

سنتز و شناسایی جاذب نانوساختار مناسب برای کاهش/حذف انتشار بوی ادرانت در زمان ریزش آن به ویژه در حالت حادثه‌ای

علی مجاوریان کرمانی^۱، علی احمدپور^{۱*}، علی محمدی^۲، علی نخعی پور^۲، فاطمه حیاتی^۱

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۱ اسفند ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۳ مهر ۱۴۰۱

پذیرش نهایی: ۲۴ آبان ۱۴۰۱

کلمات کلیدی:

ادرانت

برآورد اقتصادی

جاذب‌های نانوساختار

چارچوب‌های فلز-آلی

حذف ادرانت

چکیده

در پژوهش حاضر، سنتز و شناسایی جاذب نانوساختار مناسب جهت کاهش یا حذف بوی ادرانت منتشر شده در هوا در مواقع حادثه‌ای صورت گرفته است. در این راستا، نمونه‌های مختلفی از جاذب‌های کربنی، زئولیتی و چارچوب‌های فلز-آلی ساخته شده و جذب ادرانت بر روی این نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. با توجه به نتایج بدست آمده، قدرت جذب انواع جاذب‌های مورد آزمایش در غلظت‌های کم ادرانت به ترتیب زیر بدست آمد:

UiO-66(Zr)>MIL-101(Cr)>MOF-199(Cu)>MIL-53(Al)>Cu-AC>MIL-53(Cr)>AgX>AgY>NaX>AC> CuY>NaY>CuX> MIL-101(Fe)

در ادامه، جاذب‌های منتخب شامل NaX، Cu-AC، MIL-101(Cr) و UiO-66(Zr) که عملکرد جذبی خوبی از خود نشان دادند، جهت جذب ادرانت با غلظت‌های بالا مورد بررسی بیشتر قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که قدرت جذب ادرانت در نمونه چارچوب فلز-آلی UiO-66(Zr) تقریباً ۳/۳ برابر جاذب کربنی Cu-AC و ۷ برابر جاذب زئولیتی NaX می‌باشد. با توجه به بررسی‌های تجربی و اقتصادی صورت گرفته در این پژوهش، جاذب‌های NaX و Cu-AC می‌توانند به عنوان گزینه‌های مناسب برای حذف ادرانت در مواقع حادثه‌ای مدنظر قرار گیرند.

* عهده دار مکاتبات

ahmadpour@um.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)، زئولیت‌ها و کربن‌های فعال، جهت استفاده برای پاکسازی محوطه آلوده به ادرانت مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور، ابتدا عملکرد جاذب‌های مختلف به منظور حذف ادرانت ارزیابی گردید. سپس برای جاذب‌های منتخب، آزمایش‌های جذب در حضور غلظت بالای ادرانت و بررسی احیا پذیری در فرآیند حذف ادرانت انجام شد. دلیل انتخاب جاذب‌های مورد بررسی در این پروژه، بر اساس مطالعه مقالات منتشر شده بود که عملکرد خوبی در حذف ترکیبات گوگردی از خود نشان داده اند [۳-۱۰].

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- تهیه جاذب‌ها

کربن فعال (با سطح فعال $900 \text{ cm}^2/\text{g}$ و دانسیته g/mL ۰/۴۵) از شرکت شیمی پژوهان خریداری شد. جاذب‌های مختلفی از جمله کربن فعال تلقیح شده با فلز مس (Cu-AC) [۱۰]، زئولیت‌های NaY [۱۱]، AgY و CuY [۱۲]، NaX [۱۳]، AgX و CuX [۱۲] و چارچوب‌های فلز-آلی MIL-53(Al) [۱۴]، MIL-53(Cr) [۱۵]، MIL-101(Fe) [۱۶]، MIL-101(Cr) [۱۷]، MOF-199(Cu) [۱۸] و UiO-66(Zr) [۱۹] مطابق با پژوهش‌های قبلی و روش‌های ذکر شده در پیوست مقاله تهیه گردیدند. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیه جاذب‌ها از شرکت مرک آلمان خریداری شد. گازهای متان و نیتروژن خالص (با خلوص ۹۹/۹۹٪) از شرکت سپهر گاز کاویان تهیه گردید.

۲-۲- مشخصه‌یابی جاذب‌ها

به منظور تعیین درصد عناصر سازنده ترکیبات زئولیتی از دستگاه فلورسانس پرتو ایکس (XRF) استفاده گردید که آنالیزهای مربوطه توسط شرکت فنی مهندسی بسپار پایش پارس صورت گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips PW-1730 (ساخت کشور هلند) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام پذیرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) توسط دستگاه MIRA3 TESCAN (ساخت کشور چک) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد گرفته شد. آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به منظور بررسی میزان سطح ویژه، اندازه حفرات و حجم حفرات جاذب‌ها توسط دستگاه Micromeritics ASAP-2010 در دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد.

گاز طبیعی ماده‌ای بی رنگ و بی بو می‌باشد که در صورت نشت و تشکیل مخلوط قابل انفجار با هوا، بسیار خطر آفرین است. لذا با افزودن مواد شیمیایی خاصی به نام ادرانت یا بودارکننده‌ها آن را بودار می‌کنند تا نشت گاز به راحتی تشخیص داده شود. مواد بودار کننده گاز طبیعی معمولاً پایه گوگردی دارند و متعلق به یک دسته خاص از مواد شیمیایی به نام اورگانو سولفورها هستند. از جمله این ترکیبات می‌توان به الکیل مرکاپتان‌ها، الکیل سولفیدها و سولفیدهای حلقوی اشاره کرد. عمده‌ترین بودار کننده‌های گاز طبیعی، مرکاپتان‌ها (ترکیبات گوگرددار آلی با فرمول عمومی RSH) می‌باشند. مرکاپتان‌ها موادی به شدت بدبو هستند که آستانه بوی آن‌ها از سایر مواد بسیار پایین‌تر است. متداول‌ترین انواع مرکاپتان‌ها که از خصوصیت بودارکنندگی زیادی برخوردارند، ترشری بوتیل مرکاپتان (TBM) و ایزو پروپیل مرکاپتان (IPM) هستند. با این وجود، اغلب مرکاپتان‌ها در بین ترکیبات سمی طبقه‌بندی می‌شوند. این ترکیبات به دلیل داشتن گروه SH بر روی متابولیسم بدن تاثیر می‌گذارند. انتشار مرکاپتان‌ها در فضا موجب سوزش چشم، آبریزش بینی، سردرد و در غلظت‌های بالا موجب افزایش فشار خون، تشنج، کما و در نهایت منجر به مرگ می‌شود. با توجه به مطالب ذکر شده، در صورت نشت مرکاپتان‌ها بایستی به سرعت اقدامات ایمنی انجام گیرد [۱].

در حال حاضر، دستورالعمل‌های موجود برای پاکسازی محوطه آلوده به ادرانت صرفاً به صورت کلی به استفاده از مواد جاذب مانند: شن، ماسه، خاک، خاک رس و خاک دیاتومه، ذغال فعال و خاک اره اشاره می‌کنند [۲]. این در حالی است که اکثر این جاذب‌ها در جذب ادرانت که به صورت مایع و یا بخار در محیط پخش شده است، تاثیری زیادی ندارند. در بین جاذب‌های ذکر شده، تنها برخی از گریدهای کربن فعال و غربال مولکولی به دلیل خواص ویژه، در جذب ادرانت موثر می‌باشند. لازم به ذکر است که محلول آب ژاول نیز در بوزدایی از ادرانت مایع منتشر شده موثر است، لیکن استفاده از محلول آب ژاول دارای مشکلاتی از جمله: خطرات بهداشتی کار با محلول شیمیایی، حجم بالای مواد شیمیایی مورد نیاز برای بوزدایی و شرایط ویژه برای حمل، انتقال و نگهداری، تامین و غیره می‌باشد.

با توجه به اینکه انواع جاذب‌های صنعتی به ویژه جاذب‌های نانوساختار در کاهش پیامدهای محیط زیستی ناشی از ریزش و انتشار ادرانت موثر هستند، لذا شناسایی جاذب مناسب برای پاکسازی محوطه آلوده به ادرانت یکی از ضروریات به نظر می‌رسد. در این پژوهش، توانایی جاذب‌های مختلفی از جمله

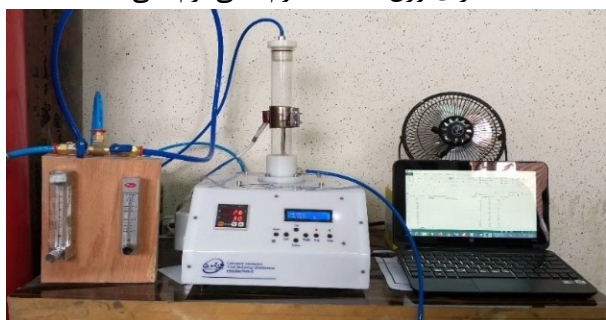
۲-۳- روش اندازه‌گیری میزان جذب جاذب‌ها

به منظور اندازه‌گیری میزان جذب جاذب‌ها، از روش وزن‌سنجی (گراویمتری) استفاده شد. در این روش، ادرانت به صورت گاز، در یک دما و فشار مشخص از روی جاذب عبور داده می‌شود و سپس افزایش وزن جاذب با گذشت زمان مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. زمانی که وزن جاذب به بیشینه خود رسیده و دیگر تغییری در وزن جاذب ایجاد نشود، میزان افزایش وزن جاذب به عنوان مقدار نهایی قدرت جذب جاذب برای ادرانت در نظر گرفته می‌شود. بدین منظور یک سیستم ارزیابی میزان جذب بر پایه وزن‌سنجی، طراحی و ساخته شد که در شکل (۱) تصویری از این دستگاه جذب آورده شده است. قبل از اندازه‌گیری میزان جذب ادرانت، جاذب‌های مختلف تحت فرآیند گاززدایی قرار می‌گرفت تا هرگونه آلودگی و رطوبت احتمالی از روی آن‌ها پاک شود. بدین منظور، گاز نیتروژن با سرعت جریان ۹۰ mL/min از روی جاذب عبور داده شده و نمونه در دمای ۲۰۰°C به مدت دو ساعت حرارت داده می‌شد. پس از اتمام فرآیند گاززدایی، اندازه‌گیری میزان جذب ادرانت توسط جاذب‌ها در فشار اتمسفری و دمای ۳۵°C انجام می‌گرفت. برای این منظور، گاز حاوی ادرانت (گاز شهری حاوی ۱۵ ppm ادرانت) با سرعت جریان ۹۰ mL/min از روی جاذب عبور داده شده و تغییر وزن اندازه‌گیری می‌گردید. از آنجایی که گاز حاوی ادرانت مورد استفاده در پژوهش حاضر، گاز شهری بوده که بخش عمده آن گاز متان می‌باشد؛ لذا یک حالت رقابتی میان ادرانت و متان برای جذب بر روی جاذب‌ها وجود دارد.

به منظور تعیین مقدار دقیق ادرانت جذب‌شده بر روی جاذب‌ها، فرآیند جذب گاز متان خالص نیز بر روی جاذب‌های منتخب مورد بررسی قرار گرفت. این فرآیند همانند فرآیند جذب گاز شهری، در دمای ۳۵°C، فشار اتمسفری و سرعت جریان گاز ۹۰ mL/min انجام شد. اختلاف میان بیشینه وزن ماده جذب شده بر روی جاذب در گاز شهری و بیشینه وزن گاز متان جذب شده بر روی جاذب، تقریب دقیق‌تری از میزان ادرانت خالص جذب شده بر روی جاذب را ارائه می‌دهد. بنابر این، مقدار ادرانت جذب شده بر اساس وزن جاذب با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

$$Y-X = \text{مقدار ادرانت جذب شده (mg/g)} \quad (1)$$

در این رابطه، Y مقدار گاز شهری حاوی ادرانت جذب شده به ازای وزن جاذب (گرم/میلی‌گرم) و X مقدار گاز متان خالص جذب شده به ازای وزن جاذب (گرم/میلی‌گرم) می‌باشد.



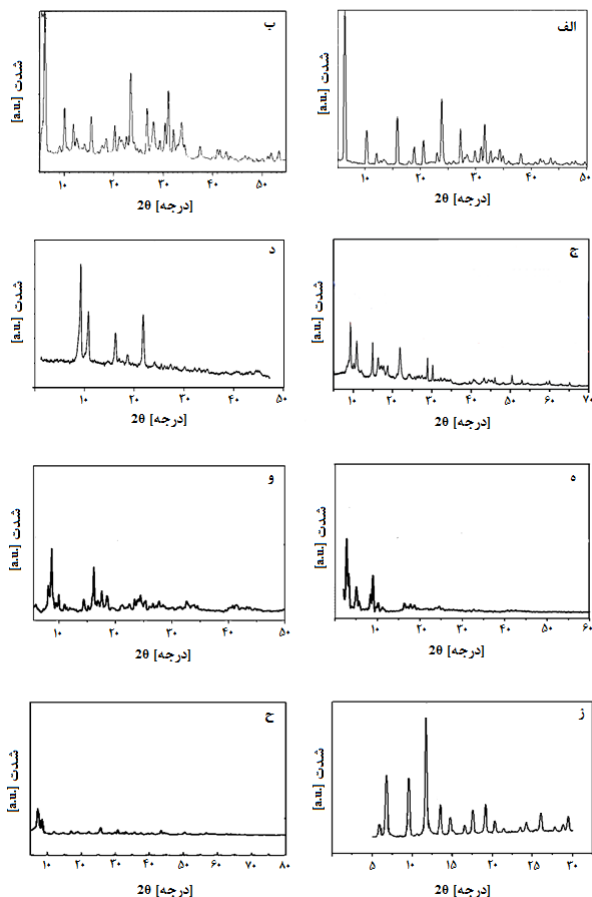
شکل (۱) نمایی از دستگاه جذب گاز استفاده شده.

در آنالیزهای جذب انجام شده در مرحله قبل، فرض بر این بود که رقابت اصلی برای جذب بر روی جاذب در گاز حاوی ادرانت، میان گاز متان و ادرانت صورت می‌گیرد. اما گاز شهری علاوه بر گاز متان، حاوی مقادیر کمی از گازهای دیگر نظیر اتان، پروپان و بوتان نیز هست که می‌توانند با ادرانت برای جذب بر روی جاذب رقابت کنند. به همین دلیل برای ارزیابی دقیق‌تر میزان جذب ادرانت، در یک سری آزمایشات تکمیلی میزان جذب گاز شهری حاوی ادرانت و گاز شهری بدون ادرانت برای جاذب‌های منتخب مورد بررسی قرار گرفت و اختلاف میان آن دو به عنوان مقدار ادرانت خالص جذب شده گزارش گردید.

در ادامه، به منظور بررسی عملکرد جاذب‌ها در شرایطی مشابه با شرایط واقعی (در زمان نشت ادرانت به دلیل فرار بودن این ترکیبات، غلظت آن در هوا سریعاً افزایش می‌یابد)، در یک سری آزمایش از گاز حامل حاوی غلظت بالایی از ادرانت (۶۴۲۳۰ ppm) استفاده گردید. برای تهیه گاز حامل با غلظت بالای ادرانت، در کپسولی با حجم ۱۶۷۰ mL مقدار ۵ mL ادرانت خالص به صورت مایع تزریق شد و سپس کپسول توسط گاز نیتروژن خالص پر شده و فشار آن به ۱۰ بار رسانده شد. پس از فرآیند گاززدایی جاذب‌ها، اندازه‌گیری میزان جذب ادرانت توسط جاذب‌ها در فشار اتمسفری و دمای ۳۵°C انجام گردید. گاز حامل ادرانت با سرعت جریان ۲۵ mL/min از روی جاذب عبور داده شد. با توجه به اینکه مخلوط گاز حاوی ۶۴۲۳۰ ppm ادرانت دارای نیتروژن بوده و این گاز همراه با ادرانت جذب رقابتی دارد، لذا برای تعیین دقیق‌تر مقدار ادرانت جذب شده بر روی جاذب‌ها، فرآیند جذب گاز نیتروژن خالص نیز مجدداً بر روی جاذب‌های منتخب انجام گرفت. این فرآیند همانند فرآیند جذب گاز حاوی ادرانت، در دمای ۳۵°C فشار اتمسفری و سرعت جریان گاز

شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) تعدادی از نمونه‌های سنتز شده.

در شکل ۳-الف، طیف پراش اشعه ایکس مربوط به زئولیت NaY نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های 2θ برابر با ۶/۸، ۱۰/۱، ۱۲/۱، ۱۵/۵، ۱۸/۸، ۲۰/۴، ۲۴/۵، ۲۶/۹ و ۳۱/۴ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۳۳۱)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۳)، (۶۴۲) و (۵۵۵) می‌باشند. طیف XRD مربوط به NaX نیز در شکل ۳-ب نشان داده شده است. پیک‌های شاخص برای این جاذب در ناحیه 2θ برابر با ۶ الی ۳۵ قرار دارند. همچنین، طیف XRD جاذب‌های MIL-53(Al)، MIL-101(Cr) و MOF-199(Cu) به ترتیب در شکل‌های ۳-ج، ۳-د، ۳-ه و ۳-و قابل مشاهده می‌باشند. در طیف XRD جاذب UiO-66(Zr) (شکل ۳-ح)، پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های 2θ برابر با ۷/۳، ۸/۵، ۱۷ و ۲۶ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۴۰۰) و (۵۳۱) هستند.



شکل (۳) طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به جاذب‌های: (الف) NaY، (ب) NaX، (ج) MIL-53(Al)، (د) MIL-53(Cr)، (ه) MIL-101(Fe)، (و) MIL-101(Cr)، (ز) MOF-199(Cu) و (ح) UiO-66(Zr).

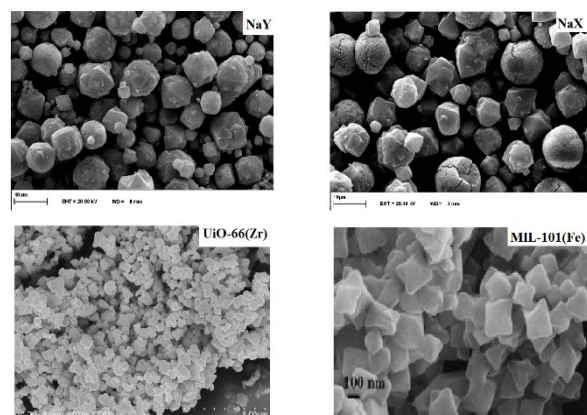
۲۵ mL/min انجام شد. اختلاف میان بیشینه ماده جذب شده بر روی جاذب در گاز حاوی ۶۴۲۳۰ ppm ادرانت و بیشینه میزان نیتروژن خالص جذب شده، مقدار دقیق‌تری از ادرانت جذب شده بر روی جاذب را مشخص می‌کند.

به منظور بررسی احیاءپذیری جاذب منتخب، پس از آنکه تست جذب آن صورت گرفت، با عبور گاز نیتروژن از روی جاذب با سرعت ۹۰ mL/min، در دمای ۲۰۰°C و مدت زمان دو ساعت، فرآیند گاززدایی و احیاء جاذب انجام گردید. پس از آن، مجدداً جاذب در فرآیند حذف ادرانت استفاده شده و این عمل سه مرتبه دیگر نیز تکرار شد. در هر مرتبه از عملیات جذب فوق، میزان جذب ادرانت در جاذب مذکور اندازه‌گیری گردید.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- مشخصه‌یابی جاذب‌ها

جهت جلوگیری از طولانی شدن مطالب، جزئیات روش‌های سنتز تمامی جاذب‌های مورد استفاده در قسمت پیوست ارائه شده اند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تعدادی از نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، بلورهای زئولیت‌های X و Y سنتز شده به شکل مخلوطی از ذرات کروی و چند وجهی هستند. اندازه بلورهای زئولیت X از زئولیت Y بزرگتر می‌باشد. بلورهای MIL-101(Fe) به شکل هشت وجهی بوده و اندازه آنها در محدوده ۱۰۰-۲۵۰ nm قرار دارد. همچنین، بلورهای UiO-66(Zr) شکل خاصی ندارند و اندازه آنها در محدوده ۲-۵ μm است. به طور کلی اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده تابعی از شرایط واکنش از جمله ماهیت و غلظت مواد اولیه به کار رفته، دمای واکنش و نیز روش استفاده شده است. به همین دلیل، ترکیبات سنتز شده دارای ذرات به شکل‌ها و اندازه‌های مختلف هستند [۲۰].



آورده شده است. اختلاف میان این دو پارامتر، مقدار واقعی ادرانت جذب شده بر روی جاذب‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده، ترتیب توانایی انواع جاذب‌های مورد آزمایش در حذف ادرانت به صورت زیر می‌باشد:

UiO-66(Zr) > MIL-101(Cr) > MOF-199(Cu) > MIL-53(Al) > Cu-AC > MIL-53(Cr) > AgX > AgY > NaX > AC > CuY > NaY > CuX > MIL-101(Fe)

به طور کلی قدرت جذب یک جاذب در حذف یک گونه جذب شونده تابعی از عوامل مختلف از جمله اندازه حفرات جاذب، تعداد مکان‌های فعال در دسترس بر روی جاذب و نوع برهمکنش میان جاذب و جذب شونده است. اندازه حفرات جاذب بایستی به گونه‌ای باشد که گونه جذب شونده بتواند به راحتی وارد حفرات شده و در آنجا به دام بیفتد. چنانچه اندازه حفرات خیلی کوچک باشد، گونه جذب شونده نمی‌تواند وارد حفرات جذب شده و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. چنانچه اندازه حفرات خیلی بزرگ باشد، گونه جذب شونده سریع از حفرات جاذب خارج می‌شود و لذا فرصت کافی برای اندرکنش میان جاذب و جذب شونده وجود نخواهد داشت و در نتیجه میزان جذب کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، هر چه تعداد مکان‌های فعال در دسترس بر روی جاذب بیشتر باشد، قدرت جذب جاذب نیز بیشتر خواهد بود. همچنین برهمکنش‌ها از نوع شیمیایی قوی‌تر از برهمکنش‌های فیزیکی می‌باشند.

در میان جاذب‌های کربنی، با قرارگرفتن یون‌های مس در داخل ساختار کربن فعال، برهمکنش قوی میان اتم‌های گوگرد موجود در ترکیبات سازنده ادرانت و فلز مس شکل می‌گیرد و در نتیجه انرژی فعالسازی جذب کاهش می‌یابد، لذا قدرت جذب جاذب Cu-AC به مراتب بیشتر از جاذب AC است [۱۰].

در مورد جاذب‌های زئولیتی، مکانیسم جذب ترکیبات گوگردی بر روی زئولیت به گونه‌ای است که بر اساس آن ترکیب گوگردی به وسیله زوج الکترون آزاد خود با فلز موجود در زئولیت پیوند کئوردیناسیونی برقرار و جذب زئولیت می‌شود (شکل ۴) [۲۱]. در مورد زئولیت Y، قدرت برهمکنش میان ترکیب گوگردی با فلزات مختلف به ترتیب $Ag > Cu > Na$ می‌باشد [۴] و [۵]. هر چه برهمکنش قوی‌تر باشد، انرژی فعالسازی جذب کمتر و در نتیجه قدرت جذب جاذب بالاتر خواهد بود که با داده‌های بدست آمده در این پروژه مطابقت دارد (جدول ۳). در مورد زئولیت X، جاذب AgX مطابق مقالات قبلی بیشترین قدرت

نتایج آنالیز فلورسانس پرتو ایکس مربوط به زئولیت‌های NaX و NaY سنتز شده در پژوهش حاضر، در جدول ۱ آورده شده است. بر اساس داده‌های این جدول، نسبت مولی سیلیکا به آلومینا در نمونه NaX و NaY به ترتیب برابر با ۴/۰۸ و ۳/۱۵ می‌باشد.

همچنین سطح ویژه، حجم و متوسط اندازه حفرات جاذب‌های مختلف سنتز شده در این پژوهش، با استفاده از آنالیز جذب و واجذب نیتروژن محاسبه گردیده است که نتایج حاصل از آن در جدول ۲ قابل مشاهده می‌باشد.

جدول (۱) نتایج آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF) (درصد وزنی) مربوط به زئولیت NaX و NaY سنتز شده

جاذب	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	LOI
NaY	۰/۴۷	۰/۲۳	۱۴/۹۹	۱۸/۳۶	۴۴/۰۹	۲۱/۵۷
NaX	۰/۰۷	۰/۲۴	۱۱/۵۶	۳۴/۶۹	۴۵/۷۰	۱۷/۵۵

جدول (۲) نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن برای جاذب‌های سنتز شده

نام جاذب	سطح ویژه (m ² /g)	حجم حفرات (Cm ³ /g)	متوسط اندازه حفره (nm)
AC	۹۰۰	۰/۵۹	۱/۵
Cu-AC	۳۵۰	۰/۳۱	۲/۲
NaY	۵۷۰	۰/۳۲	۱/۴
AgY	۵۱۵	۰/۲۵	۱/۶
CuY	۴۹۱	۰/۲۲	۱/۵
NaX	۴۶۲	۰/۳۴	۰/۶
AgX	۴۵۰	۰/۳۰	۰/۷
CuX	۴۴۸	۰/۳۱	۰/۷
MIL-53(Al)	۱۱۵۸	۰/۵۲	۲/۱
MIL-53(Cr)	۱۳۵۰	۰/۷۲	۲/۳
MIL-101(Fe)	۱۹۸	۰/۷۸	۲۵/۱
MIL-101(Cr)	۲۷۸۵	۱/۵۷	۲/۳
MOF-199(Cu)	۱۲۰۹	۰/۶۴	۱/۴
UiO-66(Zr)	۱۰۵۲	۰/۵۱	۲/۰

۳-۲- مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف

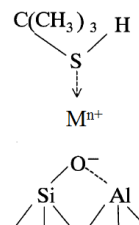
در جدول ۳، میزان بیشینه جذب تمامی جاذب‌های سنتز شده برای گاز شهری حاوی ۱۵ ppm ادرانت و گاز متان خالص

باعث می‌شود تا بتوان از آن به راحتی برای حذف ادرانت پخش شده در محیط‌های باز یا جریان متان حاوی ادرانت و بخار آب استفاده نمود.

جذب را نشان داد (جدول ۳). به طور کلی دلیل قدرت جذب بالاتر زئولیت X نسبت به زئولیت Y، قدرت اسیدی بالاتر آن است که علت آن دارا بودن نسبت Si/Al پایین‌تر در مقایسه با زئولیت Y می‌باشد. این قدرت اسیدی بالاتر، سبب برهمکنش قویتر با زوج الکترون آزاد اتم گوگرد ترکیبات گوگردی شده و جذب آن‌ها را راحت‌تر می‌نماید [۲۲].

جدول (۳) میزان جذب گاز شهری، گاز متان و ادرانت بر روی جاذب‌های سنتز شده

نام جاذب	میزان جذب گاز شهری حاوی ادرانت (mg/g)	میزان جذب متان خالص (mg/g)	میزان جذب ادرانت (mg/g)	زمان لازم برای اشباع شدن (دقیقه)
AC	۹۰	۱۸	۷۲	۹۰
Cu-AC	۲۵۰	۲۷	۲۲۳	۱۱۵
NaY	۲۷۱	۲۱۱	۶۰	۱۴۰
AgY	۲۸۶	۱۵۲	۱۳۴	۱۴۵
CuY	۱۰۹	۴۰	۶۹	۷۵
NaX	۱۶۵	۶۲	۱۰۳	۸۰
AgX	۲۵۹	۱۱۵	۱۴۴	۱۲۵
CuX	۵۴	۲۸	۲۶	۶۵
MIL-53(Al)	۴۹۰	۲۶۲	۲۲۸	۱۳۵
MIL-53(Cr)	۲۱۶	۷۰	۱۴۶	۹۰
MIL-101(Fe)	۶۲	۴۲	۲۰	۲۰
MIL-101(Cr)	۶۴۷	۸۶	۵۶۱	۱۲۰
MOF-199(Cu)	۳۴۷	۸۲	۲۶۵	۱۰۵
UiO-66(Zr)	۹۸۵	۲۶۰	۷۲۵	۱۹۰



شکل (۴) مکانیسم جذب ترکیبات گوگردی بر روی جاذب‌های زئولیتی.

درمورد چارچوب‌های فلز-آلی، مکانیسم جذب بر روی همه جاذب‌های سنتز شده از نوع برهمکنش فیزیکی است به غیر از جاذب MOF-199(Cu) که فرآیند جذب از نوع برهمکنش شیمیایی می‌باشد. بر اساس مکانیسم پیشنهادی، جذب شیمیایی ترکیبات مرکپتان بر روی جاذب MOF-199(Cu) طی دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول اتم سولفور در ترکیب مرکپتان از طریق یک پیوند ضعیف به اتم مس در جاذب متصل می‌گردد. سپس در مرحله دوم، پیوند اولیه اکسیژن-مس در جاذب MOF-199(Cu) و نیز اتصال هیدروژن-گوگرد در ترکیب مرکپتان شکسته شده و پیوند ضعیف میان گوگرد-مس به یک پیوند قوی تبدیل می‌شود. طی این فرآیند، ساختار جاذب تخریب شده و رنگ آن از بنفش به سبز روشن تغییر می‌کند [۶].

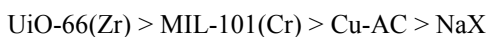
۳-۳- اندازه‌گیری جذب جاذب‌های منتخب به صورت اصلاح شده

در آنالیزهای جذب انجام شده قبلی، فرض بر این بود که رقابت اصلی برای جذب بر روی جاذب در گاز حامل ادرانت، میان گاز متان و ادرانت صورت می‌گیرد. اما گاز شهری علاوه بر گاز متان، حاوی مقادیر کمی از گازهای دیگر نظیر اتان، پروپان و بوتان نیز هست که می‌توانند با ادرانت برای جذب بر روی جاذب رقابت کنند. به همین دلیل برای ارزیابی دقیق‌تر میزان جذب ادرانت، در یک سری آزمایش دیگر میزان جذب گاز شهری حاوی ادرانت و گاز شهری بدون ادرانت برای سه نوع جاذب منتخب AC-Cu، NaX و UiO-66(Zr) مورد بررسی قرار گرفت و اختلاف میان آن دو به عنوان مقدار ادرانت جذب شده گزارش گردید. از میان دو جاذب کربنی بررسی شده، جاذب Cu-AC جذب به مراتب بالاتری داشته و به همین دلیل انتخاب شد. در میان

در مورد جذب بالاتر جاذب UiO-66(Zr) نسبت به سایر چارچوب‌های فلز-آلی می‌توان چنین استدلال کرد که اندازه حفرات این جاذب تطابق خوبی با اندازه ترکیبات گوگردی موجود در ادرانت دارد که باعث می‌شود ترکیبات گوگردی به راحتی در منافذ آن نفوذ کنند و از طرفی به دلیل داشتن سطح موثر بالا، تعداد مکان‌های فعال جذب بر روی این جاذب زیاد بوده و همه این عوامل سبب می‌شوند که برهمکنش ترکیبات گوگردی با سطح این جاذب در مقایسه با سایر چارچوب‌های فلز-آلی و همچنین دیگر جاذب‌های مورد بررسی در این پروژه بیشتر باشد [۳]. از سوی دیگر، این جاذب دارای انتخابگری بالایی نسبت به ترکیبات گوگردی در مقایسه با متان و سایر گازهای هیدروکربنی می‌باشد و پایداری بالای آن در جریان‌های گازی حاوی رطوبت

سنتر و شناسایی جاذب نانوساختار مناسب برای کاهش/حذف انتشار بوی ادرانت در زمان ریزش آن به ویژه در حالت حادثه‌ای

غلظت بالای ادرانت (۶۴۲۳۰ ppm) انتخاب شدند. نتایج حاصل از بررسی‌ها در جدول ۵ آورده شده است. ترتیب قدرت جاذب‌ها در حذف ادرانت در غلظت بالا به صورت زیر بدست آمد:



همانگونه که ملاحظه می‌شود، مانند قبل در میان چهار جاذب بررسی شده، جاذب UiO-66(Zr) بیشترین مقدار جذب ادرانت را از خود نشان می‌دهد. همچنین در غلظت‌های بالای ادرانت با وجود اینکه سرعت جریان عبور گاز (۲۵ mL/min) نسبت به آزمایشات قبلی (۹۰ mL/min) کمتر شده است، اما مدت زمان لازم برای اشباع شدن جاذب به طرز چشمگیری کاهش می‌یابد.

جدول (۵) میزان جذب گاز نیتروژن حاوی ۶۴۲۳۰ ppm ادرانت، گاز

نیتروژن خالص و ادرانت بر روی جاذب‌ها

نام جاذب	میزان جذب گاز نیتروژن حاوی ادرانت (mg/g)	میزان جذب نیتروژن خالص (mg/g)	میزان جذب ادرانت (mg/g)	زمان لازم برای اشباع شدن (دقیقه)
Cu-AC	۳۳۵	۲۵	۳۱۰	۷۰
NaX	۱۱۷	۱۴	۱۰۳	۵۵
MIL-101(Cr)	۵۴۰	۳۵	۵۰۵	۷۵
UiO-66(Zr)	۷۰۵	۴۵	۶۶۰	۹۰

۳-۵- بررسی احیاءپذیری جاذب منتخب در فرآیند حذف ادرانت

از میان جاذب‌های بررسی شده در این پژوهش، چارچوب فلز-آلی UiO-66(Zr) بالاترین قدرت جذب را در حذف ادرانت از خود نشان داد. به همین دلیل، توانایی احیاءپذیری و استفاده مجدد آن در فرآیند حذف ادرانت مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۵، میزان جذب ادرانت بر روی UiO-66(Zr) در پنج سیکل متوالی نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، حتی پس از چهار مرتبه بازیابی و استفاده مجدد، هیچ گونه تغییری در قدرت جذب آن ایجاد نشده است که نشان دهنده احیاءپذیری بالای جاذب مذکور در فرآیند حذف ادرانت می‌باشد.

جاذب‌های زئولیتی، جاذب‌های AgX و AgY بیشترین قدرت جذب ادرانت را دارند، لیکن قیمت بالای فلز نقره سبب می‌شود که قیمت این جاذب بسیار گران باشد، لذا استفاده از آن صرفه اقتصادی نخواهد داشت. به همین دلیل از میان جاذب‌های زئولیتی، جاذب NaX که به لحاظ قدرت جذب پس از دو جاذب AgX و AgY قرار داشته و قیمت تمام شده پایینی دارد، انتخاب گردید. همچنین، از میان چارچوب‌های فلز-آلی، جاذب UiO-66(Zr) که بیشترین قدرت جذب ادرانت را دارد، انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در جدول ۴ آورده شده است. همانگونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، برای دو جاذب Cu-AC و NaX مقدار جذب گاز شهری بدون ادرانت بیشتر از گاز متان خالص می‌باشد، اما در مورد جاذب UiO-66(Zr) مقدار جذب گاز شهری بدون ادرانت کمتر از گاز متان خالص است. این اطلاعات نشان می‌دهد که در مورد دو جاذب Cu-AC و NaX علاوه بر گاز متان، سایر گازهای دیگر موجود در گاز شهری برای جذب بر روی جاذب با ادرانت رقابت می‌کنند. اما در مورد UiO-66(Zr)، تمایل این جاذب برای جذب گاز متان بیشتر از گازهای دیگر موجود در گاز شهری است. به همین دلیل مقدار ادرانت جذب شده بر روی جاذب در جدول ۴ در مقایسه با جدول ۳ برای دو جاذب Cu-AC و NaX کمتر شده در حالی که در مورد جاذب UiO-66(Zr) مقدار محاسبه شده برای ادرانت جذب شده افزایش می‌یابد.

جدول (۴) میزان جذب گاز شهری حاوی ادرانت، گاز شهری بدون

ادرانت و ادرانت بر روی جاذب‌ها

نام جاذب	میزان جذب گاز شهری حاوی ادرانت (mg/g)	میزان جذب گاز شهری بدون ادرانت (mg/g)	میزان جذب متان خالص (mg/g)	میزان جذب ادرانت (mg/g)
Cu-AC	۲۵۰	۹۲	۲۶	۱۵۸
NaX	۱۶۵	۹۰	۶۲	۷۵
UiO-66(Zr)	۹۸۵	۲۰۰	۲۶۰	۷۸۵

۳-۴- مقایسه جاذب‌های منتخب در غلظت بالای ادرانت

از میان جاذب‌های مختلف بررسی شده، چهار جاذب Cu-AC، NaX، MIL-101(Cr) و UiO-66(Zr) که عملکرد جذبی خوبی از خود نشان دادند، برای بررسی بیشتر عملکرد آن‌ها در

جدول (۶) هزینه مواد اولیه لازم جهت ساخت یک کیلوگرم از

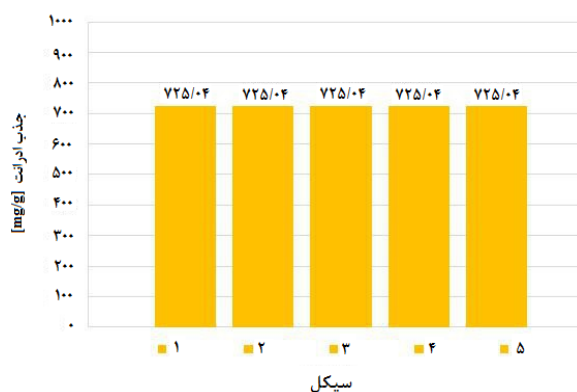
جاذبها

ردیف	نام جاذب	هزینه مواد اولیه (یورو)
۱	AC	۱/۷
۲	Cu-AC	۲/۵
۳	NaY	۱/۱
۴	AgY	۳۳۶۱/۱
۵	CuY	۵/۱
۶	NaX	۱/۶
۷	AgX	۳۳۶۱/۶
۸	CuX	۵/۶
۹	MIL-53(Al)	۲۶۱/۸
۱۰	MIL-53(Cr)	۲۱۴/۹
۱۱	MIL-101(Fe)	۲۳۰/۳
۱۲	MIL-101(Cr)	۲۱۰/۹
۱۳	MOF-199(Cu)	۷۲۳/۷
۱۴	UiO-66(Zr)	۴۶۹/۵

۴- نتیجه گیری

انتخاب جاذب مناسب برای حذف ادرانت به دو فاکتور مهم قدرت جاذب و قیمت تمام شده بستگی دارد. در حذف ادرانت بایستی بین این دو فاکتور، حالت بهینه‌ای در نظر گرفته شود. از میان جاذب‌های کربنی، جاذب Cu-AC بالاترین قدرت جذب‌کنندگی ادرانت و قیمت قابل قبولی را دارد. در جاذب‌های زئولیتی، جاذب NaX علاوه بر دارا بودن قدرت جذب‌کنندگی مطلوب، قیمت بسیار مناسبی نیز دارد. در میان چارچوب‌های فلز-آلی، جاذب UiO-66(Zr) بالاترین قدرت جذب را دارد.

قدرت جذب‌کنندگی UiO-66(Zr) تقریباً ۳/۳ برابر Cu-AC و ۷ برابر NaX است. با این حال قیمت جاذب UiO-66(Zr)، ۱۸۸ برابر Cu-AC و ۲۹۳ برابر NaX است. همانگونه که مشاهده می‌شود، قیمت UiO-66(Zr) در مقایسه با دو جاذب Cu-AC و NaX بسیار بالاتر بوده و به لحاظ اقتصادی استفاده از آن توجیه‌پذیر نمی‌باشد. جاذب MIL-101(Cr) با اینکه جذب کمتری از UiO-66(Zr) دارد اما از Cu-AC و NaX عملکرد به مراتب بهتری دارد و قیمت آن تقریباً نصف UiO-66(Zr) است، لذا می‌تواند در میان چارچوب‌های فلز-آلی گزینه مناسبی باشد. البته باید این نکته را نیز در نظر گرفت که طبق تحقیقات انجام شده، جاذب‌های MIL-101 در مقایسه با UiO-66(Zr) در هر مرتبه بازیابی مقداری از ظرفیت خود را از دست می‌دهند. دو جاذب MOF-199(Cu) و MIL-53(Al) تقریباً قدرت جذبی در حد و اندازه Cu-AC دارند، لذا استفاده از آن‌ها به عنوان جاذب تنها سبب افزایش هزینه‌ها شده و توجیه اقتصادی ندارد. سایر



شکل (۵) قابلیت احیای پذیری جاذب UiO-66(Zr) در فرآیند حذف ادرانت در ۵ سیکل متوالی

۳-۶- مقایسه قیمت ساخت جاذب‌های مورد آزمایش

هزینه مواد اولیه مورد نیاز جهت ساخت جاذب‌های مختلف، در جدول ۶ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، هزینه ساخت چارچوب‌های فلز-آلی نسبت به زئولیت‌ها و کربن فعال بسیار بالاتر می‌باشد. از طرفی باید این نکته را نیز در نظر داشت که اغلب مواد اولیه ساخت چارچوب‌های فلز-آلی در ایران موجود نبوده و نیاز به واردات آنها می‌باشد. همچنین بایستی نوسانات قیمت ارز را نیز در نظر گرفت. محاسبات قیمت چارچوب‌های فلز-آلی در جدول ۶ با این فرض انجام شده است که حلال‌های مورد استفاده در واکنش سنتز مجدداً بازیابی شوند. چنانچه حلال‌های مورد استفاده بازیابی نشوند، به ویژه در مورد چارچوب‌های فلز-آلی که در آنها از حلال دی‌متیل فرمامید استفاده می‌شود، قیمت ساخت آنها به طرز چشمگیر و فزاینده‌ای افزایش می‌یابد. در زمینه ساخت زئولیت‌های اصلاح شده با یون‌های فلزی، استفاده از یون نقره به شدت سبب افزایش قیمت جاذب می‌شود و لذا استفاده از یون نقره به هیچ عنوان توجیه اقتصادی ندارد. همچنین با توجه به اینکه استفاده از فلز مس نیز تأثیر زیادی در قدرت جذب زئولیت Y ندارد و حتی در زئولیت X نیز سبب کاهش قدرت جذب زئولیت می‌گردد، لذا به لحاظ اقتصادی مقبولیتی ندارد و تنها سبب افزایش قیمت جاذب زئولیتی می‌گردد.

[8] X. Ma, H. Liu, W. Li, S. Peng and Y. Chen (2016) "Reactive adsorption of low concentration methyl mercaptan on Cu-based MOF with controllable size and shape", *RSC Advances*, 6, 96997-97003.

[9] R. Barzamini, C. Falamaki and R. Mahmoudi (2014) "Adsorption of ethyl, iso-propyl, n-butyl and iso-butyl mercaptans on AgX zeolite: Equilibrium and kinetic study", *Fuel*, 140, 46-53.

[10] H. Cui, S. Q. Turn and M. A. Reese (2009) "Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons", *Catalysis Today*, 139, 274-279.

[11] T. Tang, L. Zhang, H. Dong, Z. Fang, W. Fu, Q. Yu and T. Tang (2017) "Organic template-free synthesis of zeolite Y nanoparticle assemblies and their application in the catalysis of the Ritter reaction", *RSC Advances*, 7, 7711-7717.

[12] A. J. Hernández-Maldonado and R. T. Yang (2003) "Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 3103-3110.

[13] F. Bandarchian and M. Anbia (2015) "Conventional hydrothermal synthesis of nanoporous molecular sieve 13X for selective adsorption of trace amount of hydrogen sulfide from mixture with propane", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 1380-1387.

[14] P. Rallapalli, D. Patil, K. P. Prasanth, R. S. Somani, R.V. Jasra and H. C. Bajaj (2010) "An alternative activation method for the enhancement of methane storage capacity of nanoporous aluminium terephthalate, MIL-53(Al)", *Journal of Porous Materials*, 17, 523-528.

[15] X. Li, J. Zhang, W. Shen and S. Xu (2019) "Rapid synthesis of metal-organic frameworks MIL-53(Cr)", *Materials Letters*, 255, 126519.

[16] F. Zhao, Y. Liu, S. B. Hammouda, B. Doshi, N. Guijarro, X. Min, C. J. Tang, M. Sillanpää, K. Sivula and S. Wang (2020) "MIL-101 (Fe)/g-C₃N₄ for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr (VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media", *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 119033.

[17] M. Karimi Alavijeh and M. M. Amini (2019) "Synthesis and characterization of butylamine-functionalized Cr (III)-MOF-SO₃H: Synergistic effect of the hydrophobic moiety on Cr (III)-MOF-SO₃H in esterification reactions", *Polyhedron*, 173, 114142.

[18] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel (2004) "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃ (BTC)₂", *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 81-88.

[19] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud (2008) "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13850-13851.

جاذب‌های فلز-آلی بررسی شده نیز جذب کمتری از Cu-AC دارند.

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در این پژوهش و موارد ذکر شده بالا، زئولیت NaX و کربن فعال اصلاح شده با فلز مس (Cu-AC) می‌توانند به عنوان گزینه‌های مناسبی برای حذف ادرانت در مواقع حادثه‌ای مد نظر قرار گیرند و به لحاظ اقتصادی استفاده انبوه از آنها توجیه پذیر می‌باشد.

تقدیر و تشکر

پروژه حاضر تحت حمایت مالی شرکت ملی گاز استان خراسان رضوی انجام شده است که بدینوسیله قدردانی می‌گردد. از زحمات آقای دکتر افشون رئیس محترم امور پژوهش و فناوری شرکت گاز ایران، منطقه خراسان رضوی، خانم دکتر سمیه کاراندیش ناظر محترم پروژه و خانم مهندس نسرين صالحی مسئول محترم کنترل پروژه کمال تشکر را داریم.

منابع

[۱] ساسان حیدر اسدی (۱۳۹۰)، "ایمنی گاز طبیعی در گازرسانی"، آموزش و تجهیز نیروی انسانی شرکت ملی گاز ایران.

[۲] شرکت ملی گاز ایران، "دستورالعمل انبارش، حمل، تزریق و اندازه-گیری ماده بودارکننده گاز طبیعی (ادرانت) HSE-IN-109(0)-97".

[3] G. Chen, S. Tan, W. J. Koros and C. W. Jones (2015) "Metal organic frameworks for selective adsorption of t-butyl mercaptan from natural gas", *Energy & Fuels*, 29,3312-3321.

[4] S. Satokawa, Y. Kobayashi and Hiroshi Fujiki (2005) "Adsorptive removal of dimethylsulfide and t-butyl mercaptan from pipeline natural gas fuel on Ag zeolites under ambient conditions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 51-56.

[5] F. Seyedejn-Azad, A. H. Ghandy, S. F. Aghamiri and R. Khaleghian-Moghadam (2009) "Removal of mercaptans from light oil cuts using Cu(II)-Y type Zeolite," *Fuel Processing Technology*, 90, 1459-1463.

[6] Y. Li, L. J. Wang, H. L. Fan, J. Shangguan, H. Wang and J. Mi (2015) "Removal of sulfur compounds by a copper-based metal organic framework under ambient conditions," *Energy & Fuels*, 29, 298-304.

[7] K. Vellingiri, A. Deep and K. H. Kim (2016) "Metal-organic frameworks as a potential platform for selective treatment of gaseous sulfur compounds", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 29835-29857.

۲-۱- سنتز زئولیت NaY

مقدار ۱۴ گرم آب شیشه، ۵ گرم سود و ۲۴/۵ میلی لیتر آب مقطر با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۲ ساعت همزده می شود. به این محلول، ۲۷ میلی لیتر محلول سدیم آلومینات ۳/۹٪ اضافه شده و مخلوط حاصل به شدت همزده می شود. پس از ۲۰ ساعت هم خوردن، ژل حاصل در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۶ ساعت در داخل اتوکلاو پخت می شود. رسوب به دست آمده توسط قیف بوختر صاف شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده می شود. رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک می گردد [۲]. مقدار محصول واکنش، ۲ گرم می باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می شود.

۳-۱- سنتز زئولیت AgY

به منظور سنتز زئولیت Y تبادل یون شده با یون های نقره، مقدار ۱/۷ گرم نقره نیترات ($Ag(NO_3)_2$) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و سپس یک گرم زئولیت NaY به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده می شود. رسوب توسط قیف بوختر صاف شده و با آب مقطر شسته می شود. رسوب خیس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می شود [۳]. مقدار محصول واکنش، ۱/۱ گرم می باشد. محصول نهایی سنتز شده در دسیکاتور نگهداری می شود.

۴-۱- سنتز زئولیت CuY

به منظور سنتز زئولیت Y تبادل یون شده با یون های مس، مقدار ۲/۴ گرم مس نیترات سه آب ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و سپس یک گرم زئولیت NaY به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده می شود. رسوب حاصل توسط قیف بوختر صاف شده و با آب مقطر شسته می شود. رسوب خیس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می شود [۳]. مقدار محصول واکنش، ۱/۱ گرم می باشد. محصول نهایی سنتز شده در دسیکاتور نگهداری می شود.

۵-۱- سنتز زئولیت NaX

۵۰ گرم آب شیشه و ۱۶۵ میلی لیتر آب در یک بشر ریخته و توسط همزن مکانیکی همزده می شود. در ظرف دیگری مقدار ۷/۵ گرم سدیم آلومینات و ۱۳ گرم سود در ۴۰ میلی لیتر آب حل شده و به محلول اولی تحت همزدن شدید اضافه می شود.

[۲۰] مسعود صلواتی نیاسری و زینب فرشته (۱۳۹۱)، "نانوشیمی: روش های ساخت، بررسی خواص و کاربردها"، انتشارات دانشگاه کاشان.

[21] H. Wakita, Y. Tachibana and M. Hosaka (2001) "Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 237-247.

[22] K.X. Lee and J.A. Valla (2019) "Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review", *Reaction Chemistry & Engineering*, 4, 1357-1386.

پیوست:

۱- روش سنتز جاذب ها

مس نیترات ۳ آب ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) (خلوص < ۹۸٪)، آب شیشه ($SiO_2/Na_2O = 3.2$)، نقره نیترات ($Ag(NO_3)_2$) (خلوص < ۹۸٪)، سود ($NaOH$) (خلوص < ۹۸٪)، آلومینیوم نیترات ۹ آب ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (خلوص < ۹۸٪)، ۱-۴-بنزو دی کربوکسیلیک اسید (1,4-benzenedicarboxylic acid) (خلوص < ۹۸٪)، آهن کلراید ۶ آب ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (خلوص < ۹۸٪)، کروم نیترات ۹ آب ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (خلوص < ۹۸٪)، تری مسیک اسید (Trimesic acid) (خلوص < ۹۸٪)، زیرکونیوم کلراید ($ZrCl_4$) (خلوص < ۹۹٪) و دی متیل فرمامید (DMF) (خلوص < ۹۹٪) از شرکت مرک تهیه و استفاده گردید. کربن فعال از شرکت شیمی پژوهان ایران خریداری شد. همچنین حلال های اتانول، متانول و استون از شرکت دکتر مجللی تهیه گردید.

۱-۱- سنتز کربن فعال تلقیح شده با فلز مس (Cu-AC)

مقدار ۰/۵ گرم مس نیترات ۳ آب ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) در ۲۰ میلی لیتر آب حل شده و سپس یک گرم کربن فعال به آن اضافه می شود. مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همزده می شود. پس از اتمام واکنش، کربن فعال اصلاح شده با مس توسط سانتریفیوژ جدا شده و سه مرتبه توسط آب مقطر شستشو داده می شود و سپس در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون خشک می گردد [۱]. مقدار محصول واکنش ۱/۱ گرم است. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می شود.

و پودر سفیدرنگ به دست آمده فیلتر شده و چندین بار به کمک آب مقطر شستشو داده شده و فیلتر می‌شود تا pH محلول زیرصافی در حدود ۷ باشد. در مرحله آخر پودر تهیه شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک می‌گردد [۵]. مقدار محصول واکنش، ۳/۱۵ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۹-۱- سنتز MIL-53(Cr)

۱/۶ گرم (۴ میلی مول) کروم نیترات $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ۰/۶۷ گرم (۴ میلی مول) او۱-۴-بنزو دی‌کربوکسیلیک اسید و ۰/۱۹۲ گرم هیدروفلوریک اسید (HF) به ۲۰ میلی لیتر آب اضافه می‌شود. ترکیب درصد مخلوط واکنش $1.0\text{Cr}:1.0\text{BDC}:2.4\text{HF}:284\text{H}_2\text{O}$ است. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات اولتراسونیک قرار می‌گیرد، سپس به یک اتوکلاو هیدروترمال منتقل می‌شود و به مدت ۸ ساعت در آن در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. بعد از خنک شدن به طور طبیعی، محصول جامد فیلتر می‌شود، با اتانول شسته می‌شود و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک می‌گردد [۶]. مقدار محصول واکنش، ۰/۸۱ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۱۰-۱- سنتز MIL-101(Fe)

مخلوطی شامل ۱/۷۶ گرم (۶/۵ میلی مول) از آهن کلراید ۶ آبه $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، ۰/۵۴ گرم (۳/۲۵ میلی مول) از او۱-۴-بنزو دی‌کربوکسیلیک اسید و ۸۰ میلی لیتر از دی‌متیل فرمامید (DMF) تحت عملیات اولتراسونیک قرار گرفته و سپس داخل یک اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت حرارت داده می‌شود. بعد از خنک سازی به طور طبیعی تا دمای اتاق، جامد نارنجی رنگ حاصله به وسیله سانتریفیوژ در ۳۰۰۰ rpm جمع آوری شده و سپس به منظور حذف مولکول‌های مهمان در حفرات MOF در ۲۰۰ میلی لیتر متانول به مدت سه روز همزده می‌شود (متانول روزانه عوض می‌گردد). نمونه خالص به وسیله سانتریفیوژ جدا شده و تحت خلاء به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه خشک می‌شود [۷]. مقدار محصول واکنش، واکنش ۰/۸۸ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

ژل حاصل به مدت یک ساعت دیگر همزده می‌شود و سپس به اتوکلاو منتقل شده و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت پخت می‌شود. رسوب به دست آمده توسط قیف بوختر صاف شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده می‌شود. رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک می‌گردد [۴]. مقدار محصول واکنش، ۱۰ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۶-۱- سنتز زئولیت AgX

به منظور سنتز زئولیت X تبادل یون شده با یون‌های نقره، مقدار ۱/۷ گرم نقره نیترات (AgNO_3) در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و سپس یک گرم زئولیت NaX به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده می‌شود. رسوب توسط قیف بوختر صاف شده و با آب مقطر شسته می‌شود. رسوب خیس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود [۳]. مقدار محصول واکنش، ۱/۱ گرم می‌باشد. محصول نهایی سنتز شده در دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۷-۱- سنتز زئولیت CuX

به منظور سنتز زئولیت X تبادل یون شده با یون‌های مس، مقدار ۲/۴ گرم مس نیترات سه آبه $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و سپس یک گرم زئولیت NaX به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده می‌شود. رسوب حاصل توسط قیف بوختر صاف شده و با آب مقطر شسته می‌شود. رسوب خیس در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود [۳]. مقدار محصول واکنش، ۱/۱ گرم می‌باشد. محصول نهایی سنتز شده در دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۸-۱- سنتز MIL-53(Al)

۱۳ گرم از آلومینیوم نیترات ۹ آبه $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ (۳۵ میلی مول)، ۲/۸۸ گرم از او۱-۴-بنزو دی‌کربوکسیلیک اسید (۱۷ میلی مول) و نیز آب دیونیزه (۴۹ میلی‌لیتر) در یک اتوکلاو با حجم ۷۵ میلی‌لیتر قرار داده شده و واکنش مورد نظر تحت فشار ثابت در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد به مدت سه روز انجام می‌گیرد. پس از اتمام واکنش، اتوکلاو تا دمای محیطی سرد شده

۱۱-۱- سنتز MIL-101(Cr)

بعد سه مرتبه توسط متانول شسته می‌شود. در انتها محصول در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت تحت خلاء خشک می‌گردد [۱۰]. مقدار محصول واکنش، ۰/۰۶۷ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

به مخلوطی شامل ۲ گرم (۵ میلی مول) از کروم نیترات ۹ آبه $(Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ و ۰/۸۳ گرم (۵ میلی مول) از $401-$ بنزو دی کربوکسیلیک اسید، ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و مخلوط حاصله برای چند دقیقه تحت عملیات اولتراسونیک قرار می‌گیرد. در ادامه سوسپانسیون به یک اتوکلاو استنلس استیل منتقل می‌شود و اتوکلاو در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۲۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود. بعد از سردسازی اتوکلاو تا دمای محیط، MOF-101(Cr) به وسیله سانتیفیوژ جدا می‌شود، با متانول و استون شسته شده و سپس به مدت یک شب در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد در دی‌متیل فرامید (DMF) غوطه‌ور می‌شود. محصول دوباره با متانول و استون شسته شده و در ۷۵ درجه سانتیگراد خشک می‌گردد [۸]. مقدار محصول واکنش، یک گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

منابع پیوست

[1] H. Cui, S. Q. Turn and M. A. Reese (2009) "Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons", *Catalysis Today*, 139, 274-279.

[2] T. Tang, L. Zhang, H. Dong, Z. Fang, W. Fu, Q. Yu and T. Tang (2017) "Organic template-free synthesis of zeolite Y nanoparticle assemblies and their application in the catalysis of the Ritter reaction", *RSC Advances*, 7, 7711-7717.

[3] A. J. Hernández-Maldonado and R. T. Yang (2003) "Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 3103-3110.

[4] F. Bandarchian and M. Anbia (2015) "Conventional hydrothermal synthesis of nanoporous molecular sieve 13X for selective adsorption of trace amount of hydrogen sulfide from mixture with propane", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 1380-1387.

[5] P. Rallapalli, D. Patil, K. P. Prasanth, R. S. Somani, R.V. Jasra and H. C. Bajaj (2010) "An alternative activation method for the enhancement of methane storage capacity of nanoporous aluminium terephthalate, MIL-53 (Al)", *Journal of Porous Materials*, 17, 523-528.

[6] X. Li, J. Zhang, W. Shen and S. Xu (2019) "Rapid synthesis of metal-organic frameworks MIL-53 (Cr)", *Materials Letters*, 255, 126519.

[7] F. Zhao, Y. Liu, S. B. Hammouda, B. Doshi, N. Gujjarro, X. Min, C. J. Tang, M. Sillanpää, K. Sivula and S. Wang (2020) "MIL-101 (Fe)/g-C₃N₄ for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr (VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media", *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 119033.

[8] M. Karimi Alavijeh and M. M. Amini (2019) "Synthesis and characterization of butylamine-functionalized Cr (III)-MOF-SO₃H: Synergistic effect of the hydrophobic moiety on Cr (III)-MOF-SO₃H in esterification reactions", *Polyhedron*, 173, 114142.

[9] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel (2004) "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃ (BTC)₂", *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 81-88.

[10] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud (2008) "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability", *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13850-13851.

۱۲-۱- سنتز Cu-BTC

در سنتز Cu-BTC، ۰/۸۸ گرم (۳/۶ میلی مول) از نمک مس نیترات ۳ آبه $(Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O)$ در ۱۲ میلی لیتر آب دیونیزه حل می‌شود. سپس مقدار ۰/۷۶ گرم (۳/۶ میلی مول) از تری‌مسیک اسید (Trimesic acid) در ۱۲ میلی لیتر اتانول حل شده و به محلول بالا اضافه می‌گردد. اتوکلاو محتوی محلول تهیه شده فوق در آن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار می‌گیرد. در مرحله آخر، محصول به دست آمده چندین بار به کمک آب مقطر شستشو داده شده و فیلتر می‌شود. در نهایت، پودر تهیه شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت تحت خلاء خشک می‌گردد [۹]. مقدار محصول واکنش، ۰/۸۳ گرم می‌باشد. محصول نهایی تا زمان استفاده در داخل دسیکاتور نگهداری می‌شود.

۱۳-۱- سنتز UiO-66

سنتز UiO-66 با حل کردن ۰/۰۵۳ گرم (۰/۲۲۷ میلی مول) نمک زیرکونیوم کلراید $(ZrCl_4)$ و ۰/۰۳۴ گرم (۰/۲۲۷ میلی مول) $401-$ بنزو دی کربوکسیلیک اسید در ۲۴/۹ گرم دی‌متیل فرامید (DMF) در دمای محیطی انجام می‌شود. اتوکلاو محتوی مخلوط تهیه شده فوق در آن ۱۲۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده می‌شود. کریستالیزاسیون در تحت شرایط استاتیک انجام می‌گیرد. در مرحله بعد و پس از کاهش دما (دمای محیطی)، ذرات جامد به دست آمده فیلتر شده و چندین بار به کمک دی‌متیل فرامید و

Synthesis and Identification of the Suitable Nanostructured Adsorbent to Reduce/eliminate the Spread of Odorant Smell during its Spilling, Especially in the case of Accident

Ali Mojaverian Kermani¹, Ali Ahmadpour^{1,*}, Ali Mohammadi², Ali Nakhaei Pour²,
Fatemeh Hayati¹

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

ABSTRACT

In the present study, synthesis and identification of the suitable nanostructured adsorbent to reduce or eliminate the spread of odorant smell in air in an accidental situation are performed. In this regard, various samples of carbon, zeolite and metal-organic framework adsorbents were prepared and adsorption of odorant over these samples was measured. According to the obtained results, the adsorption power of the tested adsorbents in low concentration of odorant was as follows:

UiO-66(Zr) > MIL-101(Cr) > MOF-199(Cu) > MIL-53(Al) > Cu-AC > MIL-53(Cr) > AgX > AgY > NaX > AC > CuY > NaY > CuX > MIL-101(Fe)

Later on, the selected adsorbents including Cu-AC, NaX, MIL-101(Cr) and UiO-66(Zr) that showed good adsorption performance were investigated in higher concentration of odorant. The results indicated that the adsorption power of odorant on UiO-66(Zr) was approximately 3.3 times of Cu-AC and 7 times of NaX. According to the experimental and economic studies conducted in this study, NaX and Cu-AC can be considered as suitable candidates for removing the odorant in accidental situations.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: March 12, 2022

Received in revised form: September 25, 2022

Accepted: November 15, 2022

Key words:

Odorant

Economic estimation

Nanostructured adsorbents Metal-organic frameworks

Removal of odorant

* Corresponding author
ahmadpour@um.ac.ir

All right reserved.