

جداسازی ترکیب نیتروژن دار کینولین از گازوئیل با استفاده از چارچوب‌های آلی - فلزی

محمد سنگل زاده¹، منصوره سلیمانی^{2*}، مریم تخت روانچی³، مهدی دژحسینی⁴

¹ دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

² دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

³ استادیار، شرکت پژوهش و فناوری

⁴ استادیار، شرکت ملی پالایش و پخش

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: 1397/7/14 پذیرش: 1398/4/28

چکیده

با توجه به اثرات زیست محیطی نشر ترکیبات NOx و اثرات منفی ترکیبات نیتروژن دار (NCCs) بر فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)، فرآیند نیتروژن زدایی با جذب سطحی (ADN) قبل از HDS اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده است. چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) دسته جدید از جاذب‌ها هستند که کارایی آن‌ها در فرآیند ADN توسط پژوهشگران مطالعه شده است. هدف این مقاله، مقایسه نتایج جذب تک‌جزیی کینولین و جذب رقابتی کینولین/دی‌بنزوتیوفن بر روی جاذب‌های OPA-1 و OPA-2 (ترکیبات با پایه MIL-100 و MIL-101) است. آزمون‌های XRD، FTIR و BET برای مشخصه‌یابی نمونه‌های تولیدی استفاده شدند. براساس مطالعات سینتیکی و تعادلی مشخص شد که سینتیک شبه مرتبه اول و ایزوترم لانگمیر دقت مناسبی در تخمین داده‌های تجربی دارند. از میان جاذب‌ها OPA-2 با بیشینه ظرفیت جذب 91/49 mgN/g ads و 24/56 بهترین عملکرد را دارد. در آزمایش‌های جذب ترکیبات نیتروژن دار از نمونه صنعتی مشخص شد که ظرفیت و گزینش پذیری جذب OPA-2 به ترتیب 14/65 mgN/gads و 17/96 است.

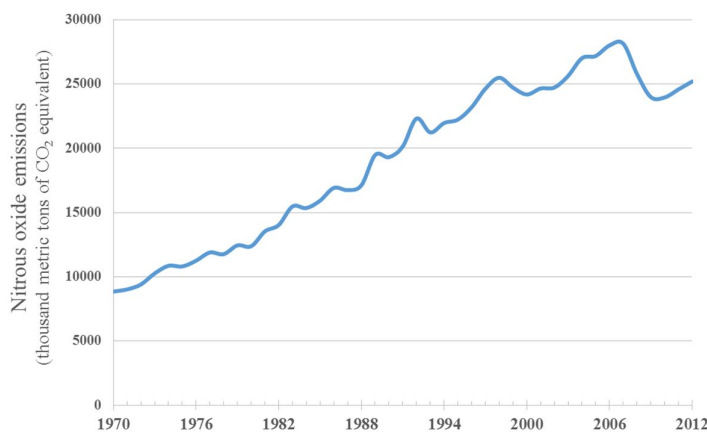
کلمات کلیدی: ترکیبات نیتروژن دار، نیتروژن زدایی به روش جذب سطحی، چارچوب‌های آلی-فلزی، کینولین، دی‌بنزوتیوفن.

* soleimanim@aut.ac.ir

1- مقدمه

با توجه به مصرف روزافزون انرژی و افزایش نشر آلودگی‌های ناشی از تولید و مصرف انرژی در قرن 21، کاهش نشر آلاینده‌های مختلف و حفاظت از محیط‌زیست به دو مسئله مهم در جهان امروز تبدیل شده است [1، 2]. سوخت‌های فسیلی یکی از منابع اصلی تولید انرژی در جهان هستند که بیش از 85 درصد انرژی مصرفی دنیا از این منبع تأمین می‌شود. بخش زیادی از انرژی تولیدی این منابع در بخش حمل و نقل مصرف می‌شود [3]. در سال‌های اخیر، وجود ترکیبات گوگرددار و نیتروژن‌دار در سوخت‌های مایع مانند بنزین و گازوئیل از یک طرف و افزایش مصرف سوخت‌های مایع در حمل و نقل، نیروگاه‌ها و غیره از سوی دیگر سبب افزایش غلظت این اکسیدها در هوا خصوصاً شهرهای بزرگ شده است [5-7]. حضور ترکیبات نیتروژن‌دار در سوخت‌های مایع علاوه بر تولید و نشر اکسیدهای نیتروژن در هوا، سبب بروز مشکلات مختلفی در پالایش و تصفیه این سوخت‌ها می‌شود که از جمله مشکلات ایجاد شده می‌توان به غیرفعال شدن سریع کاتالیست فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)¹ اشاره کرد [8].

بر اساس تخمین سازمان بهداشت جهانی و سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا²، میزان تولید و نشر N_2O جهانی در سال 2016 نسبت به سال مبنا (1990) 12 درصد افزایش یافته، که بیش از 40 % آن ناشی از فعالیت‌های طبیعی و 60 درصد ناشی از فعالیت‌های انسانی است [9 و 10]. همین طور بر اساس شکل 1، تولید و انتشار اکسیدهای نیتروژن کشور در بازه سال‌های 1391-1369 شمسی (1990-2012 میلادی) حدود 30 درصد افزایش یافته است [11].



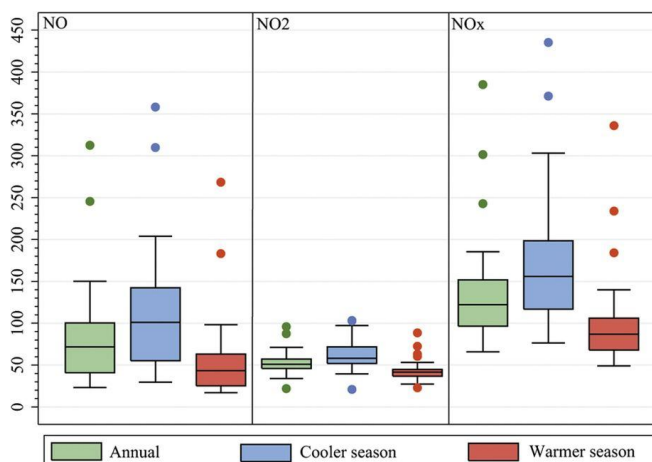
شکل 1: نشر اکسیدهای نیتروژن طی 1970-2012 در ایران [11]

بر مبنای مطالعات EPA [9 و 10]، اثرات گرمایشی و آلاینده‌گی ناشی از حضور ترکیبات NO_x در جو زمین 298 برابر CO_2 است و یکی از اصلی‌ترین مشکلات افزایش غلظت این آلاینده‌ها در هوای شهرهای بزرگ و صنعتی، افزایش ذرات معلق و کاهش سطح کیفیت هوا است. تهران به عنوان پایتخت و بزرگ‌ترین شهر ایران

¹ Hydrodesulfurization

² Environmental Protection Agency (EPA)

در فصول سرد از لحاظ کیفیت و آلودگی هوا خصوصاً با مشکلات زیادی روبرو است. با بررسی غلظت آلاینده‌های NO، NO₂ و NO_x در فصول سرد و گرم در هوای کلان‌شهر تهران (شکل 2) مشخص می‌شود که این میزان (خصوصاً در فصل سرد)، خیلی بیش‌تر از مقدار مجاز گزارش شده توسط EPA (50 pbb) است.



شکل 2: توزیع غلظت اکسیدهای نیتروژن برحسب pbb در 23 ایستگاه سنجش کیفیت هوای تهران در سال 1398 [12]

براساس داده‌های جدول 1، بخش حمل و نقل اصلی‌ترین منبع نشر اکسیدهای نیتروژن در کشور است، به‌طوری‌که میزان تولید ترکیبات NO_x در بخش حمل و نقل به تنهایی از مجموع حجم تولید و انتشار این ترکیبات از سایر بخش‌ها بیش‌تر است.

جدول 1: میزان و سهم هر یک از بخش‌ها در تولید اکسیدهای نیتروژن در ایران [13]

بخش	خانگی، تجاری و عمومی	صنایع	حمل و نقل	کشاورزی	نیروگاه‌ها	جمع
میزان تولید (تن)	97127	116127	715088	58959	123953	1111248
سهم تولید (درصد)	8/7	10/5	64/3	5/3	11/2	100/0

نیتروژن‌زدایی هیدروژنی (HDN)³ و جذب سطحی، دو روش اصلی پیشنهادی برای حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت‌های مایع هستند [14]. فرآیند HDN به دلیل نیاز به هیدروژن خالص و شرایط عملیاتی ویژه (دما 623 K و فشار بسیار بالای حدود 3 MPa) فرآیندی هزینه‌بر و انرژی‌بر است [15-17]. نیتروژن‌زدایی با جذب سطحی (ADN)⁴ بسیار ساده‌تر، کم‌هزینه‌تر و کاراتر از روش HDN می‌باشد. در سال‌های اخیر جاذب‌هایی مانند سیلیکاژل [18-20]، کربن فعال [21، 22]، چهار چوب‌های آل-فلزی [23-25] و زئولیت‌ها [26-30] برای نیتروژن‌زدایی از سوخت مطالعه شده‌اند. هدف اصلی این پژوهش تولید جاذب MOF مناسب برای بهبود عملکرد فرآیند جذب سطحی گزینشی ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت مایع است. براساس بررسی نتایج پژوهش‌های قبلی، میان جاذب‌های MOF، MIL-100 و MIL-101 بهترین کارایی

³ Hydrodenitrogenation

⁴ Adsorptive denitrogenation



را برای جذب ترکیبات نیتروژن دار دارند، از این رو در این مطالعه این دو ماده به عنوان جاذب های اصلی انتخاب شده اند.

بر مبنای مطالعات بهینه سازی انجام شده توسط سنگل زاده و همکاران [31-33]، از میان ترکیبات MIL-100 و MIL-101، جاذب های MIL-100(V) (OPA-1) و MIL-101(Mn) (OPA-2) بهترین عملکرد را برای جذب گزینشی ترکیبات نیتروژن دار از سوخت های نفتی سبک دارند. از این رو در این تحقیق، در ابتدا مطالعاتی در زمینه مشخصه یابی و انجام آزمایش های جذب تعادلی و سنتیکی و جذب رقابتی کینولین (QUI)⁵ و دی بنزوتیوفن (DBT)⁶ بر روی این دو جذب انجام شده و در نهایت قابلیت OPA-1 و OPA-2 برای حذف ترکیبات نیتروژن دار از نمونه صنعتی پالایشگاه تهران بررسی شده است.

2- مواد و روش انجام آزمایش

در این بخش مواد مصرفی، تجهیزات کاربردی و روش انجام آزمایش توضیح داده شده است.

2-1- مواد مصرفی

برای تولید مواد MIL-100 و MIL-101، از اکسیدهای فلزی دی منگنز تری اکسید (Mn_2O_3) شرکت سیگما آلد ریچ و وانادیوم پنتواکسید (V_2O_5) با درصد خلوص 99/99 استفاده شد. ترفتالیک اسید (TPA, 99.5%)، تری مسیک اسید (H_3BTC , 95%)، N,N دی متیل فورموآمید (DMF, 99.5%) مصرفی از شرکت مرک آلمان خریداری و بدون خالص سازی استفاده شدند.

در آزمایش های جذب تک جزئی و جذب رقابتی، QUI با خلوص 97%، DBT با خلوص 98% و ایزواکتان با خلوص 99/5% تولیدی شرکت مرک آلمان مصرف شدند. شستشوی جاذب تولیدی و احیای جاذب مصرفی، با اتانول و استون تولیدی شرکت صنایع شیمیایی غدیر با درجه خلوص بالای 99/4% انجام شد. برای بررسی توانایی جاذب های بهینه تولیدی در حذف ترکیبات نیتروژن دار از نمونه صنعتی، خوراک واحد تصفیه هیدروژنی گازوئیل (GHT)⁷ پالایشگاه تهران استفاده شد.

2-2- روش تولید جاذب ها

بر اساس مطالعات پیشین این گروه [31-33]، برای تولید OPA-1 تری مسیک اسید و اکسید وانادیوم با نسبت مولی 0/33 در 25 mL حلال DMF اضافه شده و به مدت 1 ساعت با همزن مغناطیسی در دمای محیط مخلوط شدند. در ادامه، محلول حاصل به اتوکلاو تفلون 30 mL منتقل شده و به مدت 15 ساعت در دمای 120°C درون کوره قرار گرفتند. مخلوط های حاصل پس از جداسازی DMF همراه، به منظور جداسازی مواد اولیه واکنش نداده با 25 mL از حلال DMF تازه شسته شدند. در نهایت برای جداسازی و استخراج حلال محصور در ساختار MOF تولیدی، جامد حاصل دو مرتبه با آب بدون یون و یک مرتبه با اتانول (هر بار با mL

⁵ Quinoline

⁶ Dibenzothiophene

⁷ Gasoil Hydrotreatment

25 حلال) شسته شد. به منظور حذف حلال‌های باقیمانده در ساختار MOF تولیدی، نمونه‌ها به مدت 48 h در آون خلأ در دمای 160°C و فشار گیج -80 kPa خشک می‌شدند. روش تولید OPA-2 مشابه OPA-1 است با این تفاوت که برای تولید OPA-2 از مخلوط ترفتالیک اسید و اکسید منگنز با نسبت مولی برابر استفاده شد. به منظور تبلور OPA-2، ترکیبات حاصل به مدت 15 h در دمای 180°C در کوره قرار گرفتند. شرایط شستشوی هر دو نمونه مشابه یکدیگر بود.

2-3- آزمون‌های مشخصه‌یابی کاربردی

برای مشخصه‌یابی جاذب‌ها از آزمون XRD، FTIR و آزمون تعیین سطح فعال BET استفاده شد. از دستگاه GC ساخت شرکت Agilent از سری 6890 N در آزمایشگاه جداسازی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر برای تعیین غلظت QUI و DBT در سوخت مدل (ایزواکتان) و صنعتی استفاده شد.

2-4- روش انجام آزمایش‌های جذب

برای بررسی هم‌دمای تعادلی، محلول‌های 100-2000 ppm از کینولین با حلال ایزواکتان ساخته شد. میزان 5 mg از جاذب به همراه 5 mL از محلول ساخته شده، در ظروف شیشه‌ای قرار گرفت. بر مبنای مطالعات پیشین گروه زمان تعادل 24 ساعت و دمای جذب در بازه 20°C - 40°C در نظر گرفته شد، زیرا در دماهای بالاتر سوخت مایع بخار شده و امکان انجام آزمایش وجود نداشت [31-33]. از این رو ظروف حاوی جاذب و محلول به مدت 24 ساعت در سه دمای 20°C ، 30°C و 40°C در دستگاه اختلاط قرار گرفتند. توانایی جذب رقابتی جاذب‌ها در حذف گزینشی ترکیبات نیتروژن‌دار از محلول‌های مدل و صنعتی، با استفاده از محلول حاوی 200 ppm QUI و 200 ppm DBT (مشابه غلظت موجود در نمونه‌های واقعی) و نمونه صنعتی گازوئیل پالایشگاه تهران بررسی شد. در این آزمایش‌ها، 5 mg جاذب با 5 mL از محلول در ظرف شیشه‌ای نمونه قرار گرفته و به مدت 24 h در شیکر دوار به صورت یکنواخت و کامل مخلوط شد. بعد از رسیدن به تعادل، با فیلتر سرنگی محلول را از جاذب جدا کرده و سپس غلظت کینولین در محلول توسط دستگاه کروماتوگرافی اندازه‌گیری شد.

برای آزمایش‌های سینتیک جذب از 5 mg جاذب و 5 mL محلول ایزواکتان حاوی غلظت مشخصی QUI (1000، 2000 یا 3000) در دمای محیط (20°C) استفاده شد و میزان جذب در زمان‌های 7-360 دقیقه اندازه‌گیری و گزارش شده است.

برای محاسبه ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری به ترتیب از رابطه‌های (1) و (2) استفاده می‌شود که در این روابط q ، q_{DBT} ، q_{QUI} به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب جزء جذب‌شونده و ظرفیت جذب QUI و DBT در حالت تعادل (mg/g) است. V حجم محلول (L)، m وزن جاذب (g)، C_i و C_f غلظت ابتدایی و نهایی جزء جذب‌شونده در محلول (mg/L)، $C_{e,\text{QUI}}$ و $C_{e,\text{DBT}}$ به ترتیب غلظت تعادلی QUI و DBT در فاز مایع (mg/L) و m جرم جاذب مصرفی (g) را نشان می‌دهد.

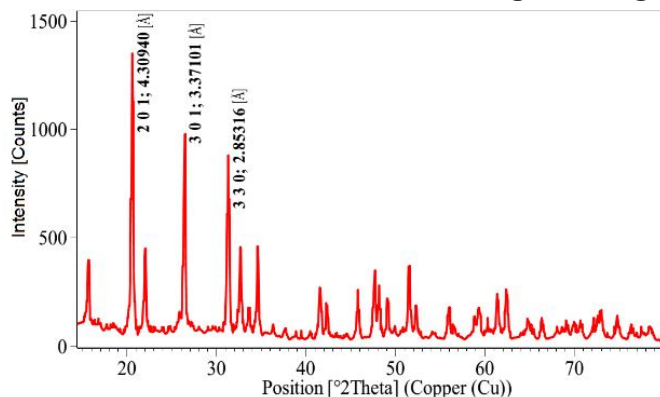
$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$S = \frac{q_{QU1}/q_{DBT}}{C_{e,QU1}/C_{e,DBT}} \quad (2)$$

3- نتایج و بحث

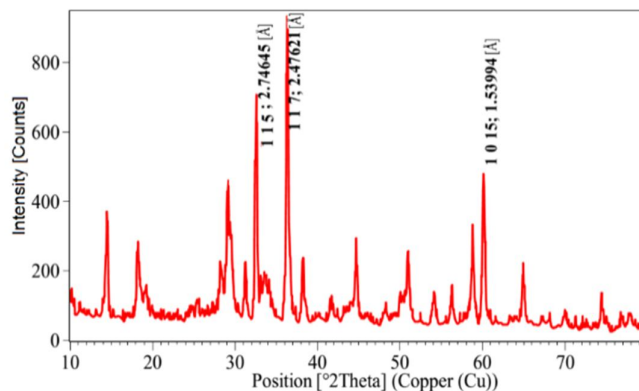
3-1- مشخصه‌یابی جاذب‌های تولیدی

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد از آزمون‌های XRD، FTIR و BET برای تعیین خواص جاذب‌های تولیدی استفاده شد، که نتایج آن به شرح زیر است.



در XRD نمونه OPA-1)

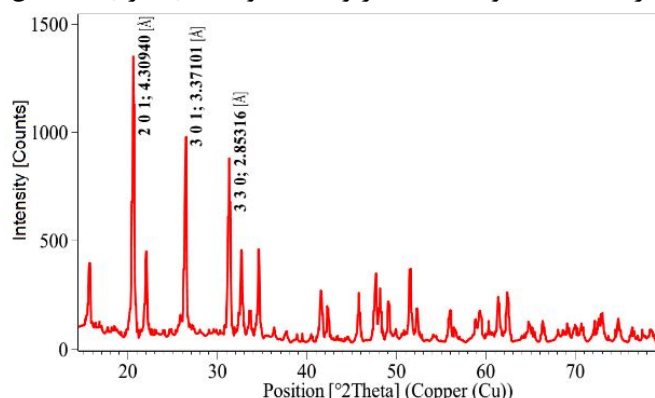
a)



b)

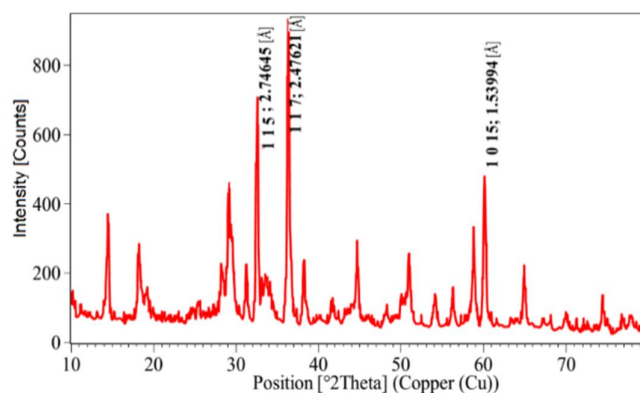
شکل-a) پیک‌های شدیدی در 20/42، 26/41 و 31/32 درجه مشاهده می‌شود، که این پیک‌ها به ترتیب مربوط به بازتابش صفحه‌های (201)، (301) و (330) است. صفحات یاد شده به ترتیب فاصله صفحه 4/31، 3/37 و 2/85 آنگستروم دارند. با تطبیق XRD نمونه با بانک داده کریستالوگرافی (COD) مشخص می‌شود

این نمونه از دو فاز MIL-100 و V_4O_{10} (مربوط به خوشه‌های فلزی) تشکیل شده است. در الگوی XRD



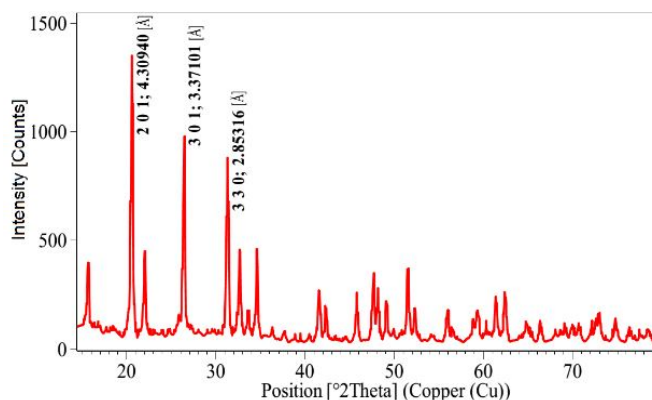
نمونه OPA-2)

a)

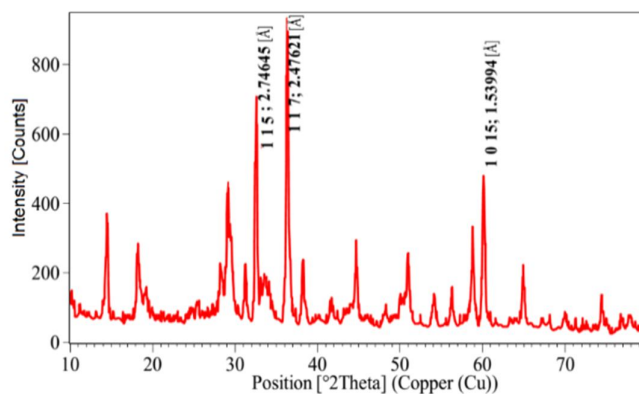


b)

شکل b) در زوایای $32/77$ ، $36/55$ و $60/32$ درجه پیک‌های شدیدی دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات (115)، (117)، و (1015) با فاصله $2/76$ ، $2/47$ و $1/54$ آنگستروم است. با انطباق پراش موجود با بانک داده‌های کروماتوگرافی مشخص شد، که سیستم متشکل از دو فاز است: یک فاز منطبق بر MIL-101 و دیگری منطبق بر که مربوط به خوشه‌های فلزی $Mn_{12}O_{16}$ است.



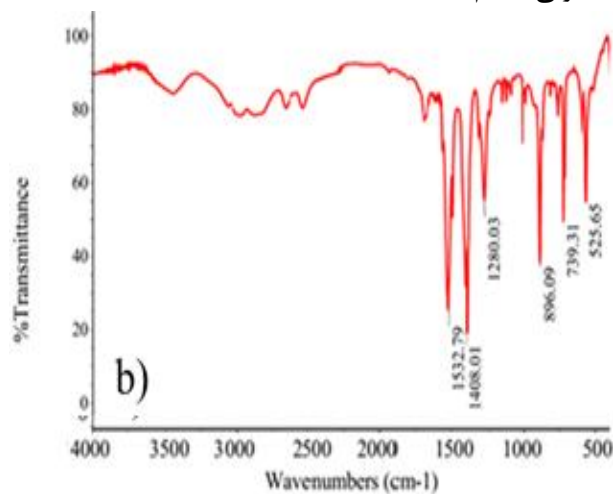
a)



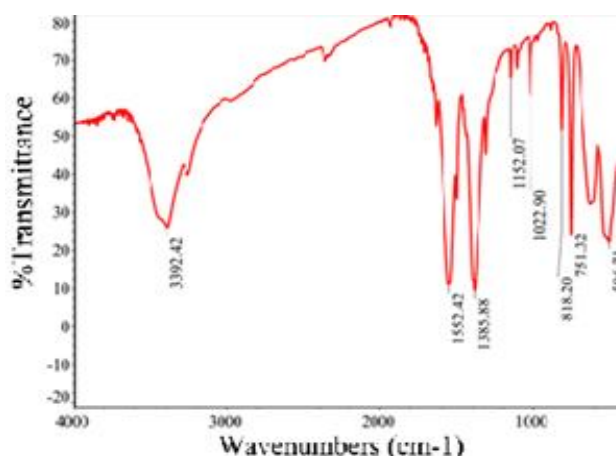
b)

شکل 3: XRD نمونه‌های (a) MIL-100(V) (b) MIL-101(Mn)

نتایج آزمون FTIR برای جاذب‌های تولیدی در شکل 3 ارائه شده است. به منظور تحلیل نتایج طیف مادون قرمز از اطلاعات موجود در منابع معتبر طیف‌سنجی FTIR [34, 35] استفاده شد. طبق اطلاعات موجود در این منابع [34, 35]، پیک‌های مربوط به گروه کربوکسیلیک (RCOOH) و پیوند گروه کربوکسیلیک با فلز (RCOO^-M) به ترتیب در دامنه‌های $1000\text{--}1320 \text{ cm}^{-1}$ و $1400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند. نمونه OPA-1 دو پیک بسیار شدید در $1400\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ دارد که این پیک نشان دهنده ایجاد پیوند میان اکثر گروه‌های کربوکسیلیک لیگاند با فلز است. بر مبنای این نتایج مشخص می‌شود که اتصال بخش آلی و معدنی تشکیل دهنده ماده MOF به خوبی انجام شده است.



a)



b)

شکل 3: نتایج آزمون FTIR نمونه‌های (a OPA-1 ، b OPA-2).

نتایج آزمون BET برای نمونه‌های مختلف در جدول 2 گزارش شده است. براساس این نتایج، سطح ویژه، حجم حفره‌ها و متوسط قطر حفره‌های نمونه OPA-1 کم‌تر از نمونه OPA-2 است، در حالی که نسبت حجم میکرو حفره‌ها به حفره‌ها برای نمونه OPA-1 بیش‌تر از نمونه OPA-2 است. وجود سه گروه کربوکسیلیک در لیگاند OPA-1 و پیچیدگی ساختاری، سبب ایجاد چنین اختلافی میان نتایج سطحی دو نمونه شده است.

جدول 2: نتایج حاصل از آزمون BET

متوسط قطر حفره (Å)	حجم میکرو حفره‌ها (mL/g)	حجم کل حفره‌ها (mL /g)	سطح خارجی (m ² /g)	سطح ویژه (m ² /g)	جاذب
11/49	0/47	1/12	0/0038	1763	OPA-1
35/01	0/74	3/69	0/0081	4204	OPA-2

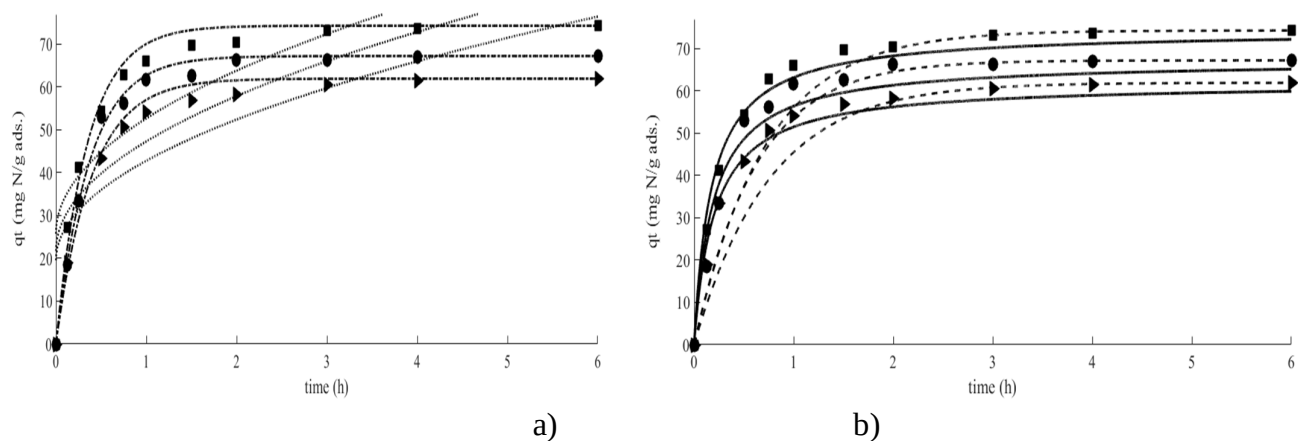
3-2- بررسی ظرفیت و گزینش پذیری جذب

پس از تولید مواد MOF، در نهایت پودرهایی با رنگ‌های سبز لجنی (OPA-1) و خاکی رنگ (OPA-2) به دست آمد. همان طور که در قسمت قبل اشاره شد، به منظور مقایسه جاذب‌های تولیدی، ظرفیت و گزینش پذیری جذب ترکیبات نیتروژن دار انجام شد. در نتیجه این آزمایش‌ها، ظرفیت جذب جاذب‌های OPA-1 و OPA-2 به ترتیب $17/03 \text{ mgN.g}^{-1}_{\text{ads}}$ و $21/53 \text{ mgN.g}^{-1}_{\text{ads}}$ و گزینش پذیری به ترتیب 23/68 و 21/05 اندازه گیری شده است.

3-3- بررسی سینتیک جذب

در این بخش سینتیک جذب QUI بر روی جاذب‌های تولیدی بررسی شد. با توجه به آزمایش‌ها مشخص گردید که جذب QUI توسط MOF تولیدی در 60 تا 90 min ابتدای اختلاط به تعادل می‌رسد و در این مدت، ظرفیت جذب به 90% حالت تعادلی می‌رسد. در مطالعات قبلی زمان تعادل جذب QUI برای MIL-

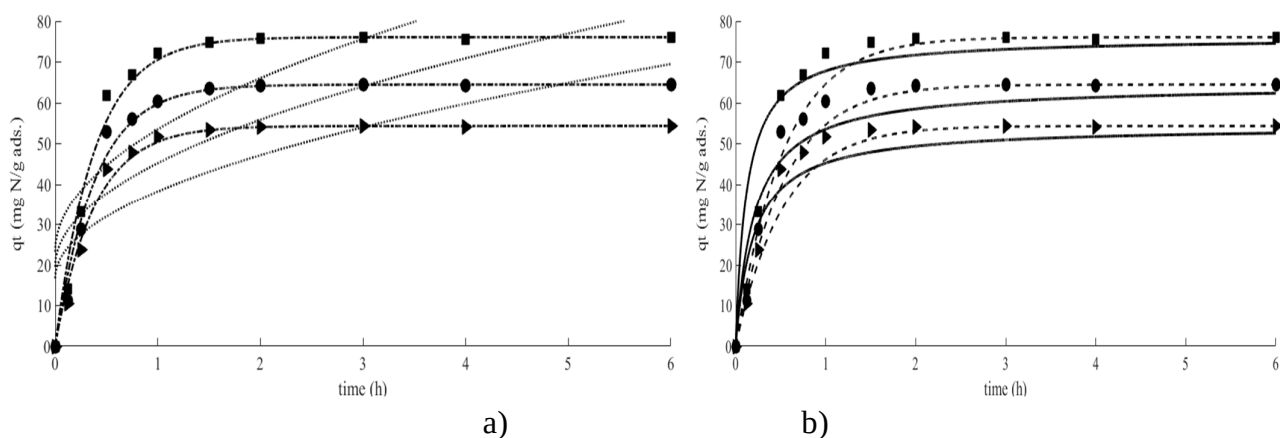
100 در حدود 2 h [5, 36] و برای MIL-101 حدود 1 h [1, 37] گزارش شده است. از این رو مشخص می‌شود که زمان تعادل به‌دست آمده برای جاذب‌های تولیدی در محدوده مطالعات پیشین بوده است. داده‌های سینتیکی برای جذب QUI بر روی جاذب‌های مختلف با استفاده از مدل‌های واکنشی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، مدل فیلم مایع و مدل نفوذی وبر-موریس مطالعه شد. برای منطبق‌سازی روابط این مدل‌ها با داده‌های سینتیکی آزمایشگاهی از نرم‌افزار MATLAB 2017 استفاده شد. منحنی تغییرات ظرفیت جذب QUI و مدل‌های منطبق شده بر داده‌های آزمایشگاهی در شکل 5 رسم شده است. براساس این شکل‌ها، مدل‌های فیلم مایع و نفوذی وبر-موریس برای تخمین داده‌های آزمایشگاهی دقت پایینی دارند و می‌توان نتیجه گرفت مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای و فیلم مایع تعیین‌کننده سرعت جذب نیستند و اختلاط جاذب و محلول به خوبی انجام شده است.



شکل 5: سینتیک جذب QUI بر روی جاذب OPA-1، داده‌های آزمایشگاهی:

در غلظت‌های اولیه مختلف QUI (■: 2000 ppm، ●: 1500 ppm و ▲: 1000 ppm)

(a) خط نقطه (-.-): مدل شبه مرتبه اول، نقطه چین (..) : نفوذی وبر-موریس، (b) خط چین (- -): مدل فیلم مایع و خط (-): مدل شبه مرتبه دوم.



شکل 6: سینتیک جذب QUI بر روی جاذب OPA-2. داده‌های آزمایشگاهی:

در غلظت‌های اولیه مختلف QUI (■: 2000 ppm, ●: 1500 ppm, ►: 1000 ppm)

(a) خط نقطه (-): مدل شبه مرتبه اول، نقطه چین (...): نفوذی وبر-موریس، (b) خط چین (- -): مدل

فیلم مایع و خط (-): مدل شبه مرتبه دوم.

پارامترهای مدل‌های سینتیکی مختلف محاسبه و در **Error! Not a valid bookmark self-reference.** گزارش شده است. بر مبنای داده‌های **Error! Not a valid bookmark self-reference.** برای این جاذب‌ها مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بیش‌ترین دقت در تخمین سینتیک جذب را دارد. با توجه به دقت و اعتبار بالای مدل شبه مرتبه اول در تخمین نتایج آزمایش مشخص می‌شود که عامل کنترل فرآیند، واکنش جذب بوده که به صورت فیزیکی اتفاق افتاده است. مقادیر ثابت سرعت (k_{P1}) (**Error! Not a valid bookmark** **self-reference.**) برای نمونه‌های مختلف در بازه $7/8-6/5 \text{ s}^{-1}$ محاسبه شده است. با مقایسه این ضرایب سرعت مشخص می‌شود که سرعت جذب در نمونه OPA-2 5-7 درصد بیش‌تر از نمونه OPA-1 است. البته اختلاف در مقادیر k_{P1} بسیار کم بوده و در مجموع اصلاح جاذب‌ها تأثیر چندانی بر شدت جذب ندارد. از سوی دیگر با بررسی k_{P1} محاسبه شده برای هر جاذب در غلظت‌های اولیه مختلف مشخص می‌شود، افزایش غلظت اولیه سبب افزایش 3-5 درصدی سرعت جذب QUI بر روی هر یک از جاذب‌ها می‌شود.

جدول 3. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای تخمین داده‌های آزمایشگاهی جذب QUI بر

روی جاذب‌های تولیدی در غلظت‌های اولیه مختلف.

$C_0=2000 \text{ ppm}$		$C_0=1500 \text{ ppm}$		$C_0=1000 \text{ ppm}$		پارامتر	مدل سینتیکی
OPA-2	OPA-1	OPA-2	OPA-1	OPA-2	OPA-1		
7/290	7/936	7/255	7/493	7/309	7/019	$k_{P1} (\text{s}^{-1}) * 10^4$	شبه مرتبه اول
0/9895	0/9841	0/9846	0/9945	0/9882	0/9841	R^2	
2/993	2/120	2/113	2/150	2/544	2/209	$k_{P2.Qe} (\text{s}^{-1}) * 10^5$	شبه مرتبه دوم
0/7724	0/9731	0/9189	0/9626	0/9215	0/9677	R^2	
6/627	6/038	6/380	6/338	6/606	6/244	$k_{int} (\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-0.5}) * 10^3$	وبر-موریس
0/305	0/347	0/303	0/323	0/308	0/316	$b_{weber} (\text{mg.g}^{-1})$	
0/6473	0/7269	0/6497	0/6859	0/6499	0/7012	R^2	
5/252	3/891	5/290	4/472	5/251	3/683	$\frac{3D_e^1}{r_0 \Delta r_0 k'} (\text{s}^{-1}) * 10^4$	فیلم مایع
0/7301	0/8915	0/4467	0/8861	0/7310	0/8641	R^2	

مشابه مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، ضریب ثابت سرعت مدل وبر-موریس برای تمام نمونه‌ها تقریباً یکسان محاسبه شد. میزان تطابق داده‌های سینتیک جذب با مدل فیلم مایع نیز مناسب نبوده و در مدل‌سازی جذب QUI بر روی جاذب‌های تولیدی می‌توان از مقاومت فیلم مایع صرف‌نظر کرد.

3-4- بررسی همدمای جذب

برای تحلیل رفتار جاذب در حالت تعادل و محاسبه کمیت‌های ترمودینامیکی جذب، تغییرات ظرفیت جذب QUI توسط این جاذب‌ها در غلظت‌های اولیه و دماهای جذب مختلف بررسی شد. برای ارزیابی نتایج از چهار مدل همدمای لانگمیر (رابطه 3)، فرنلچ (رابطه 4)، تات (رابطه 5) و سیپس (رابطه 6) استفاده شد.

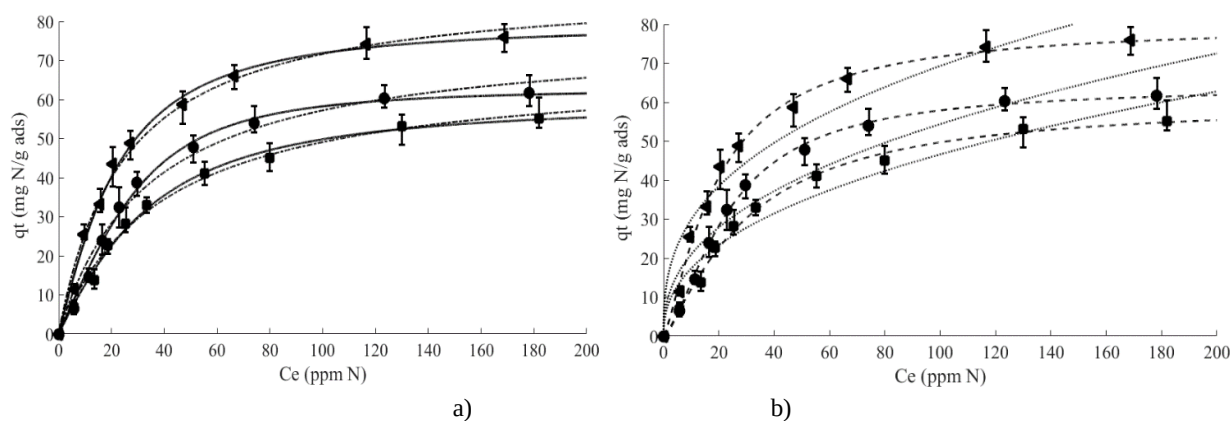
$$q_e = q_{max} \frac{\alpha_L C_e}{1 + \alpha_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_m T C_e}{(a_T + C_e^z)^{1/z}} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{ms} a_s C_e^{bs}}{1 + a_s C_e^{bs}} \quad (6)$$

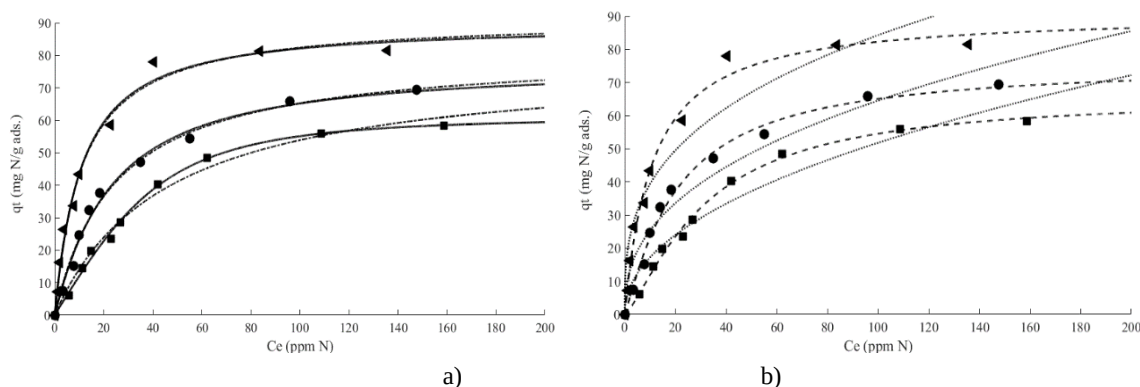
این مدل‌ها بسیار کاربردی هستند و با مقایسه نتایج این مدل‌ها، می‌توان اطلاعات مناسبی در رابطه با فرآیند جذب مشخص کرد. از نرم‌افزار MATLAB 2017 برای بررسی دقت و تطبیق مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. داده‌های آزمایشگاهی و نتایج مربوط به تطبیق با مدل‌های هم‌دما، در شکل و شکل رسم شده است. برای نمونه، میزان خطای اندازه‌گیری ظرفیت جذب OPA-1 (متوسط سه آزمایش مختلف) در شکل مشخص شده است. مطابق نتایج میزان خطای نسبی در محدوده 5-10% بوده و برای غلظت‌های کم نسبت به غلظت‌های بالا بیش‌تر است.



شکل 7: همدمای جذب QUI بر روی جاذب OPA-1:

داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف (20 °C: ●، 30 °C: ■ و 40 °C: ▲)

(a) خط نقطه‌(-): ایزوترم لانگمیر، خط(-): ایزوترم تات، (b) نقطه‌چین (..): ایزوترم فرنلچ و خط‌چین (- -): ایزوترم سیپس.



شکل 8: ایزوترم‌های جذب QUI بر روی جاذب OPA-2:

داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف (20 °C: $\blacktriangle$, 30 °C: $\bullet$ و 40 °C: $\blacksquare$)

(a) خط نقطه (-): ایزوترم لانگمیر، خط (-): ایزوترم تات، (b) نقطه چین (..): ایزوترم فرن‌دلیچ و خط چین (--):

ایزوترم سیپس.

ضرایب و پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های هم‌دمای مختلف در جدول 4 گزارش شده است. از آنجایی که تعداد پارامترهای مدل تأثیر زیادی بر دقت و انطباق‌پذیری مدل دارد، به گونه‌ای که مدل‌های با پارامتر بیشتر، تطبیق مناسب‌تری با داده‌های آزمایشگاهی دارند، در مقایسه مدل‌ها معمولاً به تعداد پارامترهای آن باید توجه کرد. از این رو، در این تحقیق مدل‌های دو پارامتری و سه پارامتری به صورت جداگانه بررسی و نتایج آن با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

همان‌طور که از شکل‌ها و جدول‌ها مشخص است، ایزوترم لانگمیر با دقت بسیار بالایی بر روی داده‌های تعادلی جذب QUI توسط جاذب‌های مختلف منطبق شده است. با توجه به اینکه ایزوترم لانگمیر برای جذب تک‌لایه بر روی سطح همگن تعریف می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که جذب QUI بر روی جاذب‌های تولیدی به صورت همگن و تک‌لایه انجام شده است.

بیشینه ظرفیت جذب (q_{mL}) و ضریب تعادل (a_L) مدل لانگمیر نشان دهنده تمایل و قابلیت جاذب برای جذب است. با بررسی مقادیر این دو ضریب برای جاذب‌های مختلف (جدول 4) مشخص می‌شود که قابلیت جذب QUI توسط جاذب‌ها با افزایش دما کاهش یافته و در نتیجه جذب فیزیکی و گرمازا است. به منظور بررسی دقیق‌تر صحت مدل لانگمیر، ضریب جداسازی مدل لانگمیر (R_L) برای جاذب‌ها در دماهای مختلف محاسبه و در جدول 4 ارائه شد. با توجه به اینکه مقدار R_L برای تمام جاذب‌ها کمتر از یک (0/175-0/041) است، ایزوترم لانگمیر مدل مطلوبی برای تخمین داده‌های تعادلی جذب QUI بر روی جاذب‌های تولیدی است.

با توجه به تطابق کمتر مدل فرن‌دلیچ مشخص می‌شود مکانیسم جذب چندلایه و ناهمگن نیست. در مدل فرن‌دلیچ تمایل جذب جاذب با ضریب K_F مرتبط است، از این رو کاهش این ضریب با افزایش دما نشان دهنده فیزیکی بودن جذب QUI بر روی جاذب‌های تولیدی است. از سوی دیگر مقدار n_F برای تمام جاذب‌ها بیشتر از یک است که این امر مؤید صحت داده‌های تعادلی اندازه‌گیری شده و توانایی بالای جاذب برای جذب QUI است.



جدول 4. پارامترهای ایزوترم‌های بررسی شده برای تخمین داده‌های آزمایشگاهی تعادل جذب

QUI بر روی جاذب‌های OPA-1، OPA-2

OPA-2			OPA-1			پارامتر	مدل ایزوترم
40 °C	30 °C	20 °C	40 °C	30 °C	20 °C		
78/40	81/23	91/49	91/49	91/49	89/36	$q_{m,L} (mg.g^{-1})$	لانگمیر
21/97	40/77	0/109	109/0	109/0	40/51	$a_L (L.mg^{-1}) * 10^3$	
0/989	0/991	0/990	0/990	0/990	0/990	R^2	
0/175	0/102	0/041	0/041	0/041	0/102	R_L	
5/681	9/922	18/35	18/35	18/35	12/87	$K_f (mg.L^{-1/nf}.g^{-(1-1/nf)})$	فرنلچ
2/084	2/460	3/021	3/021	3/021	2/735	n_f	
0/845	0/849	0/823	0/823	0/823	0/834	R^2	
60/95	76/84	89/51	89/51	89/51	79/30	$q_{mT} (mg.g^{-1})$	تات
19/98	38/81	85/20	85/20	85/20	34/34	$a_T (L.mg^{-1}) * 10^3$	
1/09	1/154	1/085	1/085	1/085	1/495	Z	
0/996	0/991	0/99	0/99	0/99	0/994	R^2	
65/88	75/92	90/86	90/86	90/86	80/12	$q_{ms} (mg.g^{-1})$	سیپس
98/89	31/70	87/79	87/79	87/79	20/58	$a_s (L^{1/bs}.mg^{-(1/bs)}) * 10^3$	
1/343	1/138	1/019	1/019	1/019	1/308	b_s	
0/995	0/992	0/990	0/990	0/990	0/995	R^2	

بر مبنای داده‌های جدول 4، دو مدل سه پارامتری تات و سیپس تطبیق و دقت بالایی داشته و به خوبی برای داده‌های تعادلی جذب QUI منطبق هستند. روند تغییر مقدار ضرایب بیشینه ظرفیت جذب (q_{mT}) و ضریب تعادل (a_T) برای مدل تات مشابه تغییرات ضرایب مدل لانگمیر بود، بنابراین نتایج مدل تات تأیید کننده نتایج مدل لانگمیر (فیزیکی و گرمازا بودن فرآیند جذب) است. از سوی دیگر ماهیت بیشینه ظرفیت جذب ایزوترم سیپس (q_{ms}) مشابه بیشینه ظرفیت جذب در دو مدل لانگمیر و تات است، از این رو مقدار و روند تغییرات این ضریب قابل مقایسه با ضرایب این دو مدل است. با توجه به جدول 4 مشخص می‌شود، که نمونه OPA-2 بیش‌ترین q_{ms} را دارد. روند تغییرات q_{ms} با دما نیز مشابه تغییرات q_{mL} و q_{mT} است.

پارامتر Z در ایزوترم تات و b_s در ایزوترم سیپس نشان دهنده ناهمگن بودن سطح جاذب است. مقدار ضرایب Z و b_s برای نمونه‌های OPA-1 و OPA-2 در اکثر دماها به ترتیب در محدوده 1/45-1/09 و 1/34-1/0 محاسبه شد که این مقادیر نشان دهنده ناهمگنی اندک در سطح جاذب است. نتایج تعادلی جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که بیشینه ظرفیت جذب QUI توسط این جاذب‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد، که نشان دهنده فیزیکی و گرمازا بودن فرآیند جذب است.

بر مبنای داده‌های تعادلی می‌توان پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات آنتالپی (ΔH^0)، آنتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) را تعیین کرد. برای محاسبه تغییرات آنتالپی از روش‌های مختلفی همچون محاسبه شیب

نمودار غلظت‌های تعادلی بر معکوس دما استفاده می‌شود. در مواردی که ایزوترم لانگمیر بر داده‌های تعادلی منطبق باشد، می‌توان از خطی‌سازی لگاریتم ضریب تعادل این مدل بر حسب معکوس دما برای محاسبه تغییرات آنتالپی و آنتروپی جذب استفاده کرد. با توجه به اینکه در تعریف مدل لانگمیر انرژی جذب مستقل از میزان جذب در نظر گرفته شده، برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی بر مبنای ضرایب لانگمیر، روابط (7) و (8) استفاده می‌شوند.

$$\ln(\alpha_L) = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

در روابط فوق، R ثابت جهانی گازها (8/314 J/mol K) و T دمای مطلق بر حسب K را نشان می‌دهد. با رسم نمودار $\ln(\alpha_L)$ بر حسب $1/T$ و تعیین شیب و عرض از مبدأ خط منطبق شده بر داده‌های تعادلی، مقادیر ΔH و ΔS محاسبه می‌گردد. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب QUI بر روی هر یک از جاذب‌های تولیدی در

جدول 5 داده شده است.

جدول 5: پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده برای جذب QUI بر روی جاذب‌های مختلف.

جاذب	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)
OPA-1	-18/02475	-0/00884	-15/43046
OPA-2	-52/80554	-0/0198	-47/00542

مقدار منفی تغییرات آنتالپی نشانه گرمازا بودن فرآیند جذب QUI بر روی جاذب‌ها است و مقدار منفی تغییرات آنتروپی نشان می‌دهد که با انتقال QUI از فاز مایع به جامد (جذب سطحی QUI) بی‌نظمی سیستم کاهش می‌یابد. مقادیر منفی ΔG^0 ، نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب QUI بر جاذب‌های تولیدی است. براساس



جدول 5، مقادیر آنتالپی در محدوده جذب فیزیکی (کمتر از 100 kJ/mol) است و می‌توان نتیجه گرفت جذب QUI بر روی این جاذب‌ها فیزیکی است. از آنجایی که مقدار آنتالپی نشان‌دهنده تمایل جاذب برای جذب ترکیب مد نظر است، بر مبنای این مقادیر در

جدول 5، OPA-2 بیش‌ترین تمایل را برای جذب QUI دارد. این تمایل بیش‌تر جاذب OPA-2 نسبت به OPA-1 ناشی از خواص سطحی (سطح ویژه و حجم میکرو حفره‌ها) و ساختار بلوری مناسب‌تر این جاذب است.

3-5- نتایج آزمایش‌های جذب از نمونه صنعتی

در جدول 6، نتایج میزان ظرفیت و گزینش‌پذیری جذب جاذب‌های OPA-1 و OPA-2 ارائه شده است. براساس این داده‌ها، ظرفیت و گزینش‌پذیری جاذب‌های OPA-2 بیش‌تر از جاذب OPA-1 است. از سوی دیگر ظرفیت و گزینش‌پذیری جاذب‌ها از نمونه صنعتی همواره از ظرفیت و گزینش‌پذیری جاذب‌ها از نمونه آزمایشگاهی کم‌تر است، به گونه‌ای که استفاده از نمونه صنعتی سبب کاهش 25-40 درصدی ظرفیت و گزینش‌پذیری جاذب‌ها شده است. کاهش توانایی جذب در شرایط استفاده از نمونه واقعی امری بدیهی است زیرا حضور طیف وسیعی از ترکیبات نیتروژن‌دار و گوگرددار در این محلول و جذب رقابتی این ترکیبات بر روی جاذب سبب اشباع سریع‌تر ظرفیت جاذب مصرفی و در نتیجه کاهش بازده جداسازی آن می‌شود. از سوی دیگر با مقایسه نتایج هریک از جاذب‌ها مشخص می‌شود که اثر استفاده از نمونه صنعتی بر ظرفیت و گزینش‌پذیری جذب OPA-2 کم‌تر از OPA-1 بوده و میزان کاهش پارامترهای جذب برای جاذب OPA-2 حدود 28 % و برای جاذب OPA-1 حدود 40 % محاسبه شده است.

جدول 6: مقادیر ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری برای جاذب‌های OPA-1 و OPA-2.

جاذب مصرفی	ظرفیت جذب نیتروژن از نمونه آزمایشگاهی	ظرفیت جذب نیتروژن از نمونه صنعتی	گزینش‌پذیری جاذب از نمونه آزمایشگاهی	گزینش‌پذیری جاذب از نمونه صنعتی
OPA-1	16/12	9/76	21/76	13/83
OPA-2	19/27	14/65	24/56	17/96

4- نتیجه‌گیری

روش جذب سطحی یکی از روش‌های کارا و مناسب برای حذف گزینشی ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت‌های مایع است. طبق مطالعات پیشین مشخص شد MIL-100 و MIL-101 مناسب‌ترین جاذب‌های پیشنهادی برای این فرآیند هستند. در این تحقیق بر مبنای آزمایش‌ها نتایج زیر به دست آمد:

- جاذب OPA-1 نسبت به جاذب OPA-2 ظرفیت جذب کم‌تر برای جذب کینولین دارند.
- طبق نتایج مطالعات سینتیکی، مدل شبه مرتبه اول بهترین تطبیق با نتایج آزمایشگاهی را داشته و مقاومت‌های نفوذ فیلمی و درون‌ذره‌ای تأثیر چندانی در سرعت واکنش ندارند.
- بر مبنای انطباق‌پذیری و دقت بالای مدل لانگمیر در مطالعات تعادلی، جذب کینولین بر روی جاذب‌های تولیدی به صورت همگن و تک‌لایه اتفاق افتاده است.
- نتایج جذب از محلول صنعتی نشان داد OPA-2 جاذب مناسب‌تری برای حذف گزینشی ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت‌های مایع بوده و عملکرد این جاذب برای نمونه صنعتی حدود 25% نسبت به جذب از نمونه آزمایشگاهی کاهش پیدا می‌کند.
- در مجموع بر مبنای ظرفیت و گزینش‌پذیری جذب، رتبه‌بندی عملکرد جاذب‌های تولیدی در فرآیند جذب گزینشی QUI به صورت زیر است:

OPA-2 > OPA-1

تشکر و قدردانی

از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران که حمایت مالی این رساله را قبول کردند، سپاسگزاری می‌شود.



منابع

- [1] I. Ahmed, Z. Hasan, N.A. Khan, S.H. Jhung, Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129 (2013) 123-129.
- [2] D. Kim, H. Ahn, W. Yang, K.Y. Huh, Y. Lee, Experimental analysis of CO/H₂ syngas with NO_x and SO_x reactions in pressurized oxy-fuel combustion, *Energy*, 219 (2021) 119550.
- [3] G. Blanco-Brieva, J.M. Campos-Martin, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractory organo-sulfur compound present in liquid fuels, *Fuel*, 90 (2011) 190-197.
- [4] R.K. Rahman, S. Barak, K.R.V. Manikantachari, E. Ninnemann, A. Hosangadi, A. Zambon, S.S. Vasu, Probing the effects of NO_x and SO_x Impurities on oxy-fuel combustion in supercritical CO₂: Shock tube experiments and chemical kinetic modeling, *Journal of Energy Resources Technology*, 142 (2020).
- [5] I. Ahmed, S.H. Jhung, Adsorptive denitrogenation of model fuel with CuCl-loaded metal-organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 251 (2014) 35-42.
- [6] K. Jiang, H. Yu, L. Chen, M. Fang, M. Azzi, A. Cottrell, K. Li, An advanced, ammonia-based combined NO_x/SO_x/CO₂ emission control process towards a low-cost, clean coal technology, *Applied Energy*, 260 (2020) 114316.
- [7] Z.u. Rahman, J. Zhang, L. Zhang, X. Wang, Z. Yang, H. Tan, R.L. Axelbaum, A kinetic evaluation and optimization study on NO_x reduction by reburning under pressurized oxy-combustion, *Journal of Environmental Management*, 290 (2021) 112690.
- [8] A.J. Hernández-Maldonado, R.T. Yang, Desulfurization of diesel fuels via π -complexation with nickel (II)-exchanged X-and Y-zeolites, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 1081-1089.
- [9] L. Hockstad, M. Weitz, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2013, Washington, DC 20460, U.S.A, 2015.
- [10] L. Hockstad, L. Hanel, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks,; Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem, 2018.
- [11] G. Janssens-Maenhout, M. Crippa, D. Guizzardi, M. Muntean, E. Schaaf, J.G. Olivier, J. Peters, K.M. Schure, Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries, Joint Research Center: Brussels, Belgium, 2017.
- [12] H. Amini, S.-M. Taghavi-Shahri, S.B. Henderson, V. Hosseini, H. Hassankhany, M. Naderi, S. Ahadi, C. Schindler, N. Künzli, M. Yunesian, Annual and seasonal spatial models for nitrogen oxides in Tehran, Iran, *Scientific Reports*, 6 (2016).
- [13] محمد محمودی آریا، حمید ممهدی هروی، مطالعه عددی و آزمایشگاهی تاثیر رقیق ساز N₂ بر تشکیل آلاینده NO_x در شعله پیش آمیخته متان-هوا، نشریه علمی- پژوهشی سوخت و احتراق شماره اول، (1389).
- [14] D. Liu, J. Gui, Z. Sun, Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu (I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of

nitrogen compounds on adsorptive desulfurization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 291 (2008) 17-21.

[15] S. Anisuzzaman, D. Krishnaiah, S. Abang, G. Labadin, Adsorptive Denitrogenation of fuel by oil palm shells as low cost adsorbents, *Journal of Applied Sciences*, 14 (2014) 3156.

[16] I. Ahmed, J.W. Jun, B.K. Jung, S.H. Jhung, Adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with Lewis acid-loaded metal–organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 623-629.

[17] R. Prins, Catalytic hydrodenitrogenation, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2001, pp. 399-464.

[18] Y. Feng, A study on the process conditions of removing basic nitrogen compounds from gasoline, *Petroleum Science and Technology journal*, 22 (2004) 1517-1525.

[19] S.-W. Lee, J.W. Ryu, W. Min, SK hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultralow sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (2003) 271-279.

[20] G.W. Mushrush, M.A. Quintana, J.W. Bauserman, H.D. Willauer, Post-refining removal of organic nitrogen compounds from diesel fuels to improve environmental quality, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46 (2011) 176-180.

[21] Y. Sano, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 219-225.

[22] H.E. Emam, R.M. Abdelhameed, H.B. Ahmed, Adsorptive Performance of MOFs and MOF containing composites for clean energy and safe environment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (2020) 104386.

[23] G.C. Laredo, P.M. Vega-Merino, J.A. Montoya-de la Fuente ,R.J. Mora-Vallejo, E. Meneses-Ruiz, J.J. Castillo, B. Zapata-Rendón, Comparison of the metal–organic framework MIL-101 (Cr) versus four commercial adsorbents for nitrogen compounds removal in diesel feedstocks, *Fuel*, 180 (2016) 284-291.

[24] I. Ahmed, M.M.H. Mondol, H.J. Lee, S.H. Jhung, Application of metal-organic frameworks in adsorptive removal of organic contaminants from water, *Fuel and Air, Chemistry – An Asian Journal*, 16 (2021) 185-196.

[25] F. Tian, X. Sun, X. Liu, H. Zhang, J. Liu, H. Guo, Y. Zhang, C. Meng, Effective adsorptive denitrogenation from model fuels over yttrium ion-exchanged Y zeolite, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28 (2020) 414-419.

[26] A.J. Hernández-Maldonado, R.T. Yang, Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure, *Angewandte Chemie*, 116 (2004) 1022-1024.

[27] X. Hong, K. Tang, Absorptive Denitrogenation of diesel oil using a modified nay molecular sieve, *Petroleum Science and Technology journal*, 33 (2015) 1471-1478.

[28] H. Xin, T. Ke, Preparation and adsorption denitrogenation from model fuel or diesel oil of heteroatoms mesoporous molecular sieve Co-MCM-41, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (2016) 2560-2567.



- [29] H. Zhang, G. Li, Y. Jia, H. Liu, Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55 (2009) 173-177.
- [30] H. Zhang, H. Song, Study of Adsorptive denitrogenation of diesel fuel over mesoporous molecular sieves based on breakthrough curves, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 16059-16065.
- [31] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi, Multi-response optimization of MIL-101 synthesis for selectively adsorbing N-compounds from fuels, *Petroleum Science*, 16 (2019) 1442-1454.
- [32] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M.T. Ravanchi, Synthesis and optimization of a new MIL-100 adsorbent for removing basic N-compounds from liquid fuels, *Petroleum Science and Technology*, 37 (2019) 2383-2390.
- [33] محمد سنگل زاده، منصوره سلیمانی، مریم تخت روانچی، جداسازی کینولین از سوخت مدل ایزواکتان با استفاده از چارچوب‌های آلی - فلزی بر پایه مشتقات کربوکسیلیک اسیدها، رساله دکتری، مهندسی شیمی، صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، 1397.
- [34] K. Castro, M. Pérez, M.D. Rodríguez-Laso, J.M. Madariaga, Peer Reviewed: FTIR Spectra Database of Inorganic Art Materials, in, ACS Publications, 2003.
- [35] A. Kuptsov, G.N. Zhizhin, Handbook of Fourier transform Raman and infrared spectra of polymers, Elsevier, 1998.
- [36] I. Ahmed, J.W. Jun, B.K. Jung, S.H. Jhung, Adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with Lewis acid-loaded metal-organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 255 (2014) 623-629.
- [37] Z. Wang, Z. Sun, L. Kong, G. Li, Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel by metal-organic frameworks, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 869-875.