

## نقش انواع جاذب‌ها در حذف ترکیبات گوگرددار از سوخت‌های گاز یا مایع

مریم دارایی<sup>۱\*</sup>، صدیقه صادق‌حسینی<sup>۳</sup>

۱- دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

۲- مربی مهندسی شیمی، دانشگاه گرمسار

۳- دانشیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت تهران

پیام‌نگار: m20.daraee@gmail.com

### چکیده

در حالی که قوانین محیط زیست درصدد محدود کردن آلاینده‌های محیطی (به‌ویژه ترکیبات گوگرددار) حاصل از سوخت‌ها است، تقاضا برای سوخت‌های گاز یا مایع در دهه‌های اخیر افزایش یافته‌است. روش‌های گوناگونی برای کاهش ترکیبات گوگرددار حاصل از سوخت‌های گاز یا مایع وجود دارد و روش جذب سطحی بر روی جاذب جامد، توجه بسیاری از محققان را به‌عنوان یک‌روش کارآمد و ارزان و دارای بازده بالا جلب کرده‌است. مطالعه مقاله‌ها و نتایج پژوهش‌های آزمایشگاهی در این زمینه، گویای آن است که ساختارهای آلی-فلزی به‌علت خواص منحصر به‌فردی همچون داشتن تخلخل بالا و حفره‌های چندگانه، مساحت سطح زیاد، جذب بالاتر و انرژی کمتر در مقایسه با سایر جاذب‌ها مانند سیلیکاژل، رئولیت‌ها، ساختارهای کربنی و فلزی برای حذف ترکیبات گوگرددار از سوخت‌های گاز یا مایع عملکرد بالاتری را از خود نشان داده‌اند. البته تعیین دقیق عملکرد آنها در مقایسه با سایر جاذب‌ها به شرایط عملیاتی و نوع ماده جذب‌شونده بستگی دارد. باوجود اختلاف در شرایط آزمایشگاهی، ساختارهای آلی-فلزی و یا آمیزتبار (هیبرید) آنها دارای ظرفیت بالای قابل توجه‌تری برای حذف گوگرد (0/1 gS/g) نسبت به سایر جاذب‌ها (0/1 gS/g) هستند (بیش از ۱۰ برابر جذب گوگرد). البته باید این نکته را ذکر کرد که به‌علت اختلاف در شرایط آزمایشگاهی باید این مقایسه‌ها با احتیاط انجام شود. این ساختارها حتی بعد از چندین دوره جذب-دفع عملکرد و پایداری خود را حفظ کرده و نتایج خوبی را برای حذف گوگرد از خود نشان داده‌اند. این ساختارها علاوه‌بر کاربرد گسترده در کاتالیست‌ها و حسگرها، در سال‌های اخیر به‌عنوان جاذب برای حذف ترکیبات گوگرددار فاز گاز یا مایع مورد توجه قرار گرفته‌اند.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۹/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۱۳

شماره صفحات: ۱۸ تا ۳۱

**کلیدواژه‌ها:** ترکیبات گوگرددار،

جاذب‌ها، هیدروژن سولفید،

مرکاپتان

### ۱. مقدمه

مهم‌ترین بخش‌های صنعت پالایش نفت است؛ گاز طبیعی از منابع چاه‌های گاز، نفت خام و میعانات به‌دست می‌آید که در مرحله اول پالایش، باید گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی جدا شوند.

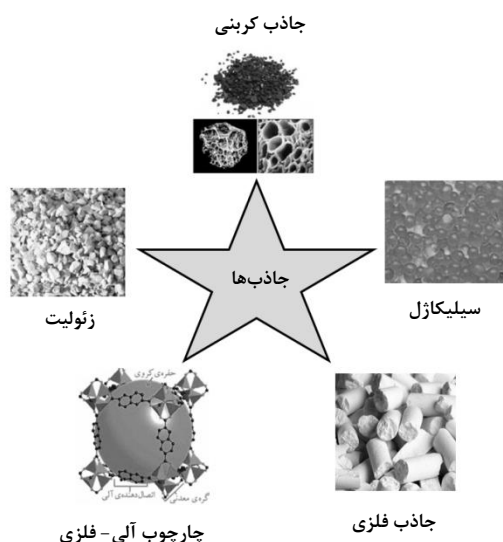
حذف ترکیبات گوگرددار از سوخت‌های گاز یا مایع، یکی از

\* گرمسار، دانشگاه گرمسار، دانشکده مهندسی

می‌شود برخی از مولکول‌ها محکم‌تر از سایرین روی سطح جذب شوند.

جامدهای جاذب به‌طور معمول به شکل گرانول یا کروی هستند که باید مقاومت و سختی خوبی داشته‌باشند تا در اثر حمل و نقل و همچنین وزن خود در بستر، خرد نشوند. جاذب مناسب جاذبی است که علاوه بر داشتن مساحت سطح بالا و حفره‌های در دسترس، بر همکنش مناسبی با ذرات جذب‌شونده داشته باشد تا بتواند ظرفیت جذب بالایی را ارائه‌کند. همچنین جاذب باید امکان طراحی ابعاد حفره‌هایشان متناسب با اندازه ذرات جذب‌شونده، سهولت ساخت و امکان بازیابی و احیا را به‌خوبی و تکرارپذیر داشته‌باشد [۵].

انواع مختلف جاذب که در شکل (۱) نشان داده شده‌است عبارت است از سیلیکاژل، زئولیت‌ها، ساختارهای کربنی، جاذب‌های فلزی و چارچوب‌های آلی فلزی. از میان این جاذب‌ها، ساختارهای آلی-فلزی به‌عنوان نسل جدیدی از جاذب‌ها به‌علت پایداری حرارتی و قابلیت احیا، همنهشت (سنترز) آسان و اقتصادی و همچنین مساحت سطح و تخلخل بالا، اخیراً بسیار مورد توجه و تحقیق قرار گرفته‌اند. این ترکیبات متخلخل به‌صورت خالص و یا به‌صورت ترکیب با سایر مواد، در کاربردهای مختلف و به‌ویژه در صنعت نفت و گاز بحث و بررسی شده‌اند؛ بنابراین با توجه به اهمیت حذف ترکیبات گوگردی در صنایع شیمی، پتروشیمی و پالایشگاهی، در این مقاله به مروری بر انواع جاذب‌ها و به‌ویژه چارچوب‌های آلی فلزی و عملکرد بالاتر آنها در مقایسه با سایر جاذب‌ها پرداخته شده‌است.



شکل ۱. انواع مختلف جاذب‌ها.

گازهای اسیدی به هر مخلوط گازی گفته می‌شود که شامل هیدروژن سولفید، کربن دی‌اکسید و مرکاپتان‌ها باشد. هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها از جمله ترکیبات نامطلوب در مخازن گازی به‌شمار می‌روند که نه‌تنها پایین‌آورنده ارزش تجاری اکتشاف و تولید هستند، بلکه سهم اقتصادی هیدروکربن‌های با ارزش مخازن را کم می‌کنند، دارای اثرات سمی‌اند و باعث خوردگی تجهیزات می‌شوند. همچنین مشکلاتی از قبیل آلودگی‌های زیست محیطی در صورت نشت و یا سوزاندن گاز ترش، آلودگی مخازن شیرین در اثر نشت گاز از مخازن ترش به داخل آن و در نهایت، افزایش هزینه‌های به‌سازی تجهیزات تولید، مانند جایگزینی خطوط لوله و امکانات سرچاهی و پالایش، را نیز شامل می‌شوند [۱]. به این مقصود، روش‌های مختلفی برای جداسازی و پالایش ترکیبات گوگردی از خوراک گاز یا مایع وجود دارد که شامل گوگردزدایی زیستی<sup>۱</sup> (BDS)، گوگردزدایی جذبی<sup>۲</sup> (ADS)، گوگردزدایی استخراجی<sup>۳</sup> (EDS)، گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۴</sup> (HDS) و گوگردزدایی اکسایشی<sup>۵</sup> (ODS) هستند. استفاده از جاذب‌ها به‌روش جذب سطحی به‌عنوان یکی از بهترین روش‌ها، با هزینه کم، سادگی و بازده بالا توجه بسیاری از محققان را به خود معطوف کرده‌است [۴-۲]. مواد گوناگونی به‌عنوان جاذب برای جذب ترکیبات گوگرددار مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ این مواد مساحت سطح ویژه، سطح فعال، حجم و توزیع منافذ، مقاومت مکانیکی، توزیع اندازه ذرات، ظرفیت جذب، میزان اسیدیته و ویژگی‌های خاصی دیگری دارند که آن‌ها را برای جذب متمایز می‌کند. بنابراین در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای ایجاد ترکیبات مختلف متخلخل به‌عنوان جاذب، مانند سیلیکاژل، زئولیت‌ها، ساختارهای کربنی، جاذب‌های فلزی و اکسید فلزی و چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) صورت گرفت است.

جاذب‌ها موادی بسیار متخلخل هستند و جذب سطحی به‌طور معمول روی سطح، دیواره حفره‌ها و یا مکان‌هایی مشخص در درون آنها انجام می‌شود. از آنجا که حفره‌ها بسیار کوچک هستند، ممکن است که مساحت سطح داخلی بزرگتر از مساحت خارجی باشد. اختلاف در جرم مولکولی، شکل، قطبیت و یا اندازه حفره‌ها باعث

1. Biodesulfurization
2. Adsorption Desulfurization
3. Extractive Desulfurization
4. Hydrodesulfurization
5. Oxidative Desulfurization
6. Metal Organic Framework

## ۲. انواع جاذب‌ها

## ۲-۱ سیلیکاژل

سیلیکاژل یک‌ه سه‌بعدی است که از واحدهای چهاروجهی سیلیسیم دی‌اکسید تشکیل شده که متخلخل و دارای منافذی نامنظم است. سیلیکاژل به‌عنوان یک جاذب خوب، شناخته‌شده که ظرفیت جذب‌کنندگی آن در دماهای پایین بیشتر از آلومینا و زئولیت است. این جاذب برای اولین بار در سال ۱۹۳۰ ساخت شد، که دارای قابلیت‌های چشمگیری همچون سطح مخصوص بالا، تخلخل بالا، چگالی بسیار پایین و مقاومت حرارتی بسیار بالا است که موجب منحصربه‌فرد شدن آن شده است. کاربردهای صنعتی سیلیکاژل در نارسا‌های حرارتی و صوتی، جاذب با ظرفیت بالا برای حذف آلاینده‌های مختلف و پایه‌های کاتالیستی است [۶]. در یک‌کار تحقیقاتی از سیلیکاژل تجاری برای حذف ترکیبات گوگردار مثل اتیل مرکاپتان، متیل مرکاپتان، هیدروژن سولفید و همچنین آب و دی‌اکسید کربن از گاز به‌منظور خالص‌سازی گاز طبیعی استفاده شد. دمای عملیاتی در محدوده ۲۵ تا ۳۰۰°C و فشار ۱/۳ بار و غلظت ترکیبات از صفر تا ۲۰۰۰ ppm متغیر بود. نتایج نشان داد که ظرفیت جاذب برای همه ترکیبات با افزایش دما کاهش یافته‌است؛ وابستگی دما و میزان جذب بر روی ترکیبات غیر قطبی بیشتر از ترکیبات قطبی بود. مرکاپتان‌ها نیز دارای بیشترین گرمای جذب در مقادیر غلظت کم بودند [۷]. همچنین جذب ترکیبات گوگردار آلی و غیرآلی بر روی سیلیکاژل و یک نوع جاذب در دمای محیط بررسی شد و نتایج نشان داد که ظرفیت جذب و سرعت جذب جاذب‌ها با خواص مولکولی جاذب مثل قطبیت و عامل‌دارشدن شیمیایی ارتباط دارد [۸]. سیلیکا بر پایه پلی‌اکسومتالات که به‌روش هیدروترمال هم‌نهشت شده‌بود به‌منظور حذف ۶۰۴ دی‌اتیل دی‌بنزو تیوفن در شرایط ملایم مورد استفاده شد. جاذب ساخته‌شده تجزیه تعیین مشخصات شد و نتایج نشان داد که جاذب عملکرد عالی را برای حذف ترکیب گوگردار از خود نشان داده‌است. بازدهی حذف گوگرد در دوره اول ۱۰۰٪ و در دوره هفتم ۹۳٪ بود. مطابق نتایج در ابتدا گوگرد بر روی جاذب بر پایه سیلیکاژل جذب شده و سپس فرایند اکسیدشدن آن صورت گرفته‌است [۹]. در یک پژوهش اکسید آهن بر روی سطح سیلیکاژل به‌روش هم‌رسوبی نشانده و برای حذف ترکیبات گوگردار از

محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج نشان داد که این‌نوع جاذب به‌عنوان یک جاذب اقتصادی و دوستدار محیط زیست دارای بیشترین ظرفیت جذب ۱۱/۱ mg/g می‌باشد. همچنین مطالعات گرمایی و جنبش‌شناختی حاصل از جذب، نشان داد که فرایند جذب به‌صورت خودبه‌خودی و گرمازا می‌باشد و همچنین از مدل جنبش‌شناسی شبه مرتبه دوم و مدل گرمایی لانگمویر با ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۹ پیروی می‌کند [۱۰].

## ۲-۲ زئولیت‌ها

زئولیت‌ها ترکیباتی هستند که به‌علت داشتن تخلخل بالا، توانایی به دام انداختن مولکول‌ها را دارند. زئولیت‌ها در حذف ترکیبات قطبی مثل آب، هیدروژن سولفید و همچنین جریان‌های گاز غیرقطبی مثل متان بسیار مؤثر هستند. زئولیت‌ها، موادی از جنس آلومینوسیلیکات‌ها می‌باشند که فرمول کلی آن‌ها به‌صورت  $M^+ [M^{2+}_{0.5} AlO_2]_x [SiO_2]_y [H_2O]_z$  است که در آن  $M^+$  نشان‌دهنده کاتیون‌های فلز قلیایی و  $M^{2+}$  مربوط به کاتیون‌های قلیایی خاکی هستند. چهاروجهی‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  واحدهای اصلی تشکیل‌دهنده ساختار زئولیت‌ها هستند که به‌وسیله اتم‌های اکسیژن اشتراکی به‌هم متصل شده و فضاهای خالی در شبکه بلوری بین آنها را مولکول آب اشغال کرده‌است. از لحاظ شیمیایی، زئولیت‌ها از روی نسبت سیلیس به آلومینیوم (Si/Al) موجود در ساختار بلوری آن‌ها از یکدیگر متمایز می‌شوند. از جمله زئولیت‌های متداول می‌توان به زئولیت‌های نوع A، X، Y، ZSM-5، ZSM-11، ABS-15، ETS و موردنیت<sup>۱</sup> اشاره کرد. جاذب‌های آلومینوسیلیکاتی از جمله جاذب‌های تجاری هستند که دارای ترکیب مولکولی مختلفی هستند. این جاذب زئولیتی را می‌توان با روش‌های مختلفی نظیر استفاده از الگو<sup>۲</sup>، ریزموج و هیدروترمال هم‌نهشت کرد که روش هیدروترمال به‌عنوان یک روش ساده و اقتصادی بیشترین کاربرد را برای هم‌نهشت جاذب‌های زئولیتی دارد [۱۱]. در یک پژوهش برای حذف ترکیبات گوگردی از زئولیت Na-Y به‌کمک روش تبادل یونی از کاتیون‌های مس و نقره به‌جای سدیم استفاده کردند [۱۲]. گارسیا<sup>۳</sup> و همکاران [۱۳] عملکرد جاذب‌های Na-ZSM-5 و H-ZSM-5 را در جذب هیدروژن سولفید بررسی کردند. در این

1. Mordenite  
2. Template  
3. Garcia

پژوهش جاذب Na-ZSM-5 با استفاده از تبادل یونی جاذب تجاری H-ZSM-5 با سدیم نیترات تهیه شد. نتیجه مطالعه نشان داد که ایزوترم جذب هر دو جاذب مطابق ایزوترم‌های لانگمویر است. نتیجه یک پژوهش [۱۴] نشان داد که زئولیت AgX ظرفیت جذب بالاتری نسبت به زئولیت‌های NaX و NiAlX برای حذف متیل مرکاپتان در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۳۰۰°C دارد. یانگ و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۱۶ برای جداسازی بوتان و ایزوبوتان و ترکیبات گوگردی از پروپان از سه‌نوع جاذب 13X و NaY و 5A استفاده کردند. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که عملکرد گوگردزایی زئولیت‌های 13X و NaY نسبت به زئولیت 5A در دمای ۳۰۳ کلوین و شدت جریان خوراک ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با طول بستر ۱۵ سانتی‌متر، بهتر بوده است. رضائی و همکاران [۱۶] از جاذب ETS-2 برای حذف هیدروژن سولفید به کمتر از ۱ ppm در دمای محیط استفاده کردند. در این پژوهش ساختار ETS-2 با استفاده از تبادل یونی با فلزات Zn، Ca، Cu و Ag اصلاح و عملکرد آن‌ها در حذف هیدروژن سولفید مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب هیدروژن سولفید در دمای محیط از ترتیب زیر پیروی می‌کند:

Cu-ETS-2 > Ag-ETS-2 > Zn-ETS-2 > Ca-ETS-2

نتایج افزودن مس به ساختار زئولیت ETS-2 موجب شد تا به بالاترین ظرفیت جذب هیدروژن سولفید یعنی معادل ۲۹/۷ میلی‌گرم H<sub>2</sub>S به ازاء هر گرم جاذب در مقایسه با سایر کاتیون‌ها به دست آید. در پژوهش دیگر [۱۷] با روش‌های تبادل یونی و تلقیح<sup>۱</sup> زئولیت 13X تجاری را با محلول‌های Zn(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O و Cu(NO<sub>3</sub>).2.5H<sub>2</sub>O اصلاح کردند. جاذب‌ها در دمای ۴۰°C در یک بستر ثابت قرار گرفت و گاز هیدروژن سولفید با غلظت ۸ ppm از آن عبور داده شد. عملکرد زئولیت 13X پس از افزودن Cu و همچنین نسبتی مشخص از Zn:Cu، بهبود زیادی یافت؛ به نحوی که میزان جذب نسبت به جاذب اولیه (13X تجاری) حدود ۱۲ برابر افزایش پیدا کرده بود. همچنین در پژوهشی [۱۸] زئولیت 5A توسط کائولین<sup>۲</sup> هم‌نهشت شد و عملکرد آن در جذب هیدروژن سولفید گاز مایع بررسی گردید. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت 5A در جذب هیدروژن سولفید با افزایش شدت جریان افزایش یافت. در پژوهش چاندرآ<sup>۳</sup> و همکاران [۱۹] از زئولیت‌های تبادل یونی شده با یک فلز

NaX, CsNaX, CaX, MgNaX, ZnNaX, NiNaX, NaY, CsY, NiY

نتایج نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت‌های تبادل یونی شده برای جذب متیل مرکاپتان روند زیر را دنبال می‌کند:

NaX > CaX > MgNaX > BaX > NiNaX > NaY > CsY > CsNaX > NiY

تمایل جاذب‌ها برای جذب متیل مرکاپتان بیشتر و برای COS کمتر از LDHs گزارش شد. در جدول (۱) مشخصات زئولیت‌های تجاری در حذف ترکیبات گوگرددار داده شده است. با توجه به قطر منافذ این زئولیت‌ها، می‌توان از آن‌ها در حذف محدوده‌ای از ترکیبات گوگرددار استفاده کرد؛ به‌عنوان مثال زئولیت‌های نوع 3A و 4A به‌علت داشتن اندازه منافذ ۳ و ۴ آنگستروم، توانایی حذف مرکاپتان‌هایی با اندازه مولکولی کمتر از ۴ آنگستروم را دارد ولی زئولیت نوع 5A با اندازه حفرات معادل ۵ آنگستروم، توانایی حذف مولکول‌هایی با اندازه مولکولی ۳/۲ آنگستروم، هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌های سبک را داراست ولی قادر به حذف مرکاپتان‌های سنگین، با اندازه مولکولی بیشتر از ۵ آنگستروم نیست. با این حال زئولیت نوع 13X با اندازه حفره‌ها ۸ تا ۱۰ آنگستروم، توانایی جذب

1. Impregnation  
2. Kaolin  
3. Chandra

4. Layered Double Hydroxide (LDH)

مرکاپتان‌های سبک و سنگین با اندازه مولکولی کمتر از ۸ آنگستروم را دارد. در مطالعه کارگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۱] اثر جذب هیدروژن سولفید روی زئولیت‌های نوع FAU (با نسبت Si/Al بین ۱/۰۵ تا ۳/۲۴) به کمک طیف IR بررسی شد. نتایج نشان داد که رابطه‌ای بین سازوکار جذب و مقدار نسبت Si/Al وجود دارد. سازوکار جذب H<sub>2</sub>S در زئولیت نوع FAU غنی از آلومینیوم (Si/Al > ۲/۵) به این صورت است که ابتدا مولکول‌های هیدروژن سولفید تجزیه و سپس روی سطح جذب می‌شوند. در جدول (۲) مطالعات انجام شده بر روی چند نوع زئولیت برای حذف ترکیبات گوگردار نشان داده شده است.

جدول ۱. برخی زئولیت‌های تجاری و نحوه عملکرد آن‌ها [۱۲].

نوع زئولیت	ترکیب	قطر حفره‌ها (آنگستروم)	کاربرد
4A	$1\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1\text{SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$	۴	ترجیحاً برای نم‌زدائی از سیستم‌های بسته مایع و گاز برای جذب C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> و C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
5A	$0.80\text{CaO} : 0.20\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.0 \pm 0.1\text{SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$	۵	برای جداسازی پارافین‌های نرمال از هیدروکربن‌های حلقوی و زنجیره‌ای شاخه‌دار، حذف CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S و مرکاپتان از گاز طبیعی
13X (NaX)	$1\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2.8 \pm 0.2\text{SiO}_2 : x\text{H}_2\text{O}$	۸-۱۰	نم‌زدائی گاز، حذف همزمان آب و CO <sub>2</sub> از هوا، شیرین‌سازی هیدروکربن مایع و گاز و حذف مرکاپتان و H <sub>2</sub> S (تجاری)
ZSM-5	$1\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} : 16\text{H}_2\text{O} (0 < n < 27)$	۵-۶	حذف H <sub>2</sub> S و مرکاپتان‌های سبک
موردنیت	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_4[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] : 28\text{H}_2\text{O}$	۶-۷	حذف H <sub>2</sub> S

جدول ۲. مطالعات انجام شده بر روی چند نوع زئولیت برای حذف ترکیبات گوگردار [۲۲-۲۵].

زئولیت	زئولیت‌های قابل مقایسه	غلظت خوراک گوگردار (ppm)	بازده حذف	دمای عملیاتی (°C)
ETS-2 Cu-ETS-2 (250m <sup>2</sup> /g)	Ca <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	۱۳۴	۲/۷ mgH <sub>2</sub> S/g	۲۵
Ag-Mn/ZSM-5	Ag-Mn/Na-Y Ag-Mn/H-Y	۲۰۷۱	٪۹۹ (RH=٪۶۰)	۲۵
AgX Si/Al=۱/۳۱	NiX NaX, Ag Na X	۱۰۰۰	۴۷/۵ mgS/g ۵۸/۴ mgS/g ۵۹/۸ mgS/g	۲۴ ۴۰ ۶۰
NaX	-	-	٪۱۰ RH= ۱۹/۷۳ ٪۲۰ RH=۲۱/۱۰ ٪۴۰ RH=۲۲/۸۰ ٪۶۰ RH=۲۳/۲۰ ٪۸۰ RH=۲۵/۱۰	۵۰ - ۱۰۰
Cu-ETS-2	-	۱۰	۴۷ mg H <sub>2</sub> S/g	۲۵
Y (600-800m <sup>2</sup> /g)	H-Y Na-Y Ce-Na-Y	-	٪۵۹ S removal ٪۳۱ S removal ٪۴۲ S removal	۲۵
A	Fe-Na-A LTA(zeolite A) Ag-LTA	۱۸۰	٪۰/۲-۱/۵ ٪۲۰ ٪۰	۲۵
ZSM-5 (600m <sup>2</sup> /g)	-	-	٪۸۲	۲۵

1. Karge

## ۲-۳ ترکیبات کربنی

ساختارهای کربنی مثل الیاف کربنی، نانولوله کربنی، گرافن و کربن‌های فعال به دلیل مساحت سطح بالا، وجود گروه‌های عاملی بر روی سطح خود، تخلخل و شیمی سطح به‌عنوان جاذب در جذب ترکیبات گوگردار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پژوهش‌های زیادی بر روی سازوکار حذف هیدروژن سولفید با استفاده از کربن فعال انجام شده است [۲۶]. کربن فعال یک شکل ناقص از گرافیت است و این ساختار ناقص منجبه درجه بالای تخلخل می‌شود. تخلخل، آن چیز است که کربن فعال را از دیگر انواع کربن متمایز می‌کند و آنرا فعال می‌نماید. این ساختار گرافیتی، سطح ویژه بسیار زیادی برای کربن ایجاد می‌کند که امکان جذب بسیاری از مولکول‌ها را برای آن فراهم می‌کند. وقتی که مولکول‌ها بر روی سطح کربن جذب می‌شوند، نیروی واندروالس منجر می‌شود تا در منافذ کوچک جایگیری کنند. همچنین فعالیت و عملکرد سطح کربن‌های فعال در واکنش‌های اکسایش / کاتالیستی، به دلیل وجود گروه‌های عاملی اسیدی و بازی منجر به جذب بهتر می‌شود. در یک کار پژوهشی، از کربن فعال برای جذب هیدروژن سولفید استفاده شده است. در این پژوهش اثر وجود رطوبت، دما، مساحت سطح و گروه‌های عاملی بررسی شد. نتایج نشان داد که وجود رطوبت به‌همراه گروه‌های عاملی بازی بر روی سطح کربن موجب جذب بیشتر هیدروژن سولفید می‌شود. کربن‌های فعال به‌طور معمول کربنی با منافذ پهن با حجم کل منافذ بزرگ و فعالیت کاتالیستی بالا هستند. فعالیت کربن به‌وسیله استفاده از اکسیدهای فلزی خاص مثل کروم، مس، آهن، نیکل، منگنز و کادمیم روی سطحشان افزایش می‌یابد [۲۷]. الیاف کربن فعال در سال ۱۹۶۰ به‌شکل تجاری تولید شد. الیاف کربن فعال مقاومت کششی زیاد کشسانی بالایی دارد و ساختار گرافیتی‌تری نسبت به کربن فعال دارد [۲۸]. با وجود خواص مطلوب آن‌ها، کاربردشان به‌دلیل قیمت بالا و مصرف انرژی زیاد محدود شده است. غربال مولکولی کربنی (CMS) بر خلاف کربن‌های فعالی که شامل گروه‌های عاملی متنوعی بر روی سطح خود هستند، عاری از هر گروه عاملی و کاتیون روی سطح است و جذب گازها روی سطح CMS به‌علت نیروهای لاندن بوده، سطحش نیز آبریزتر از کربن فعال است. این جاذب‌ها ب‌دلیل آب‌دوستی کمتر نسبت به زئولیت، در عین دارا بودن خصوصیات جاذب‌های غربالی، در فرایندهای جداسازی گازهای

مرطوب مناسب‌تر عمل می‌کنند [۲۹]. در پژوهشی به‌وسیله گیلانی و همکاران به بررسی قابلیت غشاهای نانولوله کربنی / اکسید آلومینیوم آندی<sup>۱</sup> (CNT/AAO) عامل‌دار شده و غیر عامل‌دار برای جداسازی گاز هیدروژن سولفید از مخلوط دوتایی متان / هیدروژن سولفید پرداخته شده است. نتایج پژوهش نشان داد که در غشاهای CNT/AAO انتخاب‌پذیری غشا با نانولوله‌هایی با قطر درونی ۸ نانومتر، ۱/۵ تا ۱/۸ برابر غشا نانولوله کربنی می‌باشد که ۲۳ نانومتر قطر درونی دارد. مطالعه بر روی غشاهای CNT/AAO عامل‌دار شده با دو دسیل آمین نشان می‌دهد که عامل‌دار کردن باعث افزایش جذب فیزیکی و شیمیایی مولکول‌های هیدروژن سولفید بر روی دیواره نانولوله‌های کربنی شده و از این طریق نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری غشا CNT/AAO افزایش می‌یابد [۳۰]. در پژوهش دیگر، حذف هیدروژن سولفید از جریان گازی با استفاده از بنزنوسولفونیک‌اسید پیوندخورده با گرافن<sup>۲</sup> (BS-rGO) بررسی شد تا نانوجاذبی با توان جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن سولفید با ظرفیت بالا ساخته شود. خوراک ورودی به واکنشگاه با غلظت ۶۰۰۰۰ ppm هیدروژن سولفید بود. گرافن همنهشت شده با لایه‌های کم و کیفیت بالا ساخته شد و نتایج نشان دادند که نانوجاذب‌های GO، rGO و BS-rGO غلظت ورودی هیدروژن سولفید را به ۴۸۸، ۳۶۹ و ۲۲۰ ppm رساندند [۳۱]. جدول (۳) عملکرد جاذب‌های کربنی را برای حذف ترکیبات سولفوردار نشان می‌دهد. مطابق جدول (۳) جاذب‌های کربنی و به‌ویژه جاذب‌های اصلاح شده با موادی مثل نیتروژن یا  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  دارای بازده خوبی برای حذف ترکیبات گوگردارند؛ این مواد خاصیت قلبایی دارند و توانایی جذب خوبی برای گازهای اسیدی گوگردار از خود نشان می‌دهند.

## ۲-۴ ساختارهای فلزی

جاذب‌های اکسید فلزی برای بررسی ظرفیت جذب هیدروژن سولفید مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. جاذب‌های فلزی به‌تنهایی و یا در ترکیب با اکسیدهای فلزی دیگر مثل Cu-Mn، Cu-Mo، Zn-Fu، Zn-V، Zn-Ti، Zn-Fe-Ti، Zn-Fe-V به‌منظور حذف ترکیبات گوگردی مطالعه شده‌اند [۳۳-۳۴]. یکی از جاذب‌های فلزی برای حذف هیدروژن سولفید، روی اکسید (ZnO) است. روی اکسید،

1. Anodic Aluminum Oxide  
2. Benzenesulfonic Acid-Grafted Graphene (BS-rGO)

جدول ۳. عملکرد جاذب‌های کربنی برای حذف ترکیبات سولفوردار [۳۲].

غلظت اولیه هیدروژن سولفید (ppm)	شاخص‌های واکنش		ظرفیت جذب سولفور gS/g
	جاذب	دما (°C)	
۳۰۰۰	کربن فعال بر پایه چوب	۲۵	۰/۲۹۸
۱۰۰۰	کربن اصاح شده با $\text{Na}_2\text{CO}_3$	۳۰	۰/۴۲
۱۰۰۰	کربن متخلخل اصلاح شده با نیتروژن	۳۰	۲/۷۷
۱۰۰۰	نانولوله کربنی تک دیواره اصلاح شده با $\text{Na}_2\text{CO}_3$	۳۰	۱/۸۶

معدنی را دارا می‌باشند. حفره‌های کاملاً منظم و یکنواخت از دیگر مزایای این چارچوب‌هاست؛ زیرا از تکرار واحدهای یکسانی به وجود آمده‌اند. این امر عامل مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و از عوامل مهم تمایز این دسته از مواد کربنی و زئولیت‌هاست. تنوع بسیار زیاد این ترکیبات از تنوع در نوع لیگاند و فلز ناشی می‌شود. می‌توان این مواد را به‌طور معمول در دمای اتاق تا صفر درجه سلسیوس، فشارهای صفر تا ۱۰ اتمسفر، pHهای ۱ تا ۱۴ و روش‌های مختلف هیدروترومال، ریزموج، برق کافت (الکترولیز) شیمیایی، تبخیر حلال و روش‌هایی دیگر هم‌نهشت کرد [۳۶].

این چارچوب‌ها قابلیت طراحی کم‌نظیری دارند. مواد اولیه و روش هم‌نهشت آنها تعیین‌کننده ساختار نهایی و خواص MOFها است. در مواد اولیه دو عامل یون فلزی (خوشه‌های فلزی) و اتصال دهنده‌های آلی از اهمیت بالایی برخوردارند [۳۷]. به‌راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی به خواص فیزیکی، شیمیایی و اندازه حفره‌های متفاوتی برای کاربردهای مختلف دست‌یافت. برتری دیگر این ترکیبات، شرایط متعادل هم‌نهشت آنها است. علاوه بر این ویژگی‌ها، این ساختارها از پایداری حرارتی و شیمیایی بسیار بالایی برخوردارند. این ترکیبات مساحت سطح بالایی دارند که منجر می‌شود تا اتصال‌دهنده‌های آلی در دسترس قرار گرفته، باعث افزایش میزان جذب مولکول‌های مهمان شوند و جنبش‌شناسی جذب و دفع، نشان‌دهنده ظرفیت بالای آنها برای جذب و جداسازی ترکیبات مختلف است. همچنین گستره پهن‌آوری از لیگاندهای آلی و همچنین روش‌های متعدد هم‌نهشت، امکان طراحی MOFها را فراهم می‌کند و می‌توان از این طریق خواص فیزیکی و شیمیایی آنها را نیز بهینه کرد.

در حالت توده، به‌لحاظ گرمایی تا  $1000^\circ\text{C}$  پایدار است. در دماهای بسیار پایین،  $\text{ZnO}$  به‌راحتی به  $\text{ZnS}$  تبدیل می‌شود. جذب  $\text{H}_2\text{S}$  نیز  $\text{ZnO}$  را به  $\text{ZnS}$  تبدیل می‌کند که در فرایند بازیابی به  $\text{ZnO}$  و  $\text{SO}_2$  تبدیل می‌شود. در پژوهشی عملکرد نانوبلورهای  $\text{ZnO}$  با مساحت سطح بالا با  $\text{ZnO}$  بالک در دمای  $100^\circ\text{C}$  -  $250^\circ\text{C}$  مقایسه شده‌است. سولفایش  $\text{ZnO}$  نانوبلوری تقریباً ۱۳ برابر بیشتر از  $\text{ZnO}$  معمولی است که دلیل آن، مساحت سطح بالاتر و همچنین واکنش‌پذیری بیشتر سطح  $\text{ZnO}$  نانوبلوری نسبت به  $\text{ZnO}$  معمولی است. ریزذرات  $\text{ZnO}$  واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به  $\text{ZnO}$  معمولی دارند و طول عمر آنها نیز ۴۰ برابر بیشتر از حالت حجیم است. کارایی جاذب‌های نانومقیاس روی اکسید را می‌توان با دوپ کردن آن با استفاده از فلزات مختلف مثل مس و یا چندسازه‌هایی مثل چندسازه‌های  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  نیز افزایش داد [۳۵]. بهترین عملکرد در به دام انداختن هیدروژن سولفید و احیای جاذب، زمانی است که مخلوطی از اکسیدهای فلزی بر روی پایه مناسب مورد استفاده قرار بگیرند [۳۴].

## ۲-۵ ساختارهای آلی فلزی

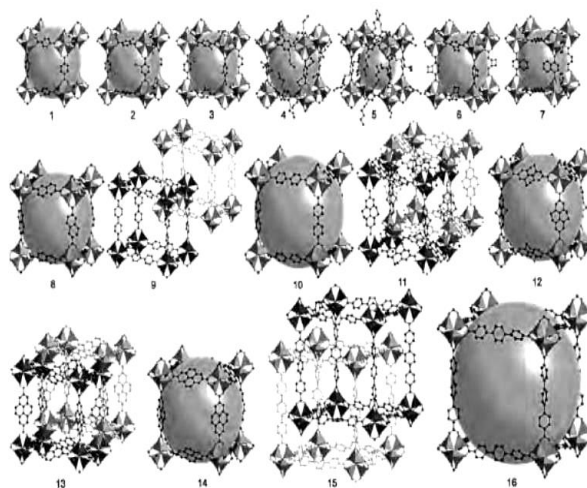
نسل جدیدی از غربال‌های مولکولی که می‌توانند به‌صورت جاذب در جداسازی مخلوط‌های گاز یا مایع استفاده شوند، چارچوب‌های آلی-فلزی نامیده می‌شوند. این مواد ترکیباتی بلوری با چگالی پایینی هستند که از دو بخش اصلی یک یون فلزی و یک لیگاند آلی به نام اتصال‌دهنده تشکیل شده‌اند. این چارچوب‌ها دارای ماهیت آمیزتباری آلی-معدنی هستند که خاصیت‌های هر دو عنصر آلی و

1. Regeneration

مطالعات انجام شده بر روی عملکرد MOFها نشان می‌دهد که این ترکیبات در جذب ترکیبات گوگردی از فازهای مایع و فاز گاز عملکرد خوبی از خود نشان می‌دهند. در مطالعه وانگ و همکاران [۳۹] از چارچوب آلومین-فلزی حاوی فلز روی (IRMOF-3) برای جذب دی‌متیل سولفید، اتیل مرکاپتان و هیدروژن سولفید در یک واکنشگاه بستر ثابت و در دمای محیط استفاده شد. با توجه به داده‌های تجربی در مورد جذب اتیل مرکاپتان و دی‌متیل سولفید، جذب فیزیکی موجب حذف گوگرد شد. دلیل جذب، برهم‌کنش‌های ضعیف بین گروه آمینو در MOF و اتم گوگرد در ماده جذب‌شونده بوده است. در یک مطالعه [۴۰]، ظرفیت جذب مواد جاذب آمیزتبار آلومین-فلزی برای تشریح بوتیل مرکاپتان (TBM) بررسی و جذب آن نسبت به سایر آلاینده‌ها با زئولیت‌های NaY، بتا و ZSM-5 مقایسه شد. برطبق این بررسی، MOFهای Cu-BTC، MIL-53(Al) و UiO-66(Zr) به‌عنوان بهترین گزینه برای مطالعات بعدی انتخاب شدند، سپس ظرفیت جذب آنها در پنج مرحله بازیافت جاذب‌ها بررسی شد و از بین آنها UiO-66(Zr) با ظرفیت تقریباً ثابت برای حذف ترکیبات گوگردی به‌عنوان بهترین جاذب شناسایی شد. گروه دیگری از چارچوب‌های آلومین-فلزی، چارچوب‌های زئولیتی امیدازولات<sup>۱</sup> (ZIF) هستند. این مواد دارای پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتری نسبت به MOFهای متداول هستند. وانگ و همکارانش [۴۱]، دسته‌ای از ترکیبات ZIF-8 را به کمک قالب سدیم دو سیل سولفات هم‌نهشت کردند و ظرفیت جذب مرکاپتان‌ها را به وسیله آن‌ها بررسی کردند. چن و همکاران [۴۲]، عملکرد زئولیت NaY و دو چارچوب آلومین-فلزی (MIL-53(Al) و UiO-66(Zr) را در جذب انتخابی ترکیبات گوگردی از خطوط انتقال گاز طبیعی بررسی نمودند؛ نتایج نشان داد که هر دو چارچوب آلومین-فلزی مورد استفاده، دارای ظرفیت بالا و گزینش‌پذیری خوب برای جذب تشریح بوتیل-مرکاپتان (TBM) از گاز طبیعی هستند. لی و همکاران [۴۳]، در بررسی خود موفق به هم‌نهشت MOF-199 (نوعی چارچوب آلومین-فلزی، برمبنای فلز مس) به‌روش هیدروترمال شدند و از آن برای حذف ترکیبات گوگردی نظیر هیدروژن سولفید، اتیل مرکاپتان و دی‌متیل سولفید استفاده کردند، ظرفیت جذب آن برای ترکیبات مرکاپتان حدود ۷ درصد بوده است.

در یک مطالعه نانورقه‌های یون نقره و هیدروژن در شبکه چارچوب

شکل (۲) گروه وسیعی از ترکیبات MOF را که دارای جای‌شناسی (توپولوژی) شبکه‌ای یکسانی هستند، نشان می‌دهد. ساختار MOFهای ۱ تا ۷ از نظر گروه‌های عاملی روی حلقه آروماتیک تفاوت دارد و MOFهای ۸ تا ۱۶ از نظر اتصال‌دهنده‌های آلومین با یکدیگر تفاوت دارند [۳۸]. برخی از ترکیبات MOF، با وجودی که دارای جای‌شناسی شبکه‌ای مشابهی هستند ولی از نظر طول و شکل لیگاند اتصال‌دهنده متفاوت هستند. جدول (۴) مقایسه خواص MOFها را با برخی جاذب‌های متداول صنعتی مثل سیلیکاژل، آلومینا، کربن فعال و زئولیت نشان می‌دهد.



شکل ۲. دسته وسیعی از ترکیبات MOF [۳۸]

جدول ۴. مقایسه خواص MOFها نسبت به جاذب‌های صنعتی متداول.

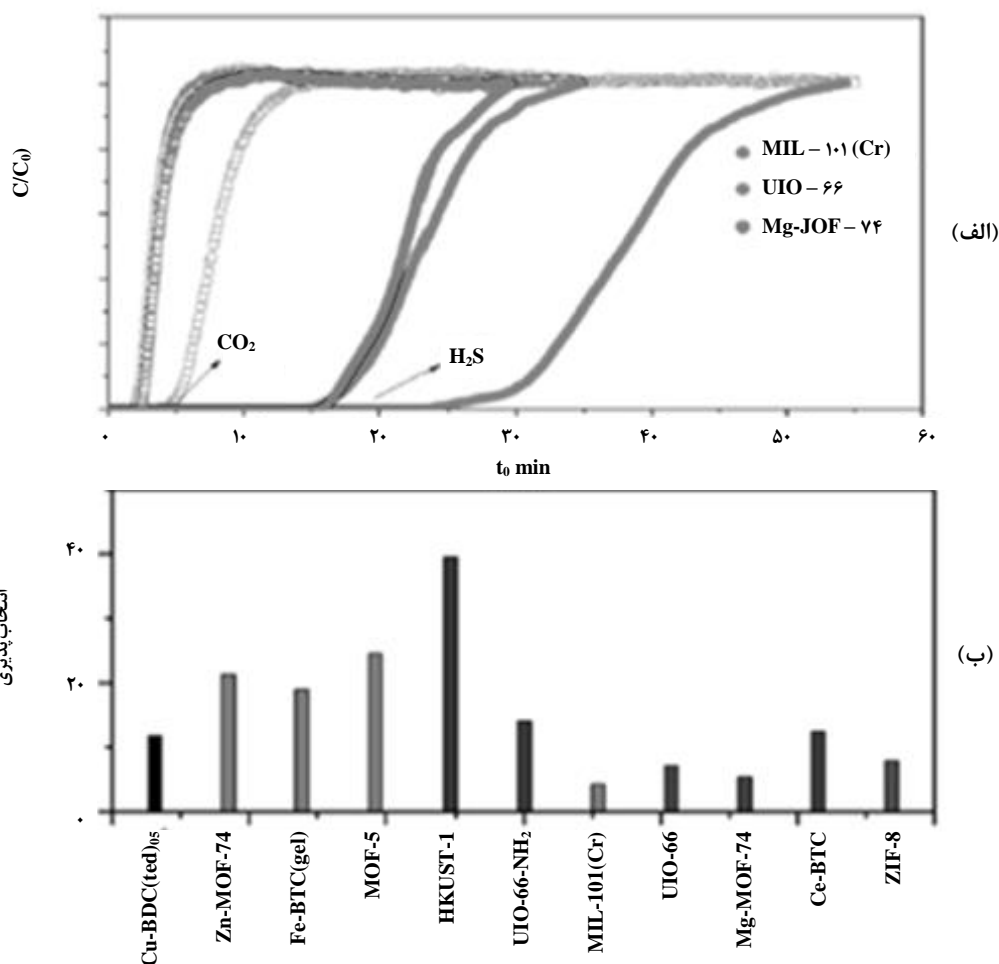
جاذب صنعتی	MOF
زئولیت	ده برابر بودن سطح آزاد، ظرفیت جذب بالاتر، نداشتن فضای دسترسی‌ناپذیر، بی‌نیاز از انرژی بالا برای دفع، تنوع ساختاری بیشتر
سیلیکاژل	سطح آزاد و ظرفیت جذب بالاتر
آلومینا	بالا بودن سطح آزاد، بی‌نیاز از انرژی بالا برای دفع، مقاومت بالاتر و قابلیت احیا در مواجهه با آب
کربن فعال	استحکام در برابر دماهای بالاتر، امکان فعال‌سازی مجدد، عموماً دارای سطح آزاد بالاتر

1. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)



سولفید از خود نشان دادند (شکل (۳)) [۴۵]. همچنین چارچوب آلی فلزی ZIF-8 در یک سیستم محلول مایع به کمک غلظت‌های مختلف سدیم دو دسیل سولفات به‌عنوان یک قالب مزو و درشت‌حفره به‌عنوان یک‌روش جدید هم‌نهشت شد و توانایی جذب و دفع این جاذب برای جذب مرکاپتان از گازوئیل برای کاربردهای صنعتی بررسی گردید. میزان ظرفیت جذب با افزایش مساحت سطح جاذب‌ها افزایش می‌یابد و جاذب با شش گرم سورفکتانت دارای بیشترین توانایی جذب مرکاپتان و توانایی احیا است که تا دمای بیش از ۷۷۳ کلوین پایداری حرارتی از خود نشان می‌دهد [۴۶].

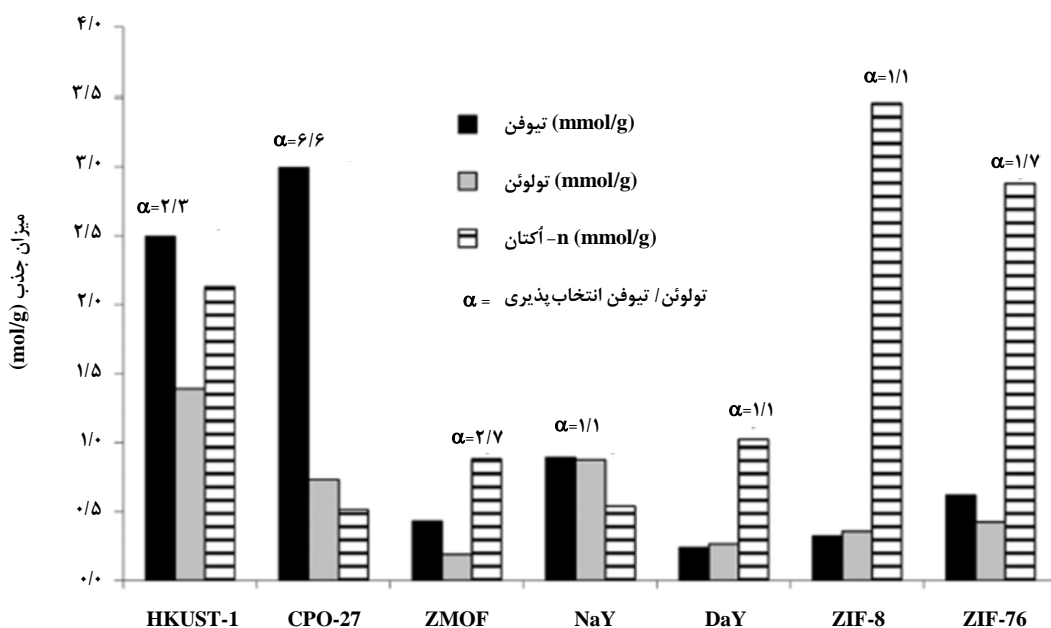
آلی فلزی MIL-101 گذاشته و ظرفیت جذب آن برای حذف هیدروژن سولفید به‌صورت آزمایشگاهی و به‌کمک نظریه تابع چگالی<sup>۱</sup> DFT مطالعه شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب برای MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>Ag با ۹۶/۷۵ mg/g نسبت به MIL-101 خالص بوده است که بعد از گذشت پنج دوره جذب-دفع جاذب همچنان تغییری در ظرفیت جذب نداشته است [۴۴]. در پژوهشی، مطالعات پویاشناسی مولکولی، نظریه تابع چگالی و آزمایش‌های جداسازی پویاشناسی برای بیش از یازده نوع MOF به‌منظور بررسی جداسازی هیدروژن سولفید از کربن دی‌اکسید انجام شد. بر اساس نتایج سه‌نوع جاذب با نام‌های UiO-66، Mg-MOF-74 و MIL-101(Cr) بهترین عملکرد را در به دام انداختن هیدروژن



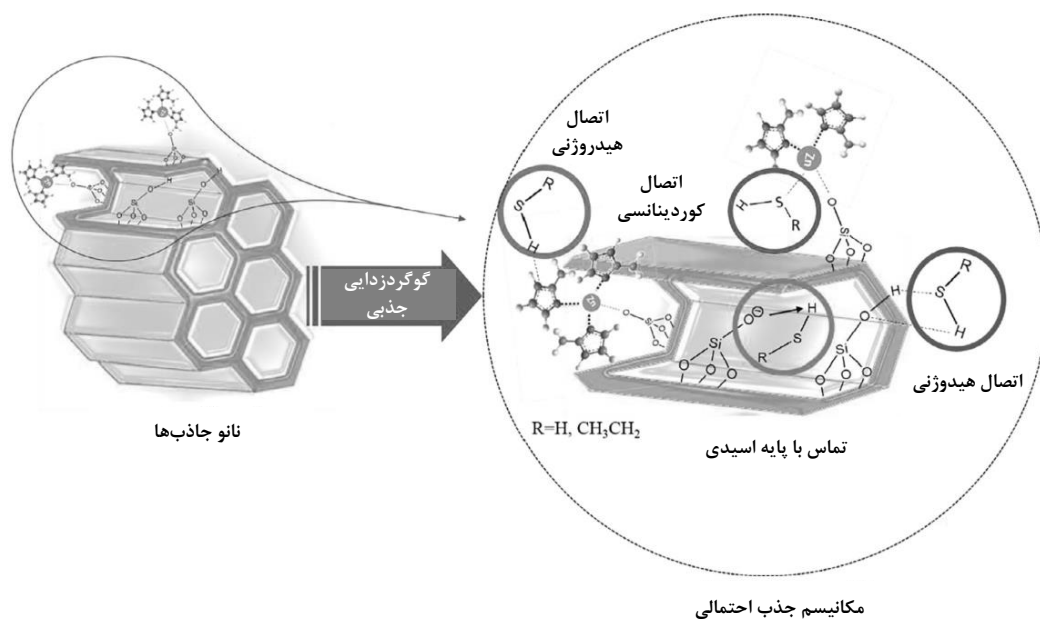
شکل ۳. منحنی جذب برای انواع جاذب‌ها در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار یک اتمسفر [۴۵].

گوگردزدایی جذبی از نفتا نشان دادند (شکل (۴)) [۴۹]. در یک کار پژوهشی آمیزتبارهایی از ساختار آلی-فلزی ZIF-8 با MCM-41, SBA-15 و UVM-7 به کمک الگوهای متخلخل تولید شد و عملکرد این آمیزتبارها با هدف حذف مرکپتان و هیدروژن سولفید در محدوده دمایی ۳۰ تا ۵۰°C با شدت جریان خوراک بین ۱۳۰۰ و ۴۵۰۰ ppm برای مرکپتان و هیدروژن سولفید به ترتیب مورد ارزیابی قرار گرفت؛ نتایج نشان داد که آمیزتبار UVM-7 با ZIF-8 دارای بیشترین ظرفیت جذب برای حذف مرکپتان و هیدروژن سولفید بودند و حتی بعد از چهار مرحله دوره جذب و دفع، عملکرد جاذب آمیزتباری فقط ۹-۶٪ و ۱۲-۹٪ برای هیدروژن سولفید و مرکپتان به ترتیب کاهش یافته بود. علت این عملکرد خوب برای حذف ترکیبات گوگردی در جاذب آمیزتباری، به تخلخل بالا و توزیع اندازه حفره‌های دوگانه اشاره دارد. سازوکار جذب قالب برای این جاذب آمیزتباری جذب فیزیکی می‌باشد. شکل (۵) جذب فیزیکی حاصل از پیوند هیدروژنی بین سطح جاذب و مولکول‌های مرکپتان و هیدروژن سولفید را نشان می‌دهد [۵۰].

فان و همکاران، آمیزتبار ریزچندسازه MOF@GO و MOF@CNT را به وسیله روش حلال گرمایی<sup>۱</sup> هم‌نهشت کردند. از نانولوله کربنی و گرافن اکسید به عنوان پایه‌ای برای رشد چارچوب آلی فلزی استفاده شد. استفاده از گرافن اکسید و نانولوله کربنی باعث افزایش پراکندگی ذرات آلی-فلزی و کاهش تجمع آنها شد. همچنین استفاده از نانولوله کربنی و گرافن اکسید سبب تولید چارچوب آلی فلزی با اندازه و شکل مختلف و همچنین اندازه حفره‌های کوچک بین پایه‌ها و MOF شده است [۴۷]. همچنین چن و همکاران، چندین نوع جاذب آمیزتبار از MOF را برای حذف تی-بوتیل مرکپتان<sup>۲</sup> بررسی و عملکرد آنها را برای حذف ترکیبات گوگردار با زئولیت NaY مقایسه کردند. نتایج نشان داد که از بین MOF های مختلف، UiO-66 بر پایه زیرکونیوم دارای بهترین عملکرد جذب و احیا برای حذف تی بوتیل مرکپتان بوده است [۴۸]. در یک پژوهش چندین نوع جاذب زئولیتی و چارچوب آلی فلزی با هدف جذب ترکیبات گوگردار بر روی یک الگوی سوخت گازوئیل واقعی بررسی شد؛ نتایج نشان داد که چارچوب‌های آلی فلزی و به‌ویژه HKUST-1 و CPO-27-Ni بهترین عملکرد را برای



شکل ۴. میزان جذب ترکیبات تیوفن، تولوئن و اکتان در یک الگوی مخلوط خوراک به کمک جاذب‌های مختلف [۴۹].



شکل ۵. مکانیسم جذب احتمالی برای جاذب UVM-7@ZIF-8 برای حذف ترکیبات گوگرددار [۵۰].

هیبرید کردن آنها با ترکیبات دیگر مثل سایر ساختارهای آلی-فلزی مختلف، فلزات و یا اکسیدهای آنها، ترکیبات کربنی و غیره یکی از این روش‌ها است. این ساختارها به دلیل داشتن منافذ بزرگتر، از راه آمیزتبار شدن با مواد دیگر می‌توانند دارای حفره‌هایی با اندازه مشخص شوند که برای کاربردهای خاص و یا جذب مولکول‌های مشخص بتوانند به صورت انتخابی و با ظرفیت جذب بالا عمل کنند [۵۱].

جدول (۵) مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف و ساختارهای آلی فلزی را تحت شرایط عملیاتی با هم نشان می‌دهد. مطابق جدول (۵) ساختارهای آلی فلزی دارای ظرفیت‌های جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌های کربنی و یا زئولیت‌ها هستند. علت این عملکرد خوب را می‌توان به مساحت سطح بالا و تخلخل چندگانه این ترکیبات در مقایسه با سایر جاذب‌ها نسبت داد. اندازه حفره‌ها را می‌توان در این ساختارها با توجه به نوع کاربرشان تنظیم کرد که

جدول ۵. مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف و ساختارهای آلی فلزی.

مرجع	ظرفیت جذب (gS/g)		دما (°C)	شدت جریان (mL/min)	خوراک گوگرددار ورودی (ppm)		جاذب‌ها
	سولفید هیدروژن	مرکاپتان			سولفید هیدروژن	مرکاپتان	
[۵۲]	۰/۰۴	۰/۰۶	۳۰	۱۰۰	۴۰۰	۶۰۰	MOF-199
[۵۳]	۰/۰۱	۰/۰۵	۳۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	IRMOF-3
[۵۴]	۰/۰۶	-	۲۵	۳۰	۱۰۰۰۰	-	Cu-BDC
[۵۵]	۰/۱۷	-	۲۵	۳۰۰	۳۳۳۳	-	$\alpha$ -FeOOH/AC
[۵۰]	۶/۱۲	۱/۴۷	۳۰	۲۰۰	۴۵۰۰	۱۲۰۰	UVM-7@ZIF-8
[۵۱]	۰/۲۱	-	۳۰	۲۰۰	۴۴۰۰	-	TiO <sub>2</sub> /UiO-66
[۵۶]	۰/۰۹	-	۳۰	۲۰۰	۱۰۰۰	-	MIL-101(Cr)-SO <sub>3</sub> Ag
[۱۰]	-	۰/۰۱۱	۲۵	-	-	۱۰۰۰	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /silicagel
[۵۷]	۰/۲	-	۲۵	-	۳۰۰۰	-	کربن فعال بر پایه چوب
[۵۸]	۰/۴	-	۳۰	-	۱۰۰۰	-	کربن اصلاح شده با Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

- adsorption of dibenzothiophene from liquid fuels", *J. AIChE*, 62, 12, pp. 4491-4496, (2016).
- [3] Ania, C. O., Bandoz, T. J., "Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene", *J. Langmuir*, 21, 17, pp. 7752-7759, (2005).
- [4] Zhu, W., Wu, P., Chao, Y., Li, H., Zou, F., Xun, S., Fengxia, Zh., Zhen, Zh., "A novel reaction-controlled foamtype polyoxometalate catalyst for deep oxidative desulfurization of fuels", *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 49, pp. 17399-17406, (2013).
- [5] Mitchell, L., "Adsorption of light gases and gas mixtures on zeolites and nanoporous carbons", *Vanderbilt University*, (2014).
- [6] Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., Fermeglia, M., "Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations", *Chemical Engineering Journal*, 145(1), pp. 86-92, (2008).
- [7] Chowaniec, V., Pasel, C., Luckas, M., Bathen, D., "Temperature Dependent Adsorption of Sulfur Components, Water, and Carbon Dioxide on a Silica-Alumina Gel Used in Natural Gas Processing", *J. Chem. Eng. Data*, (2019).
- [8] Steuten, B., Pasel, C., Luckas, M., Bathen, D., "Trace Level Adsorption of Toxic Sulfur Compounds, Carbon Dioxide, and Water from Methane", *J. Chem. Eng. Data*, 58, pp. 2465-2473, (2013).
- [9] Zhang, M., Wang, M., Yang, J., Li, H., Liu, J., Chen, X., Zhu, W., Li, H., "Polyoxometalate-based silica-supported ionic liquids for heterogeneous oxidative desulfurization in fuels", *Petroleum Science*, 15, pp. 882-889, (2018).
- [10] Tavassoli, N., Ansaria, R., Mosayebzadeh, Z., "Synthesis and Application of Iron Oxide/Silica Gel Nanocomposite for Removal of Sulfur Dyes from Aqueous Solutions", *Arch Hyg Sci*, 6(2): pp. 214-220, (2017).
- [11] Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., Fermeglia, M., "Hydrogen sulfide removal from biogas by zeolite adsorption. Part II. MD simulations", *Chemical Engineering Journal*, 145(1), pp. 93-99, (2008).
- [12] Yang, R. T., Takahashi, A., Yang, F. H., "New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by  $\pi$ -Complexation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2001).
- [13] Garcia, C. L., Lercher, J. A., "Adsorption of H<sub>2</sub>S on ZSM-5 zeolites", *Phys. Chem*, pp. 2230-2235, (1992).
- [14] Barzaminia, R., Falamakib, C., Mahmoudia, R., "Adsorption of ethyl, iso-propyl, n-butyl and iso-butyl mercaptans on AgX zeolite: Equilibrium and kinetic study", *J. Fuel*, pp. 46-53, (2014).
- [15] Xiang, H., Zhang, H., Liu, P., Yan, Y., "Preparation of high purity Propane from liquefied Petroleum Gas in a fixed Bed by Removal of Sulfur and Butanes", *J. chemical engineering*, pp. 224-232, (2016).

### ۳. نتیجه‌گیری کلی

مواد گوگرددار در مخازن نفت و گاز به دلیل اثرات سمی و تأثیر در خوردگی تجهیزات، به‌عنوان ترکیبات غیرمطلوب به‌شمار می‌روند. هدف این مقاله معرفی انواع جاذب‌ها مثل سیلیکاژل، ترکیبات کربنی، جاذب‌های فلزی، زئولیت‌ها و به‌ویژه چارچوب‌های آلی فلزی با هدف حذف ترکیبات گوگرددار از سوخت‌های مایع و گاز است. از میان این جاذب‌ها، ساختارهای آلی-فلزی به دلیل پایداری حرارتی و قابلیت احیا، همنهشت آسان و اقتصادی و همچنین مساحت سطح و تخلخل بالا اخیراً بسیار مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد به تنهایی و یا در ترکیب با مواد دیگری مثل (ساختارهای کربنی و فلزی و یا اکسید فلزی) به‌عنوان مواد آمیزتباری نتایج بسیار خوبی برای حذف آلاینده‌های مختلف به‌ویژه در صنعت نفت و گاز به‌بار آورده‌اند. اندازه ذرات و حفره‌ها در ساختارهای آلی فلزی در ترکیب با مواد دیگر قابل تنظیم است و با توجه به نوع کاربرد و ماده جذب شونده می‌توان بهترین نتایج را نسبت به جاذب‌های دیگر به‌دست آورد. بنابراین با توجه به اثرات محیط زیستی، حذف ترکیبات گوگردی و اهمیت بالای آن بر سلامت بشر، در این پژوهش به مروری بر انواع جاذب‌ها و به‌ویژه چارچوب‌های آلی فلزی و مقایسه عملکرد آنها با سایر جاذب‌ها پرداخته شده است. نتایج مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که ساختارهای آلی-فلزی در مقایسه با سایر جاذب‌ها برای حذف ترکیبات گوگرددار از سوخت‌های گاز یا مایع و همچنین در فرایند احیا بعد از چندین دوره، عملکرد بالاتری (بیش از ۱۰ برابر) از خود نشان داده‌اند.

با تکیه بر نتایج مقاله پیش رو، پیشنهاد می‌گردد که به‌علت ویژگی‌های چشمگیر و کاربرد گسترده ساختارهای آلی-فلزی، بررسی‌هایی بر روی سایر کاربردهای آنها و همچنین فرایند بازیابی و احیای آنها- هم از نظر آزمایشگاهی و شبیه‌سازی مولکولی و هم از دیدگاه صنعتی و اقتصادی- انجام شود.

### مراجع

- [1] Ullah, R., Bai, P., Wu, P., Liu, B., Subhan, F., Yan, Z., "Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous mixed oxides for reactive adsorption desulfurization", *J. Microporous Mesoporous Mater.*, 238: pp. 36-45, (2017).
- [2] Tang, W., Gu, J., Huang, H., Liu, D., Zhong, C., "Metal-organic frameworks for highly efficient

- [16] Rezaei, S., Jarligo, M. O. D., Wu, L., Kuznicki, S. M., "Breakthrough performances of metal-exchanged nanotitanate ETS-2 adsorbents for room temperature desulfurization", *J. Chemical Engineering Science*, pp. 444-449, (2015).
- [17] Micoli, L., Bagnasco, G., Turco, M., "H<sub>2</sub>S removal from biogas for fuelling MFCs: New adsorbing materials", *international journal of hydrogen energy*, pp. 1783-1787, (2014).
- [18] Mohammed, A. H. A., Nassrullah, Z. K., "Preparation and Formation of Zeolite 5A from Local Kaolin Clay for Drying and Desuphurization of Liquefied Petroleum Gas", *J. Chemical and Petroleum Engineering*, 14, pp. 1-13, (2013).
- [19] Ratnasamy, C., Wagner, J. P., Spivey, S., Weston, E., "Removal of sulfur compounds from natural gas for fuel cell applications using a sequential bed system", *J. Catalysis Today*, pp. 233-238, (2012).
- [20] Ryzhikov, A., Huleaa, V., Tichit, D., Leroi, C., Anglerot, D., Coq, B., "Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides", *J. Applied Catalysis A: General*, pp. 218-224, (2011).
- [21] Karge, H. G., Rask, J., "Hydrogen Sulfide Adsorption on Faujasite-Type Zeolites with Systematically Varied Si-Al Ratios", *J. Colloid and Interface Science*, (1977).
- [22] Qazvini, O. T., Fatemi, S., "Modeling and Simulation Pressure - Temperature Swing Adsorption Process to Remove mercaptan from Humid Natural Gas, A Commercial Case Study", *separation and purification Technology*, pp. 88-103, (2015).
- [23] Zhang, X., Wang, R., Yang, X., "Effect of alkaline treatment on pore structure and acidity of HZSM-5 in the synthesis of ethyl mercaptan", *Catalysis Communications* pp. 32-36, (2015).
- [24] Kim, K. M., Oh, H. T., Lim, S. J., Ho, K., Park, Y., Lee, C. H., "Adsorption Equilibria of Water Vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite", *Chem. Eng. Data*, (2016).
- [25] Ozekmekci, M., Salkic, G., Fellah, M. F., "Use of zeolites for the removal of H<sub>2</sub>S: A mini-review", *Fuel Processing Technology*, pp. 49-60, (2015).
- [26] Yuan, W., Bandosz, T. J., "Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents", *J. Fuel*, pp. 2736-2746, (2007).
- [27] Feaver, A., Cao, G., "Activated carbon cryogels for low pressure methane storage", *J. Carbon*, 44(3), pp. 590-593, (2006).
- [28] Suzuki, M., "Activated carbon fiber: fundamentals and applications", *J. Carbon*, 32(4), pp. 577-586, (1994).
- [29] Jones, C. W., Koros, W. J., "Carbon molecular sieve gas separation membranes-I. Preparation and characterization based on polyimide precursors", *J. Carbon*, 32(8), pp. 1419-1425, (1997).
- [30] Gilani, N., Towfighi, J., Rashidi, A., Mohammadi, T., Omidkhah, M., Sadeghian, S., "Investigation of H<sub>2</sub>S separation from H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> mixtures using functionalized and non-functionalized vertically aligned carbon nanotube membranes", *J. Applied Surface Science*, (2012).
- [31] Khaleghi Abbasabadi, M., Rashidi, A., Khodabakhshi, S., "Benzenesulfonic acid-grafted graphene as a new and green nano-adsorbent in hydrogen sulfide removal", *J. Natural Gas Science and Engineering*, 28, pp. 87-94, (2016).
- [32] Zhang, X., Tang, Y., Qu, S., Jianwen, D., Hao, Z., "H<sub>2</sub>S-Selective Catalytic Oxidation: Catalysts and Processes", *catalysis*, (2015).
- [33] Yan, R., Chin, T., Ng, Y. L., Duan, H., Liang, D. T., Tay, H., "Influence of surface properties on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by alkaline activated carbons", *J. Environmental Science & Technology*, pp. 316-323, (2004).
- [34] Abatzoglou, N., Boivin, S., "A review of biogas purification processes", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, pp. 42-71, (2009).
- [35] Tajizadegan, H., "Novel ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles as sorbent for low temperature H<sub>2</sub>S removal", *J. Chinese Chemical Letters*, 24(2): pp. 167-169, (2013).
- [36] Blanco-Brieva, G., Campos-Martin, J., Al-Zahrani, S., Fierro, J., "Removal of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels using MOF sorbents", *J. Global Nest*, 12(12), pp. 296-304, (2010).
- [37] Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., Ferey, G., "A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics", *J. Angewandte Chemie*, 114(2), pp. 291-294, (2002).
- [38] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., "Metal organic framework: a new class of porous material", *J. Micropor. Mesopor. Mater.*, pp. 3-14, (2004).
- [39] Li, Y., Wang, L. J., Fan, H. I., Shangguan, J., Wang, H., Mi, J., "Removal of sulfur compounds by a copper-based metal organic framework under ambient conditions", *Energy & Fuels*, 29(1), pp. 298-304, (2014).
- [40] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *J. Nature*, 402(6759), pp. 276-279, (1999).
- [41] Ren, X., Miao, G., Xiao, Z., Ye, F., Li, Z., Wang, H., "Catalytic adsorptive desulfurization of model diesel fuel using TiO<sub>2</sub>/SBA-15 under mild conditions", *J. Fuel*, 174, pp. 118-125, (2016).
- [42] Tang, M., Zhou, L., Du, M., Lyu, Z., Wen, X. D., Li, X., "A novel reactive adsorption desulfurization

- Ni/MnO adsorbent and its hydrodesulfurization ability compared with Ni/ZnO", *J. Catalysis Communications*, 61, pp. 37-40, (2015).
- [43] Al-Zuhair, S., Khalil, A., Hassan, M., Abdulrazak, A., Basel, K., Fardoun, A., "Performance evaluation of LPG desulfurization by adsorption for hydrogen production", *J. Energy Chemistry*, 24(4), pp. 477-484, (2015).
- [44] Pourreza, A., Askari, S., Rashidi, A., Seif, A., Kooti, M., "Highly efficient  $\text{SO}_3\text{Ag}$ -functionalized MIL-101(Cr) for adsorptive desulfurization of the gas stream: Experimental and DFT study", *Chemical Engineering Journal*, (2019).
- [46] Liu, J., Wei, Y., Li, P., Zhao, Y., Zou, R., "Selective  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Separation by Metal-Organic Frameworks Based on Chemical-Physical Adsorption", *J. Phys. Chem. C*, 121, pp. 13249-13255, (2017).
- [46] Wang, S., Fan, Y., Jia, X., "Sodium dodecyl sulfate-assisted synthesis of hierarchically porous ZIF-8 particles for removing mercaptan from gasoline", *J. Chemical Engineering Journal* 256, pp. 14-22, (2014).
- [47] Fan, H. L., Shi, R. H., Zhang, Z. R., Zhen, T., Shangguan, J., Mi, J., "Cu-Based Metal-Organic Framework/Activated Carbon Composites for Sulfur Compounds Removal", *J. applied surface science*, 394: pp. 394-402, (2016).
- [48] Chen, G., Tan, S., Koros, W. J., Jones, C. W., "Metal Organic Frameworks for Selective Adsorption of t-Butyl Mercaptan from Natural Gas", *J. American Chemical Society*, 29(5): pp. 3312-3321, (2015).
- [49] Peralta, D., Chaplais, G., Simon-Masseron, A., Barthelet, K., Pirngruber, G. D., "Metal-Organic Framework Materials for Desulfurization by Adsorption", *J. Energy Fuels* 26, pp. 4953-4960, (2012).
- [50] Saeedirad, R., Taghvaei Ganjali, S., Bazmi, M., Rashidi, A., "Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream", *J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 82, pp. 10-22, (2018).
- [51] Daraee, M., Saeedirad, R., Rashidi, A., "Adsorption of hydrogen sulfide over a novel metal organic framework-metal oxide nanocomposite: TOUO-x ( $\text{TiO}_2/\text{UiO}-66$ )", *J. Solid State Chemistry*, 278, pp. 120866-120903, (2019).
- [52] Hamon, L., Serre, C., Devic, T., Loiseau, T., Millange, F., Ferey, G., "Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr), and MIL-101 (Cr) metal-organic frameworks at room temperature", *J. Am. Chem. Soc.* 131, pp. 8775-8777, (2009).
- [53] Petit, C., Mendoza, B., Bandosz, T. J., "Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites", *J. Chem Phys Chem.* 11, pp. 3678-3684, (2010).
- [54] Khan, N. A., Jhung, S. H., "Remarkable adsorption capacity of  $\text{CuCl}_2$  loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene", *J. Angew Chem.* 124, pp. 1224-1227, (2012).
- [55] Lee, S., Lee, T., Kim, D., "Adsorption of hydrogen sulfide from gas streams using the amorphous composite of  $\alpha\text{-FeOOH}$  and activated carbon powder", *J. Ind Eng Chem Res.* 56, pp. 3116-3122, (2017).
- [56] Pourreza, A., Askari, S., Rashidi, A. M., Seif, A., Kooti, M., "Highly efficient  $\text{SO}_3\text{Ag}$ -functionalized MIL-101(Cr) for adsorptive desulfurization of the gas stream: Experimental and DFT study", *Chemical Engineering Journal.* 363, pp. 73-83, (2019).
- [57] Adib, F., Bagreev, A., Bandosz, T. J., "Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons", *J. Langmuir*, 16, pp. 1980-1986, (2000).
- [58] Xiao, Y., Wang, S., Wu, D., Yuan, Q., "Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions", *J. Hazard. Mater.* 153, pp. 1193-1200, (2008).