



Investigating Metal Organic Frameworks in Adsorptive Desulfurization

Mahya Ghasa¹, Farhad Khorashe², Zeinab Hajjar^{3*}, Saeed Soltanali⁴

¹ M.Sc. Student in Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

² Professor in Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology

³ PhD in Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

⁴ Assistant Professor in Catalysis Technologies Development, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

Received: 2 Oct 2022 Accepted: 8 Feb 2023

Abstract

Investigating methods to remove sulfur compounds from fuel is one of the most important and vital issues in the oil industry. Adsorptive desulfurization is known as one of the most promising desulfurization methods due to its low energy consumption. Metal-organic frameworks are a new family of porous materials with tunable structure and function. High specific surface area and porosity, adjustable pore size, and most importantly, high selectivity of metal-organic frameworks towards sulfur compounds, are among the features that distinguish this adsorbent from other adsorbents such as metal oxides, zeolites and carbon compounds, and they show higher adsorption capacities than other adsorbents due to the proper interaction with sulfur compounds. The dominant mechanisms in the adsorptive desulfurization process over metal-organic frameworks are π complexation, acid-base interaction, direct sulfur-metal interaction, and van der Waals forces. In this study, the application and mechanisms of MOF in adsorptive desulfurization was investigated.

Keyword: Metal-Organic Framework, Adsorptive Desulfurization, Sulfur Compounds, Adsorptive Mechanism

* Hajjarz@ripi.ir

Please Cite This Article Using:

Ghasa, M., Khorashe, F., Hajjar, Z., Soltanali, S., "Investigating Metal Organic Frameworks in Adsorptive Desulfurization", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 80, pp. 77-106, In Persian, (2023).

بررسی چارچوب‌های آلی-فلزی در گوگردزدایی جذبی

محیا قصاب^۱، فرهاد خراشه^۲، زینب حجار^{۳*}، سعید سلطانعلی^۴

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۲ دکترا، استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ دکترا، مرکز علوم و فناوری نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

^۴ دکترا، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۱۰ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹

چکیده

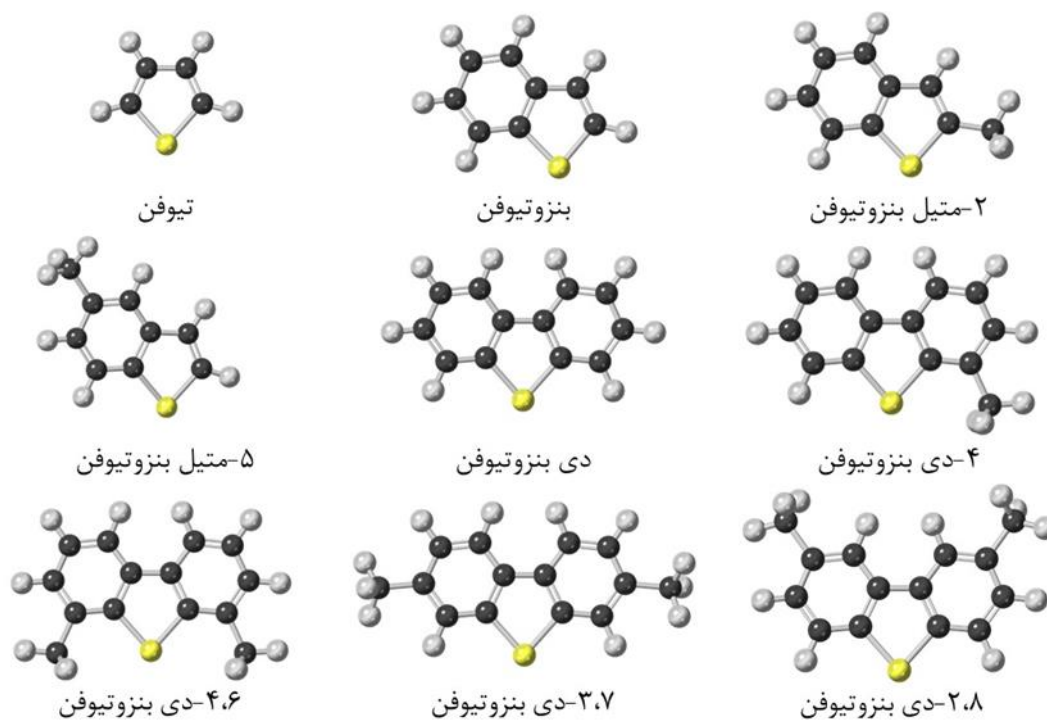
بررسی روش‌هایی برای حذف ترکیبات گوگردی از سوخت، از موضوعات مهم و حیاتی در صنعت نفت است. گوگردزدایی جذبی به دلیل مصرف پایین انرژی، به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های گوگردزدایی شناخته شده است. چارچوب‌های آلی-فلزی خانواده جدیدی از مواد متخلخل هستند که ساختار و عملکرد قابل تنظیم دارند. سطح ویژه و تخلخل بالا، اندازه منافذ قابل تنظیم و از همه مهم‌تر گزینش پذیری بالای چارچوب‌های آلی-فلزی نسبت به ترکیبات گوگردی، از جمله ویژگی‌هایی هستند که این جاذب را نسبت به سایر جاذب‌ها متمایز کرده و به دلیل برهمکنش مناسب با ترکیبات گوگردی ظرفیت جذب بسیار بالاتری را از جاذب‌هایی همچون اکسید فلزات، زئولیت‌ها و ترکیبات کربنی از خود نشان می‌دهند. پای کمپلکس، برهمکنش اسید و باز، برهمکنش مستقیم فلز-اتم گوگرد و نیروهای واندروالسی، مکانیسم‌های غالب فرآیند گوگردزدایی جذبی به روی چارچوب‌های آلی-فلزی هستند. در این مطالعه، کاربرد و مکانیزم چارچوب‌های آلی-فلزی در گوگردزدایی جذبی بررسی شد.

کلمات کلیدی: چارچوب آلی-فلزی، گوگردزدایی جذبی، ترکیبات گوگردی، مکانیزم جذب

* Hajjarz@ripi.ir

۱- مقدمه

سوخت‌های فسیلی رایج‌ترین منبع انرژی مورد استفاده در سراسر جهان هستند. با این حال، انتشار مواد شیمیایی خطرناک و سمی در طول استفاده از آنها، یک تهدید مهم برای جامعه انسانی و همچنین محیط زیست به شمار می‌آید [۱]. نفت خام، بنزین، گازوئیل، سوخت جت و نفت کوره از جمله سوخت‌های فسیلی حاوی ترکیبات گوگردی^۱ و نیتروژنی^۲ هستند که در طی احتراق، اکسیدهای خطرناکی مانند SO_x و NO_x تولید می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ترکیبات گوگردی موجود در این سوخت‌ها عمدتاً شامل تیوفن^۳ و مشتقات آن مانند بنزوتیوفن^۴، ۲-متیل بنزوتیوفن، ۵-متیل بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن^۵، ۴،۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۳،۷-دی متیل دی بنزوتیوفن و ۲،۸-دی متیل دی بنزوتیوفن هستند [۲].



شکل ۱- مهم‌ترین مشتقات تیوفن

پس از احتراق سوخت‌های حاوی ترکیبات گوگردی، اکسیدهای گوگرد به ویژه SO_2 که اکسید غالب است، در محیط منتشر شده و می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت و محیط زیست داشته باشد. دی اکسید گوگرد منتشر شده، با آب باران و رطوبت هوا واکنش داده و باعث تولید باران‌های اسیدی می‌شود. باران‌های اسیدی می‌تواند به خاک نفوذ کند، شاخ و برگ درختان را از بین ببرد، باعث خوردگی ساختمان‌ها و کاهش pH جریان‌های آبی شود [۳]. علاوه بر این، دی اکسید گوگرد به دلیل تولید سولفات توسط سوخت‌های حاوی ترکیبات گوگردی، کارایی کاتالیزور را کاهش داده و اثرات مسموم کننده‌ای بر کاتالیزورهای اتومبیل دارد. تشکیل ذرات آئروسول سولفات با قطری در حدود ۲/۵ میکرومتر

¹ SC

² NC

³ thiophene

⁴ benzothiophene

⁵ dibenzothiophene

می‌تواند مسئول بیماری‌های تنفسی در انسان باشد، زیرا این ذرات می‌توانند به داخل ریه‌ها نفوذ کنند [۴]. بنابراین، برای جلوگیری از تولید آلاینده‌های خطرناک، کاوش و توسعه روش‌های مختلف کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط زیست مورد نیاز است.

در طول دو دهه گذشته، چندین روش جایگزین برای حذف گوگرد از سوخت گزارش شده است. در میان آن‌ها، پنج روشی که بیشتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند عبارتند از: گوگردزدایی زیستی^۶، گوگردزدایی تبخیری^۷، گوگردزدایی جذبی^۸، گوگردزدایی استخراجی^۹، گوگردزدایی اکسایشی^{۱۰} [۵].

۱-۱- بررسی روش‌های مختلف گوگردزدایی

۱-۱-۱- گوگردزدایی اکسایشی

گوگردزدایی اکسایشی روش بسیار ملایمی را برای حذف گوگرد از سوخت‌های فسیلی ارائه می‌دهد. این روش شامل اکسیداسیون ترکیبات گوگردی داخل سوخت به سولفوکسیدها یا سولفون‌ها توسط یک اکسیدان است، که متعاقباً با استخراج با حلال یا هر روش مناسب دیگری از سوخت حذف می‌شود. این فرآیند باعث صرفه جویی در مصرف انرژی شده و باعث آزاد شدن مواد شیمیایی در محیط نمی‌شود. به عنوان مثال، گوگردزدایی اکسایشی بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و دی متیل دی بنزوتیوفن در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳ ساعت، با استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان یک اکسیدان در حضور حلال اوتکتیک انجام شد. اکسید نیتروژن و هیدروژن پراکسید از جمله اکسیدان‌های رایج مورد استفاده در گوگردزدایی اکسایشی می‌باشند [۵]. استفاده از فرمیک اسید و اسید استیک نیز در مقالات گزارش شده است. متانول حلال بسیار محبوبی است که در این فرآیند مورد استفاد قرار می‌گیرد و در سال‌های اخیر، مایعات یونی نیز توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند [۶]. انتخاب اکسیدان مناسب و حلال خوب از چالش‌های روش گوگردزدایی اکسایشی می‌باشد، زیرا برخی از اکسیدان‌ها منجر به انجام واکنش‌های جانبی ناخواسته می‌شوند و در نتیجه کیفیت سوخت را کاهش می‌دهند. علاوه بر این تهیه این اکسیدان‌ها و حلال‌ها از نظر اقتصادی به صرفه نمی‌باشد.

۱-۱-۲- گوگردزدایی استخراجی

گوگردزدایی استخراجی فرآیندی است که در آن ترکیبات گوگردی، بدون اینکه بر سایر ترکیبات موجود در سوخت تأثیر بگذارند، به طور گزینشی از سوخت حذف می‌شوند. این نشان می‌دهد که ارزش حرارتی سوخت تحت تأثیر قرار نخواهد گرفت. گوگردزدایی استخراجی در شرایط ملایم انجام می‌شود، به همین دلیل از نظر اقتصادی بسیار کارآمد است. همچنین این روش توجه بسیار زیادی را در صنعت به خود جلب کرده است، زیرا محصولات جانبی آن (همچون دی بنزوتیوفن) به عنوان یک ماده واسطه کلیدی در صنعت داروسازی عمل کرده و مشتقات آن به طور گسترده در صنایع کریستال‌های مایع و مواد رسانا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. بنابراین بازیابی ترکیبات گوگردی تیوفنیک از نفت بسیار ارزشمند است. اگرچه گوگردزدایی استخراجی در شرایط دمایی ملایم و بدون استفاده از کاتالیزور و

⁶ BDS

⁷ PDS

⁸ ADS

⁹ EDS

¹⁰ ODS

هیدروژن انجام می‌شود، اما انتخاب مناسب حلال‌ها برای استخراج گوگرد کار بسیار دشواری می‌باشد، زیرا اکثر حلال‌ها فرار هستند و استفاده مجدد از آن‌ها دشوار است. حلال‌هایی که به طور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: N_2 متیل پیرولیدون^{۱۱}، N,N -دی متیل فرمامید^{۱۲}، N -متیل ایمیدازول^{۱۳}. این حلال‌ها برای حذف ترکیبات گوگردی تیوفنی موثر هستند، اما انحلال پذیری بالایی دارند که باعث از بین رفتن ماده استخراج کننده و در نتیجه آلودگی سوخت می‌شود. مایعات یونی برای غلبه بر چالش انحلال پذیری به کار گرفته شدند، اما این مایعات به دلیل وجود اسید لوئیس، در حضور رطوبت باعث تشکیل هیدروژن کلرید می‌شوند. هیدروژن کلرید تشکیل شده به دلیل برهمکنش قوی اسید لوئیس با تیوفن‌ها به راحتی حذف نمی‌شود. از این رو، این فرآیند از نظر اقتصادی غیرممکن است. مایعات یونی فاقد اسید لوئیس نیز در گوگردزدایی سوخت مورد بررسی قرار گرفتند، اما عملکرد بسیار پایینی از آن‌ها گزارش شده است [۸].

۱-۱-۳- گوگردزدایی زیستی

در این فرآیند، سویه‌های میکروارگانیسم‌ها (عمدتاً باکتری‌ها) برای حذف اتم‌های گوگرد از ترکیبات آلی موجود در سوخت، بدون تأثیر بر چارچوب کربنی ترکیبات آلی گوگردی در سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنزیم‌های تولید شده توسط میکروپها به صورت درون سلولی یا خارج سلولی به ترکیبات آلی گوگرد موجود در سوخت حمله کرده و گوگرد از طریق یک سری واکنش‌های مربوط به آنزیم‌ها حذف می‌شود. این فرآیند در مصرف انرژی صرفه جویی کرده، از کاتالیزورهای زیست تخریب‌پذیر استفاده می‌کند و باعث آزاد شدن مواد مضر در اتمسفر نمی‌شود، بنابراین یک فرآیند بی خطر برای محیط زیست محسوب شده و می‌تواند یک روش با ارزش در صنعت به شمار آید. میکروپها از طریق متابولیسم خود، به صورت طبیعی تمایل دارند برای به دست آوردن انرژی به ترکیبات گوگردی حمله کنند [۹]. اگرچه این روش سبز و سازگار با محیط زیست است، حساسیت میکروارگانیسم‌ها که بر حمل، نگهداری و استفاده از آن‌ها تأثیر می‌گذارد، موضوع اصلی تأثیرگذار بر این فرآیند است [۱۰]. علاوه بر این، گزینش پذیری بیوکاتالیزورها و تجزیه زیستی بسیار آهسته‌ی آن‌ها از چالش‌های جدی پیش روی این فرآیند می‌باشند، زیرا میکروپها برای هر ترکیب به خصوص هستند و در برخی از شرایط واکنش بهترین عملکرد را دارند. موفقیت این فرآیند تا حد زیادی به فعالیت، ماندگاری و میزان مقاومت آنزیم‌ها در برابر دینامیک واکنش‌ها بستگی دارد که می‌تواند این روش را به روشی نامطلوب تبدیل کند، زیرا آنزیم‌ها تنها می‌توانند در دمای خاصی بهترین عملکرد را داشته باشند [۱۱].

۱-۱-۴- گوگردزدایی تبخیری

جداسازی ترکیبات آلی گوگردی توسط فرآیند تبخیر، یکی از فناوری‌هایی می‌باشد که جدیداً توسعه یافته است. این روش به دلیل مصرف کم انرژی مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته است. در گوگرد زدایی تبخیری، غشاهای پلیمری متراکم و غیرمتخلخل، ترکیبات گوگردی را بر اساس انحلال پذیری و نفوذپذیری، از سایر هیدروکربن‌ها جدا می‌کنند. نیروی محرکه این فرآیند تبخیر، اختلاف فشار بخار بین محلول خوراک داغ و بخار در حال انتشار است. این روش می‌تواند فرآورده‌های نفتی با نقطه جوش نزدیک را به راحتی از هم جدا کند. بسیاری از غشاهای پلیمری مانند

¹¹ NMP

¹² DMF

¹³ NIM

پلی اتیلن گلیکول^{۱۴}، پلی اورتان^{۱۵}، پلی اتر بلوک آمید^{۱۶}، اتیل سلولز^{۱۷}، پلی دی متیل سیلوکسان^{۱۸} و پلی آمید^{۱۹} در این فرآیند مورد بررسی قرار گرفتند. پارامتر حلالیت و قطبیت غشاء دو عامل اصلی برای حذف ترکیبات گوگردی توسط غشاهای پلیمری هستند. کاربرد صنعتی این روش به دلیل هزینه بالای غشاها، محدودیت دسترسی به غشاها و عملکرد ناکافی غشاها با خوراک واقعی، نسبتاً محدود است [۱۲].

۱-۱-۵- گوگردزدایی هیدروژنی

معروف‌ترین روش گوگردزدایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، گوگردزدایی هیدروژنی از سوخت است. در این روش، برای کاهش هترواتم‌هایی مانند گوگرد، نیتروژن یا اکسیژن و تبدیل آن‌ها به شکل شیمیایی دیگری و در نتیجه حذف هترواتم‌ها^{۲۰}، سوخت در جریانی از هیدروژن تصفیه می‌گردد. این روش به دلیل کارایی آن در حذف ترکیبات گوگردی مانند سولفیدها^{۲۱} و تیول‌ها^{۲۲}، مورد توجه محققان بسیاری قرار گرفته و در صنعت به صورت بسیار گسترده‌ای به کار می‌رود. اگرچه فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما دارای چندین محدودیت اجتناب ناپذیر است و کارایی آن در حذف تیوفن‌ها و مشتقات آن محدود می‌باشد. هنگامی که گوگردزدایی تا غلظت‌های بسیار پایین مورد نظر باشد، این روش نقطه ضعف خورد را نمایان می‌کند. علاوه بر این، دما و فشار بالای مورد نیاز در این روش و در نتیجه مصرف انرژی زیاد، این روش را تا حدودی غیراقتصادی و پرهزینه می‌کند، زیرا فرآیند در دماهای بالا از ۳۰۰ درجه سانتیگراد تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳۰ تا ۱۳۰ اتمسفر در حضور کاتالیزورهایی مانند NiMo و CoMo انجام می‌شود. مصرف بالای هیدروژن گران قیمت، هزینه عملیاتی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، رسوب کاتالیزور و افت فشار ناشی از آن، چالش‌های عملیاتی بیشتری را ایجاد می‌کند [۱۳].

۱-۱-۶- گوگردزدایی جذبی

گوگردزدایی جذبی یکی از روش‌های مهم جذب گوگرد مبتنی بر جذب فاز مایع است [۱۴]. این روش به دلیل ماهیت ارزان، سهولت نسبی عملیات و سازگاری با انواع پردازنده‌های سوختی، در بین محققان بسیار محبوب است. این روش شامل حذف گوگرد از سوخت توسط یک جاذب فعال یا عامل دار شده است. گوگردزدایی جذبی شامل حذف ترکیبات آلی گوگردی از برش‌های نفتی توسط فرآیندهای جذب فیزیکی شیمیایی^{۲۳} است. عدم نیاز به هیدروژن، شرایط عملیاتی ملایم (دمای اتاق تا حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و قابلیت احیای جاذب‌ها، این روش را به یک روش مقرون به صرفه برای گوگردزدایی تبدیل کرده است. گوگردزدایی جذبی یک پدیده سطحی می‌باشد، پس کارایی آن بیشتر به خواص بافتی جاذب بستگی دارد. ویژگی‌های مطلوب عبارتند از: مساحت سطح و حجم منافذ بالا، تخلخل بالا، سایت‌های فعال سطحی بیشتر، استحکام و پایداری ساختاری خوب. الزامات اصلی برای یک جاذب موثر شامل روش

¹⁴ polyethylene glycol

¹⁵ polyurethane

¹⁶ polyether block amide

¹⁷ ethylcellulose

¹⁸ polydimethylsiloxane

¹⁹ polyimide

²⁰ heteroatoms

²¹ sulfides

²² thiols

²³ physicochemical

آماده سازی آسان، شرایط عملیاتی ملایم، تخلخل بالا، قابلیت بازیابی و احیای مناسب و امکان سنجی محیطی است [۵، ۱۴، ۱۵]. از آنجایی که گوگردزدایی جذبی عمدتاً به ظرفیت جذب ماده بستگی دارد، انتخاب جاذب بسیار مهم است. حذف ترکیبات گوگردی از سوخت با استفاده از انواع مختلف جاذبها بررسی شده است که برخی از بهترین و کارآمدترین جاذبها عبارتند از: کربن فعال، زئولیتها، سیلیس مزوپور، آلومینا و مواد ساخته شده از آنها و رزینهای تبادل یونی.

۱-۲- ملاحظات اقتصادی در انتخاب فرآیند گوگردزدایی

در حال حاضر، فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی تنها روشی است که کاربرد صنعتی دارد، اما تقاضای هیدروژن و نیاز به دمای بالا که منجر به پرهزینه شدن این عملیات می شود، از بزرگترین چالشهای این روش است. بسیاری از فرآیندهای شرح داده شده در بخشهای قبلی هنوز در مرحله آزمایشگاهی قرار دارند و برای صنعتگران جذابیت اقتصادی ندارند، زیرا فناوری عملیاتی شدن آنها در مقیاس بزرگ هنوز در دست توسعه است و یا تجهیزات و مواد مورد نیاز برای کاربرد آنها در مقیاس بزرگ در دسترس نمی باشد. به عنوان مثال، چالش گوگردزدایی استخراجی با استفاده از مایعات یونی، انتخاب بین فعالیت بالا اما انحلال حلال در سوخت، یا عملکرد پایین بدون انحلال حلال در سوخت می باشد. در رابطه با گوگردزدایی زیستی، میکروارگانیسمها به شرایط واکنش بسیار حساس هستند. با وجود فعالیت و گزینش پذیری بالا، موفقیت این فناوری هنوز تا حد زیادی به نحوه استفاده از میکروارگانیسمها بستگی دارد. انتخاب مناسب اکسیدانها و حلالهای سازگار، از جمله چالشهای گوگردزدایی اکسایشی هستند، زیرا بسیاری از ترکیبات اکسیدان/حلال منجر به واکنشهای جانبی ناخواسته می شود و در نتیجه کیفیت سوخت را کاهش می دهد. گوگرد زدایی جذبی از نظر عملیاتی روشی آسان و ارزان می باشد که توسعهی آن به حالت صنعتی، نسبت به سایر روشها ساده و مقرون به صرفه تر است.

۱-۳- مکانیزم گوگردزدایی جذبی

۱-۳-۱- جذب سطحی

جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال (گاز یا مایع) به سطح یک جاذب سطحی جامد منتقل می شوند. در عملیات جذب از قابلیت بعضی از جامدات (جاذبها) در جذب بعضی از مواد موجود در محلول به روی سطح استفاده می شود. جذب سطحی را می توان به صورت تمایل مولکولهای فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد معرفی کرد. فرآیند جذب فرآیندی گرماده است، بنابراین دمای پایین و فشار بالا به لحاظ ترمودینامیکی برای آن مساعد است. جذب سطحی از لحاظ نوع پیوند بین جاذب شونده و جاذب و نیروی بین مولکولی به دو دسته تقسیم می شود:

الف- جذب فیزیکی^{۲۴}

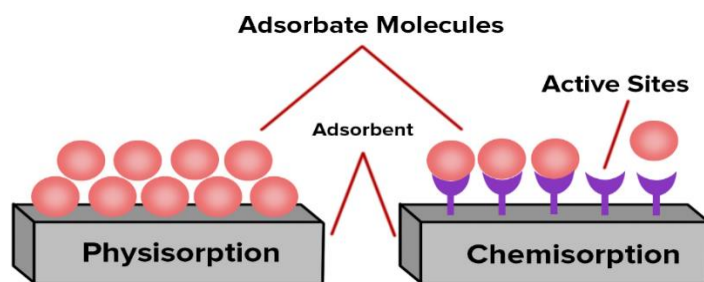
نیروی برهمکنش اساسی جذب فیزیکی، نیروی واندروالس است. این نیروی بسیار ضعیفی است که دو مولکول را به همدیگر جذب می کند، اما این نیرو شامل تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی نمی شود. اگرچه انرژی این برهمکنش بسیار ضعیف است، جذب فیزیکی نقش مهمی در طبیعت بازی می کند. این نوع جذب یک فرآیند برگشت

²⁴ Physisorption

پذیر است نیروهای واندرالس از برهمکنش بین دوقطبی‌های الکتریکی القایی، دائمی یا گذرا سرچشمه می‌گیرند. در جذب سطحی فیزیکی، جذب شونده بصورت یک یا چندلایه روی سطح جاذب جذب می‌شود. همچنین جذب سطحی فیزیکی با افزایش دما، کاهش پیدا می‌کند، بنابراین راندمان جذب با کاهش دما، افزایش می‌یابد. در دمای پایین این نوع جذب غالب می‌باشد.

ب- جذب شیمیایی^{۲۵}

جذب شیمیایی نوعی جذب است که شامل یک واکنش شیمیایی بین سطح جاذب و ماده جذب شونده شده و پیوندهای شیمیایی جدید در سطح جاذب ایجاد می‌کند. برهمکنش قوی بین جذب شونده و سطح جاذب، انواع جدیدی از پیوندهای الکترونیکی را ایجاد می‌کند. ماهیت جذب شیمیایی بسته به خواص شیمیایی و ویژگی‌های ساختاری سطح می‌تواند بسیار متفاوت باشد. پیوند بین ماده جذب شونده و جاذب در جذب شیمیایی پیوند یونی یا پیوند کووالانسی است. جذب شیمیایی یک فرآیند برگشت ناپذیر است، زیرا برای انجام واکنش برگشت، به انرژی زیادی نیاز دارد. برخلاف جذب فیزیکی، در این نوع جذب با افزایش دما، سرعت جذب یا واکنش افزایش می‌یابد، در نتیجه راندمان جذب سطحی نیز افزایش می‌یابد. در جذب شیمیایی جذب شونده بصورت تک لایه روی جاذب جذب می‌شود. در شکل ۲ تفاوت بین جذب فیزیکی و جذب شیمیایی را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۲- جذب فیزیکی و جذب شیمیایی

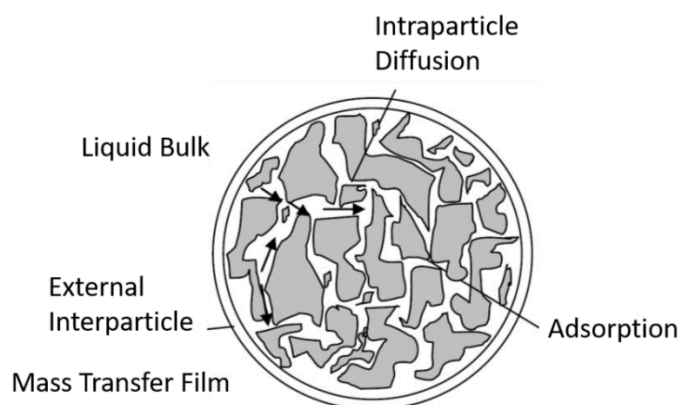
۱-۳-۲- مکانیسم جذب سطحی

۱-۳-۲-۱- سینتیک جذب

دانستن سینتیک جذب برای طراحی سیستم‌های جذب ضروری است. مطالعات و مدل‌سازی سینتیکی امکان برآورد نرخ جذب، استخراج معادلات مناسب و شناسایی مکانیسم‌های واکنش احتمالی را فراهم می‌کند. در گوگردزدایی جذبی، واکنش‌ها روی سطح اتفاق می‌افتد، بنابراین سینتیک جذب آن به طور قابل توجهی با واکنش‌های معمولی فاز گاز یا مایع متفاوت است. سینتیک جذب شامل سه مرحله است که در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۶]. جاذب‌های مورد استفاده در گوگردزدایی جذبی مواد متخلخل هستند و جذب روی آنها شامل (۱) انتقال جذب شونده از فاز مایع به فاز جامد به دلیل گرادیان غلظت، (۲) نفوذ داخلی جذب شونده در منافذ جاذب و (۳) جذب در داخل منافذ است. در مرحله (۱) ماده جذب شونده از طریق فیلم مایع اطراف جاذب منتقل می‌شود. اختلاف غلظت بین محلول

²⁵ Chemisorption

بالک و سطح جاذب، نیروی محرکه نفوذ خارجی است. چندین مدل جنبشی از جمله سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای گوگردزدایی جذبی مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳- مراحل سینتیک جذب به روی جاذب [۴۵]

۱-۱-۲-۳-۱ مدل سینتیک شبه مرتبه اول^{۲۶}

لاگرگرن^{۲۷} معادله ریاضی مدل سینتیک شبه مرتبه اول را به صورت زیر ارائه داد [۱۷]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (۱)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۲)$$

که در آن q_e مقدار جذب شده در حالت تعادل (mg S/g)، q_t مقدار جذب شده در زمان t (mg S/g) و k_1 ثابت جنبشی شبه مرتبه اول (1/hr) است.

۱-۲-۱-۲-۳-۱ مدل سینتیک شبه مرتبه دوم^{۲۸}

بر خلاف مدل سینتیک شبه مرتبه اول که مراحل اولیه فرآیند جذب را توصیف می‌کند، مدل جنبشی شبه مرتبه دوم فرآیند جذب را به صورت کامل توصیف می‌کند. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با معادله زیر ارائه می‌شود [۱۸]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (۴)$$

که در آن k_2 ثابت جنبشی شبه مرتبه دوم و $hr = k_2 q_e^2$ ثابت سرعت اولیه است.

²⁶ pseudo-first order (PFO) kinetic model

²⁷ Lagergren

²⁸ pseudo-second order (PSO) kinetic model

۱-۳-۲-۱-۳- مدل نفوذ درون ذره‌ای^{۲۹}

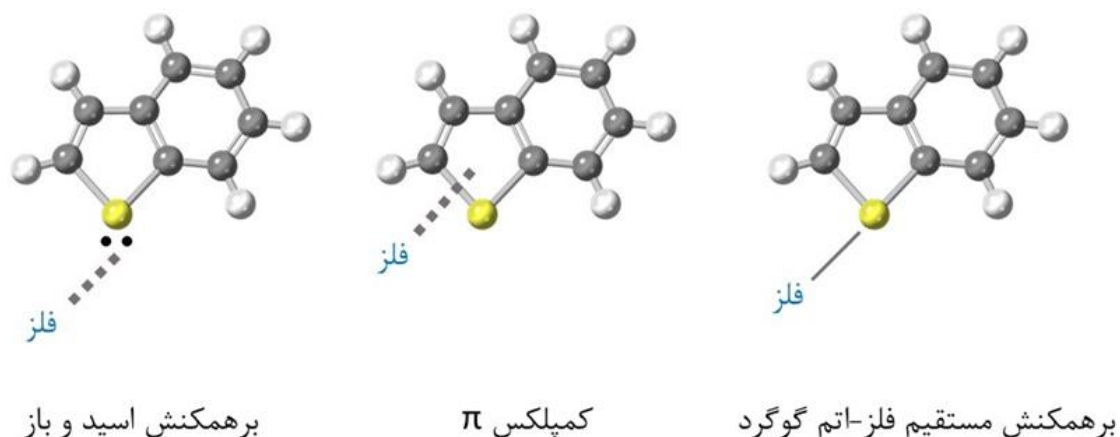
از معادله نفوذ درون ذره‌ای و بر^{۳۰} برای ارائه بینشی در مورد مراحل کنترل کننده سرعت در سینتیک جذب استفاده شد. اگر نمودار q_t برحسب جذر زمان ($t^{0.5}$) خطی باشد، به این معنی است که نفوذ درون ذره‌ای تنها مرحله کنترل کننده سرعت در فرآیند جذب است. از عبارت ریاضی زیر برای رسم نمودار q_t برحسب جذر زمان استفاده شد [۱۹].

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (7)$$

که k_{diff} ثابت سرعت نفوذ درون ذره‌ای و C عرض از مبدا نمودار است. C نشان دهنده ضخامت لایه مرزی است؛ یعنی هر چه مقدار C بزرگتر باشد، تأثیر لایه مرزی بیشتر است [۲۰].

۱-۳-۳-۱- مکانیسم‌های غالب در گوگردزدایی جذبی توسط چارچوب‌های آلی-فلزی

در گوگردزدایی جذبی، ترکیبات گوگردی از طریق جذب فیزیکوشیمیایی و با استفاده از یک جاذب انتخابی حذف می‌شوند. بسته به ترکیب شیمیایی سطح جاذب، مولکول‌های گوگرد از طریق کمپلکس پی^{۳۱}، برهمکنش اسید-باز، برهمکنش مستقیم فلز-گوگرد و نیروهای واندروالس حذف می‌شوند. گزینش پذیری جاذب‌ها نسبت به ترکیبات گوگردی به برهمکنش فیزیکی (نیروی واندروالسی^{۳۲}) یا برهمکنش شیمیایی (پیوندهای سیگما و پی^{۳۳}) بین مولکول‌های جذب شونده یا هدف (گوگرد) و سایت‌های فعال روی سطح جاذب بستگی دارد [۲۱]. جذب شیمیایی عمدتاً از یک یا ترکیبی از مکانیسم‌هایی که در شکل ۴ نشان داده شده است، پیروی می‌کند.



شکل ۴- مکانیسم‌های جذب در گوگردزدایی جذبی بنزونیوفن

۱-۳-۳-۱-۱- کمپلکس π

اولین گزارش در مورد حذف جذبی ترکیبات گوگردی توسط π کمپلکس به سال ۲۰۰۳ باز می‌گردد. یانگ و همکاران جذب امیدوارکننده‌ای توسط زئولیت‌های نوع Y اصلاح شده با برخی یون‌های فلزی خاص را مشاهده کردند [۲۲].

²⁹ intraparticle diffusion model

³⁰ Weber

³¹ Π complexation

³² Vander Waals force

³³ sigma and pi bonds

π کمپلکس با اهدادی تعدادی الکترون از اوربیتال های π حلقه های هترو به اوربیتال های s خالی فلزات تشکیل می شود. به طور همزمان، اهدای مجدد الکترون ها از اوربیتال های d فلزات به اوربیتال های خالی π^* (یعنی اوربیتال های π ضد پیوندی) حلقه هترو رخ می دهد. ترکیبات حاوی گوگرد توسط کمپلکس π در جهت صاف و رو به پایین به روی جاذب ها جذب می شوند که مانع فضایی را کاهش داده و در نتیجه کارایی جذب را افزایش می دهد. برجسته ترین یون های فلزی π کمپلکس عبارتند از: Cu^+ و Ag^+ ، و از بین این دو، Cu^+ به دلیل در دسترس بودن و هزینه پایین تر از محبوبیت بیشتری برخوردار است. با این حال، مشکل Cu^+ پایداری پایین آن است که تمایل دارد به یون Cu^{2+} و فلز مس تبدیل شود. بنابراین، اغلب یک روش پایدار کننده برای استفاده از جاذب مس در فرآیندهای تجاری مورد نیاز است. این نقطه ضعف را می توان با استفاده از یک عامل کاهنده مانند Na_2SO_3 برطرف کرد [۲۲].

۱-۳-۲- برهمکنش اسید و باز

رایج ترین و قابل درک ترین مکانیسم جذب گوگردزایی، برهمکنش های اسید و باز است. جذب در فاز گاز و فاز مایع به خوبی توسط این مکانیسم توضیح داده می شوند. که بسیاری از چارچوب های آلی فلزی به دلیل داشتن سایت های فلزی باز می توانند به عنوان اسیدهای لوئیس عمل کرده و یک جفت الکترون را بپذیرند. جذب ترکیبات ساده حاوی گوگرد را می توان با برهمکنش با سایت های اسیدی یون فلزی توسط کئوردیناسیون و همچنین اسید و باز سخت و نرم پیرسون توضیح داد. با توجه به مفهوم اسید-باز سخت و نرم پیرسون، بازها را می توان به دو دسته طبقه بندی کرد. یک دسته قابل قطبی و دسته دیگر غیرقابل قطبی شدن هستند. این دو گروه به ترتیب به عنوان بازهای "سخت" ^{۳۴} و نرم ^{۳۵} نام گذاری می شوند. به طور مشابه، اسیدها را می توان بر اساس تمایل آنها به برهمکنش با بازهای سخت یا نرم طبقه بندی کرد. اسیدهایی که برهمکنش قوی با بازهای سخت و نرم ایجاد می کنند، به ترتیب اسیدهای سخت و نرم نامیده می شوند. بر اساس مفهوم پیرسون، بازهای حاوی گوگرد نسبتا نرم هستند. بنابراین، ترکیبات حاوی گوگردی باز نرم محسوب شده و تمایل زیادی برای جذب به روی اسیدهای لوئیس نرم، مانند Cu^{2+} ، Zn^{2+} و Co^{2+} از خود نشان می دهند [۲۳].

علاوه بر سایت های فلز مرکزی یا گروه های عاملی سطح، اسیدیته چارچوب های آلی فلزی را نیز می توان با اصلاح با روش های مناسب بهینه سازی کرد. بدین منظور، هتروپلی اسیدها (HPAs) نقش مهمی را ایفا می کنند [۲۴]. این مواد گاهی اوقات از نظر اندازه حجیم هستند و در طول سنتز چارچوب های آلی فلزی به آنها اضافه می شوند و بنابراین می توانند به طور موثر در داخل چارچوب این جاذب ها به دام بیفتند [۲۵]. به این ترتیب، آنها می توانند به عنوان بخش های عاملی اسیدی در طول فرآیند جذب عمل کنند. یکی از برجسته ترین هتروپلی اسیدها، PWA است که می تواند برای حذف ترکیبات گوگردی اساسی در داخل منافذ چارچوب های آلی فلزی تلقیح شود [۲۶]. نمک های فلزی اسیدی لوئیس، پس از تلقیح، برای بهبود جذب آلاینده های سوخت نیز مفید هستند. یکی از چالش های تلقیح یا پیوند، کاهش تخلخل به دنبال اصلاحات چارچوب های آلی فلزی است که باعث ایجاد اثرات منفی بر ظرفیت جذب چارچوب های آلی فلزی می شود. بنابراین، بهینه سازی تلقیح یا پیوند برای به دست آوردن جذب بهتر با وجود کاهش تخلخل مفید است.

³⁴ Hard

³⁵ Soft

سایت‌های فلزی باز چارچوب‌های آلی فلزی از سایت‌های فعال بسیار مهم برای جذب هستند. چندین چارچوب آلی فلزی، مانند HKUST-1، MOF-74 (نیکل، منگنز، کبالت و غیره)، MIL-100(Cr, Fe) و MIL-101(Cr) و غیره، با سایت‌های فلزی باز جاذب‌های بسیار امیدوارکننده‌ای هستند. به دلیل آرایش بسیار منظم چارچوب‌های آلی فلزی، سایت‌های فلزی باز که توسط کانال‌های منافذ منظم چارچوب‌های آلی فلزی احاطه شده‌اند، می‌توانند برای اصلاح شکل، اندازه و برهمکنش‌های گزینشی برای جذب چندین مولکول استفاده شوند. این موضوع ممکن است برای جاذب‌های معمولی، به عنوان مثال، زئولیت‌ها، کربن فعال یا سیلیس مزوپور ممکن نباشد. اثر کئوردیناسیون را می‌توان به راحتی از طریق عملکرد جاذب چارچوب‌های آلی فلزی هم ساختار درک کرد. چارچوب‌های آلی فلزی هم ساختار از نظر ساختار مشابه و فقط در یون‌های فلزی مرکزی متفاوت هستند [۲۷]. وورد^{۳۶} و همکاران تحقیقاتی را با استفاده از چهار چارچوب MIL-100 شامل فلزات مرکزی Al^{3+} ، V^{3+} ، Cr^{3+} و Fe^{3+} انجام دادند [۲۸]. آنها دریافتند که چارچوب آلی فلزی V^{3+} بهترین جاذب برای ترکیبات گوگردی آروماتیک است که به برهمکنش هماهنگ و آنتالپیک با سایت‌های فلزی باز نسبت داده شد. علاوه بر این، اهمیت پیوندهای کئوردیناسیونی و یون‌های فلزی مرکزی در حذف نیز با جذب آرسنیک اسیدهای آلی با چارچوب‌های آلی فلزی هم ساختار، مانند MIL-100 حاوی یون‌های Al، Cr و Fe تأیید شد [۲۹].

۱-۳-۳- برهمکنش مستقیم گوگرد و فلز

این برهمکنش شامل تشکیل پیوند سیگمای^{۳۷} مستقیم بین فلز و گوگرد از طریق اهدای جفت الکترون‌های تک‌اتم‌های گوگرد ترکیبات آلی گوگردی به اتم‌های فلزی جاذب می‌باشد. جذب فیزیکی از طریق نیروهای واندروالسی، گزینش پذیری ترکیبات گوگردی را کنترل نمی‌کند. برهمکنش کمپلکس π قوی تر از برهمکنش واندروالسی است و به گزینش پذیری بالاتر ترکیبات گوگردی نسبت به سایر ترکیبات کمک می‌کند. گوگردزدایی جذبی از طریق پیوند مستقیم گوگرد-فلز باعث جذب گزینشی ترکیبات گوگردی از خوراک می‌شود. این مکانیسم معمولاً در جاذب‌های فلزی دیده می‌شود. در برهمکنش اسید-باز، ترکیبات گوگردی با سایت‌های اسیدی روی پایه برهمکنش می‌دهند [۵].

۱-۳-۴- نیروی واندروالسی

معمول‌ترین (اما بسیار ضعیف) برهمکنش در مولکول‌ها، برهمکنش واندروالسی است. این نیرو نقش مهمی را در جذب ایفا می‌کند. از آنجایی که نیروی واندروالسی فقط در دماهای پایین قابل اعمال است و جذب معمولاً در دماهای پایین/محیط انجام می‌شود، نیروی واندروالسی را می‌توان به راحتی در کاربردهای جذب مشاهده کرد. برای چارچوب‌های آلی فلزی، به دلیل تداخل نسبتاً بالای چارچوب‌های آلی فلزی، می‌توان از این برهمکنش به طور امیدوارکننده‌تری استفاده کرد. ترکیباتی که هیچ‌گونه برهمکنش شیمیایی خاصی با جاذب‌ها نشان نمی‌دهند ممکن است از طریق نیروهای واندروالسی جذب شوند [۳۰].

³⁶ Voorde

³⁷ σ bond

۱-۳-۳-۵- اثر تخلخل

تخلخل جاذب‌ها نقش مهمی در جذب دارد، زیرا بر قابلیت جذب آنها تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، در حین گوگردزدایی جذبی، امکان جداسازی گزینشی مولکول‌هایی که اندازه مولکولی متفاوتی دارند وجود دارد. این موضوع زمانی درست است که اندازه مولکولی ترکیب تیوفنیک کوچکتر از منافذ MOF باشد. در طول جذب، مولکول‌ها می‌توانند در کانال‌های متخلخل نفوذ کرده و جذب سایت‌های جذب فعال شوند. برعکس، اگر اندازه مولکولی مشابه یا بزرگتر از اندازه منافذ MOF باشد، موانع فضایی نفوذ به داخل چارچوب را با مشکل روبرو کرده و جذب نمی‌تواند انجام شود [۳۱].

۴-۱- بررسی انواع جاذب‌های مورد استفاده در گوگردزدایی جذبی

۴-۱-۱- جاذب‌های مبتنی بر زئولیت‌ها

زئولیت‌های طبیعی به بیش از ۱۰۰ شکل در حوزه‌های مختلف زمین‌شناسی وجود دارند [۳۲]. به دلیل ساختار اسکلت پایدار و توانایی انجام تبادل کاتیونی، زئولیت‌ها معمولاً برای فرآیند گوگردزدایی جذبی مورد مطالعه قرار می‌گیرند. ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری زئولیت‌های فلزی تبادل‌ی کاتیونی نسبت به ترکیبات گوگردی، به دلیل وجود سایت‌های فعال فلزی در سطح، بسیار بالا است [۳۳]. کلینوپتیلولیت^{۳۸} فراوان‌ترین زئولیت طبیعی است و کاربردهای بیشتری نسبت به سایر زئولیت‌های طبیعی دارد [۳۴]. رحمان^{۳۹} و همکاران، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت را به عنوان جاذب برتر گوگردزدایی عمیق برای حذف ترکیبات تیوفنیک (تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن) و ایزوپروپیل مرکاپتان از ایزواکتان به عنوان سوخت مدل استفاده کردند. اصلاح بیشتر با آلومینیوم زدایی (با استفاده از اسید اگزالیک) و تبادل یون با Ni^{2+} ، باعث بهبود خواص جذب و بازیابی در جذب بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن شد [۳۵]. ادغام نیکل منجر به افزایش جذب گوگرد از طریق پیوندهای کمپلکس π بین جفت الکترون‌های تک اتم‌های گوگرد و اوربیتال d خالی اتم‌های نیکل می‌شود. این جاذب ظرفیت جذب اولیه خود را حتی پس از ۵ سیکل بازیابی حفظ می‌کند که آن را به یک جاذب بالقوه برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند [۳۵]. آلومینوسیلیکات‌های سنتز شده به ویژه فوژازیت (نوع FAU) به طور گسترده برای کاربردهای متفاوتی نسبت به زئولیت‌های طبیعی استفاده می‌شوند. زئولیت‌های FAU به دلیل منحصر به فرد بودن خواص فیزیکوشیمیایی خود، مانند ساختار منافذ خوب، مساحت سطح وسیع و اسیدیته سطح، معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذب ترکیبات گوگردی توسط عوامل مختلف افزایش می‌یابد، که شامل در دسترس بودن سایت‌های فعال داخلی منافذ زئولیت‌ها از طریق ایجاد مزوپورها و میکروپورها در زئولیت، بسته به اندازه جاذب است. این اصلاح به نفوذ بهتر مولکول‌های حجیم مانند جذب دی‌بنزوتیوفن و دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن کمک کرده و از این رو ظرفیت جذب را بهبود می‌بخشد. همچنین، زئولیت‌ها با اسیدیته بالا که نسبت سیلیس به آلومینیوم پایینی دارند، دارای مقادیر قابل توجهی سایت‌های اسیدی برونستد هستند و در اصل جذب گوگرد را بهبود می‌بخشند. تجزیه ترکیبات گوگردی منجر به تشکیل یون‌های قلیایی می‌شود که به خوبی توسط سایت‌های اسیدی جذب می‌شوند. نه تنها FAU، بلکه سایر چارچوب‌های زئولیت نیز با فلز(ها) اصلاح شده‌اند تا ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری و پتانسیل بازیابی این جاذب‌ها در جذب گوگرد را بهبود بخشد [۳۶، ۳۷].

³⁸ Clinoptilolite

³⁹ Rahman

زئولیت‌های Na-Y و H-Y ، Ag-Y ، Cu(I)-Y برای گوگردزدایی تیوفن در شرایط دما و فشار محیط در مخلوط‌های مایع بنزن و/یا نرمال اکتان استفاده شدند. زئولیت Cu(I)-Y بدست آمده از احیای خودبخود زئولیت Cu(II)-Y نسبت به سایر زئولیت‌ها برتری داشت. سوخت بدون گوگرد، به دلیل برهمکنش ضعیف جاذب-جذب شونده مولکول‌های Na-Y و تیوفن ناشی از عدم وجود کمپلکس π ، در با تمام جاذب‌های مورد مطالعه به جز Na-Y امکان پذیر است. وینای^{۴۰} و همکاران، اثر پارامترهای فرآیندی مانند سرعت جریان و نفوذ، رطوبت، آروماتیک بودن، غلظت اولیه گوگرد و اندازه ذرات را بر روی زئولیت Ni-Y به عنوان جاذب برای سوخت مدل و دیزل ارزیابی کردند. راندمان Ni-Y با توجه به ظرفیت پیشرفت با زئولیت‌های Cu-Y ، Fe-Y و Zn-Y مقایسه شد و Ni-Y بهترین عملکرد جذب را در آزمایشات جذب برای دیزل تجاری نشان داد. ظرفیت جذب Ni-Y ، هنگامی که سوخت مدل حاوی مقدار قابل توجهی از رطوبت است، به دلیل میل قوی زئولیت‌ها نسبت به مولکول‌های آب به شدت تحت تاثیر وجود رطوبت قرار دارد. به طور مشابه، اثر آروماتیک بودن در غلظت‌های مختلف در سوخت نقش مهمی در گوگرد زدایی عمیق ایفا می‌کند. این مطالعه نشان داد که حضور بنزن می‌تواند به شدت مانع جذب دی متیل دی بنزوتیوفن شود، در حالی که بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن هنوز هم می‌توانند تا حد خوبی جذب شوند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت گوگردزدایی عمیق دی متیل دی بنزوتیوفن در حضور بنزن به ویژه در غلظت بالا به دلیل رقابت قوی بین هر دو برای یک سایت فعال، چالش برانگیز است، در حالی که بنزن بهتر جذب می‌شود [۳۸].

۱-۴-۲- جاذب‌های مبتنی بر اکسید فلزات

جاذب‌های مبتنی بر اکسید فلزات دلیل دارا بودن ویژگی‌های جذاب متعددی همچون روش‌های سنتز ساده، پایداری ساختاری خوب و نامحلول بودن در حلال‌های رایج، برای گوگردزدایی جذبی مورد مطالعه قرار گرفتند. پرکاربردترین جاذب‌های اکسید فلزی عبارتند از: Al_2O_3 ، TiO_2 و SiO_2 و ZnO و اکسیدهای فلزی مخلوط. در میان اکسیدهای فلزی Al_2O_3 به دلیل هزینه کم، در دسترس بودن آسان و آماده سازی آسان، توجه محققان را به خود جلب کرده است [۳۹]. اگرچه عملکرد جاذب‌های مبتنی بر اکسید فلز برای گوگردزدایی جذبی امیدوارکننده به نظر می‌رسد، امروزه کاربرد عملی آن‌ها بسیار محدود است. ایراد اصلی استفاده از جاذب‌های مبتنی بر اکسید فلزی این است که فلز و اکسید فلز به شدت به ترکیبات آلی گوگردی متصل می‌شوند و بازیابی و استفاده مجدد از آن‌ها بسیار دشوار است [۵].

۱-۴-۳- جاذب‌های مبتنی بر ترکیبات کربنی

کربن فعال^{۴۱} به دلیل هزینه کم، مساحت سطح بالا، تخلخل بالا و منافذ قابل تنظیم، به طور گسترده به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۰]. جذب ترکیبات گوگردی به ماهیت و تعداد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (مانند کربوکسیلیک اسید، پیرون، لاکتون، گروه فنولیک) موجود در سطح کربن فعال بستگی دارد [۳۹، ۴۱]. در این راستا، محققان روش‌های اصلاح سطحی مانند فعال کردن با اسید، اکسیداسیون، بارگذاری تک فلزی یا دو فلزی (Zr ، Cu)، Ni ، Sn ، Mn ، Al ، Co ، Zn ، Ce ، Fe) را برای تشکیل سایت‌های فلزی فعال و گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی سطح انجام دادند. کربن فعال اسیدی و آغشته شده به فلزات، به دلیل افزایش گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی سطح،

⁴⁰ Vinay

⁴¹ Activated carbon (AC)

سایت‌های فعال فلزی و سایت‌های اسید لوئیس، بهبود قابل توجهی را از خود نشان دادند. با وجود ارزان بودن و در دسترس بودن، استفاده از جاذب‌های مبتنی بر کربن برای گوگردزدایی در مقیاس صنعتی بسیار محدود است. این جاذب‌ها توزیع اندازه منافذ گسترده‌ای دارند که باعث محدودیت در انتقال جرم و گزینش پذیری ضعیف برای جذب گوگردزدایی از خوراک واقعی می‌گردد. علاوه بر این، جاذب‌های مبتنی بر کربن به سختی احیا و بازیابی می‌شوند، که موجب گران شدن کلی فرآیند می‌شود [۲۱].

۱-۴-۴- جاذب‌های مبتنی بر پایه رس

بررسی ظرفیت جذب بنتونیت^{۴۲}، آتاپولژیت^{۴۳} و آلومینا^{۴۴} برای حذف گوگرد در گازوئیل واقعی مورد بررسی قرار گرفت [۴۲]. این مطالعه نشان داد که اگرچه سایت‌های اسیدی برونستد برای جذب ترکیبات گوگردی ضروری تر هستند، اما برهمکنش سایت‌های اسیدی لوئیس و گوگرد به ظرفیت کلی جذب کمک می‌کند. همچنین، نوع سایت‌های اسیدی (برونستد یا لوئیس) برای جذب نسبت به چگالی سایت اسیدی اهمیت دارد. علاوه بر این، جاذب‌های بر پایه‌ی رس برای جذب گوگرد و نیتروژن از دیزل واقعی موثرتر از آلومینا عمل می‌کند. بنتونیت با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۳/۹ دارای بالاترین ظرفیت جذب گوگرد ۰/۱۷۴ مول به کیلوگرم در مقایسه با آلومینا و آتاپولژیت به ترتیب با ۰/۰۵۹ مول به کیلوگرم و ۰/۰۱۸ مول به کیلوگرم با غلظت اولیه (۳۹۰۶ میلی‌گرم/کیلوگرم گوگرد) بود. علاوه بر این، اصلاح ستون‌های رسی (Ti-PILCs) توسط سورفکتانت‌های مختلف و روی بر عملکرد گوگردزدایی آن‌ها از دی بنزوتیوفن در دیزل مدل مورد مطالعه قرار گرفت [۴۳]. در میان جاذب‌های مختلف اصلاح شده با استفاده از سورفکتانت‌های Zn/Ti-PILCs-CTAB، OP10، PEG، K12، DBS و CTAB (غیره) به کار گرفته شده، دارای جذب گزینشی دی بنزوتیوفن ۹۶/۳ درصد (۱۰ میلی مول در لیتر گوگرد) است، هنگامی که نسبت مولی CTAB/Ti ۰/۵ بود. راندمان حاصل با افزایش سطح و افزایش توزیع اندازه منافذ (مزوپورها) به دست آمده در طول فرآیند اصلاح ستون بندی مرتبط بود [۴۴]. جاذب‌های رسی (بنتونیت) با استفاده از Cu^{2+} ، Cu^{+} ، Fe^{3+} و MnO^{4-} اصلاح شد و عملکرد آن تحت تأثیر دمای بارگذاری و پخت قرار گرفت. جذب مطلوب گوگرد برای Cu(I) و Cu(II) تحت تأثیر کمپلکس π است، در حالی که Fe^{3+} و MnO^{4-} توسط اکسایش بسیار قوی آن‌ها کنترل می‌شود. ظرفیت جذب بالاتر Cu(I) نسبت به Cu(II) به افزایش تعداد سایت‌های اسیدی ضعیف (لوئیس) نسبت داده می‌شود که به نفع تشکیل کمپلکس π است. از سوی دیگر، توانایی اکسیداسیون MnO^{4-} قوی تر از Fe^{3+} بود و این منجر به ظرفیت جذب بالاتر برای MnO^{4-} شد. تغییر تعدیل کننده به شکل اکسید باعث کاهش پتانسیل حذف گوگرد آن‌ها می‌شود. یک کامپوزیت چارچوب فلزی-آلی/جاذب رسی متشکل از Cu-BTC و مونتموریلونیت (MMT) مورد بررسی قرار گرفت. جاذب با ۴۰ درصد Cu-BTC/MMT (با پراکندگی بالای مس) بهترین عملکرد را برای حذف تیوفن در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با استفاده از نسبت جرمی مدل روغن به جاذب ۱:۱۰۰ نشان داد [۴۵].

۱-۴-۶- چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان جاذب‌های کارآمد برای گوگردزدایی جذبی

⁴² bentonites

⁴³ attapulgite

⁴⁴ alumina

در چند دهه اخیر، به دلیل افزایش اهمیت تحقیقات در زمینه علم مواد، شاهد پیشرفت قابل توجهی در توسعه مواد متخلخل جدید هستیم [۴۶]. در میان مواد جدید مختلفی که در چند سال گذشته طراحی و سنتز شده‌اند، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل تخلخل بالا، سطح بالا و در دسترس بودن سایت‌های فعال، گزینه‌ی امیدوارکننده‌ای برای طیف وسیعی از کاربردها هستند. چارچوب‌های آلی فلزی نسل جدیدی از پلیمرهای کئوردیناسیونی نانو متخلخل هستند که با تجمع یون‌های فلزی و یا خوشه‌های فلزی به‌عنوان مراکز کئوردیناسیونی و لیگاندهای آلی به‌عنوان اتصال‌دهنده این مراکز تشکیل می‌شوند [۴۷، ۴۸]. این چارچوب‌های ترکیبی آلی-غیرآلی، ظرفیت جذب بسیار بالایی در فازهای گازی یا مایع از خود نشان می‌دهند. با توجه به تنوع بسیار گسترده فلزات و لیگاندهای بالقوه، تعداد ساختارهای احتمالی چارچوب‌های آلی فلزی عملاً بی‌نهایت است. چارچوب‌های آلی فلزی تنوع بسیار وسیعی دارند، زیرا می‌توان بسیاری از فلزات جدول تناوبی را در سنتز این چارچوب‌ها به کار برد. فلزات می‌توانند به صورت تکی یا به صورت خوشه‌ای باشند و ترکیبات آلی مختلف می‌توانند به عنوان پیوند دهنده یا لیگاند مورد استفاده قرار گیرند. به همین دلیل، چارچوب‌های آلی فلزی می‌توانند خواص فیزیکی و شیمیایی گسترده‌ای را ارائه دهند که آن‌ها را به یکی از پرکاربردترین مواد در صنعت تبدیل می‌کند. چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل حجم منافذ زیاد و مساحت سطح بالا، مواد امیدوارکننده‌ای برای ذخیره‌سازی گاز، جداسازی مواد شیمیایی، کاتالیزور، انتقال و رساندن دارو، پلیمریزاسیون، سم‌زدایی و واکنشی از ترکیبات سمی و جذب، به ویژه جذب ترکیبات حاوی گوگرد هستند [۴۹]. شکل ۵ برخی از چارچوب‌های فلزی-آلی پر کاربرد را نشان می‌دهد.

۲- نتایج و بحث

در این بخش به بررسی چارچوب‌های آلی فلزی مورد استفاده به عنوان جاذب در گوگردزدایی پرداخته می‌شود.

۲-۱- گوگردزدایی با استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی

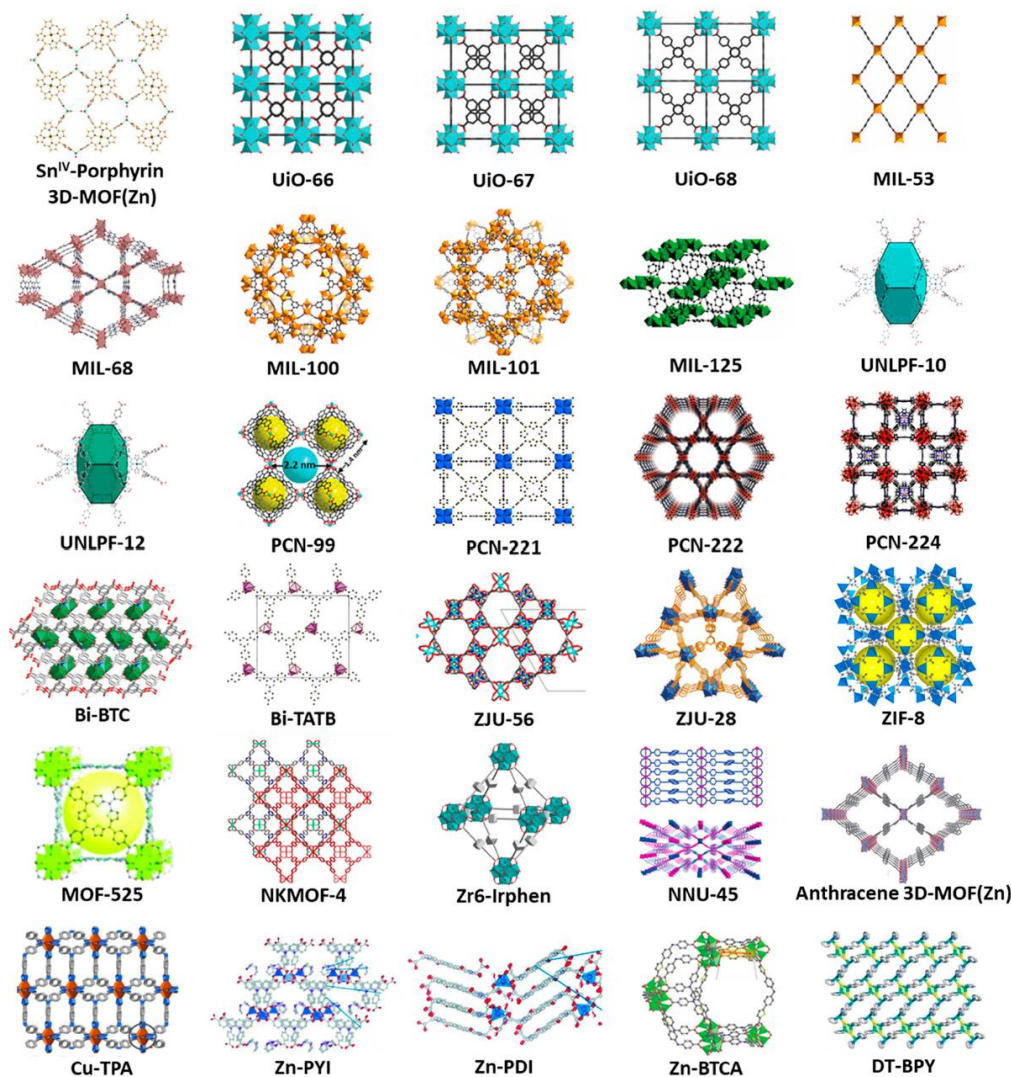
گوگردزدایی جذبی با استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ بررسی شد. گروه تحقیقاتی ماتزگر^{۴۵} جذب موفقیت آمیز بنزوتیوفن، دی بنزوتیوفن و دی متیل دی بنزوتیوفن را با استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی HKUST-1 (یا Cu-BTC)، UMCM-150، MOF-5، MOF-505 و MOF-177 گزارش دادند. پس از بررسی گزارشات، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در رابطه با چارچوب‌های آلی فلزی، عملکرد سایت‌های فعال، اهمیت بیشتری نسبت به تخلخل ماده دارد [۵۰]. خان^{۴۶} و همکاران با استفاده از سه چارچوب آلی فلزی مختلف با ساختارهای مشابه (یعنی MIL-53(Al)، MIL-53(Cr) و MIL-47(V)) نشان دادند که در گوگردزدایی جذبی، حذف بنزوتیوفن تا حد زیادی به یون فلزی مرکزی چارچوب آلی فلزی مورد نظر بستگی دارد. آن‌ها مقادیر مختلف جذب را به اسیدیتته‌های مختلف ناشی از سایت‌های فلزی متفاوت این چارچوب‌های آلی فلزی نسبت دادند [۵۱]. ژو^{۴۷} و همکارانش، چهار چارچوب آلی فلزی مختلف از جمله Cu-BTC، Cu-BDC، Zn-BTC، Zn-BDC را برای گوگرد زدایی جذبی دی بنزوتیوفن گزارش کردند. ظرفیت جذب ۸ میلی گرم گوگرد بر گرم جاذب به روی Cu-BTC گزارش شد که به دلیل مساحت سطح بالاتر، به طور قابل توجهی بیشتر از ظرفیت جذب Cu-BDC (۰/۳۲ میلی گرم گوگرد بر گرم جاذب)،

⁴⁵ Matzger

⁴⁶ Khan

⁴⁷ Xu

Zn-BDC (۰/۳۳ میلی گرم گوگرد بر گرم جاذب) و Zn-BTC (۰/۱۴ میلی گرم گوگرد بر گرم جاذب) بود [۵۲].
 ما^{۴۸} و همکارانش MOF-199 را برای گوگردزدایی مرکپتان مورد بررسی قرار دادند و ظرفیت جذب ۷۴/۷ میلی گرم
 بر گرم جاذب را گزارش کردند [۵۳]. تیان^{۴۹} و همکاران، HKUST-1، یک چارچوب آلی فلزی بر پایه مس با سطح
 بالای ۱۳۴۷ متر مربع بر گرم را تهیه کردند. ظرفیت جذب این ماده برای تیوفن ۰/۱۴۱ میلی مول بر گرم بود [۵۴].



شکل ۵- شکل ساختار چارچوب‌های آلی فلزی پر کاربرد [۵۵]

جین^{۵۰} و همکارانش، حذف جذبی بنزوتیوفن را بر روی چارچوب فلزی آلی Cu-ZIF-8 مقاوم در برابر آب، مورد مطالعه
 قرار دادند. با توجه به برهمکنش اسید-باز لوئیس Cu^{2+} ، ظرفیت جذب بنزوتیوفن پس از افزودن مس به ZIF-8
 افزایش یافت. این ماده پس از پنج بار بازیابی، بیش از ۹۵ درصد ظرفیت جذب اولیه را نشان داد [۵۶]. استفاده از
 چارچوب‌های آلی فلزی اسیدی لوئیس برای گوگردزدایی جذبی توسط هان^{۵۱} و همکاران مورد بررسی قرار گرفت.

⁴⁸ Ma

⁴⁹ Tian

⁵⁰ Jin

⁵¹ Han

آن‌ها MIL-53(Cr) را از طریق یک مسیر سبز بدون حلال سنتز کردند و مزایای سایت‌های اسیدی لوئیس کروم را برای جذب دی بنزوتیوفن گزارش دادند [۵۷]. نوع جدیدی از چارچوب‌های آلی فلزی مبتنی بر کبالت، TMU-11، توسط باقری^{۵۲} و همکاران برای حذف جذبی دی بنزوتیوفن با حداکثر ظرفیت جذب ۸۲۵ میلی گرم بر گرم جاذب گزارش شد. سایت‌های کئوردیناسیونی غیراشباع کبالت، مسئول جذب دی بنزوتیوفن از طریق سینتیک واکنش شبه مرتبه دوم هستند [۵۸]. شیانگ^{۵۳} و همکاران، به بررسی چارچوب‌های آلی فلزی مبتنی بر فلزات خاکی کمیاب یعنی Ln(BTC)(H₂O)DMF، (که در آن Ln = ساماریوم^{۵۴}، تربیوم^{۵۵}، یورویوم^{۵۶}، ایتریوم^{۵۷} است) پرداختند. از آنجایی که فلزات خاکی کمیاب دارای ساختار الکترونیکی منحصر به فردی هستند (پیکربندی ناقص اوربیتال 4f)، این نوع چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل ترکیب پیوند قوی σ گوگرد-فلز و برهمکنش های π-الکترون در جذب ترکیبات گوگردی بسیار موثر بودند [۵۹].

۲-۲- اصلاح چارچوب‌های آلی فلزی

چارچوب‌های آلی فلزی را می‌توان با استفاده از روش‌های اصلاح مختلف مانند پیوند، تلقیح، افزودن گروه‌های عاملی در پیوند دهنده‌ها یا ساخت مواد کامپوزیت ارتقا داد. پیشرفت‌های مهمی در به دست آوردن ساختارهای پیچیده‌تر با نظم بالاتر با استفاده از نانوبلورهای چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان واحدهای سازنده انجام شد. مواد عامل دار کننده را می‌توان به سایت‌های فلزی اسید لوئیس چارچوب‌های آلی فلزی نیز پیوند زد.

خان و همکاران، MIL-101(Cr) را با یک مایع یونی کلروآلومینات اسیدی اصلاح کردند. چارچوب آلی فلزی اصلاح شده با مایع یونی، به دلیل برهمکنش اسید-باز بین مایع یونی اسیدی و بنزوتیوفن بازی، افزایش راندمان جذب تا ۷۱ درصد را نشان داد [۶۰]. ژانگ^{۵۸} و همکارانش، یک چارچوب آلی فلزی عامل دار شده مبتنی بر زیرکونیوم به نام UiO-66(Zr)-NH₂ را ارائه دادند. به دلیل وجود سایت‌های دهنده پیوند هیدروژنی، ظرفیت جذب به ترتیب ۲۹/۵ و ۳۵/۷ میلی گرم گوگرد بر گرم جاذب برای جذب تیوفن و بنزوتیوفن گزارش شد [۶۱].

در سال‌های اخیر، چارچوب‌های آلی فلزی دو فلزی مانند Zn/Cu-BTC، Ag/MOF-101، Cu-ZIF-8 و Fe₃O₄/HKUST-1 توجه زیادی را در گوگردزدایی جذبی به خود جلب کرده‌اند. این مواد به دلیل وجود تعداد زیادی سایت فلزی فعال نسبت به چارچوب‌های آلی فلزی تک فلزی، ظرفیت مناسبی برای جذب گوگرد از خود نشان دادند. وانگ^{۵۹} و همکاران، مکانیسم جذب ترکیبات گوگردی روی Zn/Cu-BTC را بررسی کردند. با حضور کمپلکس π و برهمکنش اسید-باز در ترکیب روی و مس، کارایی جذب Zn/Cu-BTC بالاتر از Zn-BTC و Cu-BTC گزارش شد [۶۲]. به طور مشابه، حضور Ag⁺ در Cu-MOF-101 به عنوان فلز دوم، جذب دی بنزوتیوفن را از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی مورد ارجحیت قرار داد [۶۳]. تان^{۶۰} و همکاران HKUST-1 اصلاح شده با Fe₃O₄ را مورد بررسی قرار

⁵² Bagheri

⁵³ Xiang

⁵⁴ Samarium

⁵⁵ Terbium

⁵⁶ Europium

⁵⁷ Yttrium

⁵⁸ Zhang

⁵⁹ Wang

⁶⁰ Tan

دادند. این ماده مبتنی بر مس، از یک توزیع اندازه منافذ دو وجهی با یک قفس بزرگ با قطر ۹ آنگستروم و منافذ کوچک به قطر ۳/۵ آنگستروم تشکیل شده است. این ماده، به دلیل وجود برهمکنش اسید-باز بین سایت‌های فعال فلزی (مس و آهن) و جذب شونده و برهم‌کنش کمپلکس π بین مس و جذب شونده، عملکرد جذب بهتری نسبت به HKUST-1 دست نخورده را از خود نشان داد [۶۴]. خان و همکاران، ظرفیت گوگردزایی جذبی چارچوب‌های آلنی فلزی (Cu-BTC, MIL-101, UiO-66) اصلاح شده با اسکاندیم تریفلات را با استفاده از یک خوراک مدل حاوی بنزوتیوفن مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب این چارچوب‌های آلنی فلزی دو فلزی، به دلیل وجود تعداد بیشتری از سایت‌های اسیدی اسکاندیم تریفلات در سطح، به طور قابل توجهی بالاتر از همتایان اصلی خود (Cu-BTC، MIL-101، UiO-66) بود [۶۵].

جداسازی جاذب‌های چارچوب آلنی فلزی از سوخت‌های مایع، همواره چالش برانگیز بوده است. برای کاهش مشکلات جداسازی، کامپوزیت‌های مغناطیسی چارچوب آلنی فلزی، که ترکیبی از چارچوب‌های آلنی فلزی و نانوذرات فلزی مغناطیسی هستند، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این نوع جاذب را می‌توان به راحتی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی از سوخت جدا کرد. چن^{۶۱} و همکاران HKUST-1 اصلاح شده با Fe_3O_4 را برای گوگردزایی جذبی تیوفن توسعه دادند. این ماده به دلیل برهمکنش‌های کمپلکس π و اسید-باز لوئیس، ظرفیت جذب ۳۰/۶۷ میلی گرم بر گرم را نشان داد [۶۶]. جین و همکارانش، یک کامپوزیت مغناطیسی چارچوب آلنی فلزی ($Fe_3O_4@PAA@MOF-199$) را برای جذب دی بنزوتیوفن و بنزوتیوفن مورد مطالعه قرار دادند. ظرفیت جذب به روی این کامپوزیت به ترتیب ۳۵ و ۱۵/۹ میلی گرم بر گرم برای دی بنزوتیوفن و بنزوتیوفن گزار داده شد [۶۷].

نمک‌های فلزی، $CuCl_2$ ، Cu_2O ، $\gamma-Al_2O_3$ ، هتروپلی اسیدها، چارچوب‌های آلنی فلزی مختلف، گروه‌های پیرازین، NH_2 و SO_3H ، گرافیت یا اکسید گرافیت برخی از گروه‌های عاملی گزارش شده در مقالات هستند که برخی از آن‌ها جمع آوری و در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- چارچوب‌های آلنی فلزی عامل‌دار شده به عنوان جاذب در گوگردزایی جذبی

مرجع	ظرفیت جذب (میلی گرم گوگرد/گرم جاذب)	گروه عاملی	جاذب
[۶۸]	۶۲/۱	Cu-Ce	Cu-Ce/MIL-101
[۶۹]	۱/۱	Cu ₂ O	Cu ₂ O/MIL-100(Fe)
[۴۹]	۲/۳	CuCl	CuCl/MIL-47(V)
[۶۸]	۸۷/۷۷	$\gamma-Al_2O_3$	MOF-74(Ni)@ $\gamma-Al_2O_3$
[۶۱]	۲۲/۶	-COOH	UiO-66-COOH
[۶۹]	۶۸	HPA	HHPA/IL@ZIF-8
[۶۹]	۱۶۷	HPA	HPA/IL@MIL-100(Fe)
[۱۵]	۱/۱	PWA	PWA/HKUST-1
[۷۰]	۲۳۸	HPW	HPW(1.5)/Zr(BTC)
[۷۱]	۹/۹۵، ۲/۱۴	-SO ₃ H	MIL-101(Cr)-SO ₃ H

⁶¹ Chen

[۷۱]	۳۱.۲۸/۸	-SO ₃ Ag	MIL-101(Cr)- SO ₃ Ag
[۷۲]	۲/۶.۵/۶	-NH ₂	MIL-101(Cr)-NH ₂
[۷۲]	۱/۲.۲/۱	-NO ₂	MIL-101(Cr)-NO ₂
[۷۱]	۵۰/۹	Ag ⁺	Ag+/MOF-101(L)
[۷۱]	۴۷/۸	Ag ⁺	Ag+/MOF-101(M)
[۷۱]	۴۲/۷	Ag ⁺	Ag+/MOF-101(H)
[۶۲]	۳/۴	CuCl	CuCl/MOF-5
[۷۴, ۷۳]	۷۶/۰.۹۷	γ-Al ₂ O ₃	MOF-74(Ni)@γ-Al ₂ O ₃
[۷۴, ۷۳]	۹۳/۰.۴۳	γ-Al ₂ O ₃	MOF-74(Ni)@γ-Al ₂ O ₃
[۶۹]	۱۶۷	HPA	HPA/IL@MIL-100(Fe)
[۶۹]	۶۵	HPA	HPA/IL@ZIF-8
[۳۰, ۲۶]	۱۳۶/۵	PTA	PTA@MIL-101(Cr)
[۷۵]	۰/۳۵	PWA	PWA/MIL-101(Cr)

۲-۳- نقاط ضعف چارچوب‌های آلی فلزی

جدا از تمام این مزایا، چارچوب‌های آلی فلزی دارای معایبی نیز هستند که باید در هنگام استفاده از آن‌ها در فرآیند گوگردزدایی جذبی مورد توجه قرار گیرند. چارچوب‌های آلی فلزی در دماهای بالا پایدار نبوده و به همین دلیل برای کاربرد در دماهای بالا مناسب و کارآمد نیستند. علاوه بر این، برخی از چارچوب‌ها مانند HKUST-1 نسبت به رطوبت حساس هستند، در حالی که برخی مانند UiO-66 پایدار هستند. تجزیه و تحلیل دقیق در رابطه با پایداری ساختار چارچوب آلی فلزی پس از سنتز و کاربرد، برای حفظ ظرفیت جذب و گزینش پذیری بالای ترکیبات گوگردی در طول گوگردزدایی جذبی از اهمیت بسیاری برخوردار است. چارچوب‌های آلی فلزی سنتز شده، معمولاً به صورت پودر بسیار ریز با استحکام مکانیکی ضعیف هستند که این ویژگی بازیابی و استفاده مجدد آن‌ها در عملیات واقعی را دشوار می‌سازد. یکی دیگر از اشکالات مهم، تجمع ذرات است که ممکن است در طول فرآیند جذب و احیا انجام شود و منجر به کاهش دسترسی به سایت‌های واکنش‌پذیر و در نتیجه کاهش فعالیت جذب شود. منافذ کوچک بسیاری از چارچوب‌های آلی فلزی، به دلیل ایجاد موانع فضایی و دینامیکی، باعث مقاومت بالا در برابر نفوذ جذب شونده می‌شود، که حرکت مولکول‌های حاوی گوگرد را به داخل منافذ محدود کرده و در نتیجه منجر به جذب ترکیبات گوگردی روی سطح به جای داخل چارچوب می‌شود. این موضوع ممکن است منجر به بهره‌برداری پایین از سایت‌های فلزی غیراشباع، مساحت سطح و در نهایت ظرفیت جذب چارچوب‌های آلی فلزی شود. در بحث کاتالیستی، مشکل غیرفعال شدن سریع کاتالیزور به دلیل دفع ناقص محصولات واکنش به خوبی درک شده است. به طور مشابه، بازیابی جذب مصرف شده اهمیت دارد، زیرا کارایی چارچوب‌های آلی فلزی، طول عمر قابل استفاده جذب، هزینه‌های عملیاتی و جنبه‌های عملی افزایش مقیاس فرآیند گوگردزدایی را تعیین می‌کند.

با وجود تمام این نقاط ضعف، استفاده از چارچوب‌های آلی فلزی به عنوان جاذب از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا فرآیند گوگردزدایی جذبی در شرایط ملایم محیط انجام می‌شود و در این شرایط، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل تخلخل بالا و خواص عملکردی عالی، می‌توانند برای حذف ترکیبات گوگردی توسط گوگردزدایی جذبی استفاده شوند.

۲-۴- اصلاح چارچوب‌های آلی فلزی برای بهبود ظرفیت جذب ترکیبات گوگردی

به غیر از مشکلات ذکر شده در بخش قبلی که باید بررسی شوند، یکی از چالش‌های بزرگ، افزایش قابلیت گوگردزدایی جذبی از سوخت توسط چارچوب‌های آلی فلزی است. در این راستا، مهم‌ترین جنبه، افزایش در دسترس بودن و چگالی سایت‌های فلزی غیراشباع کئوردیناسیونی است. افزایش تخلخل و مهم‌تر از آن، روزنه و اندازه منافذ منجر به اثرات مفیدی خواهد شد. یک روش معمول به منظور افزایش سطح و حجم منافذ، استفاده از اتصال دهنده‌های آلی بلندتر به منظور گسترش ساختار است، در حالی که توپولوژی زیرین (ساختار/شبکه چارچوب) یکسان باقی می‌ماند. اتصال دهنده بلندتر منجر به مرز سلول واحد و قفس/منافذ بزرگتر می‌شود. HKUST-1 یا MOF-199 کوچکترین عضو خانواده ایزورتیکولار خود است، در حالی که بزرگترین عضو آن $Cu_3(BBC)_2$ یا MOF-399 است. MOF-399 دارای حجم سلولی $17/4$ برابر بزرگتر از HKUST-1 است. شایان ذکر است که MOF-399 دارای کمترین چگالی ($0/13$ گرم بر سانتی متر مکعب) و بیشترین کسر فضای خالی (94%) گزارش شده بین تمام MOF نام برده شده تا به امروز است. این مقادیر برای HKUST-1 به ترتیب $0/88$ گرم بر سانتی متر مکعب و 72% هستند [۷۶، ۷۷].

گسترش پیوند دهنده با آلکین و نه تنها واحدهای فنیلین منجر به افزایش حتی بیشتر سطح و حجم کل منافذ شد. مثال مشخص $Cu_3(BHEHPI)$ یا NU-110 است که بالاترین سطح ویژه گزارش شده و حجم کل منافذ را تا به امروز دارد. این MOF مبتنی بر مس با یک ماکرومولکول هگزا کربوکسیلات به عنوان لیگاند ($BHEHPI^{6-}$) توسط فرها^{۶۲} و همکارانش در سال ۲۰۱۲ گزارش شد. با استفاده از آزمایش‌های جذب و واجذب نیتروژن، Cu-MOF اصلاح شده توسط این لیگاند، سطح BET 7140 متر مربع بر گرم و حجم منافذ کل $4/4$ سانتی متر کعب بر گرم را نشان داد. جالب توجه است که ایزوترم نیتروژن به دست آمده به جای نوع I (مواد میکروپور) به نوع IV نزدیک‌تر بود و اندازه‌های بسیار مختلف منافذ را آشکار می‌کرد، این واقعیت با انواع مختلف قفس‌ها سازگار است. نویسندگان همچنین نشان دادند که مساحت سطح نظری MOF می‌تواند به 14600 متر مربع بر گرم برسد [۷۸].

روش دیگر برای ارتقای عملکرد گوگردزدایی MOF، تشکیل نانوکامپوزیت‌ها با ترکیبات فاقد فلز مانند گرافیت (GR)، اکسید گرافیت (GO)، نیتريد کربن گرافیتی ($g-C_3N_4$)، یا یا نانوکره های نیتريد کربن گرافیتی اکسید شده ($g-CNO_x$) است. پتیت^{۶۳} و همکاران نشان دادند که افزودن مقدار محدودی از GO (۵ درصد وزنی از جرم کامپوزیت نهایی) در طول سنتز HKUST-1 منجر به افزایش بیش از دو برابر ظرفیت جذب سولفید هیدروژن در مقایسه با HKUST-1 خالص شد و به ظرفیت بسیار بالای تقریباً 200 میلی گرم بر گرم جاذب رسید. تشکیل کامپوزیت منجر به بهبود ساختار جاذب، مانند افزایش تخلخل و ناهمگنی شیمی سطح، بهبود پراکندگی، چگالی و در دسترس بودن سایت‌های جذب فعال، واکنش اکسیداسیون و کاهش و غیره می‌شود. این برهمکنش‌ها به برهمکنش گوگرد با مس خوشه‌ی فلزی MOF مرتبط بود، همانطور که در مورد هیدروکسید/اکسید مس نیز گزارش شد، در حالی که افزودن در دسترس بودن آنها را از طریق تاثیر نقص‌های تشکیل شده افزایش می‌دهد [۷۹]. احمد و همکاران یک کامپوزیت MOF بسیار متخلخل، متشکل از کروم- بنزن دی کربوکسیلات و اکسید گرافیت را سنتز کردند. افزودن GO منجر به افزایش تخلخل شد که تأثیر مثبتی بر حذف ترکیبات حاوی گوگرد از سوخت مدل داشت [۷۴]. چن و

⁶² Farha

⁶³ Petit

همکاران گزارش دادند که کامپوزیت HKUST-1 با GO (۱/۷۵ درصد وزنی) ۶۱ درصد افزایش ظرفیت جذب برای تیوفن (۰/۷۲ میلی مول بر گرم) در مقایسه با HKUST-1 بکر دارد [۸۰].

۲-۵-۲- تاثیر پارامترهای فرآیندی بر روی گوگردزدایی جذبی

۲-۵-۱- زمان تماس

زمان تماس تأثیر زیادی بر راندمان جذب هر جاذب دارد. به طور کلی، با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب یک جاذب تا زمانی که جذب به حالت تعادل برسد، افزایش می‌یابد [۵]. ژانگ^{۶۴} و همکاران در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که سایت‌های فعال جاذب با افزایش زمان تماس به تدریج توسط مواد جذب شده اشغال می‌شوند و سپس به نقطه اشباع می‌رسند، جایی که حداکثر جذب صورت می‌گیرد [۶۱]. مطالعات بیشتری برای بررسی تأثیر اندازه ترکیبات آلی گوگردی بر زمان تماس مورد نیاز است. زمان تماس جاذب-جذب شونده یک عامل مهم برای تصمیم‌گیری در رابطه با کاربرد صنعتی هر جاذب است. جاذب باید ظرفیت جذب بالا در زمان تماس کوتاه داشته باشد تا برای کاربردهای تجاری در نظر گرفته شود [۵].

۲-۵-۲- مقدار اولیه گوگرد در خوراک

ایزوترم لانگمویر^{۶۵} (۸) و فروندلیچ^{۶۶} (۹) مقدار جذب گوگرد در واحد وزن جاذب (q_e) را به غلظت تعادلی گوگرد در بالک مایع (C_e) مرتبط می‌کنند [۵]. شکل غیر خطی ایزوترم لانگمویر که جذب تک لایه یکنواخت را نشان می‌دهد، توسط فرمول زیر بیان می‌شود [۸۱].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KQ_m} + \frac{C}{Q_m} \quad (۸)$$

شکل خطی ایزوترم جذب فروندلیچ، که برای سطوح ناهمگن استفاده می‌شود، به صورت زیر نشان داده می‌شود [۸۲].

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۹)$$

که در آن C_e ، K ، Q_m ، K_F و n به ترتیب غلظت گوگرد در سوخت در حالت تعادل، ثابت ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت پوشش تک لایه، ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند [۸۱، ۸۲].

۲-۵-۳- مقدار جاذب مصرفی

به طور کلی، درصد جذب گوگرد با افزایش مقدار جاذب، به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال قابل دسترس، افزایش می‌یابد. اسحاق^{۶۷} و همکاران مشاهده کردند که وقتی مقدار مصرف جاذب از مقدار بهینه عبور کند، تغییر قابل توجهی در جذب ترکیب گوگردی به وجود نمی‌آید و ظرفیت جذب جاذب پس از مقدار معینی ثابت می‌ماند. این موضوع، به طور کلی به دلیل در دسترس نبودن ترکیبات گوگردی (جذب شونده‌ها) برای جذب بیشتر اشاره می‌کند [۸۳].

۲-۵-۴- دمای جذب

⁶⁴ Zhang

⁶⁵ Langmuir

⁶⁶ Freundlich

⁶⁷ Ishaq

دما یک پارامتر فرآیندی بحرانی و مهم در فرآیند جذب است. دما هم بر میزان و هم بر ظرفیت جذب تأثیر می‌گذارد. با افزایش دما، انتظار می‌رود که سرعت جذب افزایش یابد، زیرا ترکیبات گوگردی با سرعت بیشتری از طریق منافذ جذب حرکت کرده و بر مانع انرژی فعال‌سازی غلبه می‌کنند [۵]. جذب با توجه به قدرت برهمکنش بین جاذب و جذب شونده ممکن است شیمیایی و یا فیزیکی باشد. جذب فیزیکی شامل نیروهای واندروالسی بوده، در حالی که پیوندهای یونی، فلزی و کووالانسی در جذب شیمیایی نقش دارند. قدرت پیوند جاذب-جذب شونده نیز تأثیر دما را تعیین می‌کند. طبق اصل لوشاتلیه^{۶۸}، جذب فیزیکی در دماهای پایین تر اتفاق می‌افتد و با افزایش دما کاهش می‌یابد. در مقابل، جذب شیمیایی، به دلیل مانع انرژی جنبشی بالا، در دماهای پایین تر به آرامی اتفاق می‌افتد. مانند واکنش‌های شیمیایی، میزان جذب شیمیایی با دما تا حد معینی افزایش یافته و سپس شروع به کاهش یافتن می‌کند [۸۴].

۳- چشم انداز آینده

در حال حاضر، سولفورزدایی هیدروژنی تنها روش صنعتی برای حذف گوگرد از برش‌های نفتی است، اما برای گوگردزدایی بسیار عمیق از نظر مصرف انرژی کارآمد نیست. تولید یک محصول گوگردی ۱۰ ppm در مقایسه با تولید ۵۰۰ ppm، به ۳ برابر حجم کاتالیزور بیشتر، ۳۰ تا ۶۰ درصد مقدار گاز هیدروژن بیشتر، ۲۵ تا ۵۰ درصد سانتیگراد دمای بالاتر و ۱۰ تا ۳۰ مگاپاسکال فشار هیدروژن بیشتر نیاز دارد. محصولات گوگردی سولفورزدایی هیدروژنی بسیار عمیق باعث می‌شود که کاتالیزورهای این فرآیند به دلیل سریع‌تر غیرفعال شوند. علاوه بر این، گوگردزدایی فوق‌العاده عمیق از طریق سولفورزدایی هیدروژنی نیازمند هزینه عملیاتی و سرمایه‌گذاری قابل توجهی است. در طی فرآیند سولفورزدایی هیدروژنی، گوگرد به صورت H_2S حذف می‌شود. فرآیند گوگردزدایی جذبی یک مسیر به صرفه از نظر انرژی است، زیرا در دما و فشار ملایم عمل می‌کند. با این حال، هنوز برخی از چالش‌ها وجود دارد که باید قبل از اجرای صنعتی این فرآیند برطرف شوند. مقالات بسیار کمی در مورد کاربرد جاذب‌ها برای گوگردزدایی از سوخت‌های واقعی موجود است. انواع جاذب‌ها مانند اکسید فلزات، زئولیت‌ها، ترکیبات کربنی و چارچوب‌های فلزی-آلی فعالیت امیدوارکننده‌ای را سوخت مدل حاوب ترکیبات گوگردی نشان داده‌اند. خوراک واقعی حاوی صدها ترکیب غیر گوگردی از جمله ترکیبات آروماتیک و نیتروژن است. این ترکیبات از طریق جذب رقابتی مانع جذب ترکیبات گوگردی می‌شوند. برای توسعه جاذب‌هایی که می‌توانند ترکیبات گوگردی را در سوخت‌های واقعی به طور گزینشی جذب کنند، مطالعات بیشتری مورد نیاز است. بیشتر مطالعات از مدل جذب ناپیوسته استفاده می‌کنند، اما برای اجرای تجاری یا صنعتی فرآیند گوگردزدایی جذبی، تحقیقات و توسعه زیادی برای تبدیل فرآیند ناپیوسته به یک سیستم جذب پیوسته مورد نیاز است. گزارش‌های بسیار کمی در مورد پساب صنعتی و جاذب‌های مبتنی بر کربن زیستی برای گوگردزدایی از سوخت‌های مایع گزارش شده است. اگرچه این جاذب‌های مبتنی بر پساب برای گوگردزدایی جذبی فعال هستند، تحقیقات بیشتری برای استفاده از این جاذب‌های ارزان قیمت برای گوگردزدایی از سوخت‌های واقعی و مدل نیاز است. در میان انواع مختلف جاذب‌ها، کربن اصلاح شده با فلزات، چارچوب‌های آلی فلزی و زئولیت‌ها برای گوگردزدایی جذبی امیدوارکننده به نظر می‌رسند، اما استفاده آنها در صنعت از محدودیت‌های بازیابی و قابلیت

⁶⁸ Le-Chatelier's principle

احیای جاذب رنج می‌برد. جدول ۲ مزایا و محدودیت‌های انواع مختلف جاذب‌ها را برای پیدا کردن جاذب‌های بهینه با عملکرد بالا برای گوگردزدایی جذبی خلاصه می‌کند.

جدول ۲- مزایا و محدودیت‌های انواع جاذب‌های مورد استفاده در گوگردزدایی جذبی

محدودیت‌ها	مزایا	دسته‌بندی جاذب
۱- کاربرد بسیار محدود در گوگردزدایی از سوخت واقعی ۲- به تحقیقات بیشتری در زمینه بازیابی نیاز دارد.	۱- سنتز آسان ۲- پایداری ساختاری خوب ۳- گزینش پذیری مناسب نسبت به گوگرد	اکسید فلز
منافذ میکروی ژئولیت باعث محدودیت نفوذ ترکیبات گوگردی حجیم (DBT) و مشتقات آن می‌شود.	۱- مساحت سطح خارجی بالا ۲- قابل اصلاح شدن به وسیله یون فلزی بدون تغییر در ساختار ژئولیت ۳- قابلیت احیای خوب	ژئولیت
۱- اضافه کردن گروه‌های عاملی یا فلزات باعث کاهش تخلخل و مسدود شدن منافذ و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب می‌شود. ۲- پایداری هیدروترمالی ضعیف	۱- به دلیل مزوپور بودن، ترکیبات گوگردی حجیم مانند DBT و مشتقات آن می‌توانند به راحتی از طریق نفوذ جذب شوند. ۲- حجم منافذ و سطح بالا	مواد مزوپوز
۱- پایداری مکانیکی و حرارتی پایین ۲- توزیع اندازه منافذ گسترده باعث محدودیت‌های انتقال جرم و گزینش پذیری ضعیف برای ADS در خوراک واقعی می‌شود. ۳- بازیابی حرارتی نسبتاً سخت	۱- به راحتی در دسترس بودن و کم هزینه ۲- سطح و حجم منافذ بالا ۳- تکنیک‌های اصلاح به وسیله گروه‌های عاملی اکسیژن دار سطحی و فلزات به خوبی تثبیت شده است.	ترکیبات کربنی
ناپایداری ساختاری در دماهای بالا و مقاومت مکانیکی ضعیف	۱- حجم منافذ و مساحت سطح بالا ۲- توپولوژی‌های متعدد، ساختار کریستالی قابل طراحی و اندازه منافذ قابل تنظیم ۳- می‌توان آن را به راحتی با گروه‌های عاملی یا فلزات که به عنوان سایت‌های فعال عمل می‌کند، اصلاح کرد.	چارچوب‌های آلی فلزی

۴- نتیجه‌گیری

وجود ترکیبات گوگردی در سوخت به دلیل انتشار SO_x در اتمسفر خطرناک و نامطلوب است، زیرا آزاد شدن آن باعث ایجاد باران‌های اسیدی، تخریب لایه اوزون، مسمومیت کاتالیستی، خوردگی در تجهیزات پالایشگاهی و بیماری‌های تنفسی می‌شود. حذف مواد پرخطر همچون ترکیبات گوگردی یکی از مهمترین دغدغه‌های عصر حاضر است. تقاضای بیشتر برای سوخت پاک‌تر، باعث بوجود آمدن قوانین سخت‌گیرانه‌تری برای کاهش محتوای گوگردی در آن می‌شود. در میان روش‌های مختلف حذف گوگرد، گوگردزدایی جذبی مزایای زیادی در حذف ترکیبات گوگردی از سوخت دارد. از مزایای اصلی گوگردزدایی جذبی می‌توان به شرایط عملیاتی ملایم (فشار و دمای محیط) و همچنین عدم نیاز به هیدروژن اشاره کرد. جاذب‌های مورد استفاده در فرآیند گوگردزدایی جذبی را می‌توان به اکسید فلزات،

زئولیت‌ها، چارچوب‌های فلزی-آلی، ترکیبات کربنی و مواد مزوپور دسته بندی کرد. در میان جاذب‌های مختلف، چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان خانواده‌ی جدیدی از مواد متخلخل با قابلیت‌های ویژه برای گوگردزدایی جذبی عمیق معرفی شده‌اند. در مقایسه با سایر جاذب‌ها و مواد متخلخل معمول، چارچوب‌های فلزی-آلی دارای ساختارهای غنی، بسیار منظم و قابل تنظیم هستند. چارچوب‌های آلی فلزی دارای ویژگی‌های بی نظیری همچون سطح ویژه بسیار بالا، تخلخل زیاد، اندازه منافذ قابل تنظیم، عملکرد انعطاف پذیر و گزینش پذیری بالا نسبت به ترکیبات گوگردی هستند. کشف ساختارهای جدید چارچوب‌های فلزی-آلی همیشه امری جذاب بین محققین بوده است، اما تاکید فعلی تحقیقات چارچوب‌های فلزی-آلی بر استفاده از اطلاعات ساختاری برای بهبود عملکردهای شناخته شده یا توسعه عملکردهای جدید چارچوب‌های فلزی-آلی است. چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توانند با مواد بسیاری مانند نانوذرات فلزی، پلیمرها، اکسیدهای فلزی، مولکول‌های آلی کوچک و بیومولکول‌های بزرگ مواد کامپوزیتی تشکیل دهند. ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی را می‌توان با اصلاح مستقیم یا اصلاح پس از سنتز لیگاندها، سایت‌های فلزی باز و تلقیح به خوبی تنظیم کرد. بسته به خواص بافتی جاذب و شیمی سطح، جذب ترکیبات گوگردی شامل π کمپلکس، پیوند σ اتم گوگرد-فلز، برهمکنش اسید-باز و نیروهای واندروالس است. گزینش پذیری و ظرفیت جذب چارچوب‌های آلی فلزی پس از عامل‌دار کردن سطح افزایش می‌یابد. پارامترهای فرآیندی مانند زمان تماس بین جاذب و جذب شونده، غلظت اولیه گوگرد، مقدار مصرف جاذب و دمای عملیاتی، تأثیر قابل توجهی بر کارایی فرآیند گوگردزدایی جذبی دارند. بررسی بنیادی شیمی فرآیند از طریق مطالعات محاسباتی و تعیین مشخصات پیشرفته مواد، درک عمیقی از مکانیسم جذب و اثر خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها بر جذب ترکیبات گوگردی را روشن می‌کند. انتظار می‌رود که کاربرد امیدوارکننده چارچوب‌های فلزی-آلی در گوگرد زدایی جذبی، استفاده از آنها را در صنعت افزایش دهد. برای از بین بردن محدودیت‌ها و بالا بردن عملکرد جذبی چارچوب‌های فلزی-آلی، باید تحقیقات بیشتری در مورد چارچوب‌های فلزی-آلی ایزورتیکولار با پیوندهای بزرگتر و همچنین تشکیل کامپوزیت با سایر مواد انجام شود.

۵- منابع

- [1] R. Colville, E. J. Hutchinson, J. Mindell, and R. Warren, "The transport sector as a source of air pollution," *Atmospheric environment*, vol. 35, no. 9, pp. 1537-1565, 2001.
- [2] B. R. Fox *et al.*, "Enhanced oxidative desulfurization in a film-shear reactor," *Fuel*, vol. 156, pp. 142-147, 2015.
- [3] W. H. Organization, *Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide*. World Health Organization, 2006.
- [4] K. Liu, C. Song, and V. Subramani, *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, 2010.
- [5] B. Saha, S. Vedachalam, and A. K. Dalai, "Review on recent advances in adsorptive desulfurization," *Fuel Processing Technology*, vol. 214, p. 106685, 2021.
- [6] M. H. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. Hashim, and A. Hayyan, "The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 1534-1549, 2017.
- [7] R. Samanta and A. P. Antonchick, "Palladium-Catalyzed Double C-H Activation Directed by Sulfoxides in the Synthesis of Dibenzothiophenes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 22, pp. 5217-5220, 2011.
- [8] J. Gao *et al.*, "Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol," *Fuel*, vol. 233, pp. 704-713, 2018.

- [9] K. A. Gray, G. T. Mrachko, and C. H. Squires, "Biodesulfurization of fossil fuels," *Current opinion in microbiology*, vol. 6, no. 3, pp. 229-235, 2003.
- [10] J. M. Campos-Martin, M. d. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, and J. Fierro, "Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 85, no. 7, pp. 879-890, 2010.
- [11] S. A. Lateef, O. O. Ajumobi, and S. A. Onaizi, "Enzymatic desulfurization of crude oil and its fractions: A mini review on the recent progresses and challenges," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 44, no. 6, pp. 5181-5193, 2019.
- [12] A. Fihri, R. Mahfouz, A. Shahrani, I. Taie, and G. Alabedi, "Pervaporative desulfurization of gasoline: a review," *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, vol. 107, pp. 94-105, 2016.
- [13] K. Blumberg, M. Walsh, and C. Pera, "Low sulfur gasoline and diesel, the key to lower vehicle emissions. The International Council on Clean Transportation, 66pp," ed, 2003.
- [14] X.-H. Bu, M. J. Zaworotko, and Z. Zhang, *Metal-Organic Framework: From Design to Applications*. Springer, 2020.
- [15] I. Ahmed and S. H. Jung, "Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks," *Journal of Hazardous materials*, vol. 301, pp. 259-276, 2016.
- [16] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," *Journal of Hazardous materials*, vol. 390, p. 122156, 2020.
- [17] I. Uzun, "Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan," *Dyes and pigments*, vol. 70, no. 2, pp. 76-83, 2006.
- [18] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, 1999.
- [19] W. J. Weber Jr and J. C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *Journal of the sanitary engineering division*, vol. 89, no. 2, pp. 31-59, 1963.
- [20] L. L. Mguni, Y. Yao, J. Ren, X. Liu, and D. Hildebrandt, "Modulated Synthesis of a Novel Nickel-Based Metal-Organic Framework Composite Material for the Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 30, pp. 10997-11008, 2021.
- [21] K. X. Lee and J. A. Valla, "Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review," *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 8, pp. 1357-1386, 2019.
- [22] R. T. Yang, A. J. Hernández-Maldonado, and F. H. Yang, "Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions," *Science*, vol. 301, no. 5629, pp. 79-81, 2003.
- [23] M. Maes *et al.*, "Selective removal of N-heterocyclic aromatic contaminants from fuels by Lewis acidic metal-organic frameworks," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 18, pp. 4210-4214, 2011.
- [24] R. Palkovits, K. Tajvidi, A. M. Ruppert, and J. Procelewska, "Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 1, pp. 576-578, 2011.
- [25] J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Metal-organic frameworks as scaffolds for the encapsulation of active species: state of the art and future perspectives," *Journal of materials chemistry*, vol. 22, no. 20, pp. 10102-10118, 2012.
- [26] N. A. Khan and S. H. Jung, "Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid," *Fuel processing technology*, vol. 100, pp. 49-54, 2012.
- [27] D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, and J. S. Chang, "Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 1537-1552, 2009.



- [28] B. Van de Voorde *et al.*, "N/S-heterocyclic contaminant removal from fuels by the mesoporous metal-organic framework MIL-100: The role of the metal ion," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 26, pp. 9849-9856, 2013.
- [29] J. W. Jun, M. Tong, B. K. Jung, Z. Hasan, C. Zhong, and S. H. Jung, "Effect of central metal ions of analogous metal-organic frameworks on adsorption of organoarsenic compounds from water: plausible mechanism of adsorption and water purification," *Chemistry—A European Journal*, vol. 21, no. 1, pp. 347-354, 2015.
- [30] I. Ahmed, N. A. Khan, and S. H. Jung, "Graphite oxide/metal-organic framework (MIL-101): remarkable performance in the adsorptive denitrogenation of model fuels," *Inorganic chemistry*, vol. 52, no. 24, pp. 14155-14161, 2013.
- [31] M. Maes *et al.*, "Selective removal of N-heterocyclic aromatic contaminants from fuels by Lewis acidic metal-organic frameworks," *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 18, pp. 4296-4300, 2011.
- [32] M. Wdowin, M. Franus, R. Panek, L. Badura, and W. Franus, "The conversion technology of fly ash into zeolites," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, no. 6, pp. 1217-1223, 2014.
- [33] R. Dehghan and M. Anbia, "Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review," *Fuel Processing Technology*, vol. 167, pp. 99-116, 2017.
- [34] S. Wang and Y. Peng, "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment," *Chemical engineering journal*, vol. 156, no. 1, pp. 11-24, 2010.
- [35] R. Mahmoudi and C. Falamaki, "Ni²⁺-ion-exchanged dealuminated clinoptilolite: A superior adsorbent for deep desulfurization," *Fuel*, vol. 173, pp. 277-284, 2016.
- [36] L. Zhu *et al.*, "Modification of zeolite by metal and adsorption desulfurization of organic sulfide in natural gas," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 69, p. 102941, 2019.
- [37] J. Rui, F. Liu, R. Wang, Y. Lu, and X. Yang, "Adsorptive desulfurization of model gasoline by using different Zn sources exchanged NaY zeolites," *Molecules*, vol. 22, no. 2, p. 305, 2017.
- [38] V. M. Bhandari, C. H. Ko, J. G. Park, S.-S. Han, S.-H. Cho, and J.-N. Kim, "Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 8, pp. 2599-2608, 2006.
- [39] J. Liao, Y. Wang, L. Chang, and W. Bao, "Preparation of M/ γ -Al₂O₃ sorbents and their desulfurization performance in hydrocarbons," 2015.
- [40] I. Ghouma *et al.*, "The potential of activated carbon made of agro-industrial residues in NO_x immissions abatement," *Energies*, vol. 10, no. 10, p. 1508, 2017.
- [41] X. Han, H. Lin, and Y. Zheng, "Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels," *Separation and Purification Technology*, vol. 133, pp. 194-203, 2014.
- [42] L. V. Baia, W. C. Souza, R. J. De Souza, C. u. O. Veloso, S. S. Chiaro, and M. A. G. Figueiredo, "Removal of sulfur and nitrogen compounds from diesel oil by adsorption using clays as adsorbents," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 11, pp. 11731-11742, 2017.
- [43] Q.-y. Wang, Z.-l. Liu, H.-b. Zou, Z.-h. Zhao, and X.-c. Wei, "Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 39, no. 3, pp. 203-206, 2011.
- [44] J. W. Ha, T. Japhe, T. Demeke, B. Moreno, and A. E. Navarro, "On the removal and desorption of sulfur compounds from model fuels with modified clays," *Clean Technologies*, vol. 1, no. 1, pp. 58-69, 2018.
- [45] F. Habimana, D. Shi, and S. Ji, "Synthesis of Cu-BTC/Mt composites porous materials and their performance in adsorptive desulfurization process," *Applied Clay Science*, vol. 152, pp. 303-310, 2018.
- [46] A. Vinu and K. Ariga, "New ideas for mesoporous materials," *Advanced Porous Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 63-71, 2013.

- [47] H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal–organic frameworks," vol. 112, ed: ACS Publications, 2012, pp. 673-674.
- [48] S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf, "Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials," *Advanced materials*, vol. 23, no. 2, pp. 249-267, 2011.
- [49] N. A. Khan and S. H. Jhung, "Effect of central metal ions of analogous metal-organic frameworks on the adsorptive removal of benzothiophene from a model fuel," *Journal of hazardous materials*, vol. 260, pp. 1050-1056, 2013.
- [50] K. A. Cychosz, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, "Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: removal of organosulfur compounds," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 22, pp. 6938-6939, 2008.
- [51] N. A. Khan, J. W. Jun, J. H. Jeong, and S. H. Jhung, "Remarkable adsorptive performance of a metal–organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 4, pp. 1306-1308, 2011.
- [52] W. Xu, G. Li, W. Li, and H. Zhang, "Facile room temperature synthesis of metal–organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization," *RSC advances*, vol. 6, no. 44, pp. 37530-37534, 2016.
- [53] X. Ma, H. Liu, W. Li, S. Peng, and Y. Chen, "Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on a Cu-based MOF with controllable size and shape," *RSC advances*, vol. 6, no. 99, pp. 96997-97003, 2016.
- [54] F. Tian, Z. Fu, H. Zhang, J. Zhang, Y. Chen, and C. Jia, "Thiophene adsorption onto metal–organic framework HKUST-1 in the presence of toluene and cyclohexene," *Fuel*, vol. 158, pp. 200-206, 2015.
- [55] A. López-Magano, A. Jiménez-Almarza, J. Alemán, and R. Mas-Ballesté, "Metal–organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) applied to photocatalytic organic transformations," *Catalysts*, vol. 10, no. 7, p. 720, 2020.
- [56] Y. Jin *et al.*, "Highly efficient capture of benzothiophene with a novel water-resistant-bimetallic Cu-ZIF-8 material," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 503, p. 119412, 2020.
- [57] L. Han, J. Zhang, Y. Mao, W. Zhou, W. Xu, and Y. Sun, "Facile and green synthesis of MIL-53 (Cr) and its excellent adsorptive desulfurization performance," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 34, pp. 15489-15496, 2019.
- [58] M. Bagheri, M. Y. Masoomi, and A. Morsali, "High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework," *Journal of hazardous materials*, vol. 331, pp. 142-149, 2017.
- [59] L. Xiang, W. Jingyan, L. Qingyuan, S. JIANG, T. ZHANG, and J. Shengfu, "Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization," *Journal of Rare Earths*, vol. 32, no. 2, pp. 189-194, 2014.
- [60] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, "Ionic liquids supported on metal-organic frameworks: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization," *Chemistry–A European Journal*, vol. 20, no. 2, pp. 376-380, 2014.
- [61] X.-F. Zhang *et al.*, "Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66 (Zr)," *Fuel*, vol. 234, pp. 256-262, 2018.
- [62] T. Wang, X. Li, W. Dai, Y. Fang, and H. Huang, "Enhanced adsorption of dibenzothiophene with zinc/copper-based metal–organic frameworks," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, no. 42, pp. 21044-21050, 2015.
- [63] X. Guan, Y. Wang, and W. Cai, "A composite metal-organic framework material with high selective adsorption for dibenzothiophene," *Chinese Chemical Letters*, vol. 30, no. 6, pp. 1310-1314, 2019.

- [64] P. Tan *et al.*, "Fabrication of magnetically responsive HKUST-1/Fe₃O₄ composites by dry gel conversion for deep desulfurization and denitrogenation," *Journal of hazardous materials*, vol. 321, pp. 344-352, 2017.
- [65] N. A. Khan and S. H. Jung, "Scandium-triflate/metal-organic frameworks: remarkable adsorbents for desulfurization and denitrogenation," *Inorganic Chemistry*, vol. 54, no. 23, pp. 11498-11504, 2015.
- [66] M. Chen *et al.*, "Magnetic hybridized Fe₃O₄/HKUST-1 composite modified with graphite oxide to remove thiophene from model fuels," *Petroleum Science and Technology*, vol. 37, no. 22, pp. 2260-2268, 2019.
- [67] T. Jin *et al.*, "Promoting desulfurization capacity and separation efficiency simultaneously by the novel magnetic Fe₃O₄@PAA@MOF-199," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 79, pp. 41902-41909, 2014.
- [68] Z. Zhao *et al.*, "Confinement of microporous MOF-74 (Ni) within mesoporous γ -Al₂O₃ beads for excellent ultra-deep and selective adsorptive desulfurization performance," *Fuel processing technology*, vol. 176, pp. 276-282, 2018.
- [69] N. A. Khan, B. N. Bhadra, and S. H. Jung, "Heteropoly acid-loaded ionic liquid@ metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 2215-2221, 2018.
- [70] L. Ullah *et al.*, "Highly efficient adsorption of benzothiophene from model fuel on a metal-organic framework modified with dodeca-tungstophosphoric acid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 362, pp. 30-40, 2019.
- [71] L. Wu *et al.*, "A combined experimental/computational study on the adsorption of organosulfur compounds over metal-organic frameworks from fuels," *Langmuir*, vol. 30, no. 4, pp. 1080-1088, 2014.
- [72] M. Huang *et al.*, "A metal-organic framework with immobilized Ag (I) for highly efficient desulfurization of liquid fuels," *Chemical communications*, vol. 51, no. 61, pp. 12205-12207, 2015.
- [73] L. Qin *et al.*, "Highly dispersed HKUST-1 on millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ beads for highly effective adsorptive desulfurization," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 27, pp. 7249-7258, 2016.
- [74] I. Ahmed, Z. Hasan, N. A. Khan, and S. H. Jung, "Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 129, pp. 123-129, 2013.
- [75] B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, and D. De Vos, "Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16, pp. 5766-5788, 2014.
- [76] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, vol. 341, no. 6149, p. 1230444, 2013.
- [77] M. Xue *et al.*, "New prototype isoreticular metal-organic framework Zn₄O (FMA) 3 for Gas Storage," *Inorganic chemistry*, vol. 48, no. 11, pp. 4649-4651, 2009.
- [78] O. K. Farha *et al.*, "Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 36, pp. 15016-15021, 2012.
- [79] D. A. Giannakoudakis and T. J. Bandosz, "Graphite oxide nanocomposites for air stream desulfurization," in *Composite Nanoadsorbents*: Elsevier, 2019, pp. 1-24.
- [80] M. Chen, Y. Ding, Y. Liu, N. Wang, B. Yang, and L. Ma, "Adsorptive desulfurization of thiophene from the model fuels onto graphite oxide/metal-organic framework composites," *Petroleum Science and Technology*, vol. 36, no. 2, pp. 141-147, 2018.

- [81] M. Seredych and T. J. Bandosz, "Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, no. 6, pp. 693-701, 2010.
- [82] S. Kumar, V. C. Srivastava, and R. Badoni, "Studies on adsorptive desulfurization by zirconia based adsorbents," *Fuel*, vol. 90, no. 11, pp. 3209-3216, 2011.
- [83] M. Ishaq, S. Sultan, I. Ahmad, H. Ullah, M. Yaseen, and A. Amir, "Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, no. 2, pp. 143-151, 2017.
- [84] Y. Oyola, S. Vukovic, and S. Dai, "Elution by Le Chatelier's principle for maximum recyclability of adsorbents: applied to polyacrylamidoxime adsorbents for extraction of uranium from seawater," *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 20, pp. 8532-8540, 2016.