented in the characterization of their

parent AC sample. The Cu/AC and Fe/AC composites were also applied in the ADS of DBT from model gasoline and the commercial gasoline used in the Mosul city. The ADS removal reached 100% when 0.30 g of 5.0 wt.%Cu/AC and 5.0 wt.% Fe/AC composites were implemented at 0°C for a contact time of 120 minutes using 25mL of 200 ppm DBT solution. The ADS of the real gasoline sample under the optimum conditions obtained with the AC and its derived composites was insufficient to diminish its sulfur content to a minimum. This finding may ascribe to the fact that commercial gasoline contains other isomers of DBT. The removal of these isomers is difficult due to the low amount of the adsorbent used in the ADS process besides the steric hindrance of those isomers, which impede their complete removal by adsorption. Thus, the maximum elimination of sulfur compounds from the real gasoline sample was achieved when 1.0g of the AC or its derived composites were implemented. The entire removal of sulfur compounds from the commercial gasoline sample reached 86.66% when 1.0g of the AC was employed compared to 90.0% when 1.0 g of the prepared composites were utilized. The ADS data were analyzed using both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The outcomes revealed that the Freundlich isotherm described better the adsorption of DBT by the AC or its prepared composites. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models of the ADS process were investigated. The results suggested that the pseudo-second-order kinetic described best the ADS data, which is in line with those established in the literature. The regeneration study of the spent AC samples or its derived composites showed that the regenerated AC or its synthesized composites were reusable for at least four times with an efficiency comparable to that of the fresh samples. In conclusion, biological waste can be used as a raw material in the preparation of activated carbon with a high surface area, which contributes to reducing production costs and environmental pollution at the industrial level.



Univesity of Mousl  
College of Science



# **Adsorptive desulfurization of gasoline by activated olive and date seed their composites**

**Ali Ammash Hussein Alook AL-jbure**

M.Sc. Thesis

**Chemistry / Industrial Chemistry**

**Supervised by**

**Prof.Dr. Abdelrhman Bassil Fadhil**

---

**1442 A.H**

**2020 A.D.**

University of Mosul

College of Science



# **Adsorptive desulfurization of gasoline by activated olive and date seed their composites**

**M.Sc. Thesis Submitted by**

**Ali Ammash Hussein Alook AL-jbure**

**To**

**The Council of the College of Science University of Mosul**

**In partial Fulfillment of the Requirement for the Drgree of Master**

**In**

**Chemistry / Industrial Chemistry**

**Supervised by**

**Prof.Dr.Abdelrhman Bassil Fadhil**

---

1442 A.H

2020 A.D.