



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

إزالة الكبريت من الوقود بامتزازه على سطح الكربون المنشط او متراكبة
مع أوكسيد النحاس النانوي: دراسة الايزوثيرمات، الحركات
والثرموداينميك لعملية الامتزاز

بسام محمد عبد الله نعمه الجبوري

رسالة ماجستير

الكيمياء / الكيمياء الصناعية

بإشراف

الأستاذ الدكتور عبد الرحمن باسل فاضل

الأستاذ المساعد الدكتورة رنا حسن أحمد

الخلاصة

استخدم مزيج من مخلفات الكتلة الحيوية الصلبة كمادة أولية في تحضير كربون منشط ذو مساحة سطحية فائقة وذلك باستخدام طريقة التنشيط الكيميائي بواسطة كلوريد الخارصين كعامل تنشيط. عملية التنشيط تمت من خلال ضبط الظروف العملية التي قادت إلى إنتاج هذا الكربون المنشط مثل كمية عامل التنشيط المستخدمة ودرجة حرارة التنشيط فضلا عن زمن التنشيط. الظروف المثالية التي أدت إلى تحضير هذا الكربون المنشط كانت باستخدام نسبة عامل تنشيط إلى مادة أولية 1:1.5 عند درجة حرارة 600 م° وزمن تنشيط ساعة واحدة. استخدمت تقنيات متنوعة في تشخيص الهيئة التركيبية والخواص الكيميائية فضلا عن الخواص السطحية لهذا الكربون المنشط مثل طيف حيود الأشعة السينية، المساحة السطحية المقاسة باستخدام طريقة (BET) اعتمادا على منحني امتزاز - فض امتزاز غاز النتروجين عند درجة حرارة 350 م°، منحني توزيع المسامات للكربون المنشط، المجهر الماسح الالكتروني، التحليل العنصري وطيف الأشعة تحت الحمراء. استخدم هذا الكربون المنشط في تحضير متراكبة مع أوكسيد النحاس النانوي وذلك عبر تحضير أوكسيد النحاس النانوي بطريقة الترسيب الكيميائي ومن ثم تحميل أوكسيد النحاس النانوي المتكون على سطح الكربون المنشط وذلك بعد إيجاد الظروف التجريبية المثلى للحصول على أفضل متراكب الذي تم الحصول عليه من خلال تحميل نسب مختلفة من أوكسيد النحاس النانوي على سطح الكربون المنشط عند درجات حرارة كلسنة مختلفة وزمن كلسنة مختلف. أفضل متراكب كان ذلك الناتج من تحميل 5% وزنا من أوكسيد النحاس النانوي بدرجة حرارة كلسنة 150 م° وبزمن كلسنة 90 دقيقة.

أن كلاً من الكربون المنشط ومتراكبة مع أوكسيد النحاس النانوي استخدمتا في عملية تنقية وقود الكيروسين المختبري والحقيقي من مركبات الكبريت وذلك عن طريق دراسة اهم الظروف التجريبية التي ستقود إلى تحقيق أقصى إزالة مثل تركيز مركب الكبريت في الوقود إضافة إلى كمية المادة المازة المستخدمة في عملية التنقية ودرجة حرارة الامتزاز وزمن الامتزاز.

بالنسبة لنموذج الكيروسين المختبري حققنا أفضل إزالة لمركب الكبريت من هذا النموذج إذ فاقت ال 99% باستخدام نموذج يحتوي على 300ppm من مركب الكبريت عند درجة حرارة 25 م° وزمن إزالة 60 دقيقة وباستخدام 0.4 غرام من الكربون المنشط في حين تم الوصول إلى أقصى إزالة لمركب الكبريت في نموذج الكيروسين المختبري (تقريبا 100%) وذلك باستخدام 0.35 غرام من متراكب الكربون منشط-أوكسيد النحاس النانوي بدرجة حرارة 25 م° وزمن تنقية 50 دقيقة وتركيز 300ppm في نموذج

الوقود المختبري. الدراسات الايزوثيرمية تم دراستها من خلال تحليل نتائج امتزاز مركب الكبريت من الوقود المختبري باستخدام ايزوثيرمات الامتزاز الأكثر شهرة وهي ايزوثيرم لانكماير وايزوثيرم فرنديلج فضلا عن ايزوثيرم تمكن في حين تم تحليل نتائج امتزاز مركب الكبريت من نموذج الوقود المختبري باستخدام الموديلات الحركية الأكثر شيوعا وهي حركية الرتبة الأولى الكاذبة وحركية الرتبة الثانية الكاذبة فضلا عن موديل الانتشار الضمني للدقائق. الدراسات الترموديناميكية تمت من خلال إيجاد أهم القيم الترموديناميكية المؤثرة على عملية الامتزاز مثل التغير بالطاقة الحرة والتغير في الأنثاليبي فضلا عن التغير في العشوائية. هذه الدراسات أوضحت بأن عملية امتزاز مركب الكبريت على سطوح المواد المازة المحضرة في الدراسة الحالية كانت أكثر توافقا مع ايزوثيرم لانكماير الذي يشير إلى حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح مادة مازة متجانس في حين كانت حركية الرتبة الثانية الكاذبة هي الأكثر وضوحا في امتزاز مركب الكبريت على سطوح هذه المواد المازة التي تشير إلى حدوث امتزاز كيميائي على سطح هذه المواد المازة فضلا عن قوى التجاذب الالكتروستاتيكي بين جزيئات الكبريت وسطوح المادة المازة.

الدوال الترموديناميكية لنتائج امتزاز مركب الكبريت أظهرت أن عملية الامتزاز كانت تلقائية وذلك حسب القيم السالبة للتغير في الطاقة الحرة في حين كانت عملية الامتزاز عملية ماصة للحرارة اعتمادا على قيمة ΔH الموجبة. أخيرا نماذج الكربون المنشط ومتراكب مع أكسيد النحاس النانوي المستهلكة في عملية الامتزاز تم إعادة تنشيطها واستخدامها مرة ثانية لنفس الغرض إذ أظهرت عملية إعادة التنشيط وإعادة الاستخدام أن كفاءة الامتزاز لهذه المواد المازة كانت عالية جدا ولم يطرأ عليها إلا تغيرات محدودة مع زيادة عدد مرات إعادة التنشيط وإعادة الاستخدام. وبالأستنتاج يمكن القول بأن مزيج مخلفات الكتلة الحيوية الصلبة المستخدمة في الدراسة الحالية أثبت كفاءة كمادة أولية واعدة في إنتاج كربون منشط ذو مساحة سطحية عالية فضلا عن إنتاج متراكب كربون منشط - أكسيد النحاس النانوي ذو قابلية امتزاز عالية لمركبات الكبريت من نماذج وقود الكيروسين المستخدم في وسائط النقل.

Abstract:

Solid biowastes are among the most dangerous pollutants that threaten the ecosystem due to their biodegradation, resulting in unwanted products. As such, exploiting such solid wastes and converting them into more valuable products is an energetic target. Accordingly, a blend of locally available solid biowastes was implemented in the production of super surface area activated carbon (AC) utilizing the ZnCl_2 -activation route through optimizing the experimental parameters that led to the production of this AC, including the amount of ratio of ZnCl_2 : blend, activation temperature, and the activation period. The super surface area AC was produced using 1.5:1 ZnCl_2 : blend molar ratio at 600 °C for 1h. Multiple techniques, like XRD, BET surfacer area based on N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K, pore size distribution, FESEM, EDX, and FTIR, were implemented to characterize the texture structure besides the chemical and morphological features of the resulting AC.

Copper oxide nanoparticles (NPs) were chemically synthesized via the precipitation method. Then, they utilized in synthesizing AC-CuO NPs composite after selecting the best conditions that resulted in the synthesis of the typical composite, like the loading amount (wt.%) of CuO NPs on the AC besides the calcination temperature. The best AC-CuO NPs composite was synthesized by loading 5.0 wt.% of CuO NPs on the as-prepared AC and a calcination temperature of 150 °C. Besides TEM, the same techniques were applied to characterize the texture structure and chemical and morphological features of the resulting composite.

Both the AC and its derived composite were implemented in the adsorptive desulfurization (ADS) of dibenzothiophene (DBT) from model kerosene and S-compounds from commercial kerosene by exploring the experimental conditions that will achieve the maximum ADS performance, including the initial concentration of the S-compound in the model, the amount of the adsorbent used, the ADS temperature, and the duration of the ADS process.

Regarding the ADS of S-compound from model kerosene, the highest performance (> 99.0 %) was achieved using a model containing 300 ppm of DBT at 25 °C for 60 min using 0.40 g of the AC, while the ADS % of DBT using the AC-CuO NPs composite was nearly 100 % using 0.35 g of the composite at 25 °C for 50 min. The ADS of S-compounds from commercial kerosene, which contains higher concentration and more complicated types of S-

compounds employing both the AC and its derived composite, was much below those established for DBT elimination from the model. As we said formerly, such an outcome was expected due to the complicated structure of S-compounds in the real kerosene compared with the model.

The adsorption results of DBT from model kerosene using both adsorbents were analyzed using the most common adsorption isotherms (Langmuir, Freundlich, and Temkin) in addition to the analysis of these results using the most known models of adsorption kinetics viz. the pseudo-1st-order, pseudo-2nd-order, and intra-particle diffusion model, demonstrating that mono-layer adsorption on a homogenous surface besides chemisorption and electrostatic attractions between the DBT species and the adsorbents surfaces were involved. Also, the thermodynamic functions (ΔG , ΔH , and ΔS) of DBT adsorption over the said adsorbents were investigated. The resulting outcomes suggested that the Langmuir adsorption isotherm and the pseudo-2nd-order kinetics model best fitted the adsorption results of DBT from model kerosene. Also, the adsorption process of DBT by both adsorbents was spontaneous as an outcome of the -ve value of ΔG .

Lastly, the spent samples of AC and AC-CuO NPs composite were regenerated and reused for the Ads of DBT from model fuel at the typical experimental conditions, and the outcomes suggested that the regenerated adsorbents performed adequately even beyond five cycles of reuse.

In conclusion, it can be said that the biowaste blend used in this study proved that it can be used as a promising precursor for the production of super surface area AC besides producing a high surface area composite with CuO NPs, which both disclosed a magnificent Ads performance towards the ADS process of transportation fuel.

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



Desulfurization of model fuel and Kerosen by adsorption on active carbon and its derived composite with copper oxide: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Study

Bassam Mohammed Abdullah Naama

M.Sc. Thesis

Chemistry / Industrial Chemistry

Supervised by

Prof.Dr.Abdelrahman Bassil Fadhil

Assist.Prof. Dr.Rana Hasan Ahmed