



Review on Adsorptive Desulfurization of Petroleum Products by Porous Carbon Adsorbents

Ramin Sayyar¹, Reza Khoshbouy^{2*}

¹ M.Sc. Student, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

² Assistant Professor, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Received: 6 Mar 2023 **Accepted:** 19 August 2023

Abstract

Today, the drawbacks of the hydrodesulfurization process have led to the development of new methods such as adsorptive desulfurization (ADS), extraction, oxidation, etc. Unlike the hydrodesulfurization method, ADS has the ability to remove resistant sulfur compounds such as DBT and its derivatives without the need for expensive and risky hydrogen and under low operating conditions (temperature and pressure). In this article, in addition to the comparison of modern desulfurization methods, among the solid adsorbents used in the ADS process, the performance of porous carbon adsorbents is investigated due to their unique characteristics such as high surface area and porosity, easy modification of physical-chemical properties and the cost is affordable and has been paid. Also, for a better understanding of the process, the effective process parameters, kinetics and thermodynamics and various adsorption mechanisms in the ADS process by carbon materials have been investigated. And finally, various methods of recovery of carbon adsorbents are introduced and the challenges of advancing the ADS process are mentioned.

Keyword: Desulfurization Methods, Adsorptive Desulfurization, Porous Carbon Materials, Petroleum products, Adsorption Mechanism.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

مروری بر فرایند گوگردزدایی جذبی از فرآورده‌های نفتی توسط جاذب‌های متخلخل کربنی

رامین سیار¹، رضا خوشبوی^{2*}

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
² دکتری/استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

دریافت: 1401/12/15 پذیرش: 1402/05/28

چکیده

امروزه مشکلات فرایند گوگردزدایی هیدروژنی، منجر به توسعه روش‌های نوین همچون گوگردزدایی جذبی (ADS)، استخراجی، اکسیداسیونی و... شده است برخلاف روش گوگردزدایی هیدروژنی، ADS بدون نیاز به هیدروژن گران قیمت و پرخطر و در شرایط عملیاتی (دما و فشار) پایین توانایی حذف ترکیب‌های گوگردی مقاوم نظیر DBT و مشتقات آن را دارد. در این مقاله، علاوه بر مقایسه روش‌های نوین گوگردزدایی، از بین جاذب‌های جامد مورد استفاده در فرایند ADS، به بررسی عملکرد جاذب‌های متخلخل کربنی، به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها نظیر مساحت سطح و تخلخل زیاد، اصلاح آسان خواص فیزیکی - شیمیایی و هزینه تمام شده مقرون به صرفه و... پرداخته شده است. همچنین، برای درک بهتر فرایند، پارامترهای مؤثر فرایندی، سینتیک و ترمودینامیک و انواع مکانیسم‌های جذب در فرایند ADS توسط مواد کربنی بررسی و تحلیل شده است و نهایتاً، انواع روش‌های بازیابی جاذب‌های کربنی معرفی و چالش‌های پیشروی فرایند ADS اشاره شده است.

کلمات کلیدی: روش‌های گوگردزدایی، گوگردزدایی جذبی، مواد متخلخل کربنی، فرآورده‌های نفتی، مکانیسم جذب.

* r.khoshbouy@sut.ac.ir

1- مقدمه

مطابق گزارش‌های آژانس بین‌المللی انرژی، نیاز جهانی به انرژی از در حال افزایش است به طوری که انتظار می‌رود این روند تا سال 2040 میلادی همچنان ادامه داشته باشد. سوخت‌هایی نظیر بنزین، سوخت جت، نفت سفید و گازوئیل از نفت خام که به‌عنوان بزرگ‌ترین منبع انرژی شناخته شده در جهان است، استحصال می‌شود. اما سوخت‌های تولید شده حاوی ترکیب‌های آلی و معدنی گوگردداری هستند که به دلیل آثار مخرب و نامطلوبی که بر روی صنایع، محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها می‌گذارند حتماً قبل از مصرف فرآورده‌های نفتی باید گوگردزدایی شوند. بر اساس گزارش سازمان بهداشت جهانی¹ (WHO)، سالانه حدود 3 میلیون نفر به دلیل آلودگی هوا جان خود را از دست می‌دهند، بنابراین در سال‌های اخیر، کشورهای مختلف قوانین سخت‌گیرانه‌ای در مورد حدود مجاز گوگرد وضع کرده‌اند در جدول 1 مشاهده می‌کنید [1-4].

جدول 1- محدوده مجاز گوگرد کل² در فرآورده‌های نفتی در کشورهای مختلف [5]

Country	Gasoline (total sulfur-ppm)				Diesel (total sulfur-ppm)			
	2016	2017	2018	2019	2016	2017	2018	2019
USA	30	30	30	15	15	15	15	15
China	50	50	10	10	50	50	10	10
Europe	10	10	10	10	10	10	10	10
Japan	10	10	10	10	10	10	10	10

با توجه به چالش‌هایی که روش‌های مرسوم گوگردزدایی دارند روش‌های جایگزین برای رفع ایرادهای موجود، توسعه یافته‌اند. یکی از این رویکردهای جدید، روش گوگردزدایی جذبی است که شامل حذف ترکیب‌های گوگرد آلی از فرآورده‌های نفتی توسط فرایندهای جذب فیزیکی و شیمیایی است که به دلیل انجام فرایند در دما و فشار ملایم و عدم نیاز به هیدروژن، روشی کاملاً مقرون به صرفه و موردعلاقه محققین و صنعتگران می‌باشد. برای استفاده از این روش گوگردزدایی با بیشترین بازده، نیاز به بررسی این فرایند با جزئیات بیشتری است. مهم‌ترین نکته در افزایش بازده این فرایند، انتخاب جاذب مناسب با ویژگی‌ها و مشخصات عالی برای جذب ترکیب‌های گوگردی است. در این مقاله ابتدا به بررسی مقایسه‌ای روش‌های مرسوم و نوین گوگردزدایی پرداخته و سپس روش نوین گوگردزدایی جذبی توسط مواد متخلخل کربنی به صورت مبسوط مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. علاوه بر تأثیر انواع جاذب‌های کربنی، به شرایط عملیاتی فرایند، زمان و دمای بهینه، سینتیک و ترمودینامیک جذب، اشاره گردیده است. روش‌های بازبازی جاذب به منظور حفظ ارزش اقتصادی فرایند مورد بحث قرار گرفته و انواع مکانیسم‌های جذب در فرایند گوگردزدایی جذبی به تفصیل بیان شده و نهایتاً، چالش‌ها و پیشنهادهای گوگردزدایی جذبی توسط مواد متخلخل کربنی ارائه شده است.

¹ World Health Organization² Total sulfur

2- روش‌های گوگردزدایی از فراورده‌های نفتی

روش‌های حذف ترکیب‌های گوگردی از فراورده‌های نفتی شامل 1- روش مرسوم: که در اکثر پالایشگاه‌ها و پتروشیمی‌ها به کار گرفته شده است و 2- روش‌های نوین: که روش‌هایی جایگزین برای روش مرسوم بوده و به منظور رفع ایرادهای آن توسعه داده شده‌اند که در ادامه هر کدام به تفصیل بیان شده است.

1-1- روش مرسوم گوگردزدایی هیدروژنی^۳ (HDS)

گوگردزدایی هیدرو معمول‌ترین روش مورد استفاده برای کاهش گوگرد از نفت خام در صنعت نفت است [6]؛ ولی یکی از مهم‌ترین مشکلات آن، انجام فرایند در فشار و دمای بالا است که منجر به افزایش هزینه فرایند می‌شود. از طرفی به دلیل چالش‌های فراوان این روش در مورد حذف ترکیبات سنگین تیوفنی نظیر 4 و 6- دی‌بنزوتیوفن، محققان در تلاش برای یافتن روش‌های نوین جایگزین هستند که در ادامه به آن‌ها پرداخته شده است.

2-2- روش‌های نوین گوگردزدایی از فراورده‌های نفتی

روش‌های جایگزینی که برای فناوری گوگردزدایی هیدروژنی پیشنهاد شده عبارت‌اند از: گوگردزدایی استخراجی^۴ (EDS)، گوگردزدایی زیستی^۵ (BDS)، گوگردزدایی اکسیداسیونی^۶ (ODS) و گوگردزدایی جذبی^۷ (ADS). که از میان روش‌های یاد شده، برای روش گوگردزدایی ADS و ODS گزارش‌های نیمه‌صنعتی شدن وجود دارد؛ ولی سایر روش‌ها در مراحل تحقیقات آزمایشگاهی است.

2-2-1- گوگردزدایی استخراجی (EDS)

گوگردزدایی به روش استخراج به حلالیت ترکیبات آلی گوگردار در حلال معینی بستگی دارد و این فرایند را روش استخراج مایع-مایع می‌نامند که دو فاز مایع باید باهم غیر قابل امتزاج باشند [6]. مراحل انجام این فرایند به نحوی است که ابتدا در مخزن اختلاط، خوراک و حلال با هم مخلوط و ترکیب‌های آلی گوگردار به دلیل حلالیت بیشتر در حلال حل شده و از سوخت جداسازی می‌شوند؛ سپس در مرحله بعد ترکیب‌های گوگردی از حلال جداسازی شده و حلال بازیابی می‌شود و دوباره به مخزن اولیه استخراج باز می‌گردد. از مزایای این فرایند، کاربرد آن در دما و فشار پایین است، به طوری که فرایند در دمایی نزدیک به دمای اتاق کار می‌کند. ویژگی بعدی این فرایند، کارکرد آن بصورت کاملاً فیزیکی بوده و در آن تبدیل‌های شیمیایی نداریم [5]. از معایب این روش، راندمان بسیار پایین آن در حذف ترکیب‌های گوگردی است. علاوه بر این، این روش به دلیل استخراج همزمان بخش قابل توجهی از هیدروکربن‌های آروماتیک با ترکیب‌های گوگردی، باعث کاهش حجم و کیفیت سوخت می‌شود [9].

2-2-2- گوگردزدایی زیستی (BDS)

BDS یکی از روش‌های دوست‌دار محیط زیست است که گوگرد را از ترکیب‌های مقاوم آلی سوخت، تحت دما و فشار محیط، بدون کاهش ارزش حرارتی سوخت، حذف می‌کند [10]. از مزایای BDS نیاز به سرمایه کم و قیمت پایین

³ Hydrodesulfurization

⁴ Extractive desulfurization

⁵ Biodesulfurization

⁶ Oxidative desulfurization

¹⁰ Adsorbative desulfurization

آن است. طبق گزارشاتی که ارائه شده است، BDS در مقایسه با HDS، به طور تقریبی نصف سرمایه و 15 درصد قیمت کمتر است [6]. BDS شامل استفاده از میکروارگانیسم‌ها یا آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزور برای حذف ترکیب‌های گوگرد آلی از سوخت می‌باشد. میکروارگانیسم‌ها به طور انتخابی اتم‌های گوگرد آلی را حذف می‌کنند، بدون اینکه بر قسمت هیدروکربنی ترکیب آلی گوگرد تاثیر بگذارند. محققان استفاده از میکروارگانیسم‌های مختلف را برای گوگردزدایی از فراورده‌های نفتی مورد مطالعه قرار داده‌اند. که از این میان می‌توان به آگروباکتریوم^۸، باسیلوس^۹، بروی باسیلوس^{۱۰}، کورینه باکتریوم^{۱۱}، دسولفوباکتریوم^{۱۲}، گوردونیا^{۱۳} و لیزینی باسیلوس^{۱۴} اشاره کرد [9-11].

2-2-3- گوگردزدایی اکسیداسیونی

گوگردزدایی اکسیداسیونی یک فرایند غیرمستقیم دو مرحله‌ای است که در آن ابتدا ترکیب‌های گوگردی در حضور یک اکسیدان و یک کاتالیزور مناسب به سولفون‌ها و سولفوکسیدهای قطبی‌تر، اکسید شده و سپس با استفاده از حلال قطبی مناسب استخراج می‌شوند. مزیت عمده این روش، عملکرد در شرایط دما و فشار ملایم بدون آسیب به ساختار هیدروکربنی سوخت می‌باشد [12-13]. حذف ترکیبات تیوفن^{۱۵} به دلیل جابه‌جایی الکترون‌ها روی اتم گوگرد توسط روش ODS دشوار است؛ در حالی که به راحتی توسط روش HDS حذف می‌شوند. ولی در عوض دی بنزو تیوفن^{۱۶} و مشتقات آن، که حذف آن‌ها توسط روش HDS بسیار دشوار است، می‌توانند به راحتی اکسید شده و توسط گوگردزدایی اکسیداسیونی حذف شوند. در روش ODS، اکسیدان‌ها به دلیل تامین اکسیژن لازم برای ترکیب‌های گوگردی جهت تشکیل سولفون^{۱۷} نقش کلیدی دارند. چون سولفون‌ها قطبی‌تر از سایر هیدروکربن‌های موجود در سوخت هستند می‌توان به راحتی آن‌ها را توسط یک حلال و یا جاذب مناسب از فاز سوخت جدا کرد [15]. از معایب روش گوگردزدایی اکسیداسیونی می‌توان به گزینش‌پذیری پایین برای اکسیداسیون ترکیب‌های گوگردی موجود در مواد اولیه، کاهش عملکرد به دلیل حذف قسمت هیدروکربنی ترکیب‌های گوگردی همراه با اتم‌های گوگرد، حذف ترکیب‌های آروماتیکی/آلفینی مطلوب همراه با سولفون‌ها و سولفوکسیدها و همچنین بازیابی دشوار اکسیدان‌ها و کاتالیزورها اشاره نمود [4].

2-2-4- گوگردزدایی جذبی

این روش گوگردزدایی به دلیل شرایط عملیاتی ساده و همچنین قابلیت تجدید پذیری، اقتصادی‌ترین فناوری در بین روش‌های گوگردزدایی مختلف به شمار می‌رود. اساس گوگردزدایی جذبی توانایی مواد جاذب برای جذب ترکیب‌های گوگردی است. برای افزایش بهره‌وری روش گوگردزدایی جذبی، ظرفیت جذب و بازیابی جاذب‌ها باید هرچه بیشتر بهبود یابد [15-17]. از مزایای روش ADS در مقایسه با روش HDS، می‌توان به انجام فرایند در فشار و دمای پایین

⁸ Agrobacterium

⁹ Bacillus

¹⁰ Brevibacillus

¹¹ Corynebacterium

¹² Desulfobacterium

¹³ Gordonia

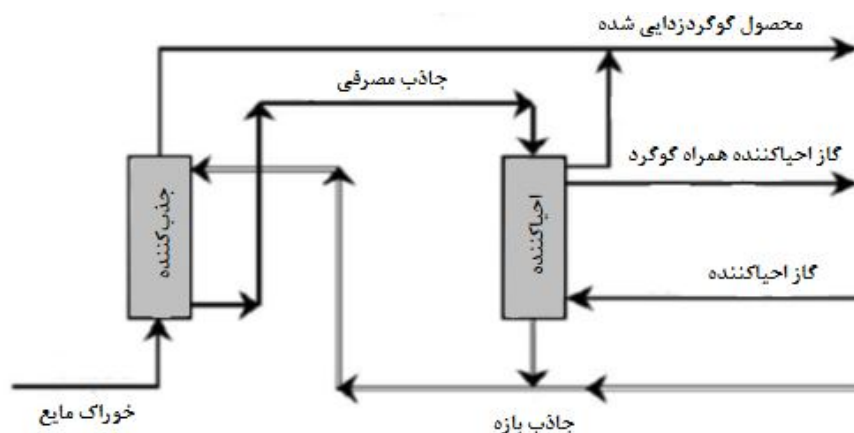
¹⁴ Lysinibacillus

¹⁵ Thiophene

¹⁶ Dibenzothiophene

¹⁷ sulfones

و عدم استفاده از هیدروژن پرهزینه، اشاره نمود. همچنین در این روش، ظرفیت بالایی در گوگردزدایی می‌تواند رخ دهد زیرا در آن ترکیبات مقاوم و مستحکم گوگردی، جداسازی می‌شوند؛ در حالی که در روش HDS جداسازی این ترکیبات ممکن نیست [5، 18، 19]. دو رویکرد برای گوگردزدایی جذبی می‌تواند اتفاق بیفتد: الف- جذب فیزیکی، جایی که ترکیبات گوگرددار برای جداسازی متحمل تغییرات شیمیایی نمی‌شوند. انرژی مورد نیاز برای بازیابی ترکیب جذب فیزیکی شده بستگی به نیروی جذب دارد. اما یک جذب صرفاً فیزیکی چندان سخت نیست. ب- جذب واکنش‌پذیر، شامل واکنش شیمیایی بین ترکیبات آلی گوگرددار و سطح جذب جامد است [6]. از پارامترهای موثر بر ADS، می‌توان به انتخاب جذب مناسب و مقادیر مصرف آن، بازیابی جاذب‌ها، بهینه‌سازی اثرات دما و زمان فرایند اشاره کرد. یک نمونه از فرایند ADS که به فرایند IRVAD معروف شده، در شکل 1 قابل مشاهده است. این سیستم از بستر متحرک تشکیل شده و از یک جاذب جامد استفاده می‌کند که بطور ناهمسو با جریان خوراک غنی از گوگرد در تماس است؛ جریان خوراک گوگردزدایی شده از بالای برج خارج می‌شود، در حالی که جاذب مصرف شده به منظور بازیابی از پایین برج جذب خارج می‌شود؛ ترکیب‌های گوگردی و برخی از هیدروکربن‌های جذب شده از سطح جاذب دفع می‌شوند، جاذب بازیابی شده و برای استفاده مجدد به درون برج جذب برمی‌گردد [20].



شکل 1- فرایند گوگردزدایی جذبی [20]

3- پارامترهای مؤثر بر فرایند گوگردزدایی جذبی

پارامترهایی که بر روی فرایند و مکانیسم جذب تأثیر می‌گذارند شامل انتخاب جاذب مناسب که از سطح فعال بیشتری برای جذب برخوردار بوده و ظرفیت جذب و سایر مشخصات آن مناسب می‌باشد. همچنین شرایط عملیاتی فرایند شامل زمان تماس جاذب و جذب‌شونده و دمای فرایند اهمیت بسیار بالایی دارند که در ادامه کلیه پارامترها به تفصیل بیان شده است.

3-1- نوع جاذب

در حالی که جذب یک روش مطلوب برای خالص‌سازی و جداسازی است که با هزینه کم و سهولت بالا انجام می‌گیرد، کارایی فناوری جذب حول محور انتخاب جاذب می‌چرخد [21].

3-1-1- جاذب‌های غیرکربنی

این دسته‌بندی از گوگردزدایی جذبی با استفاده از جاذب‌های جامد مختلفی از قبیل جاذب‌های معدنی یا غیرآلی (همچون زئولیت‌ها، آلومینیوم سیلیکات‌ها و آلومینا)، اکسیدهای فلزی (همچون اکسید منیزیم، اکسید روی)، چهارچوب‌های آلی-فلزی انجام می‌پذیرد.

3-1-2- جاذب‌های کربنی

جاذب‌های کربنی شامل سه گروه نانو جاذب‌های کربنی¹⁸، نانو لوله‌های کربنی¹⁹ و نانوالیاف کربنی²⁰ می‌باشد. نانولوله‌های کربنی (CNT) از صفحات گرافن رول‌شده تشکیل شده و ساختار شش‌ضلعی هیبرید شده sp^2 دارند و مرکز آنها توخالی است. به طور کلی، مشخص شده است که وقتی یک ورق گرافن از تعداد نسبتاً کمی اتم‌های کربن تشکیل شده باشد، از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است. نانوالیاف کربن (CNFs) شکلی از کربن با ارزش افزوده بالا هستند که برای فرآیندهای مختلف در مقیاس بزرگ، از جمله ساخت کامپوزیت‌ها برای بخش‌های هوافضا و خودرو و جذب آلاینده‌های آلی یا فلزات سنگین قابل استفاده هستند. آنها همچنین می‌توانند به عنوان زیرلایه‌هایی برای پشتیبانی کاتالیزور عمل کنند و همچنین می‌توان از آنها برای ذخیره‌سازی انرژی استفاده کرد. قطر آنها از چند ده تا چند صد نانومتر بوده و ساختار آنها از نواحی گرافیتی و آمورف تشکیل شده است [22]. نانو جاذب‌های کربنی خود شامل گرافن²¹، گرافن اکساید²²، کربن فعال²³ و کربن فعال اصلاح شده²⁴ می‌باشند. گرافن یک لایه 2 بعدی تک‌اتمی از اتم‌های کربن با ضخامت یک اتم است که به یک ساختار شش‌ضلعی متصل شده است. هنگامی که گرافیت از طریق روش‌های استاندارد مانند روش هامر²⁵ اکسید شود، اکسید گرافیت تولید می‌شود. سپس اکسید گرافیت را می‌توان در حلال‌های آلی یا آب لایه‌برداری کرد. بنابراین می‌توان تک لایه اکسید گرافن تولید کرد. اکسید گرافن یک شکل عامل‌دار از گرافن است که با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، معمولاً گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی در صفحه پایه، و همچنین گروه‌های کربونیل، کربوکسیل، فنل، لاکتون و کینون در لایه‌ها عامل‌دار شده است [22]. منشاء کربن فعال (AC) مربوط به مصر باستان (1500 قبل از میلاد) است، که به موجب آن مصری‌ها از ویژگی‌های جذب‌کنندگی آن برای تصفیه آب و اهداف دارویی استفاده می‌کردند. در دهه‌های اخیر، AC در صنایع به عنوان یک عامل رنگ‌زدایی و جاذب گازها مورد استفاده قرار گرفت. با این حال، استفاده بالقوه از AC در واقع در طول جنگ جهانی اول مورد استفاده قرار گرفت و به موجب آن AC در ماسک‌ها برای حفاظت از گازهای سمی استفاده شد و دستگاه‌های تنفسی به عنوان ابزارهای محافظ شخصی در برابر استفاده از گازهای سمی در طول جنگ‌ها ساخته شدند. از این رو، کاربرد عمده کربن فعال گرانول²⁶ در طول جنگ جهانی اول مشخص شده و هنوز هم مورد استفاده قرار می‌گیرد [23]. کربن فعال، جاذبی با سطح و حجم منافذ بالایی است که علاوه بر ظرفیت جذب بالا، نسبتاً ارزان

¹⁸ Carbon Nanomaterials

¹⁹ Carbon Nanotubes

²⁰ Carbon Nanofibers

²¹ Graphene

²² Graphene Oxide

²³ Activated Carbon

²⁴ Modified Activated Carbon

²⁵ Hummer method

²⁶ granular activated carbon

است. کربن فعال از منابع مختلفی نظیر زغال سنگ، ضایعات گیاهی و پلیمری، لجن فاضلاب، چوب و غیره تولید می‌شود که استفاده از آن برای کاهش میزان گوگرد در سوخت مورد توجه محققان قرار گرفته است [24]. اصلاح جاذب کربن فعال با اسیدها تاثیر زیادی بر روی نتایج جذب گوگرد نهایی دارد به طوری که نتایج به دست آمده از اصلاح کربن فعال با اسید سولفوریک غلیظ و یا اصلاح جاذب با اسید بوریک بازده گوگردزدایی را افزایش می‌دهد [21-22]. کربن فعال را می‌توان از یک زباله جامد گران بها یعنی ضایعات پلی اتیلن²⁷، از طریق کربن سازی و فعال سازی با بخار، سنتز کرد. در یکی از تحقیقات که از این روش برای سنتز استفاده کرده است، درصد حذف DBT از سوخت بنزین مدل در 60 دقیقه و در دمای 50 درجه سانتی گراد با استفاده از 0/3 گرم کربن فعال سنتز شده، به 97/10 درصد می‌رسد [27]. مقادیر مورد استفاده از جاذب در فرایند جذب از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است به طوری که انتخاب میزان بهینه از آن می‌تواند باعث افزایش بهره‌وری سیستم گردد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که مقادیر استفاده شده از جاذب اغلب در بازه 0/25 تا 0/8 گرم می‌باشد؛ در یک بررسی فرایند جذب برای گوگردزدایی، با تغییر میزان جاذب Al_2O_3/AC از 0/25 گرم به 0/35 گرم باعث افزایش ظرفیت حذف گوگرد از 24 درصد به 95 درصد می‌شود [28]. همچنین در استفاده از جاذب AC/Ce/Fe برای جذب گوگردهای محلول، بیشترین مقدار جذب، در 0/5 گرم جاذب، در بررسی مقادیر جاذب 0/1، 0/25 و 0/5 گرم اتفاق می‌افتد [27].

3-2- شریایط عملیاتی

شرایط عملیاتی که در این بررسی مورد مطالعه قرار گرفته است شامل زمان تماس جاذب و جذب‌شونده و نیز دمای فرایند می‌باشد.

3-2-1- اثر زمان تماس جاذب و جذب‌شونده

زمان تماس تاثیر زیادی بر بهره‌وری و راندمان جذب هر جاذب دارد. به طوری که با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب یک جاذب تا زمانی که به تعادل خود برسد افزایش می‌یابد. همچنین زمان تماس جاذب، یک عامل مهم در تصمیم‌گیری در مورد کاربرد صنعتی هر جاذب است؛ به طوری که جاذب باید ظرفیت جذب بالایی را در زمان تماس کوتاه از خود نشان دهد تا برای کاربردهای اقتصادی در نظر گرفته شود. در سال 2020 محققان در آزمایشات خود درصد حذف DBT از سوخت مدل را با جاذب کربن فعال استحصال شده از پلی اتیلن برای دوره‌های تماس مختلف (5-150) دقیقه بررسی کردند؛ آن‌ها مشاهده کردند که درصد حذف DBT توسط PETAC برای 10 دقیقه اول بسیار سریع بوده و حدود 85 درصد از مولکول‌های DBT حذف شدند. این نتایج به این واقعیت مربوط می‌شود که سایت‌های فعال بیشتری برای جذب DBT در ابتدای فرایند در دسترس هستند؛ و سپس با ادامه فرایند، بیشترین میزان جذب در زمان 60 دقیقه به دست آمد که 97/1 درصد بود [27]. بررسی‌های محققان در مورد زمان تماس جاذب و جذب‌شونده، مشخص می‌کند که پس از جذب اولیه، به شدت مکان‌های فعال سطحی جاذب کاهش می‌یابد و باعث می‌شود به تعادل رسیدن فرایند جذب، زمان بیشتری طول بکشد؛ در یک تحقیق که فرایند ADS با جاذب کربن فعال انجام می‌شود، ابتدا و پس از گذشت 3 ساعت، جاذب، 86 درصد از DBT را جذب می‌کند و پس از گذشت 48 ساعت، 92/6 درصد از ترکیب گوگردی حذف شده و فرایند به تعادل می‌رسد [30].

²⁷ Polyethylene

3-2-2- اثر دمای فرایند

دما یک پارامتر حیاتی در فرایند جذب است. هم بر میزان جذب و هم بر ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد و مکانسیم فرایند جذب را کنترل می‌کند. با افزایش دما، انتظار می‌رود سرعت جذب افزایش یابد زیرا ترکیب‌های گوگردی سریع‌تر از طریق منافذ جاذب حرکت می‌کنند و بر سد انرژی فعال‌سازی غلبه می‌کنند. در سال 2016 اندیشمندان به منظور بررسی اثر دما در فرایند گوگردزایی جذبی، آزمایش‌های جذب مدل خود را در دماهای 25، 30، 35، 40، 45، 50، 60، 65 و 70 درجه سانتی‌گراد انجام دادند. بقیه پارامترها نظیر سرعت همزدن، میزان جاذب و غلظت اولیه گوگرد در تمامی آزمایش‌ها یکسان است. مشاهده شد که در دمای 25 درجه سانتی‌گراد، درصد جذب 99/4 و در دمای 60 درجه سانتی‌گراد به 98 درصد افزایش می‌یابد و پس از آن به یک حالت بهینه و پایدار می‌رسد. حذف گوگرد با افزایش دما افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش انرژی جنبشی ذرات جاذب و همچنین شکستن پیوند بین گروه‌های عاملی مختلف در سطح جاذب و ظاهر شدن آن می‌باشد [31]. در تحقیق مشابه، فرایند جذب در دماهای 40، 50 و 60 درجه سانتی‌گراد در حالی که بقیه پارامترهای زمان، میزان جاذب، حجم سوخت مدل و غلظت گوگرد اولیه در تمامی مراحل یکسان بود، بررسی شد؛ نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما تا دمای 50 درجه سانتی‌گراد، درصد حذف ترکیب‌های گوگردی با توجه به گرماگیر بودن فرایند، صعودی بوده و به بیشترین مقدار خود می‌رسد؛ ولی پس از آن دچار افت می‌شود، زیرا افزایش دما ممکن است برهمکنش بین DBT و مراکز فعال سطح جاذب را ضعیف کند [27].

2- سینتیک فرایند جذب

سینتیک‌های مختلف جذب مانند مدل مرتبه اول و یا مدل مرتبه دوم را می‌توان برای توصیف فرایندهای ADS استفاده کرد. سینتیک جذب، مکانیسم جذب و برهم‌کنش بین جاذب و آنالیت‌ها (تیوفن‌ها، دی‌بنزوتیوفن‌ها و ...) را روشن می‌کند. در جدول 2 پارامترهای سینتیکی ADS توسط انواع جاذب‌های کربنی قابل مشاهده است.

جدول 2- پارامترهای سینتیکی ADS توسط انواع جاذب‌های کربنی

مرجع	سینتیک جذب مرتبه دوم	سینتیک جذب مرتبه اول	نوع ترکیب‌های گوگردی	نوع جاذب
	Pseudo second order [q _e]:mg/g [k ₂]:mg/g.min	Pseudo first order [q _e]:mg/g [k ₁]:L/min		
[27]	q _e = 45.45 k ₂ = 0.223	q _e = 3.09 k ₁ = 0.0225	DBT	PETAC
[31]	q _e = 25 k ₂ = 0.32	q _e = 25.94 k ₁ = 0.0345	DBT	Sn/AC
[29]	q _e = 7.11 k ₂ = 0.095	q _e = 2.26 k ₁ = 0.039	BT	AC/Ce/Fe
[29]	q _e = 16.52 k ₂ = 0.394	q _e = 0.4 k ₁ = 0.056	DBT	AC/Ce/Fe
[32]	q _e = 2.4443 k ₂ = 0.0439	q _e = 2.1723 k ₁ = 0.0623	Thiophene	AC/CoMo

[32]	$q_e = 2.666$ $k_2 = 0.0345$	$q_e = 1.9431$ $k_1 = 0.0562$	BT	AC/CoMo
[32]	$q_e = 4.1477$ $k_2 = 0.0304$	$q_e = 2.8778$ $k_1 = 0.0688$	DBT	AC/CoMo
[32]	$q_e = 3.9825$ $k_2 = 0.0441$	$q_e = 2.7555$ $k_1 = 0.0792$	MDBT	AC/CoMo
[32]	$q_e = 4.1494$ $k_2 = 0.0311$	$q_e = 3.4515$ $k_1 = 0.0736$	DMDBT	AC/CoMo
[33]	$q_e = 163.99$ $k_2 = 0.0009$	$q_e = 148.88$ $k_1 = 0.0943$	DBT	(PUPW-ACA)
[28]	$q_e = 163.99$ $k_2 = 0.0009$	$q_e = 148.88$ $k_1 = 0.0943$	DBT	Al ₂ O ₃ /AC

3- ترمودینامیک فرایند جذب

روابط ترمودینامیکی برای درک بهتر رفتار جذب می‌باشند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند ΔH ، ΔG° و ΔS° اطلاعاتی در مورد نوع و مکانیسم فرایند جذب ارائه می‌دهند. در جدول 3 مقادیر متغیرهای ترمودینامیکی نمونه‌ای از جاذب‌های کربنی گردآوری شده‌است.

جدول 3- متغیرهای ترمودینامیکی جذب برای انواع جاذب‌های کربنی

مرجع	ΔS° J/mol.K	ΔG° KJ/mol	ΔH KJ/mol	جاذب	دما K	گوگرد	سوخت مدل
[34]	17.098	-1.93973	3.255	Activated Carbon	303	-	نفت خام
[35]	-271.96	-13.8783	-0.1548	PMAC 1/4	313	DBT	n-هپتان
[33]	-38.91	-7.78	-19.57	PUPW-ACA	303	DBT	n-هگزان
[33]	-13.85	-1.34	-5.54	AT-ACA	303	DBT	n-هگزان
[33]	-15.69	-2.60	-7.35	PC-ACA	303	DBT	n-هگزان
[33]	-35.74	-12.38	-23.21	CS-ACA	303	DBT	n-هگزان

4- مکانیسم فرایند جذب

انواع مکانیسم‌های فرایند جذب برای حذف ترکیبات گوگردی از فراورده‌های نفتی را می‌توان در سه مورد زیر دسته‌بندی نمود:

1. کمپلکس شدن π : این نوع برهم‌کنش شامل انتقال الکترون‌ها از اوربیتال‌های π ترکیبات آلی گوگردی به اوربیتال‌های خالی اتم‌های جاذب و یا اهدای مجدد الکترون‌ها از اوربیتال‌های d اتم‌های جاذب به اوربیتال π ترکیبات آلی گوگردی می‌باشد.

2. برهم‌کنش اسید و باز: در این مکانیسم، مکان‌های فلزی (Fe، Cr، Al، Cu، Zn، Co، Ag و غیره) جاذب‌های اصلاح شده به‌عنوان محلول‌های اسیدی لوئیس عمل می‌کنند و به اتم‌های گوگرد پایه ترکیب‌های آلی گوگردی متصل می‌شوند.

3. برهم‌کنش مستقیم گوگرد و فلز: شامل تشکیل یک پیوند σ فلزی گوگردی مستقیم، از طریق اهدای جفت تک الکترون اتم‌های گوگرد ترکیب‌های گوگردی به اتم‌های فلزی جاذب‌ها است.

در سال 2018، طی یک تحقیق نشان داده شد که جاذب CO/ATGAC را می‌توان با مکانیسم‌هایی نظیر کمپلکس شدن π (زیرگروهی از کمپلکس‌های شیمیایی است که در آن پیوند کووالانسی بین دهنده الکترون و گیرنده (عامل کمپلکس کننده)، تشکیل می‌شود)، برهم‌کنش اسید-باز و سایر برهم‌کنش‌های ضعیف مانند برهم‌کنش واندروالس، کنترل کرد. محققان مشاهده کردند که در کمپلکس π ، هر دو گونه CO^{2+} و DBT به عنوان گیرنده و دهنده الکترون عمل می‌کنند. اوربیتال‌های مولکولی DBT با اوربیتال خالی CO هم‌پوشانی می‌کنند تا جزء σ پیوندی را تشکیل دهند. هم‌زمان اوربیتال‌های d در CO^{2+} الکترون‌هایی را از آن به اوربیتال‌های ضد پیوندی DBT می‌دهند تا جزء π پیوندی را تشکیل دهند [36]. نتایج نشان می‌دهد که قدرت جذب‌کنندگی جاذب AC-MnO با ترکیبات گوگردی، بصورت روند $\text{DBT} > \text{BT} > \text{TH}$ می‌باشد؛ و احتمال اینکه DBT توسط کمپلکس شدن π جذب شود بیشتر از BT و TH است. در چنین حالتی، جذب DBT از سایر گونه‌ها قوی‌تر است، زیرا به طور هم‌زمان چندین برهم‌کنش π وجود دارد. این مکانیسم همچنین ممکن است شامل تشکیل کمپلکس π بین ترکیب‌های گوگرد و اتم‌های منگنز باشد، که می‌تواند پیوندهای معمولی را با اوربیتال‌های خالی منگنز ایجاد کند [37]. جدول 4 مکانیسم جذب را برای انواع مختلف جاذب‌های کربنی با ترکیب‌های گوگردی سوخت مدل، نشان می‌دهد.

جدول 4- مکانیسم جذب برای جاذب‌های مبتنی بر کربن

مرجع	مکانیسم	جاذب	گوگرد
[36]	کمپلکس شدن π و برهم‌کنش اسید-باز	Co/Acid activated AC	DBT
[38]	کمپلکس شدن π و برهم‌کنش اسید-باز	Zn/AC	DBT
[26]	برهم‌کنش اسید-باز	Acid treated AC	DBT
[31]	کمپلکس شدن π و برهم‌کنش اسید-باز	Sn/AC	DBT
[28]	کمپلکس شدن π و برهم‌کنش اسید-باز	Al/AC	DBT
[37]	کمپلکس شدن π و برهم‌کنش مستقیم فلز گوگرد	MnO/AC	TH

5- بازیابی جاذب‌ها

در فرایندهای صنعتی و مخصوصاً فرایند جذب برای کاهش هزینه‌های عملیاتی، پس از استفاده از جاذب در طول فرایند، آن را بازیابی کرده و مجدداً وارد برج جذب می‌کنند. در گوگردزدايي به روش جذب از روش‌های مختلف بازیابی مثل بازیابی حرارتی، بازیابی به روش شستشو با حلال و یا ترکیبی از این دو استفاده می‌شود. بررسی‌ها نشان داده‌اند که جاذب‌های مصرف شده با شستشو با تعدادی حلال شامل متانول، استونیتریل، کلروفرم و تولوئن بازسازی می‌شوند. با این حال، تولوئن بهترین نتایج را در بازسازی جاذب مصرف شده نشان می‌دهد [31]. طی یک تحقیق صورت گرفته برای حل مشکل دفع جاذب‌های AC/Ni مصرف شده، بازسازی بر اساس روش‌های حرارتی انجام شده

است؛ نقطه جوش DBT، 333 درجه سانتیگراد است و محققان معتقد بودند دمای 350 درجه سانتیگراد برای حذف تمام DBT جذب شده بر روی جاذب کافی است [39]. پژوهشگران در سال 2020 برای کاهش ضایعات، جاذب PETAC^۸ را بازیابی کردند و مجدداً برای حذف DBT برای چرخه‌های متوالی مورد استفاده قرار دادند. به نحوی که نمونه AC مصرف شده در دستگاه سوکسله قرار گرفت تا مولکول‌های DBT جذب شده روی سطح آن با استفاده از n-هگزان به عنوان حلال، استخراج شود. نتایج نشان می‌دهد که راندمان حذف DBT با استفاده از AC بازسازی شده تقریباً در هر چرخه یکسان می‌باشد، به طوری که درصد حذف DBT در مرحله اول 97/10 درصد بوده و پس از چرخه ششم به 95/03 درصد می‌رسد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که مراکز جذب فعال روی سطح PETAC پس از بازیابی هنوز برای جذب مولکول‌های DBT عملی و قابل دسترس هستند. بنابراین، PETAC را می‌توان به عنوان یک جاذب برای فرآیند ADS در مقیاس صنعتی توصیه کرد [27].

در جدول 5 نتایجی از جزئیات بررسی‌های مربوط به روش ADS قابل مشاهده است که شامل میزان گوگرد اولیه سوخت مدل، نوع جاذب و میزان مورداستفاده آن در فرایند، روش‌های بازیابی جاذب‌ها که برای تقلیل هزینه فرایند بسیار حائز اهمیت است و در نهایت درصد گوگردزدایی ADS بیان شده است.

جدول 5- نتایج گوگردزدایی توسط جاذب‌های متخلخل کربنی

مرجع	نتیجه گوگردزدایی (درصد)	روش بازیابی جاذب	جاذب	میزان اولیه گوگرد ppm	نوع ترکیب گوگردی	سوخت مدل
[26]	98.5	فیلترکردن جاذب اشباع شده از روغن مدل در شرایط بهینه	AC-HCL	1000	DBT	سیکلوهگزان
[31]	99.4	شستشو با حلال (تولوئن)	Sn/AC	1000	DBT	سیکلوهگزان
[28]	95	شستشو با حلال (اتانول) و کلسیناسیون در 600 °C	Al ₂ O ₃ /AC	100	DBT	ایزو اکتان
[30]	92.6	با استفاده از خلأ یا حرارتی یا ترکیبی از هر دو	ZnCl ₂ /AC	500	DBT	n- دکان
[39]	96	روش‌های حرارتی	Ni/AC	59	DBT	هگزان + تولوئن
[27]	97.1	شستشو با حلال (n - هگزان) و روش حرارتی (110 °C)	PETAC	200	DBT	n- هگزان
[29]	TF(31) BT(30) DBT(75)	روش‌های حرارتی (350 °C)	AC/Ce/Fe	150	TF - BT - DBT	هگزان + تولوئن

²⁸ Polyethylene Activated Carbon

[25]	93.32	روش شستشو با حلال (اتانول) و روش حرارتی (60 °C)	BDAC ²⁹	200	4,6DMDBT	سوخت هیدروکربنی
[32]	بالای 90 درصد برای DBT MDBT DMDBT	روش حرارتی با کلسینه کردن در دمای 330 °C	AC/CoMo	250	TF - BT - MBT - DBT - MDBT - DMDBT	هگزان + تولوئن
[33]	98	با روش شستشو با حلال (تولوئن)	PUPW-ACA	250	DBT	n-هگزان

6- چالش‌ها و پیشنهادها

علی‌رغم مزایای روش ADS، این روش دارای برخی چالش‌هایی نیز است. از جمله چالش‌های روش ADS می‌توان به سختی بازیابی جاذب‌ها اشاره کرد [40]. ظرفیت جذب بسیاری از جاذب‌ها پایین است و اغلب برای رسیدن به ظرفیت گوگردزدایی بالا به مقادیر بیشتری از جاذب‌ها نیاز می‌باشد که باعث افزایش هزینه تمام شده فرایند با توجه به گران‌قیمت بودن اغلب جاذب‌ها، می‌شود [41]. یکی دیگر از چالش‌ها در این فرایند زمان طولانی آن می‌باشد. معمولاً برای انجام بهتر این فرایند صرف زمان زیادی نیاز است. چالش بسیار مهم در ADS حذف همزمان ترکیبات گوگردی به همراه ترکیبات آروماتیکی موجود در سوخت می‌باشد. اغلب با توجه به حضور آروماتیکی‌ها در خوراک ورودی، محققان به دنبال جاذب‌هایی هستند که بطور انتخابی ترکیبات گوگردی را در حضور آروماتیکی‌ها جذب کنند.

7- نتیجه‌گیری

در این مقاله روش‌های گوگردزدایی از فراورده‌های نفتی معرفی و به‌صورت مقایسه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت و روش گوگردزدایی جذبی به‌عنوان روش مورد مطالعه در این مقاله به‌صورت مفصل توضیح داده شد. انتخاب جاذب مناسب در روش گوگردزدایی جذبی از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد که با توجه به شرایط منحصربه‌فرد جاذب‌های متخلخل کربنی و نتایج گوگردزدایی مناسبی که توسط این جاذب‌ها به‌دست آمده است، مشخص گردید که جاذبی قابل اطمینان و مناسب برای استفاده در روش ADS می‌باشد. در ادامه شرایط عملیاتی شامل زمان تماس و دمای فرایند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد که در اغلب بررسی‌ها تأثیر افزایش جذب با افزایش دما و زمان ثابت شده است، ولی این روند تا زمانی ادامه می‌یابد که به مقادیر بهینه زمان و دما رسیده باشد. در ادامه به بیان پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی جذب و نحوه محاسبه آن‌ها پرداخته شده است. مکانیسم‌های غالب در روش گوگردزدایی جذبی به‌صورت کمپلکس شدن π ، برهم‌کنش اسید و باز و غیره تقسیم‌بندی شده و نهایتاً به چالش‌هایی که پیشروی روش گوگردزدایی جذبی وجود دارد، پرداخته شده است.

8- منابع

- [1] J. R. Katzer, M. P. Ramage, A. V Sapre, "Petroleum refining: poised for profound changes", *Chem. Eng. Prog.*, vol. 96, no. 7, pp. 41–51, 2000.
- [2] J. G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*, CRC press, 2006.
- [3] A. Demirbas, H. Alidrisi, M. A. Balubaid, "API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil", *Pet. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 1, pp. 93–101, 2015.
- [4] A. Rajendran, T. Cui, H. Fan, Z. Yang, J. Feng, W. Li, "A comprehensive review on oxidative

²⁹ boron-doped activated carbon

desulfurization catalysts targeting clean energy and environment", *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 5, pp. 2246–2285, 2020.

[5] B. Saha, S. Vedachalam, A. K. Dalai, "Review on recent advances in adsorptive desulfurization", *Fuel Process. Technol.*, vol. 214, pp. 106685, 2021.

[6] ی. قربانی، "بررسی روش های حذف ترکیبات گوگرددار از نفت خام"، نشریه علمی فرآیند نو، جلد 8، شماره 43، صص. 39-19، سال 1392.

[7] I. V Babich, J. A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 607–631, 2003.

[8] R. Javadli, A. De Klerk, "Desulfurization of heavy oil", *Appl. petrochemical Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–19, 2012.

[9] M. Sharma, P. Sharma, J. N. Kim, "Solvent extraction of aromatic components from petroleum derived fuels: a perspective review", *RSC Adv.*, vol. 3, no. 26, pp. 10103–10126, 2013.

[10] F. Boshagh, B. Mokhtarani, H. R. Mortaheb, "Effect of electrokinetics on biodesulfurization of the model oil by *Rhodococcus erythropolis* PTCC1767 and *Bacillus subtilis* DSMZ 3256", *J. Hazard. Mater.*, vol. 280, pp. 781–787, 2014.

[11] D. Boniek, D. Figueiredo, A. F. B. dos Santos, M. A. de Resende Stoianoff, "Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology", *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 29–37, 2015.

[12] D. J. Monticello, "Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates", *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 11, no. 6, pp. 540–546, 2000.

[13] S. Otsuki *et al.*, "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction", *Energy & fuels*, vol. 14, no. 6, pp. 1232–1239, 2000.

[14] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production", *Catal. today*, vol. 153, no. 1–2, pp. 1–68, 2010.

[15] J. Gao *et al.*, "Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol", *Fuel*, vol. 233, pp. 704–713, 2018.

[16] J. H. Kim, X. Ma, A. Zhou, C. Song, "Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism", *Catal. Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 74–83, 2006.

[17] G. Blanco-Brieva, J. M. Campos-Martin, S. M. Al-Zahrani, J. L. G. Fierro, "Removal of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels using MOF sorbents", *Glob. Nest J*, vol. 12, no. 3, pp. 296–304, 2010.

[18] V. C. Srivastava, "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", *Rsc Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 759–783, 2012.

[19] J. P. Nehlsen, *Developing clean fuels: Novel techniques for desulfurization*, Princeton University, 2006.

[20] F. Boshagh, B. Mokhtarani, H. Mortaheb, "Desulfurization Method of Liquid Fuel", *Iranian Chemical Engineering Journal*, vol. 15, pp. 104–125, 2016.

[21] S. A. Ganiyu, S. A. Lateef, "Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies", *Fuel*, vol. 294, p. 120273, 2021.

[22] E. Svinterikos, I. Zuburtikudis, M. Al-Marzouqi, "Carbon Nanomaterials for the Adsorptive Desulfurization of Fuels", *Journal of Nanotechnology*, vol. 2019, 2019. doi: 10.1155/2019/2809867.

[23] Tadda, M. A. and Ahsan, A. and Shitu, A. and ElSergany, M. and Arunkumar, T. and Jose, Bipin and Razzaque, M. Abdur and Nik Daud, N. N., *A review on activated carbon: process, application and prospects*. Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research, 2 (1). pp. 7-13, 2016.

[24] م. م. س. شادکام، "مروری کوتاه بر روش های گوگردزایی از سوخت با استفاده از جاذب های کربنی و خاک".

پنجمین کنفرانس علوم و مهندسی جداسازی، 1401.

- [25] S. A. Ganiyu, *et al.*, "Boron-doped activated carbon as efficient and selective adsorbent for ultra-deep desulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene", *Chem. Eng. J.*, vol. 321, pp. 651–661, 2017.
- [26] S. S. Shah, *et al.*, "Study on adsorptive capability of acid activated charcoal for desulphurization of model and commercial fuel oil samples", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4037–4043, 2018.
- [27] A. B. Fadhil, H. N. Saeed, L. I. Saeed, "Polyethylene terephthalate waste-derived activated carbon for adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from model gasoline: Kinetics and isotherms evaluation", *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 16, no. 2, pp. e2594, 2021.
- [28] S. A. Ganiyu, *et al.*, "Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: role of surface acidity and textural properties", *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 489–500, 2016.
- [29] G. I. Danmaliki, T. A. Saleh, "Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon", *Chem. Eng. J.*, vol. 307, pp. 914–927, 2017.
- [30] Y. A. Alhamed, H. S. Bamufleh, "Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂", *Fuel*, vol. 88, no. 1, pp. 87–94, 2009.
- [31] S. S. Shah, I. Ahmad, W. Ahmad, "Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal", *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 205–213, 2016.
- [32] T. A. Saleh, S. A. Al-Hammadi, A. Tanimu, K. Alhooshani, "Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 513, pp. 779–787, 2018.
- [33] K. Chen, W. Li, B. W. Biney, Z. Li, J. Shen, Z. Wang, "Evaluation of adsorptive desulfurization performance and economic applicability comparison of activated carbons prepared from various carbon sources", *RSC Adv.*, vol. 10, no. 66, pp. 40329–40340, 2020.
- [34] Y. A. Abd Al-Khodir, T. M. Albayati, "Adsorption desulfurization of actual heavy crude oil using activated carbon", *Eng. Tech. J.*, vol. 38, pp. 1441–1453, 2020.
- [35] D. Jha, *et al.*, "Enhanced adsorptive desulfurization using Mongolian anthracite-based activated carbon", *ACS omega*, vol. 4, no. 24, pp. 20844–20853, 2019.
- [36] P. Sikarwar, U. K. A. Kumar, V. Gosu, V. Subbaramaiah, "Synergetic effect of cobalt-incorporated acid-activated GAC for adsorptive desulfurization of dbt under mild conditions", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 8, pp. 2975–2985, 2018.
- [37] T. A. Saleh, K. O. Sulaiman, S. A. Al-Hammadi, H. Dafalla, G. I. Danmaliki, "Adsorptive desulfurization of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over activated carbon manganese oxide nanocomposite: with column system evaluation", *J. Clean. Prod.*, vol. 154, pp. 401–412, 2017.
- [38] S. K. Thaligari, V. C. Srivastava, B. Prasad, "Adsorptive desulfurization by zinc-impregnated activated carbon: characterization, kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling", *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 18, no. 4, pp. 1021–1030, 2016.
- [39] G. I. Danmaliki, T. A. Saleh, A. A. Shamsuddeen, "Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon", *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 993–1003, 2017.
- [40] A. J. Hernández-Maldonado, S. D. Stamatidis, R. T. Yang, A. Z. He, W. Cannella, "New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π complexation: layered beds and regeneration", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 769–776, 2004.
- [41] S. Mikhail, T. Zaki, L. Khalil, "Desulfurization by an economically adsorption technique", *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 227, no. 1–2, pp. 265–278, 2002.