استخدام السوائل الايونية المشتقة من قاعدة البنزوترايازول والمحملة على الفحم المنشط في عملية إزالة الكبريت من المشتقات النفطية

الباحث احمد سعدالله احمد **أ.د. عماد طه بكر** **أ.م.د. عاصم عادل صباح**

قسم الكيمياء

جامعة الموصل / كلية التربية للعلوم الصرفة *جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة* *جامعة الموصل / كلية التربية الاساسية*

تاريخ تسليم البحث : ٢٠٢٠/٥/٣ ؛ تاريخ قبول النشر : ٢٠٢٠/٧/٢٦

ملخص البحث :

في هذا البحث تم تحضير الفحم المنشط من نوى التمر العراقي بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم وبوجود الهواء وتم قياس المساحة السطحية للفحم المنشط كذلك تم قياس الخصائص الفيزيائية له كما تم دراسة الخصائص المورفولوجية عن طريق الماسح الالكتروني SEM وتم تحميل الفحم المحضر بعدد من الاملاح المنصهرة (السوائل الايونية) والتي تم تحضيرها مسبقا من قاعدة نتروجينيه هي البنزوترايازول مع يوديد المثيل و كلوريد الاليل، بعدها تم استخدام الفحم المحمل في إزالة الكبريت من المشتق النفطي (زيت الديزل) وتم تثبيت الظروف المثلى للإزالة عن طريق تحضير نموذج نفطي من ثنائي فنيل ثايوفين DBT وبتركيز ppm١٠٠٠ وباستخدام جهاز الـ UV وتم مقارنة نسب الازالة بين المشتق النفطي الحقيقي والنموذج المحضر.

Using the benzotaiazole nitrogen base ionic liquids loaded on activated carbon in desulfurization of petroleum fraction

Researcher Ahmed S. Ahmed
University of Mosul
College of Education

Prof. Dr. Emad Taha Bakr
University of Tikrit
College of Education

Asst. Prof. Dr. Assim A. Sabah
University of Mosul
College of Basic Education

Abstract:

The activated carbon has been consider one of most important materials in the industrial chemistry especially after chemical and thermal modifications . In this work, an activated carbon has been prepared from dates stone via using chemical and thermal activated approach. The study also investigated its chemical and physical properties. The activated carbon then was loaded with variety of molten salts that prepared and characterized previously. The resulted composites were tested for desulfurization purpose from preperied oil as " model", and, real diesel oil. This model includes using of dibenzothiophene (DBT) as sulfur (S) as sulfur source with concentration of 1000 ppm. This model was used as blank vs real oil for comparison purposes. The investigation study was carried out via ultraviolet equipment.

١ـ المقدمة:

الكاربون المنشط هو احد اشكال الكاربون غير البلوري والذي تتم معالجته حراريا ليصبح مادة عالية المسامية ويمتلك مساحة سطحية عالية تتراوح بين (٥٠٠-٢٠٠٠ m2/gm) حيث يتميز الكاربون المنشط بامتلاكه قوى امتزاز عالية هي الأقوى بين المواد وبذلك يستخدم في إزالة العديد من الملوثات العضوية وغير العضوية في السوائل والغازات وهو اقدم مادة مازة معروفة[١-٣].

تتم عملية تنشط الكربون بعدة طرق منها فيزيائية حيث يتم تحمل المادة الأساس الى فحم منشط باستخدام الغازات وتتم على مرحلتين الأولى تتضمن عملية الكربنة والتي تتم بدرجة حرارة ٦٠٠-٩٠٠oC في وسط خامل، اما المرحلة الثانية وهي التنشيط باستخدام غازات مثل CO2 او البخار وبدرجات حرارية ٦٠٠-١٢٠٠oC والتي تؤدي الى إزالة الكاربون غير المنتظم وتكوين تركيب ذو مسامات منتظمة .اما التنشيط الكيميائي فيتم عن طريق نقع واشباع المادة الأساس بمادة كيميائية مثل KOH و H3PO4 او NaOH وبتعريضها لدرجات حرارية ٤٠٠-٩٠٠oC وتحدث عملية الكربنة والتنشيط في ان واحد [٤-٦].

السوائل الايونية هي املاح نقية منصهرة في الظروف المحيطة، الاملاح الغير العضوية مثل هالوجينات الصوديوم تكون صلبة مع درجة انصهار تصل الى أكثر من (٥٠٠oC) ، المميز في هذه الاملاح هي درجة انصهارها المنخفضة، ليكون الملح جزءا من عائلة السوائل الايونية يجب ان يمتلك درجة انصهار تحت الـ١٠٠oC ،وفي بعض الأحيان من الممكن ان تكون ذات درجات انصهار اعلى من الـ ١٠٠ وتسمى الاملاح المنصهرة molten salt حيث تكون هذه الاملاح المنصهرة ذات درجات انصهار تصل الى 300 ^{o}C، هذه السوائل الغير قابلة للاشتعال والغير سامة تمتلك خصائص فيزيائية معينة كضغطها البخاري شبه المعدوم، ومدى واسع من اللزوجة ١٠-١٠٠٠cp واستقرارها الحراري والكيميائي العاليين، هذه الخصائص الفريدة تجعلها ذات أهمية للباحثين في مجالات مختلفة بما في ذلك تقنيات الفصل، التقنيات الحياتية ،التفاعلات الكيميائية فضلاً عن دراسات البيئية [٧-٩].

إن استخدام السوائل الايونية بشكل كبير غير مجدي اقتصاديا في تقنيات الفصل وهذا بسبب الحاجة الى كميات كبيرة من السوائل الايونية المكلفة في هذه العمليات واستهلاك عالي للطاقة في عملية ضخ السوائل الايونية اللزجة وصعوبة فصل الغاز الممتص من السائل الايوني لإعادة استخدامه وللتغلب على هذه الصعوبات وتذليلها هو عمل غشاء مسامي محمل بالسوائل الايونية وذلك عن طريق ملئ المسامات بالسوائل الايونية بالتالي سوف يحدث امتصاص للغاز المار او النافذ من هذه المسامات وفي نفس الوقت يحدث امتزاز لهذا الغاز من الجانب الاخر

من الغشاء وبالتالي لا حاجة الى عملية فصل الغاز عن السوائل الايونية حيث تستخدم هذه التقنية لفصل الغازات مثل H_2S و CO_2 من الغاز الطبيعي (تحلية الغاز). [١٠-١٣](٤-٧)

ان من اهم المشاكل البيئية زيادة نسبة غازات الكبريت المنبعثة من مكائن الاحتراق والمصانع والتي تعتبر من الملوثات الشديدة للهواء والماء والتربة و لها تأثير واضح على البيئة بصورة عامة، لذلك يهدف البحث الى إزالة الكبريت من المشتقات النفطية باستخدام السوائل الايونية المحملة على الفحم المنشط المحضر من نوى التمر والذي يعتبر ذو كلفة واطئة ومن الممكن ان تكون طرائق ازالة واعدة في المستقبل. [١٣-١٦]

٢ـ الجزء العملي:

٢ـ١ تحضير الفحم المنشط

تم تحضير الفحم المنشط من نوى التمر العراقي حيث اخذ النوى وتم غسله عدة مرات بالماء المقطر ثم جفف بالفرن وبدرجة حرارة ١٢٠^{o}C بعدها تم طحن النوى الى حبيبات ونقع ٦٠gm من النوى بمحلول KOH وبنسبة ١:٠.٧٥ (KOH:نوى) ولمدة ٢٤ ساعة بعدها وضع المزيج في الفرن الكهربائي وبدرجة حرارة ٥٥٠oC ولمدة ساعة واحدة وكانت الحصيلة ٢٠% بعدها اخذ الفحم المنشط الناتج وغسل بـ ٥%HCl لتخلص من بقايا الرماد ثم بعدها غسل عدة مرات بالماء المقطر للتخلص من اثار القاعدة والحامض وتم التأكد عن طريق قياس الـpH meter الى ان اصبح متعادل [١٧، ١٨].

٢ـ٢ـ قياس المساحة السطحية للفحم المنشط

- **قياس الرقم اليودي:**

تم اخذ ١gm من الفحم المنشط الناتج واضيف اليه ١٠ml من ٥%HCl وصعد لمدة ١٥min للتخلص من أي عنصر ممكن ان يحدث تداخل اثناء الاختبار ثم ترك ليبرد وبعدها تم اضافة ١٠٠ml من ٠.١N من اليود ورج لمدة ٣٠s وبعدها رشح واهمل اول ٢٠ml واخذ ٥٠ml من الراشح وسحح مع ثايوسلفات الصوديوم الى ان اصبح لون المحلول اصفر شاحب ثم بعدها اضيف دليل النشا واكمل التسحيح الى ان اختفى اللون وتم بعدها قياس المساحة السطحي حسب الرقم اليودي والتي كانت 1940m2/g وتم قياس المساحة باستخدام المعادلة التالية [١٨، ١٩] :

$I.N=[A-(DF\times C\times B)/M$ تمثل المساحة السطحية للكاربون المنشط .

I.N= الرقم اليودي ، A= العدد الذري لليود ، DF= معامل التخفيف،C= الحجم من السحاحة، B= عيارية اليود مضروبه بالعدد الذري، M= وزن الفحم المستخدم .

- **قياس الـBET :**

تم قياس المساحة السطحية للفحم المنشط عن طريق ايزوثيرم الـ BET(نسبة الى العلماء Brunauer و Emmettو Teller وهي تقنية تستخدم لقياس المساحة السطحية والمسامات للكاربون المنشط باستخدام غاز النتروجين عند الظروف القياسية) وتم باستخدام غاز النتروجين كممتز على السطح وبضغوط مختلفة حيث ان غاز النتروجين سوف يكون طبقات متعددة وبالتالي تقدير المساحة السطحية والتي كانت ١١٨٠٠ m2g-1 وكذلك معرفة نوع الشقوق الموجودة في الفحم من شكل الايزوثيرم الناتج وتم حساب المساحة السطحية حسب معادلة الـ BET [20]:

$$s = \frac{v_m Na\, a_m}{m * 22400}$$

vm = حجم الغاز الممتز لإنتاج طبقة أحادية على السطح.

C= ثابت معدل طاقة الامتزاز.

Na هي عدد افوكادرو ٦.٠٢٢×١٠٢٣.

a_m هي المساحة السطحية لجزيء واحد من النتروجين وتساوي (٠.١٦٢nm2).

حجم الغاز المثالي = ٢٢٤٠٠ cm3

٢-٣- تحضير السوائل الايونية (الاملاح المنصهرة) [١٤، ٢١، ٢٢]

أ- **تحضير ملح ايوديد ٣,١ - ثنائي مثيل بنزاترايزول ([diMeBt]I) (S_1)**

1,3-dimethyl benzotriazolium iodide [diMeBt]I

تم تحضير الملح عن طريق اذابة (٠.٠١ mol, 1.19 g) من البنزاترايزول في ١٠ ml من الايثانول المطلق ووضع المحلول في دورق زجاجي سعة ١٠٠ ml ثم اضيف (٠.٠١ mol, 0.62ml) من يوديد المثيل بصورة تدريجية الى المزيج ثم بعدها إضيف (١٠ ml) من ١٠% KOH الى المزيج مع التحريك المستمر ثم صعد المزيج لمدة ٦٠ min وبدرجة حرارة ٧٠-٨٠°C ، بعدها تم إضافة ٥ ml من يوديد المثيل الى المزيج ثم التصعيد لمدة ٦٠ min ، بعد انتهاء فترة التصعيد يتم تحويل المزيج الى بيكر ويتم تركيز المحلول إلى نصف حجمه وتركه في درجة حرارة المختبر حتي يجف، نلاحظ ظهور راسب اصفر اللون يتم غسله باستخدام الايثر الاثيلي للتخلص من بقايا الايثانول و يوديد المثيل ومن ثم يجفف المركب الناتج بشكل تام .

ب- **تحضير ملح ايوديد ١-اليل-٣-ميثايل بنزاترايزول ([allylMeBt]I) (S_2)**

1-allyl -3-methyl benzotriazolium iodide salt [allylMeBt]I

تم تحضير الملح عن طريق اذابة (٠.٠١ mol, 1.19 g) من البنزاترايزول في ١٠ ml من الايثانول المطلق ووضع المحلول في دورق زجاجي سعة ١٠٠ ml ثم اضيف (٠.٠١ mol, 0.62ml) من يوديد المثيل بصورة تدريجية الى المزيج ثم بعدها إضيف ١٠ ml)) من KOH ١٠% الى المزيج المستمر ثم صعد المزيج لمدة ٦٠ min وبدرجة حرارة ٧٠-٨٠ C° ، ثم إضافة ٥ ml من كلوريد الاليل الى المزيج ثم التصعيد لمدة ٦٠ min ، بعد انتهاء فترة التصعيد يتم تحويل المزيج الى بيكر ويتم تركيز المحلول إلى نصف حجمه وتركه في درجة حرارة المختبر حتي يجف، نلاحظ ظهور راسب ذو لون بني فاتح يتم غسله باستخدام الايثر الاثيلي للتخلص من بقايا الايثانول و يوديد المثيل و كلوريد الاليل ومن ثم يجفف المركب الناتج بشكل تام.

تم تشخيص الاملاح المحضرة عن طريق طيف الرنين النووي المغناطيس H1 NMR وكذلك عن طريق طيف الاشعة تحت الحمراء I.R فضلاً عن التوصيلة المولارية وعدد من القياسات الفيزيائية حيث كانت النتائج مطابقة للنماذج المقترحة وبالتالي تأكيد تكون الملحين المحضرين وكما موضح بالجدول (١) .

الجدول (١): بعض الخصائص الفيزيائية والتحليل العنصري للأملاح المحضرة

الرمز	الصيغة الوضعية	CHN (Calculated / (Found			الحصيلة %	درجة الانصهار C^o	اللون	التوصيلية Λ_M (سم^2.أوم$^{-1}$.مول$^{-1}$)
		%N	%H	%C				
S_1	diMeBt]I]	15.28 (١٥.٦٥)	3.66 (٣.٣٣)	34.93 (٣٣.٩٢)	٩٠	١٨٠- ١٨٤	اصفر	٦٧
S_2	allylMeBt]I]	13.95 (١٣.٧٠)	4.02 (٤.٤٠)	39.89 (٣٩.٥٠)	٧٥	١٤٨- ١٥٠	بني فاتح	٧٤

٢-٤- تحميل الفحم المنشط بالأملاح المحضرة

تم تحميل الفحم المنشط بالأملاح المحضرة عن طريق وزن ٩.٥gm من الفحم المنشط ثم اضيف اليه ٠.٥gm من الاملاح المحضرة المذابة بكمية قليلة من الايثانول المطلق ثم صعد المزيج لمدة ٦٠min بعدها تم تجفيف المزيج عند درجة حرارة ١١٠oC ولمدة ١٢٠min ثم بعدها حفظ الناتج بمعزل عن الهواء حتى يبقى جافا ليستخدم في عملية الازالة.

تم الاستعانة بجهاز التحليل الحراري الوزني لمعرفة الاستقرار الحراري للفحم المنشط والاملاح المنصهرة والفحم المحمل بالأملاح المنصهرة حيث تم وزن مقدار معلوم من المادة

ووضعت في جفنه خاصة بالجهاز ثم التسخين الى ١٠٠٠ درجة مئوية وبمقدار زيادة ١٠ درجة مئوية لكل دقيقة، وتم استخدام جهاز من نوع ((METTLER TOLEDO TGA/DSC [23, 24]].

٢ـ٥ـ إزالة الكبريت بواسطة الفحم المنشط المحمل بالأملاح

اخذ gm٠.٤ من الفحم المنشط المحمل بالأملاح واضيف اليه ml١٠ من النموذج النفطي المحضر مسبقا من (اذابة gm١ من DBT في ml١٠٠٠ من الهكسان) ثم وضع في الرجاج الكهربائي لمدة min٦٠ وبدرجة حرارة oC١٥ بعدها تم ترشيح المحلول وتم قياس الامتصاصية له عند طول موجي nm285 باستخدام جهاز الـUV-Vis وباستخدام منحنى المعايرة الذي تم الحصول عليه من تراكيز معلومة للنموذج النفطي المحضر وكانت نسب الازالة جيدة. ثم تم اجراء إزالة للكبريت من المشتق النفطي الحقيقي وبنفس الظروف السابقة ومقارنتها مع نسب الازالة للنموذج المحضر[١٣، ١٤].

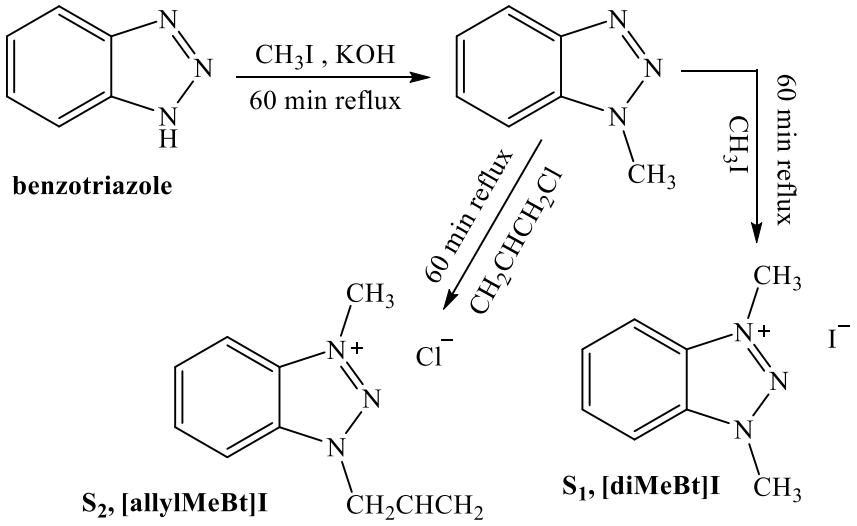
٣ـ النتائج والمناقشة

اخذ الفحم المنشط المحضر وتم قياس الخصائص الفيزيائية له من كثافة ورطوبة ونسبة رماد كما تم قياس المساحة السطحية له عن طريق الرقم اليودي وكذلك قياس الـ BET ومن هذه الخصائص تم تقدير المساحة السطحية للفحم وكذلك قدرة الفحم على الامتزاز، والجدول (٢) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والمساحة السطحية للفحم المنشط المحضر [١٨].

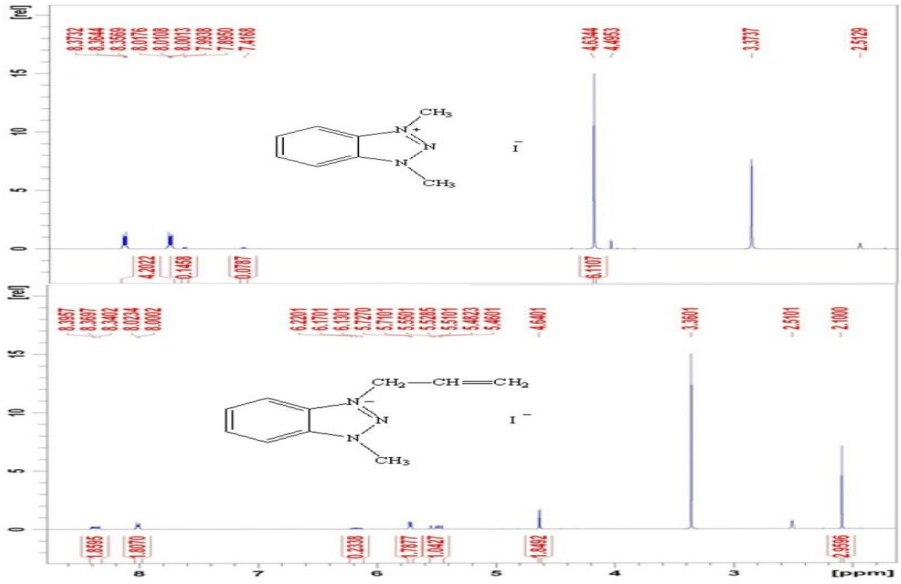
جدول (٢) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والمساحة السطحية للفحم المنشط المحضر

درجة الحرارة ^oC	I.N gm/m^2	BETm^2g^{-1}	الكثافة gm/cm^3	الرطوبة %	نسبة الرماد %
٥٥٠	1940	1800	0.181	11	6.80

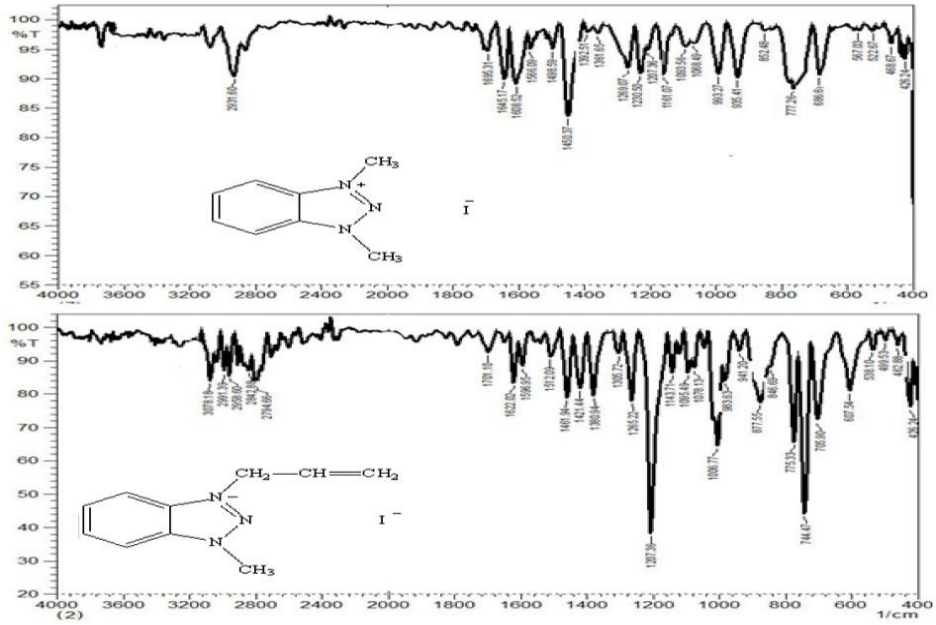
تم تحضير الاملاح المنصهرة كما موضح في المخطط الاتي :



وتم تشخيصها بالطرائق الطيفية والفيزيائية ، كما موضح في الجدول (١) ، فضلا عن اجراء قياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي والاشعة تحت الحمراء لتشخيصها والموضحة في الاشكال الاتية :



الشكل (١) يوضح تحليل طيف الرنين النووي المغناطيسي للأملاح المحضرة

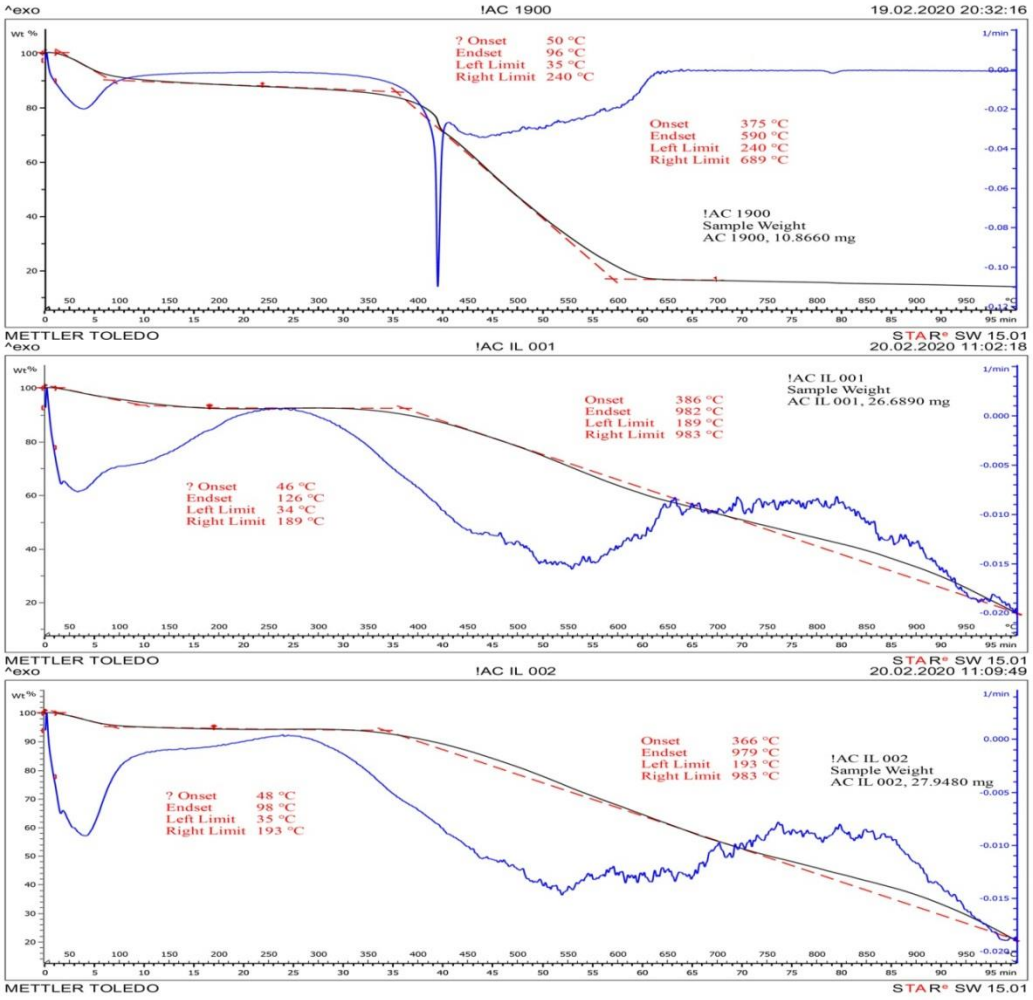


الشكل (٢) يوضح تحليل طيف الاشعة تحت الحمراء للأملاح المحضرة

كما تم دراسة الاستقرار الحراري للفحم المنشط لوحده وكذلك للفحم المنشط المحمل بالأملاح المحضرة حيث تعتمد معظم تطبيقات السوائل الايونية (الاملاح المنصهرة) على ثباتها واستقرارها الحراري بصورة أساسية حيث ممكن استخدامها في ظروف حرارية بسيط ومتوسطة فضلا عن استخدامها في ظروف حرارية عالية عند استخدامها كحفازات محملة على الفحم المنشط او السليكا جل، تم قياس الاستقرار الحراري للفحم المنشط والفحم المنشط المحمل بالأملاح المنصهرة وتم بدون استخدام النتروجين وبمعدل ارتفاع درجات الحرارة ١٠ O C لكل دقيقة وتبدأ من درجة حرارة ٢٥ O C الى ١٠٠٠C وكانت جميع العينات التي تم قياس استقرارها الحراري مستقرة الى درجات حرارية تصل الى ٣٠٠ O C، وكما موضح بالجدول (٣) والشكل (٣):

الجدول (٣) : النسبة المئوية لفقدان الوزن (التفكك) للفحم المنشط والفحم المنشط المحمل بالأملاح و درجات الحرارة الخاصة بكل مرحلة تفكك

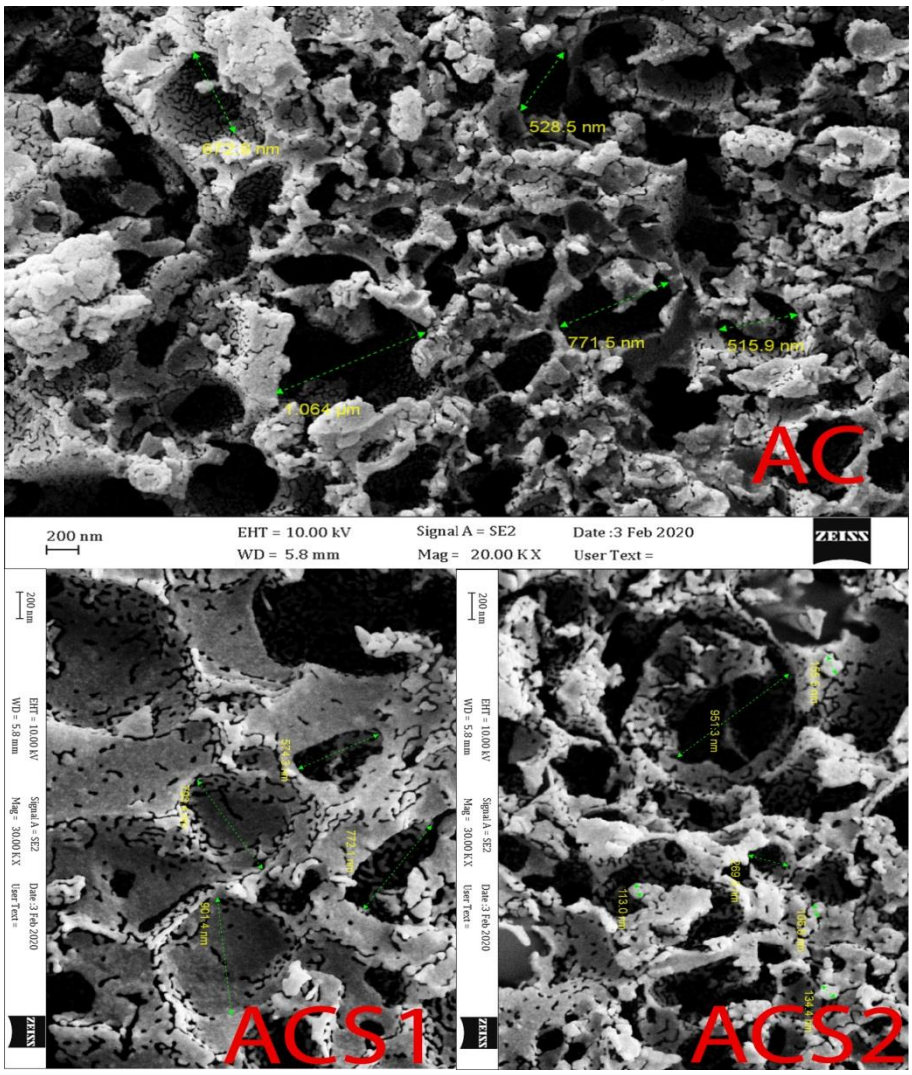
Name	الفقدان بالوزن% Mass loss%		درجة الحرارة ^{o}C	
			Onset	Endset
AC	1^{st}	9.84	50	96
	2^{nd}	71.75	375	590
ACS_1	1^{st}	6.17	46	126
	2^{nd}	76.06	386	982
ACS_2	1^{st}	4.26	48	98



الشكل (٣) : منحنى التحليل الحراري الوزني الـTGA والتفاضلي الـDTA للفحم المنشط AC والفحم المنشط مع الاملاح المحملة عليه

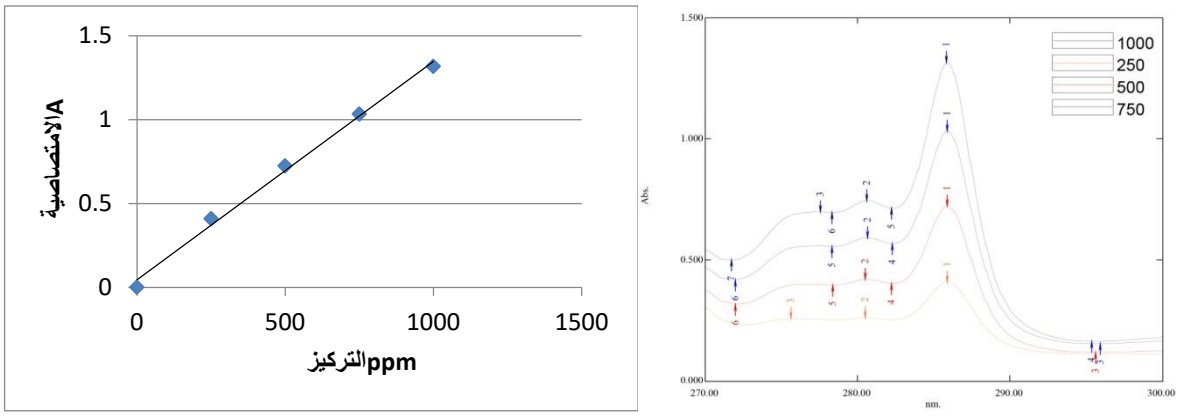
تم اجراء مسح للفحم المنشط المحضر والفحم المنشط المحمل بالأملاح المنصهرة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy SEM) ، مع ملاحظة الفروقات بالنتائج قبل وبعد التحميل من حيث المساحة السطحية و عدد المسامات والشقوق التي يمتلكها الفحم المنشط لوحده والمحمل. من صور المسح للمجهر الالكتروني المأخوذة للفحم المنشط النقي سوف يلاحظ كثرة المسامات والشقوق على السطح للفحم المنشط المحضر مع وجود كهوف داخلية ومن تحليل الصور فان زيادة هذه المسامات والشقوق سيزيد من المساحة السطحية للفحم المنشط وبالتالي زيادة الامتزاز وعند مقارنته مع قياس المساحة السطحية التي قيست بواسطة الرقم اليودي والمثيلي وقياس الـ BET نستطيع تأكيد قيم المساحة السطحية العالية التي تم الحصول عليها وكذلك تأكيد نوع المسامات الموجودة وكثرة الشقوق التي

حددناها مسبقا من هذه القياسات، وتبين الاشكال الاتية صور الماسح الضوئي للفحم المنشط والفحم المنشط المحمل بالأملاح .



الشكل (٤) : صورة الماسح الالكتروني للفحم المنشط AC والفحم المنشط المحمل بالاملاح وبعد ٢٠٠ nm

تم تطبيق استخدام ألأملاح المحملة على الفحم المنشط في ازالة المركبات الكبريتية من النموذج النفطي القياسي المحضر من إذابة ثنائي فنيل بنزوثايوفين DBT في مذيب الهكسان و الحصول على نسب ازالة جيدة اذ تم قياس نسبة الكبريت قبل وبعد المعاملة للنموذج النفطي بواسطة قياس شدة الامتصاص عند الطول الموجي ٢٨٥nm بواسطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية الـ(UV (V-Vis shimadzo 1800 عن طريق رسم منحنى المعايرة الذي تم تحضيره من تراكيز معلومة مختلفة للموديل النفطي [٢٥، ٢٦] . وكما موضح في الشكل (٥) :



الشكل (٥) الرسم البياني لمنحنى المعايرة بين الامتصاصية والتركيز للمحاليل القياسية للنموذج النفطي الـ(DBT)

تم تثبيت الظروف المثلى من درجة حرارة ووزن وزمن وكانت (وزن gm٠.٤ وزمن min٦٠ وحرارة oC١٥) وأجريت هذه الظروف لجميع النماذج المحملة وتم تطبيقها على المشتق النفطي التجاري ، اخذ gm٠.٤ من الفحم المحمل واضيف اليه ml١٠ من المشتق النفطي ورج لمدة min ٦٠ في الرجاج الكهربائي وبدرجة حرارة oC١٥ ثم رشح وبعدها تم قياس المحتوى الكبريتي له باستخدام جهاز الاشعة السينية x-ray و بتقنية فلورة الاشعة السينية . والجدول (٤) يوضح نسب الازالة للمشتق النفطي(زيت الديزل) والنموذج المحضر عند الظروف المثلى اعلاه.

الجدول (٤) مقارنة بين نتائج الازالة للكبريت من النموذج النفطي المحضر والمشتق النفطي التجاري باستخدام الظروف الافضل للإزالة (gm, 60 min, 15°C٠.٤)

النموذج الكبريتي	نسبة إزالة الكبريت %		
	AC	ACS_1	ACS_2
النموذج النفطي	٩٠.٠٠	٤٨.٠٠	٤١.٠٠
المشتق التجاري	٩.٧١	١٦.٠٠	١٣.٦٠

٤ـ الاستنتاجات :

تم تحميل الفحم المنشط لزيادة الانتقائية للفحم وزيادة قابليته على الامتزاز حيث ان السوائل الايونية معروفة بقابليتها على إزالة الكبريت وكذلك على انتقائيتها العالية عن طريق تركيبها الكيميائي المتكون من انيون وكاتيون بالتالي لها القابلية على سحب عنصر الكبريت حيث تعتبر من الطرائق الواعدة في إزالة الغازات والكبريت، وعند اجراء عملية الازالة لوحظ ان الفحم المنشط لوحده كانت نسب ازالته للكبريت من المشتق النفطي الذي يحتوى على كثير من العناصر و الغازات والشوائب اقل ولايحتوي على الكبريت فقط ،على العكس من ذلك كانت نسبه

ازالته للكبريت من النموذج المحضر اعلى ويوعز السبب الى الانتقائية القليلة للفحم المنشط بالتالي أدى ذلك الى انسداد المسامات للفحم المنشط قبل إزالة الكبريت بصورة جيدة، اما في النموذج المحضر نلاحظ الازالة كانت عالية جدا للفحم المنشط وذلك لاحتواء النموذج المحضر على الـ DBT فقط بالتالي استطاع الفحم المنشط ذو المساحة السطحية العالية إزالة الكبريت منه بشكل كبير جدا مقارنة مع الفحم المنشط المحمل بالأملاح المنصهرة.

٥ـ المصادر :

1. Carrott, P. and M.R. Carrott, *Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: a review.* Bioresource technology, 2007. **98**(12): p. 2301-2312.
2. Al-Qodah, Z. and R. Shawabkah, *Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge.* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2009. **26**(1): p. 127-136.
3. Marsh, H. and F.R. Reinoso, *Activated carbon*. 2006: Elsevier.
4. Molina-Sabio, M. and F. Rodrıguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 15-25.
5. Sun, K., J.-c. Jiang, and J. Xu, *Chemical regeneration of exhausted granular activated carbon used in citric acid fermentation solution decoloration.* 2009.
6. Mui, E.L., D.C. Ko, and G. McKay, *Production of active carbons from waste tyres—a review.* Carbon, 2004. **42**(14): p. 2789-2805.
7. Pradhan, D. and R. Reddy, *Electrochemical production of Ti–Al alloys using TiCl4–AlCl3–1-butyl-3-methyl imidazolium*

chloride (BMImCl) electrolytes. Electrochimica Acta, 2009. **54**(6): p. 1874-1880.

8. Armstrong, J.P., et al., *Vapourisation of ionic liquids.* Physical chemistry chemical physics, 2007. **9**(8): p. 982-990.
9. Flieger, J., J. Feder-Kubis, and M. Tatarczak-Michalewska, *Chiral Ionic Liquids: Structural Diversity, Properties and Applications in Selected Separation Techniques.* International journal of molecular sciences, 2020. **21**(12): p. 4253.
10. Zhao, D., et al., *Dissolution of cellulose in phosphate-based ionic liquids.* Carbohydrate Polymers, 2012. **87**(2): p. 1490-1494.
11. Domínguez de María, P., *Recent trends in (ligno) cellulose dissolution using neoteric solvents: switchable, distillable and bio-based ionic liquids.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014. **89**(1): p. 11-18.
12. King, A.W., et al., *Distillable acid–base conjugate ionic liquids for cellulose dissolution and processing.* Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(28): p. 6301-6305.
13. Buttrus, N.H., A.A. Sabah, and F.T. Saieed, *Synthesis and characterization of some new Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) with bis (N-methyl benzimidazoliumdithio) alkane iodide.* 2014.
14. Sabah, A., et al., *Extractive desulfurization of model diesel oil by using novel indolium based ionic liquids.* 2017: p. 2319-7463.
15. Seeberger, A. and A. Jess, *Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids—a contribution to a competitive process design.* Green Chemistry, 2010. **12**(4): p. 602-608.

16. Ibrahim, M.H., et al., *The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **76**: p. 1534-1549.
17. Hirunpraditkoon, S., et al., *Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation.* World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011. **78**: p. 711-715.
18. Basta, A., et al., *2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons.* Bioresource technology, 2009. **100**(17): p. 3941-3947.
19. Anzalone, G.C., et al., *Comparison of Methods to Measure Adsorptive Capacity of Coal Fly Ash.* ACI Materials Journal, 2019. **116**(4): p. 107-112.
20. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.* Journal of the American Chemical society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
21. Buttrus, N.H., et al., *3-Allyl-1-methyl-1H-benzotriazol-3-ium iodide.* Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2012. **68**(9): p. o2735-o2735.
22. Boche, G., et al., *Crystal and electronic structure of stable nitrenium ions. A comparison with structurally related carbenes.* Journal of the American Chemical Society, 1996. **118**(21): p. 4925-4930.
23. Handy, S., *Applications of ionic liquids in science and technology*. 2011: BoD–Books on Demand.
24. Cao, Y. and T. Mu, *Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis.* Industrial & engineering chemistry research, 2014. **53**(20): p. 8651-8664.

25. Bösmann, A., et al., *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids.* Chemical Communications, 2001(23): p. 2494-2495.

26. Huang, C., et al., *Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids.* Energy & Fuels, 2004. **18**(6): p. 1862-1864.