



بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی انواع رینی نیکل صنعتی به عنوان جاذب گوگرد از میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی

حسین کریمی آشتیانی^{۱،۲}، امیر وحید^۲، علی اکبر میران بیگی^۲، اکبر زنده نام^۱

^۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک

^۲. گروه ارزیابی های تخصصی و استاندارد نفت خام، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

در سال های اخیر با وضع قانون های زیست محیطی، حذف گوگرد از سوخت ها توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، سه نمونه جاذب رینی نیکل^۲ با ساختار اولیه متفاوت تهیه شده و بعد از فعال سازی از آن ها به عنوان یک جاذب مناسب به منظور حذف گونه های مختلف گوگردی (شامل مرکاپتان ها و تیوفن ها) موجود در میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی به کار گرفته شد. برای بررسی خواص فیزیکی - شیمیایی نانوجاذب فعال شده آزمایش های مختلفی از جمله: آنالیز شیمیایی^۳، پراش اشعه ایکس^۴، جذب سطحی نیتروژن^۵ میکروسکوپ روبش الکترونی^۶ و همچنین ایزوترم های جذب^۷ سطحی برای تعیین مشخصات نانوجاذب تهیه شده، انجام شد. این نتایج نشان داد که جاذب ها دارای ساختار مزوتخلخل و فاز فعال در گوگرد زدایی می باشند. کارایی این سه جاذب در حذف گوگرد از میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی بررسی شد. قدرت آنها در کاهش گوگرد کل تقریباً یکسان بوده ولی توان کاهش مرکاپتان که گونه سمی تر در میعانات گازی است با افزایش اندازه حفرات جاذب رابطه مستقیم و معناداری دارد.

واژه های کلیدی: نانو ساختار مزوتخلخل، رینی نیکل؛ گوگرد زدایی؛ میعانات گازی، خواص ساختاری.

^۱. Hossein_karimi^{۶۹}@yahoo.com

^۲ Raney Nickel

^۳ EDAX

^۴ X-ray diffraction

^۵ N_۲ adsorption

^۶ Scanning Electrons Microscope

^۷ Adsorption isotherm

مقدمه

تولید نفت خام و میعانات گازی حاوی مرکاپتان‌ها و سولفید هیدروژن در جهان در حال افزایش است. گروه‌های مختلف مرکاپتان‌ها از سمی‌ترین مواد که فراوان‌ترین آن‌ها متیل و اتیل مرکاپتان با وزن ملکولی کم تا مرکاپتان‌های سنگین با زنجیره هیدروکربنی شاخه‌دار می‌باشند. مرکاپتان‌های سبک، سمی و فرار، بودار و بشدت خورنده می‌باشند و همچنین هنگام سوختن سبب تولید گاز سمی و خطرناک دی‌اکسید گوگرد می‌شوند.

با توجه به اینکه ترکیبات گوگرددار موجود در مشتقات نفتی باعث تولید آلاینده‌های هوا، ایجاد باران‌های اسیدی، ایجاد خوردگی در ادوات و تجهیزات پالایش، انتقال و مسموم شدن کاتالیست‌های پالایشگاهی می‌شوند، قوانین سختگیرانه زیست محیطی زیادی برای کاهش میزان گوگرد موجود در سوخت، به ویژه در کشورهای در حال توسعه، وضع شده است. بنابراین حذف گوگرد یکی از هدف‌های مهم پالایش به شمار می‌رود یکی از متداول‌ترین روش‌های به کار رفته روش شیمیایی گوگرد زدایی با هیدروژن^۱ می‌باشد در این روش با کمک کاتالیست‌های ناهمگن فلزی در فشار و دمای بالا ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن و هیدروکربن تبدیل می‌شوند. سولفید هیدروژن گازی شکل بوده و به آسانی از محصولات دیگر جدا می‌شود. اما مشکلات متعددی که در این روش وجود دارد عبارت انداز: ۱- صرف هزینه‌های بالا برای تولید دما و فشار زیاد با منبع هیدروژن ۲- ترکیبات هتروکسیل آروماتیک حاوی گوگرد، مثل تیوفن و دی‌بنزوتیوفن که به این روش مقاوم می‌باشند و سبب کاهش عدد اکتان و ستان به ترتیب در بنزین و گازوییل می‌گردد. بنابراین باید در جستجوی راه کارهایی مناسب تر برای حذف گوگرد بود [۱].

این تحقیقات باعث ظهور فناوری‌های نوین گوگردزدایی از جمله جذب، استخراج، رسوب دهی، گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی زیستی و ... شده است [۲-۸].

در این میان، جذب انتخابی ترکیبات گوگرددار جالب به نظر می‌رسد. این روش یک حوزه جذاب از پژوهش است که مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. مهم‌ترین مزایای این روش انجام پذیر بودن واکنش در دما و فشار محیط است که باعث کاهش هزینه‌های عملیات پالایش می‌شود.

استفاده از جاذب رینی نیکل از جمله روش‌های کاهش گوگرد به روش جذب است که دارای این ویژگی‌ها می‌باشد: الف) سهولت جداسازی رینی نیکل از محصول به دلیل چگالی نسبتا بالا و خاصیت مغناطیسی رینی نیکل، ب) هدایت دمایی زیاد، ج) مساحت سطح بالا، د) گوگرد زدایی در فشار محیط و بدون نیاز به منبع هیدروژن، ه) گوگرد احیا شده از نفت خام به صورت سولفید نیکل^۲ رسوب می‌کند (گاز هیدروژن سولفید آزاد نمی‌شود) [۹].

^۱. Hydrodesulfurization

^۲. NiS

در این پژوهش به بررسی مشخصات و عملکرد نانو جاذب رینی نیکل فعال شده از لیچینگ^۱ قلیایی آلیاژهای اولیه نیکل-آلومینیوم پرداخته شده است که در آن حذف مرکاپتان و گوگرد کل موجود در میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

مواد بکار برده شده در این مطالعه عبارت بودند از آلیاژهای اولیه نیکل-آلومینیوم (با ترکیب نسبی ۵۰-۵۰ درصد وزنی) از شرکت‌های مرک^۲، بی دی اچ^۳، فلوکا^۴ و پتاسیم هیدروکساید و ایزوپروپیل الکل از شرکت مرک با خلوص تجزیه ای و آب دوبار تقطیر شده. همچنین میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی جهت بررسی‌های تجربی کاهش میزان گوگرد کل و مرکاپتان استفاده شد.

آماده سازی نانو جاذب رینی نیکل

میزان مازادی از محلول ۲/۵ نرمال پتاسیم هیدروکساید (حدود ۵۰ میلی لیتر) به پودر آلیاژ اولیه اضافه گردیده، سپس آن را به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. (مادمی که گاز هیدروژن آزاد می‌کرد در زیر هود قرار داده شد).

بعد از کامل شدن واکنش، محتوای رسوبات موجود در ظرف با آب دوبار تقطیر تا حصول pH=۸ و سپس با ایزوپروپیل الکل خالص کاملاً شسته شد.

روش های شناسایی

پراش اشعه ایکس

الگوهای پراش از پودر آلیاژهای اولیه و نانو جاذب بدست آمده از آنها با استفاده از دستگاه (مدل ۱۸۳۰ Philips) با تابش Co K α انجام شد.

متوسط اندازه حوزه کریستالی آنها با به کار بردن معادله دی بای شرر^۵ تخمین زده شد [۱۰].

$$L = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}$$

معادله (۱)

جذب سطحی نیتروژن

ایزوترم های جذب سطحی و واجذب سطحی در دمای ۱۹۶- درجه سانتیگراد با دستگاه (Micromeritics) اندازه گیری شد. مساحت سطح ویژه (SBET) طبق مدل BET^۶ باروش چند نقطه‌ای محاسبه شد.

^۱. leaching

^۲ Merck

^۳ BDH

^۴ Fluka

^۵. Scherrer

^۶. Brunauer-Emmett-Teller

مقدار میانگین اندازه حفرات با استفاده از تغییر در مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. اطلاعات بدست آمده از این روش به صورت یک منحنی نشان داده می‌شود که این منحنی از رسم نسبت تغییرات مقدار گاز جذب شده به قطر حفره بدست می‌آید (روش BJH ۱).

آنالیز میکروسکوپ روبش الکترونی ۲

تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی با دستگاه (MIRA \\ TESCAN) در ۱۵ kV گرفته شد.

مطالعات جذب گوگرد و مرکاپتان روی نانوجاذب رینی نیکل

آزمایش‌های جذب به صورت سیستم ناپیوسته ۳ انجام شد. محلول ایزوپروپیل الکل و میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی با ترکیب نسبی ۵۰-۵۰ درصد وزنی با مقادیر مشخصی از پودر آلیاژی که به نانوجاذب رینی نیکل تبدیل شده، اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه توسط یک هیتر همزن مغناطیسی در دمای ۷۵ °C به هم زده شد. سپس رینی نیکل با کاغذ صافی از محلول میعانات گازی و ایزوپروپیل الکل جدا شد.

غلظت‌های گوگرد کل و مرکاپتان موجود در محلول میعانات گازی و ایزوپروپیل قبل و بعد از واکنش گوگرد-زدایی به ترتیب توسط دستگاه اشعه ایکس و روش UOP ۱۶۳ اندازه گیری شدند.

درصد جذب و مقدار جذب توسط معادلات زیر محاسبه شدند [۱۳-۱۶].

$$\text{درصد حذف گوگرد} = \left(\frac{c_i - c_e}{c_i} \right) \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad \text{معادله (۳)}$$

که در این رابطه ها، q_e : مقدار فلز جذب شده به ازاء واحد وزن جاذب بر حسب (mg/g)، c_o : غلظت اولیه فلز در محلول بر حسب (mg/l)، c_e : غلظت تعادلی فلز در محلول بر حسب (mg/l)، V : حجم محلول بر حسب (ml)، M : وزن جاذب بر حسب (gr)

نتایج و بحث

تحلیل ساختاری ۴ از آلیاژهای اولیه و نانوجاذب‌های تهیه شده

نتایج آزمایشات XRD، بررسی ترکیبات ساختاری از آلیاژهای اولیه، همچنین تاثیر لیچینگ روی آنها و تبدیل به نانوجاذب رینی نیکل در شکل (۱) نشان داده شده است.

^۱.Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pore size and volume analysis

^۲.Scanning Electrons Microscope

^۳.Batch

^۴ Structural Analyses

در شکل (A-۱) آلیاژهای مورد مطالعه شامل آلیاژ نوع (a) و (b) و (c) ترکیبی از فازهای Ni_2Al_3 ، $NiAl_3$ و Al خالص می‌باشند که مطابق دیاگرام فازی از آلیاژ نیکل-آلومینیوم با ترکیب نسبی ۵۰-۵۰ درصد وزنی می‌باشند [۱۰-۱۱].

الگوهای XRD برای نانوجاذب‌های رینی نیکل، مربوط به ترکیب نیکل فلزی با ساختار FCC (JCS number ۰۴-۰۸۵۰) می‌باشد که هر کدام با سه پیک (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) در شکل (A-۲) مشخص گردیدند. متوسط اندازه حوزه کریستالی برای هر سه جاذب (a)، (b) و (c) به ترتیب ۳۰ و ۴۰ و ۳۴ ($^{\circ}A$) تعیین گردید. [۱۰].

نتایج آنالیز عنصری از هر سه آلیاژ در جدول شماره (۱) ارائه گردیده است.

خواص بافتی نانوجاذب رینی نیکل

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوجاذب (c) را نشان می‌دهد. در مورفولوژی اسفنجی شکل نانو جاذب رینی نیکل، می‌توان حفره‌های کمتر از ۵۰ نانومتر و مقداری خلل و فرج‌های شکاف‌گونه مشاهده کنید.

در آنالیز جذب فیزیکی نیتروژن، نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن برای هر سه جاذب (a)، (b) و (c) دارای هیستریزیس بوده که نشان دهنده‌ی حضور مزوپور در جاذب‌هاست. همچنین مساحت سطح ویژه هر یک از جاذب‌های (a)، (b) و (c) توسط روش BET محاسبه گردید که به ترتیب ۸۷، ۸۲/۵ و ۸۵ (m^2/g) بودند.

جذب گوگرد

تأثیر مقدار جاذب

تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب گوگرد در شکل (۳) نشان داده شده است. در این آزمایش‌ها با مقادیر مشخصی از پودر آلیاژی که به نانوجاذب رینی نیکل تبدیل شده به وزن‌های ۰/۱ تا ۰/۹ به مدت ۳۰ دقیقه توسط یک هیتر همزن مغناطیسی با ۲۵۰ دور بر دقیقه در دمای $75^{\circ}C$ در تماس با (۱۳ میلی لیتر) محلول میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی قرار گرفت.

نتایج نشان می‌دهد که مقدار گوگرد جذب شده با افزایش میزان جاذب، افزایش می‌یابد. روشن است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، لذا کارایی جذب بیشتر می‌شود اما چگالی جذب یعنی مقدار جذب شده به ازای واحد جرم کاهش می‌یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌ها در واکنش‌های جذبی است.

مقایسه نمودارهای فوق و نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد با استفاده از هر سه جاذب، ابتدا مرکاپتان‌ها و سپس تیوفن‌ها حذف می‌گردند. این بدان معناست که جاذب‌ها نه تنها بین هیدروکربن و گوگرد از گزینش-پذیری خوبی برخوردار هستند، بلکه بین گونه‌های گوگردی نیز انتخاب‌پذیری مناسبی دارند. به عبارت دیگر گونه‌های تیولی که بسیار سمی‌تر و خورنده‌تر از گونه‌های تیوفنی هستند را ابتدا حذف می‌کنند. البته قدرت آن

در جذب گونه‌های تیوفنی نیز همچنان حفظ شده است که می‌تواند نقطه ضعف فرآیند HDS را پوشش دهد. این انتخاب پذیری و قدرت بالای جذب باعث کاهش چشمگیر هزینه‌های فرآیندی در صنعت می‌شود.

ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب بسیار حائز اهمیت هستند و مشخص می‌کنند که ماده جذب شونده چگونه با جاذب فعل و انفعال می‌دهد و اساساً برای توصیف اینکه چگونه مولکول‌های جذب شونده بین فاز مایع و فاز جامد توزیع می‌شوند زمانی که فرآیند جذب به حالت تعادل می‌رسد و اطلاعات مهم و با ارزشی برای بهینه کردن طراحی سیستم جذب به ما می‌دهد [۸ و ۱۲-۱۶]. ایزوترم‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲ و تمکین^۳ برای توصیف جذب گوگرد توسط رینی نیکل استفاده گردیدند.

ایزوترم لانگمویر

ایزوترم جذب لانگمویر پر کاربردترین ایزوترم جذب است که برای جذب ماده از فاز مایع استفاده شده است. این ایزوترم مبتنی بر فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه محل‌های جذب یکسان و به لحاظ انرژی با هم برابر هستند. جذب تک لایه اشباع توسط معادله (۴) بیان می‌شود [۸].

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{معادله (۴)}$$

شکل خطی معادله لانگمویر به صورت زیر است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله (۵)}$$

C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار جذب گوگرد بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم (در دمای معین) مربوط به انرژی جذب q_m ظرفیت بیشینه جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.

ایزوترم فروندلیچ

ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است که بیشتر برای درک جذب روی سطح ناهمگن با جذب سطحی چند لایه ای و اینکه مقدار گونه جذب شده بطور نامحدود با افزایش غلظت زیاد می‌شود. هم‌دمای جذب فروندلیچ توسط معادله زیر توضیح داده می‌شود [۱۳-۱۶]:

$$q_e = k_f C^{1/n} \quad \text{معادله (۶)}$$

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است.

$$\log q_e = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{معادله (۷)}$$

^۱ Langmuir isotherm

^۲ Freundlich isotherm

^۳ Temkin isotherm

پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

که در این رابطه q_e مقدار جذب شده بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی گوگرد بر حسب میلی گرم در لیتر و n و K_F ثابت های فروندلیچ به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب هستند.

ایزوترم تمکین

همدمای تمکین حاوی یک فاکتور است که اندرکنش های بین جاذب و ذرات جذب شونده را به وضوح نشان می دهد. همدمای تمکین به این صورت بدست می آید [۱۳-۱۶]:

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad \text{معادله (۸)}$$

شکل خطی ایزوترم تمکین به صورت زیر بیان می شود.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \text{معادله (۹)}$$

در این رابطه $B=RT/b$ ، R ثابت مولی گاز است ($8.314 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$) و T دمای ترمودینامیکی است، b بر حسب (J/mol) ثابت همدمای تمکین و ثابت B (بدون واحد) متناسب با گرمای جذب سطحی است. A بر حسب (L/mg) معادل ثابت پیوند مرتبط با ماکزیمم انرژی پیوند است.

با استفاده از نتایج آزمایش ها، محاسبات لازم برای مدل های خطی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب مرکاپتان ها و گونه های مختلف گوگردی به طور مجزا انجام شد و پارامترها و ثابت های این سه ایزوترم محاسبه شدند. ضرایب همبستگی (R^2) برای هر یک از ایزوترم ها، برای جذب مرکاپتان ها و گونه های مختلف گوگردی در جداول (۲ و ۳) بیان شده است. مقایسه ضرایب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی های هر یک از ایزوترم ها، می تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده های تجربی و ایزوترم های مذکور باشد. لذا همان طور که در جدول نیز مشاهده می گردد ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ و تمکین مطابقت بیشتری با داده های تجربی دارد.

۴- خلاصه و نتیجه گیری

با بررسی خواص ساختاری و بافتی نانوجاذب های تهیه شده مشخص گردید، هر سه جاذب صنعتی با وجود اختلافات آلیاژی اولیه، به نیکل فلزی با ساختار FCC با حوزه های کریستالی و همچنین مساحت سطح مشابه تبدیل شدند. از طرفی این نتیجه استنباط شد که با کاهش حوزه های کریستالی مساحت سطح جاذب بزرگتر می شود. این نتایج نشان می دهد خواص نانو جاذب رینی نیکل چندان به ساختار آلیاژ اولیه وابسته نیست بلکه بیشتر تحت تاثیر شرایط لیچینگ می باشد. در بررسی عملکرد نانوجاذب و مطالعات مربوط به ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در فرایند گوگردزدای از میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی نتایج نشان دادند که:

۱- جاذب ها ابتدا مرکاپتان ها و سپس تیوفن ها را حذف می کنند، که نه تنها بین هیدروکربن و گوگرد انتخاب گری دارند، بلکه بین گونه های گوگردی نیز انتخاب دارند، و ابتدا گونه های تیولی که بسیار سمی تر و خورنده تر از گونه های تیوفنی هستند را حذف می کنند.

۲- مقایسه ضرایب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها یافتیم که ایزوترم لانگمویر نسبت به ایزوترم فروندلیچ و تمکین مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد. این ایزوترم مبتنی بر فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه محل‌های جذب یکسان و به لحاظ انرژی با هم برابر هستند. که این نشان می‌دهد که لیچینگ با روشی مناسب انجام گردیده است.

مراجع

۱. U.S. Energy Information Administration. The Transition to Ultra- Low-Sulfur Diesel Fuel: Effects on Prices and Supply, SR/OIAF/۲۰۰۱-۰۱, ۱۳-۲۲, ۲۰۰۱.
۲. I.V. Babich and J.A. Moulijn, " Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review" , *Fuel*, ۸۲, ۲۰۰۳, ۶۰۷-۶۳۱.
۳. Sh. Zhang and Z. C. Zhang, "Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature", *Green Chemistry*, ۴, ۲۰۰۲, ۳۷۶-۳۷۹.
۴. Sh. Zhang, Q. Zhang, and Z. Conrad Zhang, "Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids", *Ind. Eng. Chem. Res.* ۴۳, ۲۰۰۴, ۶۱۴-۶۲۲.
۵. B. Su, Sh. Zhang, and Z. Conrad Zhang, "Structural Elucidation of Thiophene Interaction with Ionic Liquids by Multinuclear NMR Spectroscopy" *J. Phys. Chem. B* , ۱۰۸, ۲۰۰۴, ۱۹۵۱۰-۱۹۵۱۷.
۶. K.A. Carrado a, J.H. Kim b, C.S. Song b, N. Castagnola, " HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts" *Catalysis Today*, ۱۱۶ , ۲۰۰۶, ۴۷۸-۴۸۴.
۷. X. Ma, A. Zhou , a,b, Chunshan Song, "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption", *Catalysis Today* , ۱۲۳, ۲۰۰۷, ۲۷۶-۲۸۴.
۸. M. Anbia and Z. Parvin, "Desulfurization of fuels by means of a nanoporous carbon adsorbent" , *chemical engineering research and design*, ۸۹, ۲۰۱۱, ۶۴۱-۶۴۷.
۹. F. DEVRED, " Raney-type nickel catalysts, the influence of promoters in hydrogenation and fuel cell reactions: a literature review", *Leiden Institute of Chemistry*, ۲۰۰۴
۱۰. H. Lei a, Z. Songa, D. Tan a, X. Bao و X.Mub, B. Zongb, E. Minb, " Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS", *Applied Catalysis A: General*, ۲۱۴ , ۲۰۰۱, ۶۹-۷۶
۱۱. H. P.Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, ۱st ed.; John Wiley & Sons, Inc.:New York, ۱۹۷۴.
۱۲. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ۲nd ed.; Academic Press, Inc.: London, ۱۹۸۲.
۱۳. Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Jamoussi, and A. Montiel, "Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock" , *J. Hazard. Mater.*, ۱۵۶, ۲۰۰۸, ۴۱۲-۴۲۰.
۱۴. C.K. Jain, D.C. Singhal, and M.K Sharma, "Adsorption of zinc on bed sediment of river hindon: Adsorption models and kinetics" , *J. Hazard. Mater.*, ۱۱۴, ۲۰۰۴, ۲۳۱-۲۳۹.
۱۵. A. Şeker, T. Shahwan, A.E. Eroğlu, S. Yılmaz, Z. Demirel, and M. Conk Dalay, "Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous Lead(II), Cadmium(II) and Nickel(II) ions on *Spirulina platensis*" , *J. Hazard. Mater.*, ۱۵۴, ۲۰۰۸, ۹۷۳-۹۸۰.
۱۶. C.Y. Kuo, C.H. Wu, J.Y. Wu, "Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters" , *J. Colloid Interface Sci.* ۳۲۷, ۲۰۰۸, ۳۰۸-۳۱۵.

جدول ۱: مقادیر درصد وزنی عناصر شیمیایی اصلی موجود در آلیاژ هر شرکت.

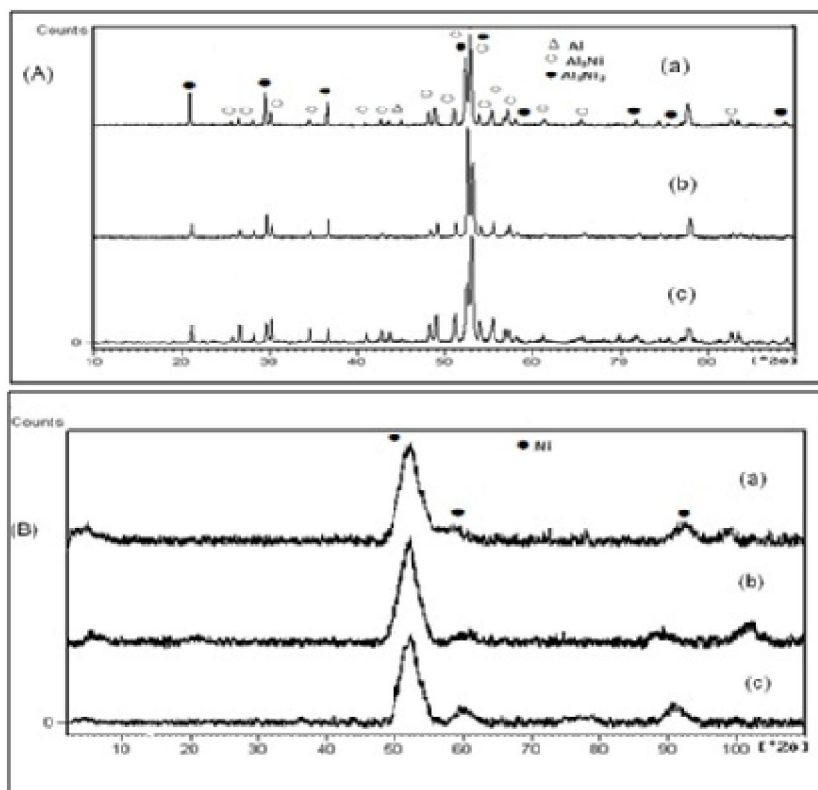
نام شرکت	نیکل	آلومینیوم
Fluka	۴۸/۲	۵۱/۸
BDH	۴۷/۲	۵۲/۸
Merck	۴۱	۵۹

جدول ۲: ضرایب همبستگی (R^2) برای هر یک از ایزوترم ها برای جذب مرکاپتان در دمای 75°C .

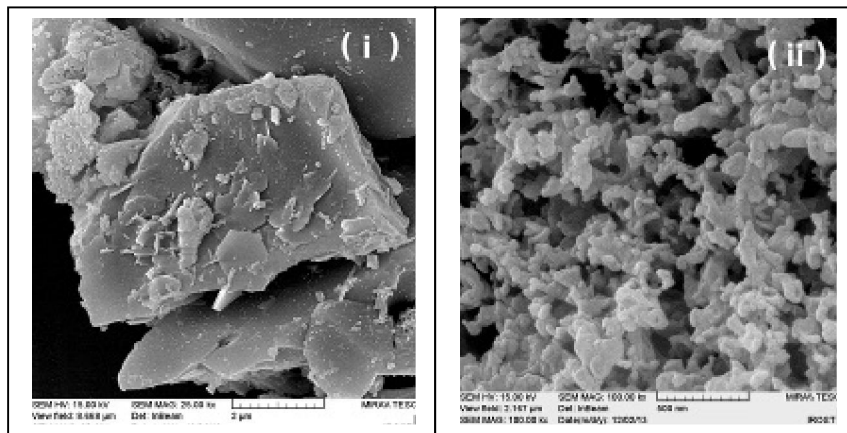
نام شرکت	لانگمویر	فروندلیچ	تمکین
Fluka	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۹
BDH	۰/۹۸	۰/۸۷	۰/۹۷
Merck	۰/۹۹	۰/۹۲	۰/۹۶

جدول ۳: ضرایب همبستگی (R^2) برای هر یک از ایزوترم ها برای جذب گوگرد کل در دمای 75°C .

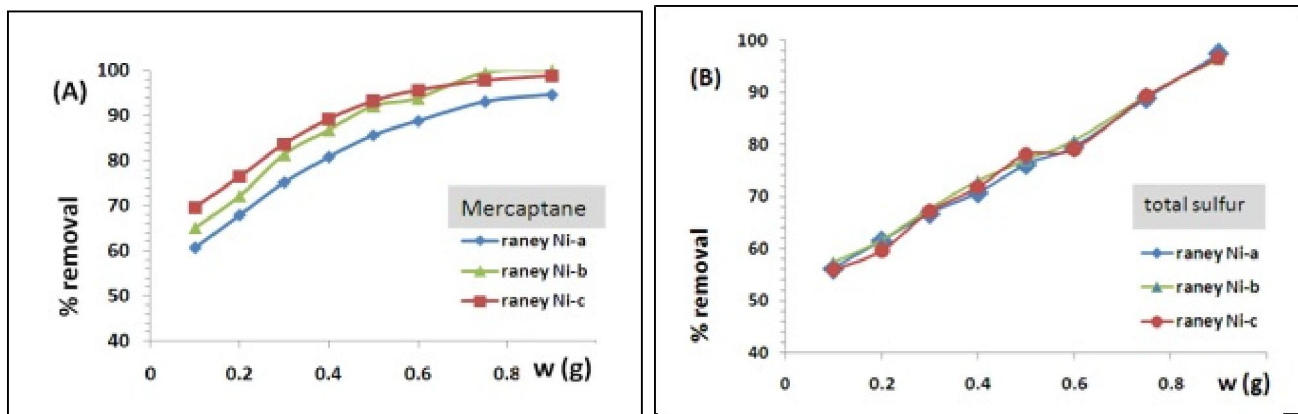
نام شرکت	لانگمویر	فروندلیچ	تمکین
Fluka	۰/۹۸	۰/۲۱	۰/۲۲
BDH	۰/۹۶	۰/۴۲	۰/۴۰
Merck	۰/۹۶	۰/۰۷	۰/۰۹



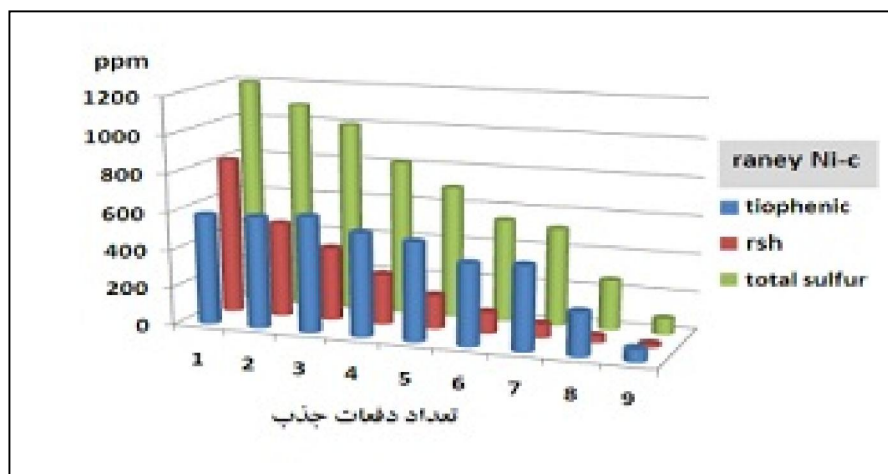
شکل ۱- (A): الگوی XRD از آلیاژهای اولیه نیکل آلومینیوم از شرکت های: (a)-Fluka، (b)-BDH، (c)-Merck (B): الگوی XRD از جاذب های رینی نیکل فعال شده از آلیاژ شرکت های: (a)-Fluka، (b)-BDH، (c)-Merck



شکل ۲: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوجاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت Merck



شکل ۳: تصویر (A) مرتبط به جذب مرکاپتانها و تصویر (B) مربوط به جذب گونه های مختلف گوگردی بر روی جاذب های رینی نیکل : (a)-raney Ni، (b)-raney Ni و (c)-raney Ni به ترتیب از آلیاژ نیکل-آلومینیوم شرکت های Fluka و BDH و Merck



شکل ۴: مقایسه کاهش گونه های مختلف گوگردی و مرکاپتان موجود در میعانات گازی با مقادیر مختلف از نانوجاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت Merck