

# استفاده از نانو کامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل دار شده با مایع یونی در گوگردزدایی

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم  
شماره ۷۷

صفحه، ۱۳۴-۱۲۳ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۹/۱۸

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۱/۱۸

طاهره پورصابری

گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

Poursaberit@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، گرافن، نانوذرات مغناطیسی،  
مایع یونی، گوگردزدایی

## مقدمه

وجود ترکیبات گوگردی در سوخت‌ها مشکل آفرین است و باعث آلودگی محیط زیست و خوردگی دستگاه‌ها می‌شود. طی سال‌های گذشته قوانینی به منظور کاهش سطح گوگرد در پالایشگاه‌ها وضع شده است. امروزه گوگردزدایی از طریق هیدرودی‌سولفوریزاسیون و گوگردزدایی عمیق انجام می‌شود تا سوختی منطبق با الزامات زیست محیطی تولید شود. گوگردزدایی عمیق یک فرآیند دو مرحله‌ای است که نیازمند فشار بسیار بالا، افزایش سرعت جریان هیدروژن، ساخت واحدهای جدید و اعمال اصلاحات در فرآیند گوگردزدایی است [۱] که هزینه‌های عملیاتی را افزایش می‌دهد. فناوری‌های جدید مانند استخراج، رسوب‌دهی، گوگردزدایی اکسایشی، جذب سطحی و گوگردزدایی زیستی که از باکتری‌ها به عنوان کاتالیست استفاده می‌کنند برای کاهش هزینه‌های گوگردزدایی ارائه شده‌اند [۲-۷]. در روش استخراج، اساس کار انتخاب یک حلال مناسب است. به طوری که ترکیبات گوگردی را نسبت به ترکیبات هیدروکربنی به میزان بیشتری در خود حل کند.

1. Hydrodesulfurization (HDS)

## چکیده

از آغاز انقلاب گرافن در سال ۲۰۰۴، این ماده توجه زیادی را به خود جلب کرده است و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن، امیدهای بسیاری برای استفاده از این ماده در زمینه‌های مختلف به وجود آورده است. همچنین نانوذرات مغناطیسی که به سادگی توسط یک آهن‌ربا از محیط جدا می‌شوند، راهکار جدیدی در حذف آلاینده‌ها به حساب می‌آیند. در این تحقیق، مزایای آهن گرافن با جداسازی آسان نانوذرات مغناطیسی ترکیب شده و پس از عامل‌دار شدن با مایع یونی، از نانو کامپوزیت مغناطیسی گرافنی حاصل به منظور گوگردزدایی از بنزین استفاده شد. ساختار نانو کامپوزیت تهیه شده با دستگاه‌های مختلف بررسی گردیده و عوامل مؤثر بر فرآیند گوگردزدایی بهینه شد. مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی به منظور بررسی مکانیسم حذف انجام گرفت. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه، ۵۸٪ تیوفن طی ۲۰ min حذف می‌شود و با تکرار مراحل حذف تا چهار مرتبه می‌توان به گوگردزدایی عمیق رسید. بررسی داده‌های ترمودینامیکی جذب نشان داد که جذب سطحی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. بنابراین، جذب بر تک لایه‌ای از سطح همگن نانو کامپوزیت صورت می‌گیرد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۱۳ mg تیوفن به ازای ۱ gr نانو کامپوزیت محاسبه شد.

مکانیسم جذب، تجزیه و تحلیل شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

گرافیت طبیعی، نمک‌های آهن (II) و آهن (III)  $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  و  $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ ، اسید سولفوریک، پرمگنات پتاسیم، آب اکسیژنه، نیترات سدیم، آمونیاک، متانول، اتانول، تیونیل کلرید ( $SOCl_2$ )، دی کلرومتان، N و N-دی متیل فرماید (DMF)، دی سیکلو هگزیل کربو دی ایمید (DCHC)، ۳- برومو پروپیل آمین هیدروبرومید و ۱- متیل ایمیدازول سدیم از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. لازم به ذکر است که کلیه مواد شیمیایی با درجه تجزیه ای می باشند.

#### تجهیزات

طیف XRD نانوکامپوزیت در محدوده  $2\theta$  از  $5^\circ$  تا  $80^\circ$  با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس<sup>۱</sup> با تابش  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) گرفته شد. ساختار نانوکامپوزیت با دستگاه TEM مدل EM 900 از شرکت زیس<sup>۳</sup> و دستگاه SEM مدل XL30 از شرکت فیلیپس بررسی شد. طیف‌های FTIR با طیف سنج مدل ورتکس<sup>۴</sup> ۷۰ ساخت شرکت بروکر<sup>۵</sup> گرفته شد. میزان گوگرد توسط دستگاه آنالیزور گوگردی مدل Vario trace انجام شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل واریان CP-3800 مجهز به آشکارساز لومینسانس شیمیایی گوگرد (C-SCD) مدل سیورز<sup>۶</sup> ۳۵۵ با ستون موئین CPSIL5-CB به طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۳۲ mm و ضخامت لایه  $4 \mu m$  برای نمونه بنزین استفاده شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل واریان CP-3800 مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (C-SCD) با ستون موئین HP-5 به طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۳۲ mm و ضخامت لایه  $0.25 \mu m$  برای اندازه‌گیری ترکیبات آروماتیک بنزین استفاده گردید.

بنابراین انتخاب حلالی که از یک سو قدرت استخراج بالا و از سوی دیگر سازگار با محیط زیست باشد، حائز اهمیت است. در این رویکرد مایعات یونی توجه خاصی را به خود معطوف کرده‌اند [۸-۱۴]. اگرچه از مایعات یونی در زمینه‌های مختلفی استفاده شده است، اما کاربرد عملیاتی آنها تحت تأثیر عواملی مانند جداسازی از محیط، امکان بازیافت و استفاده مجدد، نیاز به مقادیر نسبتاً بالا دارد. در نتیجه از نظر اقتصادی کاربرد آنها محدود می‌شود. برای حل این مشکل در سال‌های اخیر استفاده از «مایعات یونی نگهداری شده»<sup>۱</sup> مطرح شده است که از یک بستر جهت تثبیت مایعات یونی استفاده می‌شود [۱۵].

گرافن به عنوان یک ماده کربنی جدید دارای خصوصیات منحصر به فردی مانند مساحت سطحی بالا، ساختار متخلخل، انعطاف‌پذیری و پایداری شیمیایی است که آن را به یک گزینه مناسب برای ساخت کامپوزیت‌ها تبدیل کرده است [۱۶ و ۱۷]. از سوی دیگر نانوذرات مغناطیسی آهن که توسط یک آهن‌ربا به سادگی از محیط جدا می‌شوند، طی سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است [۱۸-۲۱]. از ترکیب خصلت مغناطیسی ذرات مغناطیسی و ظرفیت جذب بالای گرافن، یک نانوکامپوزیت با هر دو مزیت می‌شود که تا کنون به صورت محدود در حذف آلاینده‌ها به کار رفته است [۲۲-۲۸].

به علت وجود گروه‌های کربوکسیل در گرافن اکسید، امکان اصلاح سطح آن وجود دارد؛ در نتیجه، برای سنتز کامپوزیت‌های گرافنی اغلب از این ماده استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان با انتخاب ماده‌ای مناسب، تمایل به جذب گونه‌ای خاص را به کامپوزیت القا کرده و جاذب‌گزینشی تهیه نمود. در این تحقیق کامپوزیت مغناطیسی گرافن اکسید که با مایع یونی اصلاح شده، سنتز گردید و با روش‌های مختلف مانند پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) تعیین ساختار شد. سپس توانایی این نانوکامپوزیت به عنوان جاذب برای حذف ترکیبات گوگردی از بنزین بررسی گردید. در نهایت داده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی جذب به منظور تعیین

1. Supported Ionic Liquid  
2. Philips  
3. Zeiss  
4. Vertex  
5. Bruker  
6. Sievers

### سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی

سنتز نانو کامپوزیت مغناطیسی طی پنج مرحله انجام شد:  
- سنتز گرافن اکسید: طبق روش هامر<sup>[۲۹]</sup> گرافیت به همراه اسید سولفوریک داخل بشری که درون حمام یخ قرار دارد ریخته شده و پرمگنات پتاسیم و نترات سدیم کم کم و با همزدن به آن اضافه می شود. سپس آب مقطر اضافه شده و دما تا ۹۸ °C افزایش می یابد. در ادامه آب اکسیژنه افزوده شده و مخلوط تا دمای اتاق سرد و در نهایت صاف می شود. ماده صاف شده یک شب در آون با دمای ۶۰ °C قرار داده می شود. روز بعد با ریختن ماده صاف شده در آب، سوسپانسیون قهوه ای رنگی به دست می آید. پس از دیالیز به منظور جدا کردن یون های فلزی و اسید، محلول به مدت یک ساعت و نیم در حمام ماوراء صوت ۳۰۰ W قرار می گیرد تا گرافن اکسید ورقه ای ایجاد شود. گرافن اکسید غیر ورقه ای از طریق سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ min جدا می شود.  
- سنتز گرافن اکسید مغناطیسی: در این مرحله هم رسوبی یون های آهن (II) و آهن (III) در محلول قلیایی در حضور گرافن اکسید صورت می گیرد. به این صورت که به نسبت مولی ۲ برابر آهن (II) به آهن (III)، نمک ها وزن شده و محلول حاصل به مدت ۱۰ min در حمام ماوراء صوت قرار می گیرد. سپس ۱۰ cc آمونیاک قطره قطره اضافه می شود تا اکسید آهن تشکیل شود. رسوب حاصل توسط آهن ربا جدا شده و ناخالصی ها از طریق شستشو با آب مقطر جدا می شوند. گرافن مغناطیسی سنتز شده در نهایت با متانول خالص شسته و خشک می شود [۳۰].

- سنتز مایع یونی با دنباله آمینی: این مرحله مطابق مرجع [۳۱] انجام شد. به طور خلاصه ۳- بروموپروپیل آمین هیدروبرومید و ۱- متیل ایمیدازول به اتانول، اضافه شده و محلول بی رنگ حاصل تحت جو نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. مخلوط کدر به دست آمده در اتانول کریستاله شده و پودر سفیدی گرفته شد [IL-NH<sub>2</sub> (Br)] که در دمای ۶۰ °C خشک شد. اطلاعات HNMR ترکیب در حلال D<sub>2</sub>O عبارت است از: (s,1H) ۷/۴۸۴ ppm، (s,1H) ۸/۷۳۸ ppm، (t,2H) ۳/۰۲۲ ppm، (t,2H) ۴/۲۸۳ ppm، (s,1H) ۷/۴۲۴ ppm و (m,2H) ۲/۲۳۲ ppm.

- سنتز گرافن اکسید مغناطیسی با گروه ترک کننده کلریدی: در این مرحله گرافن اکسید در حلال بنزن به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد و در نهایت ماده جامد حاصل (گرافن اکسید مغناطیسی با گروه ترک شونده کلریدی) با THF شسته و در خلا خشک شد [۳۲].

- سنتز گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی: مایع یونی به همراه گرافن اکسید مغناطیسی با گروه ترک کننده کلریدی در حضور DCHC و در محیط DMF به مدت ۵ min در حمام ماورای صوت قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C رفلاکس شد. در انتها رسوب به دست آمده حاصل توسط آهن ربا جدا شد. این نانوذرات توسط اتانول و آب مقطر گرم شسته و در خلا خشک شد [۳۳]. شمایی از فرآیند اصلاح سطح در شکل ۱ رسم شده است.

### فرآیند جذب

آزمایش حذف بر روی نفت الگو انجام شد. بدین منظور محلول تیوفن در هپتان به گونه ای تهیه شد که میزان گوگرد محلول ۱۰۰ ppm باشد. سپس مقادیر مختلفی (۱۵۰-۱۵ mg) از نانو کامپوزیت به ۵۰ cc از این محلول اضافه شده و ظرف در دمای اتاق با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۲۰ min تکان داده شد. نانو کامپوزیت توسط آهن ربا جدا شده و میزان گوگرد محلول اندازه گیری شد. بازده حذف گوگرد برابر است با:

$$100 \times \left[ \frac{C_0 - C_R}{C_0} \right] = \text{بازده حذف گوگرد} \% \quad (1)$$

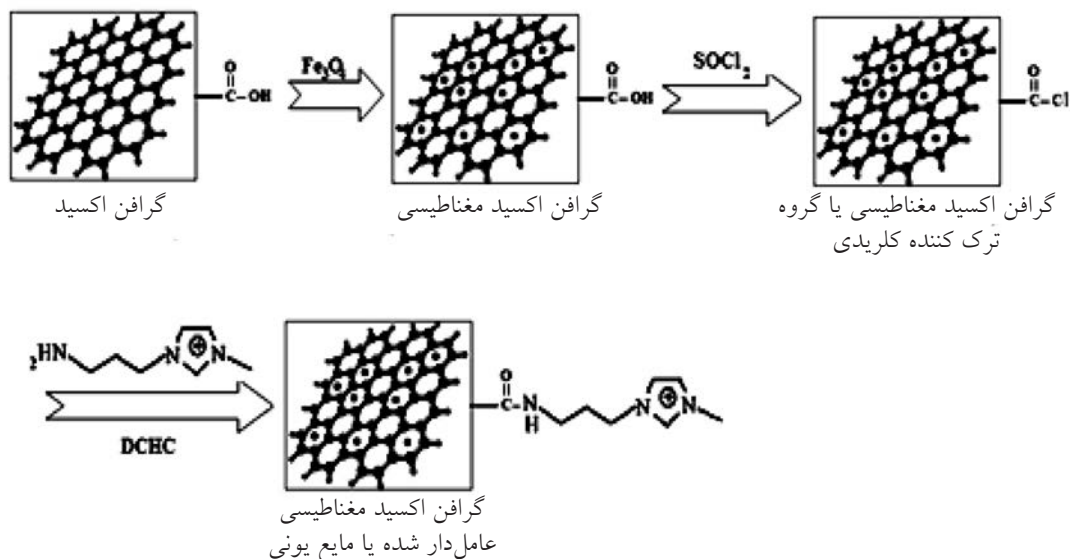
در رابطه بالا  $C_0$  و  $C_R$  به ترتیب غلظت اولیه گوگرد و غلظت نهایی آن بعد از جداسازی می باشد. همچنین ظرفیت جذب نانو کامپوزیت برابر است با:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

در رابطه بالا  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی نانو کامپوزیت بر حسب mg/g،  $V$  حجم محلول بر حسب lit و  $m$  میزان جاذب بر حسب gr می باشد.

### ایزوترم های جذب

به منظور طراحی یک فرآیند جذب، داشتن اطلاعاتی در مورد ایزوترم های جذب سطحی ضروری است.



شکل ۱- سنتز نانوکامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل دار شده با مایع یونی

کامپوزیت گرفته شد و با طیف‌های مرجع از کمیته مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS) مقایسه شد (شکل ۲). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیک مشاهده شده در زاویه  $10.2^\circ$  منطبق با صفحه کریستالی (۰۰۱) گرافن اکسید بوده [۳۶] و نشان می‌دهد ساختار گرافنی طی مراحل اصلاح تخریب نشده است. علاوه بر این پیک، پیک‌های شاخص مگنتایت نیز در زوایای  $30.0^\circ$ ،  $35.3^\circ$ ،  $42.9^\circ$ ،  $53.4^\circ$ ،  $56.9^\circ$  و  $62.5^\circ$  مشاهده می‌شود که منطبق بر صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مگنتایت می‌باشد.

ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده توسط تصاویر SEM و TEM بررسی شد (شکل ۳). همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نانوذرات مگنتایت درون صفحات گرافنی پخش شده است. به منظور بررسی بیشتر ساختار نانوکامپوزیت از طیف FTIR استفاده شد (شکل ۴). نوار جذبی قوی در  $580 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Fe-O مگنتایت است. نوارهای جذبی مشاهده شده در  $3410 \text{ cm}^{-1}$  و  $1730 \text{ cm}^{-1}$  به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل و کربوکسیل؛ نوارهای موجود در  $1200 \text{ cm}^{-1}$  و  $1050 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-OH و O-C-O و نوار جذبی موجود در  $1520 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C=C حلقه‌های آروماتیک می‌باشد.

بدین منظور مدل‌های مختلفی ارائه شده که از آن میان مدل لانگمویر [۳۴] و فروندلیش [۳۵] از همه معروف‌تر است. فرضیه اساسی تئوری لانگمویر این است که جذب در مکان‌های همگن خاصی درون جاذب صورت می‌گیرد. بنابراین زمانی که یک مولکول مکانی را اشغال می‌کند، دیگر در این مکان جذب انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر جذب سطحی تک لایه بر سطح همگن جاذب داریم که براساس رابطه زیر بیان می‌شود:

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

که  $q_{max}$  حدکثر مقدار ظرفیت جاذب بر حسب  $\text{mg/g}$  و  $b$  ضریب مربوط به انرژی جذب می‌باشد. این مقادیر از رسم منحنی  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  محاسبه می‌شوند. ایزوترم فروندلیش با این فرضیه به دست می‌آید که جاذب سطح ناهمگنی دارد:

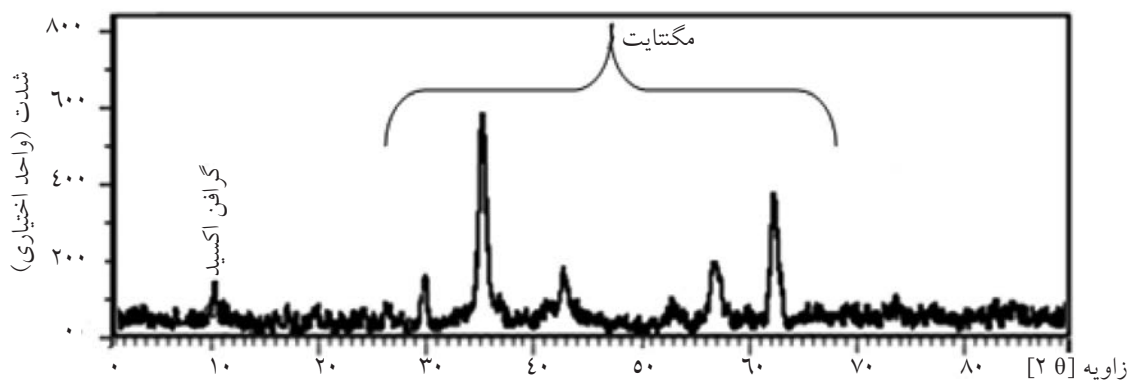
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

در این رابطه  $K_F$  ثابت فروندلیش و  $1/n$  تابعی از قدرت جذب است.

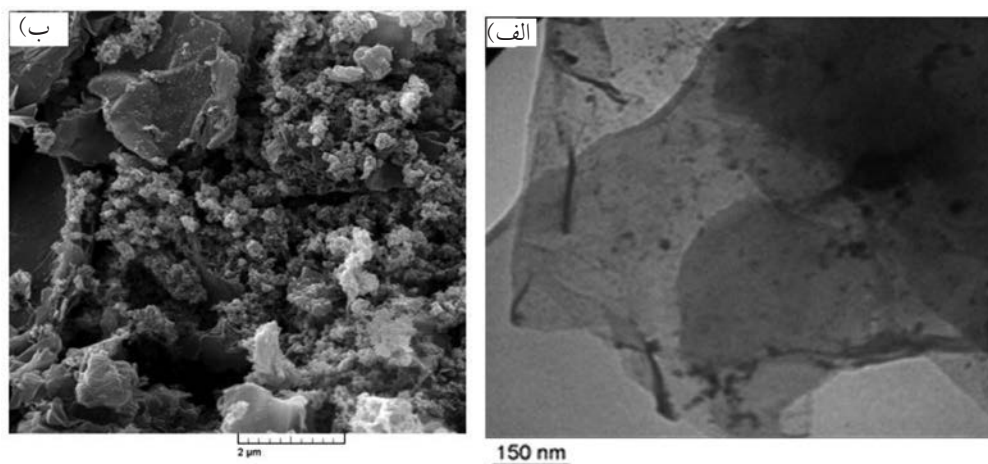
## نتایج و بحث

### بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت

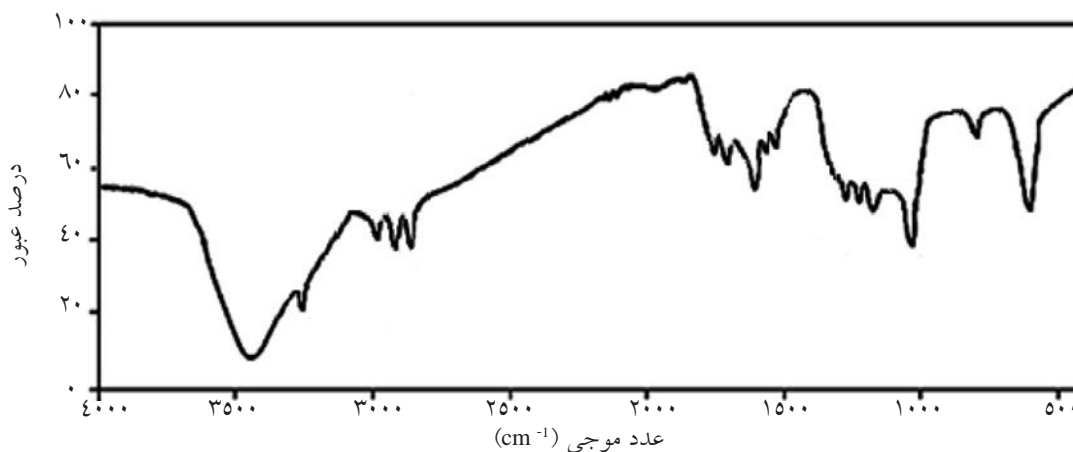
به منظور بررسی ساختار فازی ماده، طیف XRD



شکل ۲- طیف XRD نانوکامپوزیت سنتز شده



شکل ۳- تصویر TEM (الف) و SEM (ب) نانوکامپوزیت سنتز شده



شکل ۴- طیف FTIR نانوکامپوزیت سنتز شده

ایمیدازولیوم)،  $1290 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش متقارن C-H حلقه ایمیدازولیوم)،  $1604 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی پیوند C-H هتروآروماتیک)،  $858 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش داخل صفحه C-H حلقه ایمیدازولیوم)،  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی C-C و C-N حلقه ایمیدازولیوم)،  $2815 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{sp}^2$  C-H بخش  $\text{N-CH}_2$ ) و  $3145 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش کششی  $\text{sp}^2$  C-H بخش

طیف FTIR پیکی در  $1689 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به نوار کششی گروه آمید می‌باشد. این پیک ثابت می‌کند که پیوند کووالانسی آمیدی بین گروه‌های آمینی مایع یونی و گروه‌های کربوکسیلیک گرافن مغناطیسی تشکیل شده است. به دلیل اتصال مایع یونی، طیف مادون قرمز پیک‌هایی را در  $1175 \text{ cm}^{-1}$  (ارتعاش دگردیسی C-H حلقه

در ۱۰۵ mg جاذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد. وابستگی زمانی حذف گوگرد از نفت الگو به مدت یک ساعت بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین میزان حذف گوگرد در ۲۰ min حاصل شده است.

#### ترمودینامیک جذب

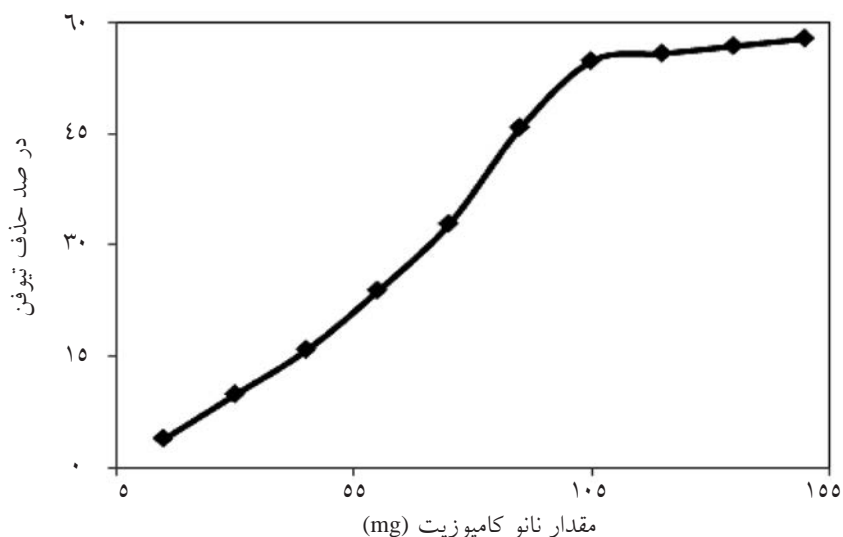
به منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب سطحی تیوفن بر روی نانوکامپوزیت، بازده حذف نفت الگو تحت شرایط بهینه (میزان جاذب: ۱۰۵ mg و زمان تماس: ۲۰ min) در محدوده دمایی ۳۵ - ۵ °C بررسی شد. شکل ۷ گرماگیر بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد.

ایمیدازولی) نشان می‌دهد. نوارهای جذبی در  $2930\text{ cm}^{-1}$  و  $2862$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H گروه‌های آلکیلی مایع یونی می‌باشد.

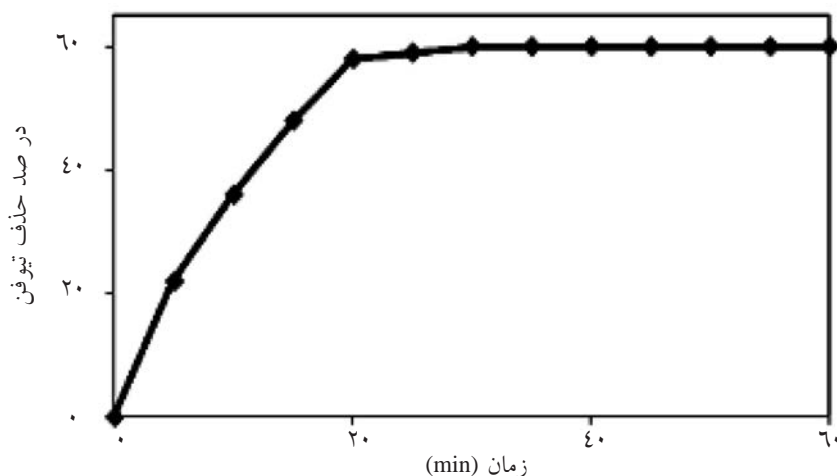
#### مطالعات گوگردزایی

##### بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر جذب

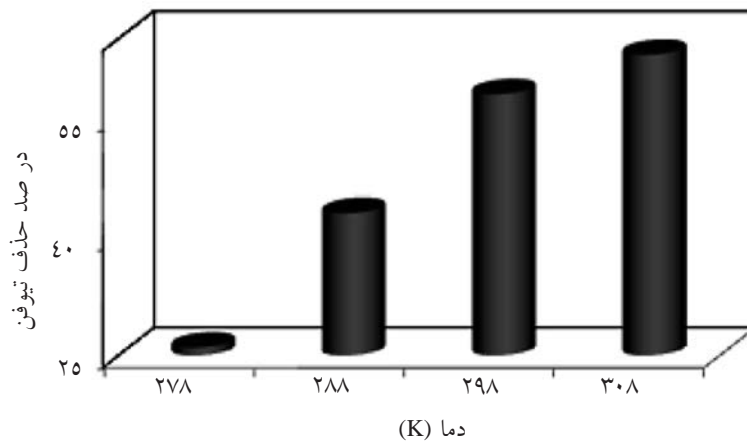
به منظور یافتن مقدار بهینه نانوکامپوزیت که قادر به جذب بیشترین مقدار تیوفن باشد، مقادیر مختلفی از نانوکامپوزیت (۱۵ - ۱۵۰ mg) استفاده و بازده حذف گوگرد پایش شد. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، افزایش میزان جاذب درصد حذف گوگرد را افزایش می‌دهد و این میزان



شکل ۵- اثر میزان نانوکامپوزیت بر حذف گوگرد



شکل ۶- اثر زمان تماس بر حذف گوگرد



شکل ۷- اثر دما بر حذف گوگرد

همخوانی دارد [۳۸ و ۴۰].

#### مدل سازی ایزوترم جذب سطحی

مدل های لانگمویر و فروندلیش برای مدل سازی جذب سطحی استفاده شد. پس از برازش داده ها بر اساس دو مدل، ثوابت و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) به دست آمد که در جدول ۲ ارائه شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، جذب سطحی تیوفن بر روی نانوکامپوزیت با مدل لانگمویر همخوانی بهتری ( $R^2$  بزرگ تر) دارد، بنابراین جذب بر تک لایه ای از سطح همگن نانوکامپوزیت صورت می گیرد. حداکثر ظرفیت جذب  $113 \text{ mg}$  تیوفن به ازای  $1 \text{ g}$  نانوکامپوزیت می باشد.

#### مطالعات حذف گوگردزایی از نفت الگو

به منظور بررسی عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی، حذف تیوفن از نفت الگو تحت شرایط بهینه بررسی شد و مشخص گردید که میزان تیوفن از  $100 \text{ mg/L}$  به  $42 \text{ mg/L}$  کاهش یافته است. نتایج گوگردزایی چند مرحله ای نشان داد که میزان گوگرد بعد از چهار مرحله جذب به زیر  $10 \text{ mg/L}$  کاهش یافت، در نتیجه می توان از این نانوکامپوزیت در گوگردزایی عمیق بنزین استفاده کرد.

طبق معادله وانت هوف، شیب و عرض از مبدا منحنی  $\ln(q_e/C_e)$  بر حسب  $1/T$  به ترتیب تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) فرآیند می باشد:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

در رابطه بالا  $R$  ثابت جهانی گاز ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است. پارامترهای ترمودینامیکی جذب تیوفن بر نانوکامپوزیت محاسبه شده که مقادیر آن در جدول ۱ آمده است.

انجام پذیر بودن و خودبه خودی بودن فرآیند جذب از مقادیر منفی  $\Delta G$  قابل استناد است. افزایش  $\Delta G$  با افزایش دما، نشان دهنده مناسب بودن شرایط جذب در دماهای بالاتر است. گرماگیر بودن فرآیند (مثبت بودن  $\Delta H$ ) نشان می دهد نفوذ تیوفن به داخل نانوکامپوزیت انرژی بر است. مقدار مثبت  $\Delta S$  نشان دهنده افزایش بی نظمی در حد واسط طی فرآیند جذب سطحی است. لازم به ذکر است فرآیندهای جذب سطحی که  $\Delta G$  آن در محدوده  $0$  و  $-20$   $\text{kJ/mol}$  می باشد، فرآیندهای فیزیکی خودبه خودی هستند [۳۷-۴۰]. بنابراین، فرآیند جذب بر سطح نانوکامپوزیت بیشتر جنبه فیزیکی دارد تا شیمیایی. این مسأله با  $\Delta H < 40 \text{ kJ/mol}^{-1}$

جدول ۱- پارامترهای ترمودینامیکی جذب تیوفن بر نانوکامپوزیت پیشنهادی

$\Delta S_0 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta H_0 (\text{kJ mol}^{-1})$	$DG_0 (\text{kJ mol}^{-1})$ در درجه حرارت های مختلف			
		۲۷۸ K	۲۸۸ K	۲۹۸ K	۳۰۸ K
۱۲۳/۰۴	۳۴/۳۰	۰/۱	-۱/۱۳	-۲/۳۶	-۳/۵۹

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم‌های جذب تیوفن بر نانوکامپوزیت پیشنهادی

مدل لانگمویر			مدل فروندلیش		
$q_{max}$	b	$R^2$	Log $K_F$	1/n	$R^2$
۱۱۳	۰/۳۲	۰/۹۹	۱/۵	۰/۳	۰/۹۷

۹۲/۷٪ کاهش یافت.

بدیهی است که بازده حذف گوگرد از نمونه واقعی کمتر از نمونه آزمایشگاهی است زیرا بنزین حاوی ترکیبات گوگردی غیرآروماتیکی است که با این نانوکامپوزیت قابل استخراج نیست. لازم به ذکر است طبق مراجع، مکانیسم استخراج ترکیبات گوگردی آروماتیک با مایعات یونی امیدازولیومی به علت برهم کنش  $\pi-\pi$  پیوندهای غیراشباع ترکیب گوگردی و حلقه امیدازولیومی مایع یونی می‌باشد [۴۲ و ۴۱]. به منظور بررسی بیشتر از کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز SCD استفاده شد و نمونه بنزین پیش و پس از گوگردزدایی به آن تزریق گردید. همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، ترکیبات گوگردی آلیفاتیک که قادر به برقراری برهمکنش  $\pi-\pi$  با مایع یونی نبودند، توسط نانوکامپوزیت حذف نشده است؛ به علاوه ترکیبات شاخه‌دار تیوفن مانند ۲ و ۳- متیل تیوفن نسبت به تیوفن کمتر حذف شده است که می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی باشد.

از آنجا که مایعات یونی قادر به حذف ترکیبات آروماتیک هستند و از طرفی با توجه به حضور ترکیبات آروماتیک (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها: BTEXs) در بنزین، آنالیز این ترکیبات قبل و بعد از گوگردزدایی در بنزین انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که مجموع BTEXها از ۳۴/۲٪ جرمی به ۲۷/۴٪ جرمی کاهش یافت (۱۹/۸۸٪ کاهش) که مجدداً می‌تواند به علت برهم کنش  $\pi-\pi$  پیوندهای غیراشباع حلقه بنزنی با حلقه امیدازولیومی مایع یونی باشد.

در پالایشگاه‌های نفت از سولفولان (یک حلال استخراج‌گر تجاری) برای استخراج ترکیبات گوگردی آروماتیک برش‌های مختلف نفتی استفاده می‌شود [۴۳-۴۵]. در جدول ۴ عملکرد گوگردزدایی از بنزین نانوکامپوزیت ارائه شده با سولفولان مقایسه شده است.

به منظور مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت با گرافن و گرافن مغناطیسی در حذف تیوفن از نفت الگو، بررسی‌ها طی یک مرحله انجام گردید که نتایج آن در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۳- مقایسه عملکرد نانوجاذب‌های مختلف در حذف تیوفن از نفت الگو

جاذب مورد استفاده	درصد حذف تیوفن
گرافن	۱۷
گرافن مغناطیسی	۲۴
نانوکامپوزیت	۵۸

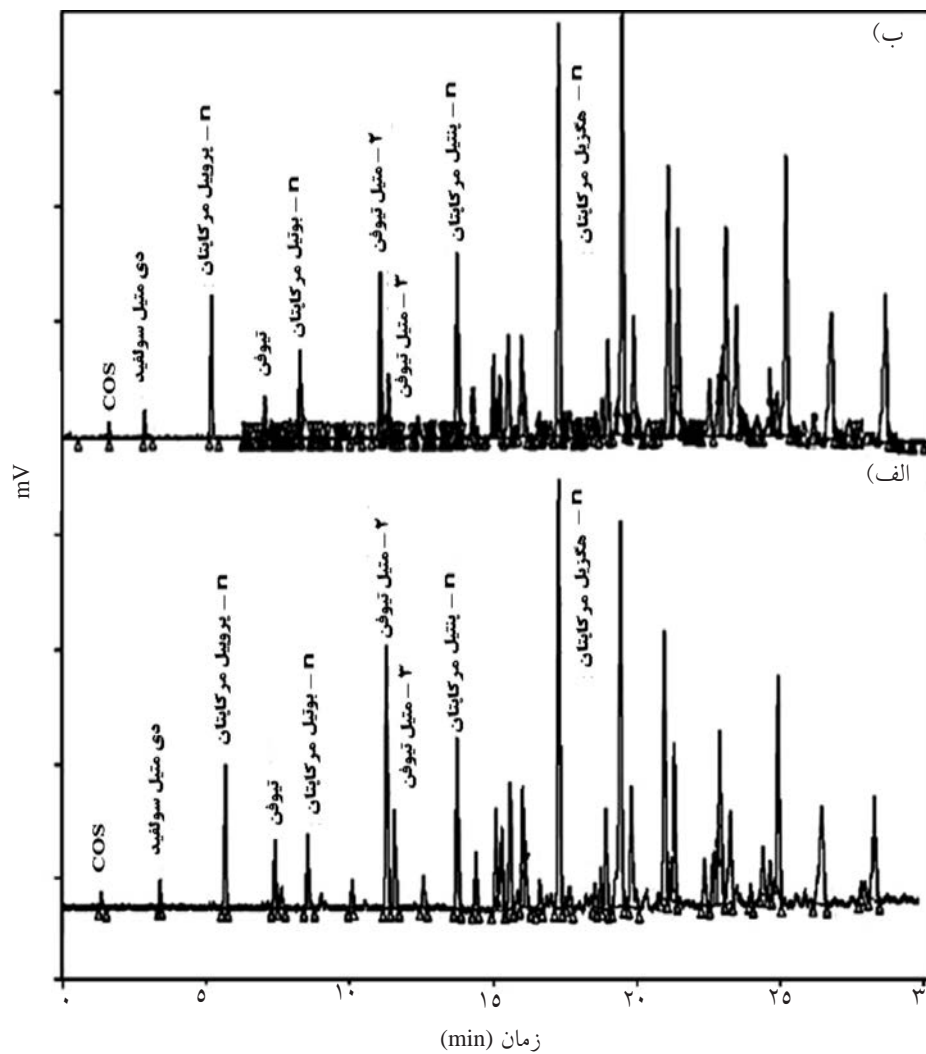
#### امکان استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

در صورتی‌که نتوان تیوفن‌های جذب شده را از نانوکامپوزیت واجذب نمود، جاذب یک بار مصرف بوده و امکان استفاده مکرر از آن وجود ندارد که در این صورت از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. لذا در این کار واجذب تیوفن با حلال‌های آلی مختلف به عنوان شوینده انجام شد و بیشترین بازیافت تیوفن با تراکلریدکربن به دست آمد. پس از نخستین بازیابی، مطالعات جذب تکرار و نانوکامپوزیت مجدداً بازیابی و استفاده شد. پس از چهار تکرار متوالی، میزان حذف تیوفن تغییر چندانی نداشت (کمتر از ۰/۵٪). اما در تکرار پنجم، ۷٪ کاهش در عملکرد نانوکامپوزیت مشاهده شد. بنابراین امکان بازیافت و استفاده مجدد از این نانوکامپوزیت تا چهار مرتبه وجود دارد.

#### گوگردزدایی از بنزین

به منظور بررسی عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی در نمونه‌های واقعی، یک نمونه بنزین با میزان گوگرد ۹۶ mg/L از پالایشگاه نفت شهید تندگویان تهیه شد. پس از تماس با نانوکامپوزیت در شرایط بهینه، میزان گوگرد آن بعد از یک مرحله استخراج ۵۵/۸٪ و پس از چهار مرحله استخراج





شکل ۸- کروماتوگرام‌های GC/SCD بنزین (الف) پیش و (ب) پس از یک مرحله گوگردزایی با نانوکامپوزیت

#### جدول ۴- مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی با سولفولان

مرجع	ملاحظات	میزان گوگردزایی	دما	زمان استخراج	میزان ماده گوگردزدا	میزان گوگرد	ماده گوگردزدا
۴۵	پس از استخراج با سولفولان، خالص سازی نمونه بنزین لازم است چرا که مقادیری از سولفولان در آن باقی می ماند که در اندازه گیری گوگرد مزاحمت ایجاد می کند.	۸۹/۰۷٪ بعد از ۶ استخراج	۵۰ °C	۱۰ min، اما پس از این زمان به مدت ۸ ساعت به نمونه حاوی سولفولان استراحت داده می شود تا جدایی فازها به اندازه کافی انجام پذیرد.	نسبت سولفولان به بنزین = ۴	۷۶۰ mgkg <sup>-1</sup>	سولفولان
پژوهش حاضر	پس از استخراج جاذب، به راحتی توسط آهن ربا جاذب از محیط خارج می شود.	۹۲/۷٪ بعد از ۴ استخراج	دمای اتاق	۲۰ min	۱۰۵ mg	۹۶mgL <sup>-1</sup>	نانوکامپوزیت گرافنی مغناطیسی عامل دار شده با مایع یونی

### نتیجه‌گیری

به گوگردزدایی عمیق رسید. نانوکامپوزیت پیشنهادی تا چهار مرتبه قابل بازیابی و استفاده مجدد می‌باشد. بررسی داده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی جذب نشان داد که جذب سطحی از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. بنابراین، جذب بر تک لایه‌ای از سطح همگن نانوکامپوزیت صورت می‌گیرد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۱۳ mg تیوفن به ازای ۱ gr نانوکامپوزیت محاسبه شد.

در این تحقیق مزایای جداسازی آسان نانوذرات مغناطیسی با ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن ترکیب و پس از اصلاح توسط مایع یونی، کامپوزیت مغناطیسی جدیدی به دست آمد که برای گوگردزدایی از بنزین استفاده شد. نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه، ۵۸٪ تیوفن طی ۲۰ min حذف شد و با تکرار مراحل حذف تا چهار مرتبه می‌توان

### مراجع

- [1]. U. S. Energy Information Administration. "The transition to ultra- low-sulfur diesel fuel: effects on prices and supply", SR/OIAF/ 2001-01, pp. 13, 2001.
- [2]. Babich I. V., and Moulijn J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review", Fuel, Vol. 82, pp. 607–631, 2003.
- [3]. Zhang S. G., and Zhang Z. C., "Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature", Green Chem. Vol. 4(4), pp. 376–379, 2002.
- [4]. Zhang S. G., Zhang Q. L., and Zhang Z. C., "Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43(2), pp. 614–622, 2004.
- [5]. Su B., Zhang S., and Zhang C., "Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy", J. Phys. Chem. B Vol. 108, pp. 19510–19517, 2004.
- [6]. Carrado K. A., Kim J. H., Song C. S., Castagnola N., Marshall C. L., and Schwartz M. M., "HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts", Catal. Today Vol. 116, pp. 478–484, 2006.
- [7]. Ma X. L., Zhou A. N., and Song C. S., "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption", Catal. Today Vol. 123(1–4), pp. 276–284, 2007.
- [8]. Huang C., Chen B., Zhang J., Liu Z., and Li Y., "Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids", Energy Fuels Vol. 18, pp. 1862–1864, 2004.
- [9]. Zhang S., Zhang Q., and Zhang Z. C., "Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 43, pp. 614–622, 2004.
- [10]. Zhao D., Wang J., and Zhou E., "Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Bronsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", Green Chem", Vol. 9, pp. 1219–1222, 2007.
- [11]. Planeta J., Karasek P., and Roth M., "Distribution of sulfur-containing aromatics between [hmim][Tf 2 N] and supercritical for deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids", Green Chem. Vol. 8, pp. 70–77, 2006.
- [12]. Nie Y., Li C. X., and Wang Z. H., "Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 46, pp. 5108–5112, 2007.

- [13] Alonso L., Arce A., Rodríguez O., Francisco M., and Soto A., "Gasoline desulfurization using extraction with [C8mim][BF<sub>4</sub>] ionic liquid", *AIChE J.* Vol. 53, pp. 3108–3115, 2007.
- [14]. Ranu B. C., and Jana R., "Catalysis by ionic liquid. a green protocol for the stereoselective debromination of vicinal-dibromides by [pmlm]BF<sub>4</sub> under microwave irradiation", *J. Org. Chem.* Vol. 70, pp. 8621–8624, 2005.
- [15]. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., and Muller R. N., "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications", *Chem. Rev.*, Vol. 108, pp. 2064, 2008.
- [16]. Yan J., Wei T., Qiao W., Shao B., Zhao Q., Zhang L. and Fan Z., "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for supercapacitors", *Electrochim. Acta* , Vol. 55, pp. 6973–6978, 2010.
- [17]. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R. and Ruoff R. S., "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* , Vol. 22, pp. 3906–3924, 2010.
- [18]. Gong J. L., Wang B., Zeng G. M., Yang C. P., Niu C. G., Niu Q.Y., Zhou W. J. and Liang Y., "Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent", *J. Hazard. Mater.* , Vol. 164, pp. 1517–1522, 2009.
- [19]. Chen L., Xu Z., Dai H., Zhang S., "Facile synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/silica nanocomposite microspheres with embedded structures via a direct solution-based route", *J. Alloys Compd.* , Vol. 497, pp. 221–227, 2010.
- [20]. Kaminski M. D., Nuñez L., "Extractant-coated magnetic particles for cobalt and nickel recovery from acidic solution", *J. Magn. Mater.* , Vol. 194, pp. 31-36, 1999.
- [21]. Chen C., Hu J., Shao D., Li J. and Wang X., "Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II)", *J. Hazard. Mater.* , Vol. 164, pp. 923–928, 2009.
- [22]. Luo Y. B., Shi Z. G., Gao Q. and Feng Y. Q., "Magnetic retrieval of graphene: Extraction of sulfonamide antibiotics from environmental water samples", *J. Chromatogr., A*, Vol. 1218, pp. 1353–1358, 2011.
- [23]. Pham T. A., Kumar N. A. and Jeong Y. T., "Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles", *Synth. Met.*, Vol. 160, pp. 2028–2036, 2010.
- [24]. Zhang K., Dwivedi V., Chi C. Y. and Wu J. S., "Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient removal of As in drinking water", *J. Hazard. Mater.*, 2010, 182, 162–168.
- [25]. Wu Q. H., Zhao G. Y., Feng C., C. Wang and Z. Wang, "Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples", *J. Chromatogr., A*, Vol. 1218, pp. 7936–7942, 2011.
- [26]. Zhao G. Y., Song S. J., Wang C., Wu Q. H. and Wang Z., "Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 678, pp. 44-49, 2010.
- [27]. Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J. W., Hwang I. C. and Kim K. S., "Water Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal", *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 3979-3986, 2010.
- [28]. Li N. W., Zheng M. B., Chang X. F., Ji G. B., Lu H. L., Xue L. P., Pan L. J. and Cao J. M., "Preparation of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties", *J.*

Solid State Chem., Vol. 184, pp. 953–958, 2011.

[29]. Hummers W. S., and Offeman R. E., "Preparation of graphitic oxide", J. Am. Chem. Soc. , Vol. 80, pp. 1339-1339, 1958.

[30]. Huamin Q. Chuannan L. Min S., Fuguang L., Lulu F. and Xiangjun L., "A chemiluminescence array sensor based on graphene-magnetite-molecularly imprinted polymers for determination of benzenediol isomers", Analytica Chimica Acta, Vol. 744, pp. 75-81, 2012.

[31]. Zhang Y. J., Shen Y. F., Yuan J. H., Han D. X., Wang Z. J., Zhang Q. X. and Niu L., "Design and synthesis of multifunctional materials based on an ionic-liquid backbone", Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 45, pp. 5867-5870, 2006.

[32]. Huamin Q., Chuannan L., Min S., Fuguang L., Lulu F. and Xiangjun L., "A chemiluminescence array sensor based on graphene-magnetite-molecularly imprinted polymers for determination of benzenediol isomers", Analytica Chimica Acta, Vol. 744, pp. 75- 81, 2012.

[33]. Wang Z., Latonen R., Kvarnström C., Ivaska A. and Niu L., "Preparation of multi-walled carbon nanotube/ amino- terminated ionic liquid arrays and their electrocatalysis towards oxygen reduction", Materials, Vol. 3, pp. 672-681, 2010.

[34]. Langmuir I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass", mica and platinum, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 40, pp. 1361-1403, 1918.

[35]. Freundlich H. M. F., "Over the adsorption in solution", J. Phys. Chem., Vol. 57, pp. 385-471, 1906.

[36]. Zhang K., Zhang L. L., Zhao X. S. and Wu J. S., "Graphene/polyaniline nanofibers composites as supercapacitor electrodes", Chem.Mater. , Vol. 22, pp. 1392-1401, 2010.

[37]. Yardim M. F., Budinova T., Ekinci E., Petrov N., Razvigorova M. and Minkova V., "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural", Chemosphere, Vol. 52, pp. 835-841, 2003.

[38]. Seki Y. and Yurdakoc K., "Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF montmorillonite", Adsorption, Vol. 12, pp. 89-100, 2006.

[39]. Yu Y., Y. Zhuang Y. and Wang Z. H., "Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin", J. Colloid Interface Sci., Vol. 242, pp. 288–293, 2001.

[40]. Nassar N., "Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents", J. of Haz. Mat., Vol. 184, pp. 538–546, 2010.

[41]. Gutowski K. E., Holbrey J. D., Rogers R. D., and Dixon D. A., "Prediction of the formation and stabilities of energetic salts and ionic liquids based on ab initio electronic structure calculations", J. Chem. Phys. B, Vol. 109, pp. 23196–23208, 2005.

[42]. Rogers R. D., and Seddon K. R., "Ionic liquids-solvents of the future? Science", Vol. 302, pp. 792–793, 2003.

[43]. Ahmad S. A, Tanwar R. S, Gupta R. K, Khanna A., "Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane", Fluid Phase Equilibria, Vol. 220, pp.189-198, 2004.

[44]. Khanna A., Singh M. K, Bajpai S. and Sanpui D., "Estimation of LLE for PIONA families in SULFOLANE and its validation", Fluid Phase Equilibria, Vol. 215, pp. 207-220, 2004.

[45]. Adzamic T., Sertic-Bionda K. and Zoretic Z., "Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural", Vol. 60, pp. 485-490, 2009.