**فهرست مطالب**

**فصل اول: مقدمه**  
1-1 مقدمه کلی  
1-2 چالش‌های فناوری‌های موجود و ضرورت استفاده از روش‌های جایگزین  
1-3 ضرورت انجام تحقیق  
1-4 اهداف تحقیق  
 1-4-1 هدف اصلی  
 1-4-2 اهداف فرعی  
 1-4-3 خروجی‌های مورد انتظار  
1-5 ساختار تحقیق

**فصل دوم: مروری بر فرآیندهای گوگردزدایی جذبی و انواع جاذب‌ها**  
2-1 مقدمه  
2-2 اصول فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS)  
 2-2-1 مکانیزم‌های جذب  
 2-2-2 عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب  
 2-2-3 محدودیت‌های ADS  
2-3 ترکیبات آلی گوگردی و ویژگی‌های آن‌ها  
 2-3-1 تیوفن‌ها (Thiophenes)  
 2-3-2 بنزوتیوفن‌ها (BTs)  
 2-3-3 دی‌بنزوتیوفن‌ها (DBTs)  
 2-3-4 مشتقات آلکیلی DBT  
 2-3-5 اهمیت ویژگی‌های ساختاری در انتخاب جاذب‌ها  
2-4 دسته‌بندی جاذب‌ها  
 2-4-1 جاذب‌های معدنی  
 2-4-2 جاذب‌های کربنی  
 2-4-3 جاذب‌های اکسید فلزی  
 2-4-4 چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs)  
 2-4-5 چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها)  
2-5 مقایسه عملکرد جاذب‌ها  
2-6 جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

**فصل سوم: حذف ترکیبات گوگردی با استفاده از ZIFها**  
3-1 مقدمه  
3-2 ساختار و اصول طراحی ZIFها  
 3-2-1 خواص فیزیکی و شیمیایی ZIFها  
 3-2-2 ZIF-8 و ZIF-67 به‌عنوان نمونه‌های شاخص  
 3-2-3 انعطاف‌پذیری طراحی  
 3-2-4 مزایای ZIFها در مقایسه با سایر MOFها  
3-3 مکانیزم جذب ترکیبات گوگردی در ZIFها  
 3-3-1 برهم‌کنش‌های π–π  
 3-3-2 برهم‌کنش‌های اسیدی–بازی Lewis  
 3-3-3 پیوندهای هیدروژنی  
 3-3-4 جذب فیزیکی و واندروالسی  
 3-3-5 جذب شیمیایی  
 3-3-6 مقایسه مکانیزم‌ها در ZIF-8 و ZIF-67  
 3-3-7 نقش اندازه و شکل منافذ  
 3-3-8 اثر فلز مرکزی  
 3-3-9 اثر اصلاحات سطحی  
(ادامه فصل شامل بخش‌های مربوط به نتایج، مقایسه و جمع‌بندی است)

**فصل چهارم: روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای عملیاتی ZIFها**  
4-1 مقدمه  
4-2 روش‌های سنتز (هیدروترمال، مکانوشیمیایی، بدون حلال، سنتز سبز)  
4-3 روش‌های مشخصه‌یابی (BET، XRD، FTIR، SEM، TEM)  
4-4 بررسی اثر پارامترهای عملیاتی (دما، pH، زمان تماس، نسبت سوخت به جاذب)  
4-5 بررسی احیا و استفاده مجدد از ZIFها  
4-6 جمع‌بندی فصل

**فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات آینده**  
5-1 جمع‌بندی کلی نتایج  
5-2 نقاط قوت و ضعف ZIFها در فرآیند گوگردزدایی  
5-3 پیشنهادات پژوهشی برای آینده

مقدمه کلی 1-1

مسئله آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی یکی از بزرگ‌ترین دغدغه‌های بشر در قرن بیست و یکم است. ترکیبات گوگردی که به‌طور طبیعی در نفت خام و فرآورده‌های نفتی حضور دارند، پس از احتراق به دی‌اکسید گوگرد (SO₂) و در نهایت به تری‌اکسید گوگرد (SO₃) تبدیل می‌شوند. این گازها در حضور رطوبت هوا اسید سولفوریک تشکیل می‌دهند و باعث بروز پدیده باران‌های اسیدی می‌شوند. باران اسیدی اثرات مخرب متعددی بر محیط زیست دارد؛ از جمله تخریب جنگل‌ها، فرسایش خاک، کاهش کیفیت آب‌های سطحی، تخریب ساختمان‌ها و آثار تاریخی و همچنین آسیب جدی به سلامتی انسان از طریق بروز بیماری‌های ریوی و قلبی[31،32].

اهمیت کنترل ترکیبات گوگردی فقط به جنبه‌های زیست‌محیطی محدود نمی‌شود. وجود این ترکیبات در سوخت‌ها منجر به مسمومیت و غیرفعال شدن کاتالیست‌ها در فرآیندهای پتروشیمی و پالایشی، خوردگی تجهیزات فلزی و کاهش راندمان موتورهای احتراق داخلی می‌شود [33].

به همین دلیل، حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌های مایع یک ضرورت انکارناپذیر است و بسیاری از کشورها در دهه‌های اخیر با وضع استانداردهای سخت‌گیرانه، پالایشگاه‌ها را ملزم به کاهش سطح گوگرد در فرآورده‌های نفتی کرده‌اند.

در سطح جهانی، مقرراتی مانند استانداردهای Euro V و Euro VI در اروپا و مقررات سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) سقف مجاز گوگرد در گازوئیل را به کمتر از ۱۰ قسمت در میلیون (ppm) کاهش داده‌اند [34،35].

در ایران نیز با وجود چالش‌های اقتصادی و فنی، برنامه‌هایی برای دستیابی به استانداردهای بین‌المللی در حال اجراست. این تحولات باعث شده‌اند که توسعه فناوری‌های نوین گوگردزدایی به یکی از اولویت‌های اصلی پژوهش‌های حوزه انرژی تبدیل شود.

روش سنتی و صنعتی حذف گوگرد، گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) در این فرآیند، سوخت‌های مایع در حضور هیدروژن و کاتالیست‌های فلزی تحت فشار و دمای بالا قرار گرفته و ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن (H₂S) تبدیل می‌شوند. اگرچه HDS برای حذف ترکیبات ساده‌تر مانند تیوفن کارآمد است، اما در حذف ترکیبات پیچیده‌تر نظیر دی‌بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آلکیلی آن به‌ویژه ۴,۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن –(4-(4-1 DMDBT) کارایی پایینی دارد. دلیل این موضوع، آروماتیسیته قوی و ممانعت فضایی گروه‌های متیل جانشین‌شده است که مانع از شکسته شدن پیوند می‌شوند. C–S

از سوی دیگر، فرآیند HDS نیازمند مصرف بالای انرژی، فشار زیاد هیدروژن و کاتالیست‌های گران‌قیمت است که باعث افزایش هزینه‌ها و پیچیدگی عملیاتی می‌شود [5،6]. علاوه بر این، تولید محصولات جانبی ناخواسته و کاهش کیفیت برخی سوخت‌ها از دیگر معایب این روش است. بنابراین جست‌وجوی روش‌های جایگزین یا مکمل برای دستیابی به گوگردزدایی عمیق و اقتصادی، امری اجتناب‌ناپذیر است.

یکی از روش‌های مطرح‌شده در این زمینه، گوگردزدایی جذبی (ADS) در این روش، ترکیبات گوگردی موجود در سوخت توسط جاذب‌های جامد حذف می‌شوند. مزایای این روش شامل شرایط عملیاتی ملایم (دما و فشار محیط)، عدم نیاز به هیدروژن، سهولت اجرا و امکان احیای جاذب‌ها پس از اشباع است [7،9].

با وجود این، موفقیت ADS به شدت به انتخاب جاذب مناسب وابسته است؛ جاذبی که باید ظرفیت جذب بالا، گزینش‌پذیری مطلوب، پایداری عملیاتی و قابلیت استفاده مجدد داشته باشد [10،11].

در این راستا، پژوهش‌های گسترده‌ای برای معرفی جاذب‌های نوین صورت گرفته است. جاذب‌های متنوعی از قبیل زئولیت‌ها، کربن فعال، اکسیدهای فلزی و چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان آن‌ها، MOFها به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت طراحی انتخابی، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. اما چالش‌هایی مانند ناپایداری در حضور رطوبت و هزینه بالای سنتز، کاربرد صنعتی آن‌ها را محدود کرده است.

در سال‌های اخیر معرفی شده‌اند ، نوعی خاص از MOFها به نام چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFs) که ترکیبی از مزایای زئولیت‌ها و MOFها را ارائه می‌دهند. ZIFها دارای پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، سطح ویژه زیاد و منافذ قابل تنظیم هستند. به‌ویژه دو ساختار گوگردی مانند ZIF-8 (مبتنی بر Zn²⁺) و ZIF-67 (مبتنی بر Co²⁺) به دلیل کارایی بالا در حذف ترکیبات DBT و 4,6-DMDBT، به‌طور گسترده در مقالات اخیر گزارش شده‌اند[13،15].

با وجود استفاده گسترده از فناوری گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) در پالایشگاه‌ها، دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) همچنان یکی از چالش‌های اصلی صنعت نفت و گاز است. استانداردهای سخت‌گیرانه زیست‌محیطی الزام می‌کنند که میزان گوگرد در سوخت‌های مایع به کمتر از ۱۰ قسمت در میلیون (ppm) کاهش یابد. اما فرآیند HDS به دلیل محدودیت‌های ذاتی خود، قادر به حذف کامل ترکیبات آروماتیک گوگردی پایدار مانند دی‌بنزوتیوفن (DBT) و ۴,۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) نیست [1–4].

این ترکیبات به دلیل داشتن ساختار آروماتیک پایدار و وجود گروه‌های جانبی متیل در موقعیت‌های ۴ و ۶، دچار ممانعت فضایی می‌شوند. این پدیده مانع از دسترسی کاتالیست‌های HDS به پیوند C–S شده و شکستن آن را بسیار دشوار می‌سازد. به همین دلیل حتی با افزایش دما، فشار هیدروژن و استفاده از کاتالیست‌های گران‌قیمت، حذف کامل این ترکیبات امکان‌پذیر نیست [5,6].

افزون بر این، اعمال شرایط عملیاتی سخت در HDS مشکلات دیگری نیز ایجاد می‌کند. از جمله می‌توان به مصرف بالای انرژی و هیدروژن، هزینه‌های اقتصادی زیاد، تولید محصولات جانبی ناخواسته و کاهش کیفیت برخی فرآورده‌ها اشاره کرد. این مسائل نشان می‌دهند که اتکای صرف به HDS نه از نظر اقتصادی و نه از نظر زیست‌محیطی پایدار نیست [7].

در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌ها ارائه شده است. یکی از موثرترین این روش‌ها، گوگردزدایی جذبی (ADS) است که تحت شرایط دما و فشار محیط صورت می‌پذیرد و نیازی به مصرف هیدروژن ندارد. این ویژگی‌ها باعث شده است فرآیند جذبی به گزینه‌ای دوستدار محیط زیست و مقرون به صرفه تبدیل شود[8،9]. با این حال، موفقیت این فرآیند تا حد زیادی به انتخاب جاذب مناسب وابسته است.

جاذب‌های متداولی مانند زئولیت‌ها، کربن فعال و اکسیدهای فلزی اگرچه دارای برخی مزایا هستند، اما در حذف ترکیبات گوگردی حجیم و مقاوم عملکرد رضایت‌بخشی از خود نشان نداده‌اند[31،34]. ضعف این جاذب‌ها در مقابله با مولکول‌های بزرگ‌تر و پایدارتر ترکیبات گوگردی، انگیزه‌ای برای تحقیقات گسترده‌تر در جهت معرفی جاذب‌های پیشرفته‌تر ایجاد کرده است.

در پی این چالش‌ها، تمرکز پژوهشگران به سمت توسعه جاذب‌هایی با ساختار متخلخل‌تر و سطح ویژه بالاتر معطوف شده است. این جاذب‌های نوین، با فراهم آوردن مسیرهای نفوذ بیشتر برای مولکول‌های گوگردی و ارائه سطح تماس گسترده‌تر، پتانسیل بالاتری برای جذب مؤثرتر ترکیبات حجیم و پایدار از خود نشان می‌دهند. به این ترتیب، روند حرکت تحقیقات، بیش از هر زمان دیگری وابسته به نوآوری در طراحی مواد جاذب و بهره‌گیری از فناوری‌های نوین مواد شده است[31،34].

در این میان، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به دلیل مساحت سطحی بسیار زیاد و قابلیت طراحی انتخابی، به‌عنوان جاذب‌های نوظهور مطرح شده‌اند. اما بسیاری از MOFها در حضور رطوبت ناپایدار هستند و هزینه سنتز بالایی دارند [12]. بنابراین، علی‌رغم پتانسیل بالا، استفاده صنعتی از MOFها محدود مانده است.

یکی از راهکارهایی که اخیراً مورد توجه قرار گرفته، استفاده از چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) است. ZIFها زیرشاخه‌ای از MOFها هستند که از ترکیب یون‌های فلزی (مانند Zn²⁺ یا Co²⁺) با لیگاندهای ایمیدازولاتی ساخته می‌شوند. آن‌ها ضمن داشتن ساختار متخلخل با سطح ویژه زیاد، از پایداری شیمیایی و حرارتی بالاتری نسبت به بسیاری از MOFها برخوردارند [13،15].

بررسی‌های اخیر نشان داده‌اند که ZIF-8 و ZIF-67 از جمله مؤثرترین جاذب‌ها برای حذف ترکیبات گوگردی سخت‌حذف هستند. به‌طور خاص، ZIF-67 به دلیل حضور یون‌های کبالت (Co²⁺) قادر است برهم‌کنش‌های اسیدی–بازی قوی‌تری با اتم گوگرد برقرار کند و بازدهی بالاتری نسبت به ZIF-8 نشان دهد [20]. این ویژگی‌ها باعث شده است که پژوهشگران توجه ویژه‌ای به مطالعه این جاذب‌ها داشته باشند.

بنابراین، مسئله اصلی این تحقیق بررسی جامع عملکرد ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی است. این بررسی شامل تحلیل نتایج تجربی و محاسباتی منتشرشده در مقالات علمی، شناسایی پارامترهای مؤثر بر جذب، مقایسه ظرفیت ZIFها با سایر جاذب‌ها و ارزیابی قابلیت احیای آن‌ها خواهد بود. در نهایت، هدف این است که تصویری شفاف از ظرفیت ZIFها برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد ارائه شود

چالش‌های فناوری‌های موجود و ضرورت استفاده از روش‌های جایگزین

اگرچه فناوری‌هایی مانند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS)، اکسیداسیون گوگردی (ODS) و استخراج گوگردی (EDS) در سال‌های گذشته مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما هر یک با محدودیت‌های اساسی روبه‌رو هستند که مانع از دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد.

(ULSD) در شرایط اقتصادی و زیست‌محیطی پایدار می‌شوند.

محدودیت‌های HDS

همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، HDS برای ترکیبات ساده مانند تیوفن کارآمد است، اما در حذف ترکیبات پایدار و حجیم مانند ۴,۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (۴,۶-DMDBT) به‌دلیل ممانعت فضایی و پایداری آروماتیک بالا عملکرد ضعیفی دارد(1-4)

. افزون بر این، این فرآیند به دمای بالا (۳۰۰–۴۰۰ درجه سانتی‌گراد)، فشار بالای هیدروژن (۲۰–۸۰ بار) و کاتالیست‌های گران‌قیمت فلزی نیاز دارد که هزینه‌های عملیاتی را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد (5-6).

چالش‌های ODS و EDS:

روش اکسیداسیون گوگردی (ODS) اگرچه در شرایط ملایم‌تری نسبت به HDS عمل می‌کند، اما نیاز به افزودن اکسیدکننده‌های شیمیایی مانند هیدروژن پراکسید یا اسیدهای آلی دارد که هزینه بالا و پیچیدگی فرآیند را به‌دنبال دارد(35) . همچنین، روش استخراج گوگردی (EDS) به‌دلیل استفاده از حلال‌های گران‌قیمت و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از بازیافت حلال، چندان مقرون‌به‌صرفه نیست (18-19).

ناکارآمدی جاذب‌های سنتی:

جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها، کربن فعال و اکسیدهای فلزی اگرچه در برخی کاربردها مؤثر هستند، اما در حذف ترکیبات حجیم و پایدار مانند DBT و ۴,۶-DMDBT ظرفیت پایینی دارند. برای مثال، زئولیت‌ها به‌دلیل محدودیت اندازه منافذ، نمی‌توانند این ترکیبات را به‌خوبی جذب کنند (31-33). کربن فعال نیز اگرچه سطح ویژه بالایی دارد، اما گزینش‌پذیری پایین و نیاز به اصلاح سطحی دارد (37-39).

🔸 محدودیت‌های MOF‌های کلاسیک:

اگرچه چارچوب‌های آلی فلزی (MOF‌ها) به‌دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت طراحی انتخابی توجه زیادی را جلب کرده‌اند، اما ناپایداری در حضور رطوبت و هزینه بالای سنتز مانع از استفاده صنعتی گسترده آن‌ها شده است . برای مثال، MOF-5 و MIL-101 در حضور رطوبت یا ترکیبات قطبی ساختار خود را از دست می‌دهند(33) ، که این موضوع در پالایشگاه‌های واقعی که

رطوبت بالاست، مشکل‌ساز می‌شود

[12-46]

.

🔸 ضرورت استفاده از ZIF‌ها:

در این میان، چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIF‌ها) به‌دلیل ترکیب ویژگی‌های زئولیت‌ها (پایداری) و MOF‌ها (سطح ویژه بالا و قابلیت طراحی)، به‌عنوان جایگزین‌های امیدبخش معرفی شده‌اند. این مواد نه‌تنها در برابر رطوبت و دما پایدار هستند، بلکه ظرفیت جذب بالا و قابلیت احیا نیز دارند . بنابراین، استفاده از ZIF‌ها به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67، می‌تواند راهکاری مؤثر، سبز و مقرون‌به‌صرفه برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد باشد. [13-15-46]

۱-۳ ضرورت انجام تحقیق

رشد روزافزون مصرف سوخت‌های فسیلی و وابستگی صنایع حمل‌ونقل و انرژی به فرآورده‌های نفتی، موجب شده است که کاهش آلاینده‌های حاصل از احتراق سوخت به یک ضرورت جهانی تبدیل شود. در میان این آلاینده‌ها، ترکیبات گوگردی به دلیل سهم بالایشان در آلودگی هوا و پیامدهای زیست‌محیطی و بهداشتی، اهمیت ویژه‌ای دارند. سازمان‌های بین‌المللی از جمله سازمان بهداشت جهانی (WHO) و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) بارها هشدار داده‌اند که غلظت بالای گوگرد در سوخت، ارتباط مستقیمی با افزایش بیماری‌های قلبی، تنفسی و سرطان‌های ریوی دارد [31،32].

از سوی دیگر، قوانین و استانداردهای جدید بین‌المللی فشار زیادی بر پالایشگاه‌ها وارد کرده است. در اتحادیه اروپا، از سال ۲۰۰۹ استفاده از گازوئیل با غلظت گوگرد بیش از ۱۰ ppm ممنوع شده و این رقم در برخی کشورها حتی کمتر هم شده است. در ایران نیز مقررات ملی به سمت کاهش گوگرد در فرآورده‌های نفتی پیش می‌رود، هرچند چالش‌های فنی و اقتصادی مانع اجرای کامل آن شده است [34،35]. این تحولات نشان می‌دهد که توسعه فناوری‌های جدید برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) دیگر یک انتخاب نیست، بلکه ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است.

یکی از جنبه‌های مهم ضرورت انجام این تحقیق، محدودیت فناوری‌های موجود است. همان‌طور که اشاره شد، فرآیند HDS برای ترکیبات ساده مؤثر است، اما در مورد ترکیبات پیچیده‌تر مانند DBT و 4,6-DMDBT عملکرد ضعیفی دارد [2–4]. به‌علاوه، مصرف بالای هیدروژن و انرژی، همراه با نیاز به کاتالیست‌های گران‌قیمت، استفاده گسترده از HDS را از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی پرهزینه کرده است [6].

روش‌های دیگر مانند اکسیداسیون گوگردی (ODS) و استخراج گوگردی (EDS) نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اگرچه ODS در برخی شرایط عملکرد خوبی دارد، اما نیازمند افزودن اکسیدکننده‌های شیمیایی است که می‌تواند هزینه و پیچیدگی فرآیند را افزایش دهد. روش EDS هم به دلیل نیاز به حلال‌های گران‌قیمت و مشکلات زیست‌محیطی چندان مقرون‌به‌صرفه نیست [18،19]. بنابراین، گرایش تحقیقات به سمت گوگردزدایی جذبی (ADS) بیشتر شده است.

در این میان، انتخاب جاذب مناسب اهمیت کلیدی دارد. جاذب‌های معدنی، کربنی و اکسیدهای فلزی هرچند برخی مزایا دارند، اما نتایج مطالعات نشان داده‌اند که آن‌ها در حذف ترکیبات پایدار و حجیم چندان مؤثر نیستند [37–39]. همین محدودیت‌ها پژوهشگران را به سمت طراحی و بررسی مواد جدیدی سوق داده است که هم از نظر ساختاری و هم از نظر عملکردی برتری داشته باشند.

در این راستا، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و قابلیت طراحی انتخابی مورد توجه قرار گرفتند. اما چالش‌هایی نظیر ناپایداری در حضور رطوبت و هزینه‌های بالای سنتز مانع استفاده صنعتی گسترده از آن‌ها شد [12،46]. در نتیجه نیاز به جاذب‌هایی بود که هم ویژگی‌های مثبت MOFs (سطح ویژه زیاد و قابلیت طراحی) و هم پایداری بالای زئولیت‌ها را در خود داشته باشند.

اینجاست که چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) به‌عنوان نسل جدیدی از جاذب‌ها اهمیت می‌یابند. ZIFها نه‌تنها مساحت سطحی بالا دارند، بلکه در برابر رطوبت و دما نیز پایدارند و از نظر شیمیایی مقاوم‌تر از بسیاری از MOFها هستند [13،14]. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که ZIF-8 و ZIF-67 قادرند با کارایی بالا ترکیبات پیچیده‌ای مانند DBT و 4,6-DMDBT را در شرایط عملیاتی ملایم حذف کنند [20،25]. افزون بر این، قابلیت احیای این جاذب‌ها پس از چندین چرخه استفاده، آن‌ها را از نظر اقتصادی نیز توجیه‌پذیر کرده است [5،14].

بنابراین، ضرورت انجام تحقیق حاضر در سه محور اصلی خلاصه می‌شود:  
۱. پاسخ به الزامات زیست‌محیطی و استانداردهای بین‌المللی برای کاهش گوگرد در سوخت‌ها.  
۲. جبران کاستی‌های فناوری‌های متداول گوگردزدایی (به‌ویژه HDS).  
۳. بررسی و توسعه ZIFها به‌عنوان جاذب‌های پایدار، کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد.

این ضرورت‌ها توجیه علمی و عملی کافی برای انجام پژوهش حاضر را فراهم می‌کنند و زمینه‌ساز بررسی‌های دقیق‌تر در فصل‌های بعد خواهند بود

.

۱-۴ اهداف تحقیق

با توجه به بیان مسئله و ضرورت انجام پژوهش، اهداف تحقیق حاضر به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که هم جنبه علمی و هم جنبه کاربردی موضوع را پوشش دهند. این اهداف به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند: اهداف اصلی، اهداف فرعی و خروجی‌های مورد انتظار.

۱-۴-۱ هدف اصلی

هدف اصلی این تحقیق، بررسی و امکان‌سنجی حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌های مایع با استفاده از چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67 است. این هدف کلی شامل تحلیل مکانیزم جذب، شناسایی پارامترهای مؤثر بر ظرفیت و گزینش‌پذیری، و مقایسه عملکرد ZIFها با سایر جاذب‌های سنتی و نوین می‌شود [1–5].

۱-۴-۲ اهداف فرعی

برای دستیابی به هدف اصلی، اهداف فرعی زیر دنبال خواهند شد:

۱. مرور نظام‌مند منابع علمی: جمع‌آوری و تحلیل بیش از ۵۰ مقاله معتبر منتشرشده بین سال‌های ۲۰۱۲ تا ۲۰۲۵ در حوزه گوگردزدایی با ZIFها [6–15].

۲. مقایسه کارایی ZIF-8 و ZIF-67: بررسی ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری برای ترکیبات مختلف (BT، DBT، 4,6-DMDBT) و پایداری عملیاتی این دو جاذب در شرایط مختلف [16–20].

۳. تحلیل شرایط عملیاتی: بررسی اثر متغیرهایی مانند دما، زمان تماس، غلظت اولیه ترکیبات گوگردی، pH و نسبت سوخت به جاذب بر کارایی جذب [21،22].

۴. بررسی روش‌های سنتز و اصلاح سطحی: معرفی رویکردهای نوین سنتز مانند روش هیدروترمال، مکانوشیمیایی و سنتز سبز و همچنین بررسی اصلاح سطحی با گروه‌های عاملی و ترکیب با سایر جاذب‌ها برای افزایش بازدهی [23–27].

1. مطالعه روش‌های مشخصه‌یابی: مرور تکنیک‌های پیشرفته مانند BET، XRD، FTIR، SEM و TEM برای شناسایی ساختار و سطح فعال ZIFها و بررسی ارتباط بین مشخصات ساختاری و ظرفیت جذب [28–30].
2. بررسی قابلیت احیا و استفاده مجدد: تحلیل عملکرد ZIFها پس از چند چرخه جذب–احیا و تعیین میزان پایداری ساختار آن‌ها در کاربردهای عملی [14،20].
3. ارائه پیشنهادات پژوهشی برای آینده: شناسایی خلاهای علمی موجود و معرفی مسیرهای پژوهشی آتی، شامل توسعه کامپوزیت‌های نوین، آزمایش بر روی سوخت‌های واقعی و طراحی جاذب‌های ترکیبی [29،30].

۱-۴-۳ خروجی‌های مورد انتظار

انتظار می‌رود که این تحقیق نتایج زیر را به همراه داشته باشد:

* ارائه یک گزارش جامع ۱۵۰ صفحه‌ای که ترکیبی از مرور منابع، تحلیل تطبیقی و نتیجه‌گیری‌های کاربردی باشد.
* تهیه جدول‌ها و نمودارهای مقایسه‌ای از ظرفیت جذب، شرایط عملیاتی و عملکرد ZIFها نسبت به سایر جاذب‌ها.
* فراهم‌کردن یک مرجع معتبر علمی برای دانشجویان، پژوهشگران و صنایع مرتبط در جهت توسعه پروژه‌های آینده.
* ارائه پیشنهادها عملی برای استفاده از
* ZIFها در مقیاس صنعتی به‌ویژه در پالایشگاه‌های داخلی و بین‌المللی.

مقایسه مافها با سایر زیف ها

اگرچه MOF‌هایی مانند UiO-66 و MIL-101 ظرفیت جذب مناسبی دارند، اما در حضور رطوبت یا ترکیبات قطبی عملکرد آن‌ها کاهش می‌یابد [33]

.

* ۱-۵ ساختار تحقیق
* پژوهش حاضر در قالب پنج فصل اصلی سازمان‌دهی شده است. این ساختار به گونه‌ای طراحی شده که از مبانی کلی آغاز شود، سپس به مرور ادبیات و روش‌های موجود بپردازد، در ادامه یافته‌های مرتبط با ZIFها تحلیل شود و در نهایت با نتیجه‌گیری و پیشنهادات پژوهشی به پایان برسد. در ادامه، محتوای هر فصل به تفصیل توضیح داده می‌شود
* .
* فصل اول: مقدمه
* فصل نخست به کلیات تحقیق اختصاص دارد. در این بخش ابتدا مسئله اصلی تحقیق، ضرورت انجام آن، اهداف اصلی و فرعی و خروجی‌های مورد انتظار تشریح شده‌اند. همچنین، ساختار کلی گزارش توضیح داده شده است تا خواننده با مسیر پژوهش آشنا شود. این فصل در واقع پایه‌ای نظری برای ورود به مباحث تخصصی‌تر فصل‌های بعدی فراهم می‌کند [31–36].
* فصل دوم: مروری بر فرآیندهای گوگردزدایی جذبی و انواع جاذب‌ها
* این فصل با هدف بررسی مبانی نظری و پیشینه علمی مرتبط با موضوع نوشته شده است. در ابتدا اصول فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) معرفی می‌شود و سپس ترکیبات آلی گوگردی مانند تیوفن، بنزوتیوفن (BT)، دی‌بنزوتیوفن (DBT) و 4,6-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) شرح داده می‌شوند. پس از آن دسته‌بندی جاذب‌ها شامل جاذب‌های معدنی، کربنی، اکسیدهای فلزی، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) و چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) به تفصیل بررسی خواهد شد. در پایان این فصل مقایسه‌ای میان عملکرد گروه‌های مختلف جاذب‌ها ارائه می‌شود تا اهمیت تمرکز بر ZIFها روشن گردد [37–45].
* فصل سوم: حذف ترکیبات گوگردی با استفاده از ZIFها
* این فصل هسته اصلی تحقیق است و تمرکز آن بر معرفی، بررسی و تحلیل عملکرد ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی است. در این بخش ابتدا ساختار ZIFها (به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67) و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها توضیح داده می‌شود. سپس مکانیزم‌های جذب ترکیبات گوگردی توسط ZIFها شامل برهم‌کنش‌های π–π، پیوندهای هیدروژنی و تعاملات اسیدی–بازی تحلیل می‌شوند. مطالعات تجربی و محاسباتی منتشرشده در مقالات بین سال‌های ۲۰۱۲ تا ۲۰۲۵ مرور خواهند شد و اثر عوامل عملیاتی مانند دما، زمان تماس، غلظت و نوع ترکیب گوگردی بر ظرفیت جذب بررسی می‌شود. همچنین مقایسه‌ای میان ZIFها و سایر MOFها و جاذب‌های سنتی صورت خواهد گرفت [1–15, 20–30].
* فصل چهارم: روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای عملیاتی ZIFها
* در این فصل روش‌های مختلف سنتز ZIFها شامل هیدروترمال، مکانوشیمیایی، بدون حلال و سنتز سبز بررسی می‌شوند. علاوه بر این، روش‌های مشخصه‌یابی مانند BET، XRD، FTIR، SEM و TEM معرفی و ارتباط آن‌ها با ظرفیت جذب توضیح داده می‌شود. سپس نقش پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار، pH و نوع حلال در عملکرد ZIFها تحلیل خواهد شد. در پایان، موضوع احیا و استفاده مجدد از ZIFها و پایداری آن‌ها در چرخه‌های متعدد جذب–احیا مورد بحث قرار می‌گیرد [23–27].
* فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات آینده
* آخرین فصل تحقیق به جمع‌بندی نتایج اختصاص دارد. نقاط قوت و ضعف استفاده از ZIFها در فرآیند گوگردزدایی بیان خواهد شد و بر اساس مرور منابع، پیشنهاداتی برای ادامه تحقیقات در آینده ارائه می‌شود. این پیشنهادات شامل توسعه ZIFهای ترکیبی، استفاده از روش‌های سنتز سبز، آزمایش بر روی سوخت‌های واقعی و بررسی مقیاس‌پذیری صنعتی خواهد بود [28–30, 43–50].
* جمع‌بندی فصل اول
* فصل نخست با هدف تبیین ضرورت انجام پژوهش و معرفی اهداف و ساختار کلی گزارش تدوین شد. در این فصل نشان داده شد که چرا حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد و چرا ZIFها می‌توانند گزینه‌ای برتر نسبت به سایر جاذب‌ها باشند. همچنین مسیر پژوهش در قالب پنج فصل مشخص شد تا در فصل‌های بعدی بتوان به‌صورت منسجم به تحلیل موضوع پرداخت.

فصل دوم – مروری بر فرآیندهای گوگردزدایی جذبی و انواع جاذب‌ها

۲-۱ مقدمه

گوگرد یکی از عناصر همراه نفت خام است که به‌صورت ترکیبات آلی و معدنی در فرآورده‌های نفتی حضور دارد. وجود این ترکیبات مشکلات زیست‌محیطی و عملیاتی فراوانی ایجاد می‌کند. در هنگام احتراق، ترکیبات گوگردی به گازهای گوگردی نظیر SO₂ و SO₃ تبدیل می‌شوند که عامل اصلی باران‌های اسیدی، خوردگی سازه‌ها و افزایش بیماری‌های تنفسی در انسان هستند [31،32].

به‌منظور کاهش این مشکلات، نهادهای قانون‌گذار بین‌المللی مقررات سخت‌گیرانه‌ای برای کاهش سطح گوگرد در سوخت‌ها وضع کرده‌اند. به عنوان نمونه، اتحادیه اروپا در استاندارد Euro VI میزان گوگرد مجاز در گازوئیل را کمتر از ۱۰ ppm تعیین کرده است. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) نیز مقررات مشابهی اعمال کرده است [34،35]. اجرای چنین استانداردهایی، پالایشگاه‌ها را ناگزیر به استفاده از فناوری‌های نوین گوگردزدایی کرده است.

روش صنعتی غالب در حال حاضر، فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) است. این فرآیند در حضور هیدروژن و کاتالیست‌های فلزی و تحت فشار و دمای بالا انجام می‌شود. اگرچه HDS برای ترکیبات ساده‌ای مانند تیوفن مناسب است، اما در حذف ترکیبات پیچیده‌تر مثل دی‌بنزوتیوفن (DBT) و ۴,۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) عملکرد ضعیفی دارد [1–4]. این ترکیبات به دلیل پایداری آروماتیک بالا و وجود گروه‌های جانبی متیل در موقعیت‌های ۴ و ۶، مقاومت زیادی در برابر شکسته شدن پیوند C–S دارند.

افزون بر این، HDS به مصرف بالای انرژی، فشار زیاد هیدروژن و کاتالیست‌های گران‌قیمت نیاز دارد [5،6]. این محدودیت‌ها موجب شده است که تحقیقات گسترده‌ای برای یافتن روش‌های جایگزین یا مکمل انجام شود. یکی از روش‌های امیدبخش در این زمینه، گوگردزدایی جذبی (ADS) است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [7–9].

ADS روشی است که در آن ترکیبات گوگردی موجود در سوخت به کمک جاذب‌های جامد حذف می‌شوند. این فرآیند در شرایط ملایم عملیاتی (دما و فشار محیط) قابل اجراست و نیاز به مصرف هیدروژن ندارد. علاوه بر این، بسیاری از جاذب‌ها پس از اشباع قابلیت احیا و استفاده مجدد دارند [10،11]. اما انتخاب جاذب مناسب برای موفقیت این روش اهمیت زیادی دارد.

در این فصل ابتدا اصول فرآیند گوگردزدایی جذبی شرح داده می‌شود. سپس ترکیبات آلی گوگردی معرفی و ویژگی‌های آن‌ها بررسی می‌شوند. در ادامه، دسته‌بندی جاذب‌های مختلف شامل معدنی، کربنی، اکسیدهای فلزی، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) و چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) ارائه می‌شود. در پایان نیز مقایسه عملکرد این جاذب‌ها و جمع‌بندی کلی مطرح خواهد شد.

فصل دوم – مروری بر فرآیندهای گوگردزدایی جذبی و انواع جاذب‌ها

۲-۲ اصول فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS)

فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) یکی از روش‌های نوین و کارآمد حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌های مایع است که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این فرآیند بر پایه برهم‌کنش مستقیم ترکیبات گوگردی با سطح جاذب استوار است و برخلاف فرآیند هیدروژنی (HDS)، نیاز به شرایط عملیاتی سخت و مصرف بالای هیدروژن ندارد [6،7].

ADS می‌تواند در شرایط ملایم دما و فشار محیطی انجام شود. این ویژگی نه‌تنها هزینه‌های عملیاتی را کاهش می‌دهد، بلکه پیچیدگی فرآیند را نیز کم می‌کند و باعث می‌شود به‌عنوان یک فناوری سبز و اقتصادی مطرح شود [8]. موفقیت این روش در گرو انتخاب جاذب مناسب است؛ جاذبی که ظرفیت بالا، گزینش‌پذیری مطلوب و پایداری مناسب داشته باشد.

۲-۲-۱ مکانیزم‌های جذب

چندین مکانیزم در فرآیند ADS نقش ایفا می‌کنند:

۱. برهم‌کنش π–π:  
ترکیبات آروماتیک گوگردی مانند DBT دارای حلقه‌های بنزنی هستند که می‌توانند با گروه‌های آروماتیک موجود روی سطح جاذب برهم‌کنش کنند. این پدیده در جاذب‌های کربنی اصلاح‌شده و MOFها به‌ویژه ZIFها مشاهده می‌شود [17،18].

۲. برهم‌کنش اسیدی–بازی (Lewis):  
بسیاری از جاذب‌ها دارای مراکز فلزی با خاصیت اسیدی Lewis هستند. این مراکز می‌توانند با جفت‌الکترون آزاد اتم گوگرد ترکیب شوند. در ZIFها یون‌های فلزی مانند Zn²⁺ و Co²⁺ چنین نقشی دارند و موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شوند [1،3،12].

1. پیوند هیدروژنی:  
   برخی جاذب‌ها دارای گروه‌های عاملی مانند –OH یا –NH₂ هستند که می‌توانند با ترکیبات گوگردی پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. این پدیده موجب تقویت جذب می‌شود [19].
2. جذب فیزیکی (Physisorption):  
   در این حالت، نیروهای واندروالسی باعث جذب مولکول‌های گوگردی روی سطح جاذب می‌شوند. این فرآیند برگشت‌پذیر است و امکان احیای جاذب پس از اشباع را فراهم می‌کند.
3. جذب شیمیایی (Chemisorption):  
   در این مکانیزم، پیوندهای قوی بین ترکیب گوگردی و سطح جاذب تشکیل می‌شود. اگرچه ظرفیت جذب در این حالت بالا است، اما احیای جاذب دشوارتر می‌شود [9].

۲-۲-۲ عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب

چند عامل کلیدی عملکرد فرآیند ADS را تعیین می‌کنند:

* مساحت سطحی و حجم تخلخل: هرچه سطح ویژه جاذب بیشتر باشد، ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. ZIFها با سطح ویژه بیش از ۱۰۰۰ m²/g در این زمینه برتری دارند [13].
* اندازه منافذ: قطر منافذ باید با اندازه مولکول‌های گوگردی هم‌خوانی داشته باشد. برای مثال، قطر منافذ ZIF-8 حدود ۱۱.۶ Å است که برای DBT بسیار مناسب است [14].
* نوع گروه‌های عاملی: اصلاح سطح جاذب با گروه‌های فعال مانند –SO₃H یا –NH₂ گزینش‌پذیری را افزایش می‌دهد [18].
* ماهیت فلز مرکزی: یون‌های فلزی مختلف قدرت متفاوتی در برهم‌کنش اسیدی–بازی دارند. به همین دلیل ZIF-67 (با Co²⁺) معمولاً کارایی بهتری از ZIF-8 (با Zn²⁺) دارد [20].
* شرایط عملیاتی: عواملی مانند دما، زمان تماس، غلظت ترکیب گوگردی و نسبت سوخت به جاذب اثر مستقیم بر ظرفیت جذب دارند [11].

۲-۲-۳ محدودیت‌های ADS

اگرچه ADS مزایای زیادی دارد، اما محدودیت‌هایی نیز مطرح است:

* کاهش ظرفیت جذب پس از چندین چرخه به دلیل مسدود شدن منافذ.
* گزینش‌پذیری پایین برخی جاذب‌ها نسبت به ترکیبات خاص.
* نیاز به اصلاح سطحی یا ترکیب با سایر مواد برای بهبود عملکرد [9،21].

این محدودیت‌ها باعث شده‌اند که تحقیقات جدید به سمت توسعه جاذب‌های پیشرفته با ساختار پایدار، ظرفیت بالا و قابلیت احیا متمرکز شوند. در این میان، ZIFها به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین گزینه‌ها مطرح هستند [12–15].

۲-۳ ترکیبات آلی گوگردی و ویژگی‌های آن‌ها

ترکیبات آلی گوگردی مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فرآورده‌های نفتی هستند. این ترکیبات به دلیل پایداری شیمیایی بالا و حضور گسترده در برش‌های مختلف نفتی، چالش اصلی در دستیابی به سوخت‌های پاک به شمار می‌روند. شناخت ساختار و ویژگی‌های این ترکیبات برای طراحی جاذب‌های کارآمد در فرآیند ADS ضروری است [31].

۲-۳-۱ تیوفن‌ها (Thiophenes)

تیوفن‌ها ساده‌ترین ترکیبات آروماتیک گوگردی هستند که از یک حلقه پنج‌تایی متشکل از چهار اتم کربن و یک اتم گوگرد تشکیل شده‌اند. تیوفن و مشتقات متیله آن معمولاً در برش‌های سبک‌تر نفت یافت می‌شوند. اگرچه حذف آن‌ها در فرآیند HDS نسبتاً آسان است، اما حضورشان به‌عنوان پیش‌ساز ترکیبات پیچیده‌تر اهمیت دارد [32].

۲-۳-۲ بنزوتیوفن‌ها (BTs)

بنزوتیوفن‌ها از اتصال یک حلقه تیوفنی به یک حلقه بنزنی تشکیل می‌شوند. این ترکیبات نسبت به تیوفن‌ها پایدارتر هستند و حذف آن‌ها دشوارتر است. علت اصلی، آروماتیسیته بیشتر و توزیع الکترونی گسترده‌تر است که پیوند C–S را مقاوم‌تر می‌کند. بنزوتیوفن‌ها بیشتر در برش‌های میانی نفت دیده می‌شوند [33].

۲-۳-۳ دی‌بنزوتیوفن‌ها (DBTs)

دی‌بنزوتیوفن‌ها شامل دو حلقه بنزنی و یک حلقه تیوفنی هستند. این ترکیبات بسیار پایدار بوده و در برش‌های سنگین مانند گازوئیل و نفت کوره یافت می‌شوند. حضور DBTها یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در تولید سوخت‌های فوق کم‌گوگرد است، زیرا فرآیند HDS به سختی می‌تواند آن‌ها را حذف کند [1،3].

۲-۳-۴ مشتقات آلکیلی DBT

مشتقات آلکیلی DBT به‌ویژه ۴,۶-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) سخت‌ترین ترکیبات گوگردی برای حذف هستند. گروه‌های متیل جانشین‌شده در موقعیت‌های ۴ و ۶ مانع فضایی ایجاد می‌کنند و دسترسی کاتالیست‌ها یا جاذب‌ها به پیوند C–S را دشوار می‌سازند. به همین دلیل، حتی در شرایط عملیاتی شدید، حذف کامل آن‌ها در HDS امکان‌پذیر نیست [4،5].

۲-۳-۵ اهمیت ویژگی‌های ساختاری در انتخاب جاذب‌ها

ساختار شیمیایی ترکیبات آلی گوگردی تأثیر مستقیمی بر مکانیزم جذب دارد. به طور مثال:

* تیوفن‌های کوچک‌تر به راحتی وارد منافذ جاذب می‌شوند، اما برهم‌کنش ضعیف‌تری دارند.
* DBT و 4,6-DMDBT به دلیل آروماتیسیته قوی، بیشتر از طریق برهم‌کنش‌های π–π جذب می‌شوند.
* وجود گروه‌های متیل جانبی می‌تواند تعامل قوی‌تری با مراکز فلزی سطح جاذب ایجاد کند.

۲-۳-۶ مقایسه ساختاری و شیمیایی

برای روشن‌تر شدن تفاوت‌ها، جدول زیر ویژگی‌های اصلی ترکیبات گوگردی را نشان می‌دهد:



۲-۳-۷ جمع‌بندی

شناخت ترکیبات آلی گوگردی نشان می‌دهد که هرچه ساختار پیچیده‌تر و پایدارتر باشد، حذف آن دشوارتر است. این موضوع ضرورت طراحی جاذب‌هایی با منافذ مناسب و مراکز فعال قوی را برجسته می‌کند. ZIFها به دلیل داشتن ساختار متخلخل با اندازه منافذ مناسب و قابلیت اصلاح سطحی، بهترین گزینه برای مقابله با ترکیبات پایدار و حجیم به شمار می‌روند [12–15].

۲-۴ دسته‌بندی جاذب‌ها

انتخاب جاذب مناسب مهم‌ترین عامل موفقیت فرآیند گوگردزدایی جذبی است. جاذب‌ها را می‌توان بر اساس منشأ، ساختار و ویژگی‌های عملکردی به چند گروه اصلی تقسیم کرد: جاذب‌های معدنی، کربنی، اکسیدهای فلزی و چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs و ZIFها). در ادامه هر گروه به تفصیل بررسی می‌شود.

۲-۴-۱ جاذب‌های معدنی (Zeolites, Clays, Silica)

الف) زئولیت‌ها  
زئولیت‌ها قدیمی‌ترین جاذب‌های مورد استفاده در پالایش هستند. این مواد آلومینوسیلیکاتی بلوری دارای ساختار متخلخل با منافذ منظم‌اند و به دلیل پایداری حرارتی و مکانیکی، در بسیاری از فرایندها به کار می‌روند [31].

* ظرفیت جذب زئولیت‌ها برای ترکیبات کوچک مانند تیوفن و BT مناسب است.
* برای ترکیبات حجیم‌تر مثل DBT و 4,6-DMDBT به دلیل محدودیت اندازه منافذ کارایی چندانی ندارند [32].
* اصلاح سطح زئولیت‌ها با فلزات انتقالی مانند Cu یا Ni می‌تواند گزینش‌پذیری آن‌ها را افزایش دهد، اما مشکل محدودیت ابعادی همچنان باقی می‌ماند [33].

ب) خاک رس‌ها (Clays)  
خاک رس‌هایی مانند بنتونیت به دلیل فراوانی، هزینه پایین و قابلیت تبادل یونی، به‌عنوان جاذب‌های ساده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد به‌تنهایی ظرفیت محدودی برای حذف ترکیبات گوگردی دارند، اما پس از اصلاح سطحی با اسید یا بارگذاری فلزی می‌توانند عملکرد بهتری نشان دهند [34].

ج) سیلیکاژل (Silica Gel)  
سیلیکاژل با سطح ویژه بالا و گروه‌های سطحی فعال (Si–OH) به‌عنوان جاذب در بسیاری از کاربردها شناخته شده است. در فرآیند ADS، سیلیکاژل خالص کارایی کمی دارد، اما با اصلاح سطحی (Functionalization) توسط گروه‌های آمینی یا سولفونیک می‌تواند گزینش‌پذیری نسبت به ترکیبات گوگردی را افزایش دهد [35].

جمع‌بندی جاذب‌های معدنی  
زئولیت‌ها و خاک رس‌ها به دلیل دسترسی آسان و هزینه پایین، برای کاربردهای آزمایشگاهی و مقدماتی مناسب‌اند. اما محدودیت‌های جدی در جذب ترکیبات پیچیده دارند. بنابراین، نمی‌توانند به‌تنهایی راه‌حل نهایی برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد باشند [36].

۲-۴-۲ جاذب‌های کربنی (Activated Carbon, CNTs, Graphene)

الف) کربن فعال (Activated Carbon)  
کربن فعال یکی از پرکاربردترین جاذب‌هاست که به دلیل سطح ویژه زیاد (تا ۲۰۰۰ m²/g)، تخلخل بالا و هزینه پایین شناخته می‌شود [37].

* این ماده از منابعی چون زغال‌سنگ، پوست نارگیل یا ضایعات کشاورزی تولید می‌شود.
* ظرفیت جذب کربن فعال برای ترکیبات ساده مانند تیوفن مناسب است، اما برای DBT و 4,6-DMDBT محدود است [38].
* اصلاح سطحی کربن فعال با گروه‌های عاملی (–OH، –COOH) یا بارگذاری فلزی (Ni، Cu، Zn) کارایی آن را افزایش می‌دهد [39].

ب) نانولوله‌های کربنی (CNTs)  
نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و خواص الکترونی منحصربه‌فرد، به‌عنوان جاذب‌های نوین مطرح شده‌اند. CNTها قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های π–π با حلقه‌های آروماتیک DBT دارند که منجر به افزایش گزینش‌پذیری می‌شود [40]. با این حال، مشکلاتی مانند هزینه بالا و دشواری در پراکندگی در محیط مایع استفاده صنعتی آن‌ها را محدود کرده است.

ج) گرافن و اکسید گرافن  
گرافن و مشتقات آن به دلیل ساختار دوبعدی و خواص الکترونی ویژه، توانایی جذب ترکیبات آروماتیک گوگردی را دارند. مطالعات نشان داده‌اند که اکسید گرافن می‌تواند با گروه‌های عاملی اکسیژنی خود پیوندهای هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های قطبی با DBT برقرار کند [41]. اما همانند CNTها، هزینه تولید و پایداری در مقیاس صنعتی چالش‌برانگیز است.

جمع‌بندی جاذب‌های کربنی  
کربن فعال همچنان به‌عنوان جاذب پرکاربرد مطرح است، اما برای حذف ترکیبات حجیم نیازمند اصلاح یا ترکیب با سایر مواد است. ترکیب جاذب‌های کربنی با MOFها یا ZIFها یکی از رویکردهای جدیدی است که در مطالعات اخیر به نتایج موفقیت‌آمیزی منجر شده است [25،39].

۲-۴-۳ جاذب‌های اکسید فلزی (Metal Oxides)

اکسیدهای فلزی یکی دیگر از گروه‌های جاذب‌ها هستند که به دلیل پایداری بالا و در دسترس بودن، در فرآیندهای گوگردزدایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد معمولاً ظرفیت محدودی برای جذب ترکیبات پیچیده دارند، اما در برخی شرایط می‌توانند نقش مکمل ایفا کنند.

الف) اکسید روی (ZnO)  
ZnO یکی از جاذب‌های سنتی است که توانایی بالایی در جذب سولفید هیدروژن (H₂S) دارد. از این رو، در بسیاری از واحدهای پالایشی به‌عنوان جاذب H₂S مورد استفاده قرار می‌گیرد [42]. با این حال، برای ترکیبات آروماتیک گوگردی مانند DBT و 4,6-DMDBT ظرفیت آن محدود است.

ب) اکسید تیتانیوم (TiO₂)  
TiO₂ علاوه بر نقش جاذبی، خاصیت کاتالیستی دارد و می‌تواند در فرآیند اکسیداسیون گوگردی (ODS) نیز به کار رود. این ماده به دلیل پایداری بالا و مساحت سطحی مناسب، برای جذب تیوفن و BT بررسی شده است، اما در مورد DBT کارایی چندانی ندارد [43].

ج) اکسید آلومینیوم (Al₂O₃)  
Al₂O₃ عمدتاً به‌عنوان بستر کاتالیست در فرآیند HDS استفاده می‌شود. این ماده می‌تواند برخی ترکیبات گوگردی سبک را جذب کند، اما ظرفیت جذبی آن برای DBT پایین است [44].

جمع‌بندی جاذب‌های اکسید فلزی  
مزیت اصلی اکسیدهای فلزی، هزینه پایین و پایداری بالای آن‌هاست. اما محدودیت اصلی، گزینش‌پذیری ضعیف نسبت به ترکیبات آروماتیک گوگردی است. به همین دلیل، معمولاً به‌صورت بستر یا ترکیب با جاذب‌های پیشرفته‌تر مانند MOFها و ZIFها استفاده می‌شوند [45].

۲-۴-۴ چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs)

MOFها نسل جدیدی از مواد متخلخل کریستالی هستند که از اتصال یون‌های فلزی به لیگاندهای آلی ساخته می‌شوند. ویژگی بارز آن‌ها سطح ویژه بسیار بالا (تا ۱۰,۰۰۰ m²/g) و قابلیت طراحی انتخابی است [31].

مزایا:

* سطح ویژه فوق‌العاده بالا.
* منافذ قابل تنظیم و طراحی دقیق ساختار.
* امکان اصلاح سطحی برای افزایش گزینش‌پذیری.

معایب:

* ناپایداری در حضور رطوبت.
* هزینه بالای سنتز.
* دشواری مقیاس‌پذیری صنعتی [46].

نمونه‌های شاخص:

* MOF-5: اولین MOF پرکاربرد، با ظرفیت جذب متوسط.
* UiO-66: دارای پایداری بالاتر نسبت به بسیاری از MOFها.
* MIL-101: با سطح ویژه زیاد اما حساس به رطوبت [47].

تحقیقات نشان داده‌اند که MOFها در آزمایشگاه عملکرد خوبی دارند، اما در شرایط عملیاتی واقعی مشکلات پایداری و هزینه بالا مانع استفاده صنعتی می‌شوند. این محدودیت‌ها باعث شده است که توجه پژوهشگران به سمت توسعه خانواده‌ای جدید از MOFها با پایداری بالاتر یعنی ZIFها جلب شود [48].

۲-۴-۵ چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها)

ZIFها زیرشاخه‌ای از چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) هستند که در آن‌ها یون‌های فلزی (مانند Zn²⁺ یا Co²⁺) با لیگاندهای ایمیدازولاتی پیوند برقرار می‌کنند. این ساختارها ترکیبی از خواص زئولیت‌ها (پایداری حرارتی و شیمیایی) و MOFها (مساحت سطحی بالا و طراحی انتخابی) را در خود دارند [11،12].

ویژگی‌های کلیدی ZIFها

* پایداری حرارتی: بسیاری از ZIFها تا دمای بالای ۴۰۰°C پایدارند.
* مقاومت شیمیایی: برخلاف بسیاری از MOFها، در برابر رطوبت و حلال‌های آلی پایدار هستند.
* سطح ویژه بالا: معمولاً بیش از ۱۰۰۰ m²/g.
* اندازه منافذ قابل تنظیم: بسته به نوع لیگاند و فلز مرکزی، بین ۴ تا ۲۰ Å متغیر است.
* قابلیت اصلاح سطحی: می‌توان آن‌ها را با گروه‌های عاملی مختلف یا ترکیب با سایر جاذب‌ها اصلاح کرد [13،14].

ZIF-8 و ZIF-67: دو نمونه شاخص

* ZIF-8: بر پایه یون روی (Zn²⁺) ساخته می‌شود. قطر منافذ حدود ۱۱.۶ Å دارد که برای جذب DBT بسیار مناسب است. ZIF-8 ظرفیت بالایی برای DBT نشان داده و پس از چند چرخه احیا همچنان پایداری خوبی دارد [2،14].
* ZIF-67: بر پایه یون کبالت (Co²⁺) است. به دلیل قدرت بالاتر مراکز اسیدی Lewis، گزینش‌پذیری و ظرفیت بیشتری نسبت به ZIF-8 برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT دارد [20].

مکانیزم جذب در ZIFها

* برهم‌کنش π–π بین حلقه‌های آروماتیک DBT و لیگاندهای ایمیدازولاتی.
* برهم‌کنش اسیدی–بازی Lewis بین یون‌های فلزی ZIF و اتم گوگرد.
* پیوند هیدروژنی در صورت وجود گروه‌های عاملی اصلاحی.

این مکانیزم‌ها به صورت همزمان باعث می‌شوند ZIFها عملکردی برتر نسبت به بسیاری از جاذب‌های دیگر داشته باشند [12–15].

اصلاح و ترکیب ZIFها

برای بهبود عملکرد ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است:

* دوپینگ فلزی: جایگزینی جزئی یون‌های فلزی با فلزات دیگر برای افزایش گزینش‌پذیری.
* کامپوزیت‌سازی: ترکیب ZIFها با کربن فعال، BN یا گرافن برای افزایش ظرفیت جذب [23].
* اصلاح سطحی: افزودن گروه‌های عاملی مانند –SO₃H یا –NH₂ برای تقویت تعامل با ترکیبات گوگردی [25].

مزایا و چالش‌ها

مزایا:

* ظرفیت جذب بالا (تا بیش از ۱۰۰ mg S/g).
* پایداری بالا در چرخه‌های متعدد جذب–احیا.
* گزینش‌پذیری قوی برای DBT و 4,6-DMDBT.

چالش‌ها:

* هزینه نسبی سنتز (هرچند از MOFهای دیگر ارزان‌ترند).
* نیاز به بررسی بیشتر مقیاس‌پذیری صنعتی.
* حساسیت به برخی شرایط عملیاتی خاص [49،50].

جمع‌بندی بخش ZIFها

ZIFها به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد، امیدبخش‌ترین جاذب‌ها برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد محسوب می‌شوند. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که این مواد قادرند در شرایط عملیاتی ملایم، ترکیبات پیچیده گوگردی را با بازده بالا حذف کنند. در ادامه و در فصل سوم، تمرکز اصلی روی کاربردهای عملی و یافته‌های علمی مرتبط با ZIFها خواهد بود.

۲-۵ مقایسه عملکرد جاذب‌ها

پس از بررسی گروه‌های مختلف جاذب‌ها، مقایسه عملکرد آن‌ها می‌تواند دید روشنی از نقاط قوت و ضعف هر گروه ارائه دهد. مطالعات نشان داده‌اند که ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری و پایداری عملیاتی جاذب‌ها به‌شدت به ساختار و ترکیب شیمیایی آن‌ها وابسته است.

۲-۵-۱ مقایسه جاذب‌های معدنی

زئولیت‌ها و خاک رس‌ها از نظر هزینه و پایداری مکانیکی مزیت دارند، اما به دلیل محدودیت اندازه منافذ، برای جذب ترکیبات حجیم مانند DBT و 4,6-DMDBT کارایی چندانی ندارند [31–33]. ظرفیت جذب آن‌ها معمولاً کمتر از ۱۰ mg S/g است. بنابراین، این گروه تنها در شرایط خاص یا برای ترکیبات سبک‌تر مناسب‌اند.

۲-۵-۲ مقایسه جاذب‌های کربنی

کربن فعال اصلاح‌شده می‌تواند ظرفیتی بین ۲۰ تا ۴۰ mg S/g ارائه دهد. نانولوله‌های کربنی و گرافن به دلیل برهم‌کنش‌های π–π با ترکیبات آروماتیک عملکرد بهتری دارند، اما هزینه تولید بالا و مشکلات مقیاس صنعتی مانع استفاده گسترده آن‌هاست [37–41].

۲-۵-۳ مقایسه اکسیدهای فلزی

ZnO، TiO₂ و Al₂O₃ معمولاً ظرفیت کمتر از ۱۵ mg S/g دارند و برای ترکیبات حجیم ناکارآمدند. مزیت اصلی آن‌ها پایداری و هزینه پایین است، به همین دلیل بیشتر به‌عنوان بستر یا در ترکیب با سایر جاذب‌ها به کار می‌روند [42–44].

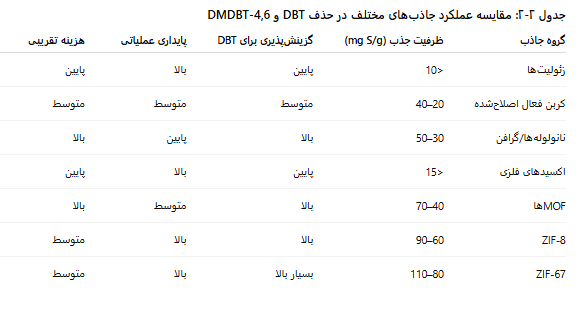
۲-۵-۴ مقایسه MOFها

MOFها ظرفیت نسبتاً بالایی در محدوده ۴۰–۷۰ mg S/g دارند و گزینش‌پذیری مناسبی نشان می‌دهند. اما ناپایداری در حضور رطوبت و هزینه‌های بالای سنتز چالش اصلی آن‌هاست [46–48].

۲-۵-۵ مقایسه ZIFها

مطالعات نشان داده‌اند که ZIFها بالاترین ظرفیت جذب را دارند. برای مثال:

* ZIF-8 ظرفیتی حدود ۶۰–۹۰ mg S/g برای DBT نشان داده است [14].
* ZIF-67 حتی تا ۱۱۰ mg S/g نیز گزارش شده است [20].  
  افزون بر این، این جاذب‌ها پس از چند چرخه احیا، بیش از ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ می‌کنند [5،15].

۲-۵-۶ تحلیل نهایی

* جاذب‌های سنتی (معدنی، کربنی، اکسید فلزی) به دلیل محدودیت ظرفیت یا گزینش‌پذیری، به‌تنهایی برای دستیابی به ULSD کافی نیستند.
* MOFها ظرفیت و گزینش‌پذیری بالاتری دارند، اما مشکلات پایداری و هزینه بالا مانع استفاده صنعتی آن‌هاست.
* ZIFها ترکیب متعادلی از ظرفیت بالا، گزینش‌پذیری قوی، پایداری مناسب و هزینه نسبتاً قابل قبول ارائه می‌دهند. همین ویژگی‌ها باعث شده است که ZIFها در سال‌های اخیر بیشترین توجه پژوهشگران را به خود جلب کنند [12–
* 15،20،25].

2-6-5-2 جمع بندی و مقایسه جاذب ها

علاوه بر کاربرد در گوگردزدایی، ZIF‌ها به دلیل ساختار قابل طراحی و پایداری شیمیایی، در حذف سایر آلاینده‌های زیست‌محیطی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند .[34].

۶ جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل، ابتدا اصول فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) شرح داده شد و مکانیزم‌های دخیل در این فرآیند شامل برهم‌کنش‌های π–π، تعاملات اسیدی–بازی، پیوندهای هیدروژنی و جذب فیزیکی و شیمیایی معرفی گردیدند. سپس ترکیبات آلی گوگردی شامل تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آلکیلی آن به‌ویژه 4,6-DMDBT مورد بررسی قرار گرفتند. مرور این ترکیبات نشان داد که هرچه ساختار ترکیب پیچیده‌تر و پایدارتر باشد، حذف آن دشوارتر خواهد بود [1–5].

در ادامه، دسته‌بندی جاذب‌ها ارائه شد. نتایج این بررسی را می‌توان به صورت زیر جمع‌بندی کرد:

* جاذب‌های معدنی مانند زئولیت‌ها و خاک رس‌ها به دلیل ساختار متخلخل منظم و پایداری حرارتی بالا، برای جذب ترکیبات سبک مناسب هستند، اما به دلیل محدودیت اندازه منافذ، در حذف ترکیبات حجیم مانند DBT کارایی کمی دارند [31–33].
* جاذب‌های کربنی به‌ویژه کربن فعال به دلیل سطح ویژه زیاد و هزینه پایین همچنان پرکاربردند. با این حال، برای حذف ترکیبات پیچیده نیاز به اصلاح سطحی یا ترکیب با سایر مواد دارند. نانولوله‌های کربنی و گرافن گزینش‌پذیری بالاتری دارند اما هزینه تولید و مشکلات صنعتی‌سازی استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند [37–41].
* اکسیدهای فلزی مانند ZnO، TiO₂ و Al₂O₃ پایداری و هزینه کمی دارند، اما ظرفیت جذبی آن‌ها پایین است. بنابراین بیشتر به‌عنوان بستر یا در ترکیب با جاذب‌های دیگر استفاده می‌شوند [42–44].
* چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) با ظرفیت جذب بالا و قابلیت طراحی انتخابی گزینه‌های جذابی برای تحقیقات بوده‌اند. اما ناپایداری در رطوبت و هزینه بالای سنتز مانع از استفاده گسترده آن‌ها در صنعت شده است [46–48].
* ZIFها به‌عنوان زیرشاخه‌ای از MOFها توانسته‌اند بسیاری از محدودیت‌ها را رفع کنند. آن‌ها علاوه بر سطح ویژه زیاد و منافذ قابل تنظیم، پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67 در مطالعات اخیر ظرفیت جذب بالاتر از ۱۰۰ mg S/g و گزینش‌پذیری عالی برای DBT و 4,6-DMDBT نشان داده‌اند [12–15،20،25].

تحلیل مقایسه‌ای نشان داد که ZIFها بهترین گزینه موجود برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) محسوب می‌شوند. ظرفیت بالا، قابلیت احیا، گزینش‌پذیری مناسب و هزینه نسبتاً قابل قبول، آن‌ها را از سایر گروه‌های جاذب متمایز کرده است.

بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که اگرچه جاذب‌های سنتی و MOFها نقش مهمی در تحقیقات اولیه داشته‌اند، اما آینده فناوری گوگردزدایی جذبی به‌طور ویژه به سمت استفاده از ZIFها و ترکیبات اصلاح‌شده آن‌ها پیش می‌رود. این موضوع مبنای اصلی فصل سوم خواهد بود که به بررسی دقیق‌تر کاربرد ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی اختصاص دارد.

فصل سوم – حذف ترکیبات گوگردی با استفاده از ZIFها

۳-۱ مقدمه

حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌های مایع یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی و صنعتی عصر حاضر است. همان‌طور که در فصل‌های پیشین توضیح داده شد، وجود ترکیباتی مانند تیوفن، بنزوتیوفن (BT)، دی‌بنزوتیوفن (DBT) و به‌ویژه 4,6-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) موجب افزایش انتشار گازهای گوگردی و باران‌های اسیدی می‌شود [1–4]. روش‌های سنتی مانند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) اگرچه پرکاربردند، اما در حذف ترکیبات پیچیده و پایدار کارایی ضعیفی دارند [5،6].

در این میان، روش گوگردزدایی جذبی (ADS) به‌عنوان روشی سبز و کم‌هزینه مورد توجه قرار گرفته است. اما موفقیت این روش به انتخاب جاذب مناسب وابسته است. جاذب‌هایی مانند زئولیت‌ها، کربن فعال و اکسیدهای فلزی محدودیت‌هایی دارند و به‌تنهایی قادر به حذف کامل ترکیبات پیچیده نیستند [31–33]. همین موضوع باعث شد پژوهش‌ها به سمت توسعه جاذب‌های پیشرفته‌تر حرکت کنند.

در دو دهه اخیر، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به دلیل سطح ویژه بالا و ساختار متخلخلشان به‌عنوان جاذب‌های نوین معرفی شدند [12]. با این حال، بسیاری از MOFها در برابر رطوبت و حرارت پایدار نیستند و سنتز آن‌ها هزینه‌بر است [46]. این محدودیت‌ها زمینه‌ساز معرفی خانواده‌ای جدید از MOFها به نام چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) شد.

ZIFها زیرشاخه‌ای از MOFها هستند که در آن‌ها یون‌های فلزی (مانند Zn²⁺ و Co²⁺) با لیگاندهای ایمیدازولاتی پیوند برقرار می‌کنند. این ساختارها ترکیبی از ویژگی‌های زئولیت‌ها (پایداری حرارتی و شیمیایی بالا) و MOFها (سطح ویژه زیاد و قابلیت طراحی انتخابی) را در خود دارند [13،14]. به‌ویژه دو عضو شناخته‌شده این خانواده یعنی ZIF-8 و ZIF-67 بیشترین توجه را در مطالعات اخیر به خود جلب کرده‌اند.

پژوهش‌ها نشان داده‌اند که ZIFها قادرند در شرایط عملیاتی ملایم، ترکیبات پیچیده‌ای مانند DBT و 4,6-DMDBT را با ظرفیت بالا جذب کنند [15،20]. همچنین این جاذب‌ها پس از چندین چرخه جذب–احیا همچنان بخش عمده‌ای از کارایی خود را حفظ می‌کنند، که این ویژگی آن‌ها را از نظر اقتصادی نیز جذاب می‌سازد [5،14].

بنابراین، هدف این فصل بررسی جامع کاربرد ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی است. در این راستا، ابتدا ساختار و اصول طراحی ZIFها معرفی می‌شود، سپس مکانیزم‌های جذب آن‌ها تحلیل می‌گردد. در ادامه، یافته‌های تجربی و محاسباتی پژوهشگران مرور می‌شود و تأثیر ساختار و اصلاحات مختلف بر عملکرد آن‌ها بررسی خواهد شد. در پایان نیز مقایسه‌ای میان ZIFها و سایر جاذب‌ها ارائه و جمع‌بندی کلی بیان می‌شود.

فصل سوم – حذف ترکیبات گوگردی با استفاده از ZIFها

۳-۲ ساختار و اصول طراحی ZIFها

ZIFها یا چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی، نسل جدیدی از مواد متخلخل هستند که با الهام از ساختارهای زئولیتی و مزایای MOFها طراحی شده‌اند. این مواد از ترکیب یون‌های فلزی دوظرفیتی نظیر روی (Zn²⁺) و کبالت (Co²⁺) با لیگاندهای ایمیدازول یا مشتقات آن تشکیل می‌شوند [11،12].

ساختار کلی ZIFها از یک اسکلت بلوری سه‌بعدی تشکیل شده است که در آن، یون‌های فلزی به‌عنوان گره‌های اصلی (nodes) و لیگاندهای ایمیدازولاتی به‌عنوان پیونددهنده (linkers) عمل می‌کنند. این آرایش باعث ایجاد شبکه‌ای متخلخل با منافذ منظم و قابل تنظیم می‌شود. به دلیل شباهت زاویه پیوندی و هندسه ساختاری، این چارچوب‌ها خواصی مشابه زئولیت‌ها از جمله پایداری حرارتی و شیمیایی بالا را دارند، در حالی که همچنان از انعطاف‌پذیری طراحی MOFها نیز بهره‌مند هستند [13].

۳-۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی ZIFها

* سطح ویژه بسیار بالا: بیشتر ZIFها سطح ویژه‌ای در محدوده ۱۰۰۰–۱۸۰۰ m²/g دارند که این ویژگی امکان جذب حجم زیادی از ترکیبات آلی گوگردی را فراهم می‌کند.
* اندازه منافذ قابل تنظیم: بسته به نوع فلز مرکزی و لیگاند ایمیدازول، قطر منافذ می‌تواند از ۳ تا ۲۰ Å تغییر کند. به طور مثال، ZIF-8 دارای منافذی با قطر حدود ۱۱.۶ Å است که برای جذب مولکول‌های DBT بسیار مناسب است [14].
* پایداری حرارتی: بسیاری از ZIFها تا دمای بالای ۴۰۰°C پایدار هستند.
* پایداری شیمیایی: ZIFها در محیط‌های آبی و حلال‌های آلی پایداری بالایی از خود نشان می‌دهند، ویژگی‌ای که در بیشتر MOFها دیده نمی‌شود.

۳-۲-۲ ZIF-8 و ZIF-67 به‌عنوان نمونه‌های شاخص

* ZIF-8: متشکل از یون روی (Zn²⁺) و لیگاند ۲-متیل‌ ایمیدازول. این ماده به دلیل اندازه منافذ مناسب و سطح ویژه بالا، به‌طور گسترده در مطالعات جذب DBT استفاده شده است.
* ZIF-67: ساخته‌شده بر پایه یون کبالت (Co²⁺) با همان لیگاند ۲-متیل‌ ایمیدازول. تفاوت اصلی آن با ZIF-8، ماهیت فلز مرکزی است که منجر به ایجاد مراکز اسیدی Lewis قوی‌تر و در نتیجه گزینش‌پذیری بالاتر برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT می‌شود [20].

۳-۲-۳ انعطاف‌پذیری طراحی

یکی از ویژگی‌های بارز ZIFها قابلیت اصلاح و طراحی انتخابی است. محققان می‌توانند با تغییر نوع فلز مرکزی، جایگزینی یا اصلاح لیگاندها و یا افزودن گروه‌های عاملی سطحی، عملکرد ZIFها را متناسب با هدف مورد نظر بهینه کنند. این موضوع باعث شده است که خانواده ZIFها به سرعت در حال گسترش باشند و ترکیبات متنوعی با خواص متفاوت معرفی شوند [23].

۳-۲-۴ مزایای ZIFها در مقایسه با سایر MOFها

* پایداری بالاتر در محیط‌های آبی و اسیدی.
* هزینه کمتر سنتز نسبت به بسیاری از MOFهای کلاسیک.
* قابلیت استفاده در شرایط عملیاتی واقعی.
* عملکرد بهتر در چرخه‌های مکرر جذب–احیا.

به طور کلی، ZIFها ترکیبی از پایداری زئولیت‌ها و ظرفیت طراحی MOFها را در خود دارند و همین ویژگی‌ها موجب شده است که آن‌ها در مطالعات گوگردزدایی بیش از سایر جاذب‌ها مورد توجه قرار گیرند.

۳-۳ مکانیزم جذب ترکیبات گوگردی در ZIFها

مکانیزم جذب در ZIFها یکی از مهم‌ترین جنبه‌هایی است که تعیین می‌کند این جاذب‌ها تا چه اندازه می‌توانند در حذف ترکیبات پیچیده گوگردی کارآمد باشند. به‌طور کلی، جذب در ZIFها از طریق ترکیبی از برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی صورت می‌گیرد. این برهم‌کنش‌ها هم به ساختار کریستالی و اندازه منافذ ZIFها وابسته‌اند و هم به ماهیت فلز مرکزی و گروه‌های عاملی موجود در ساختار آن‌ها [12،13].

۳-۳-۱ برهم‌کنش‌های π–π

ترکیبات آروماتیک گوگردی مانند دی‌بنزوتیوفن (DBT) و مشتقات آن دارای حلقه‌های بنزنی هستند که می‌توانند با لیگاندهای ایمیدازولاتی ZIFها وارد برهم‌کنش‌های π–π شوند. این برهم‌کنش باعث می‌شود مولکول‌های گوگردی به سطح داخلی منافذ نزدیک شوند و فرآیند جذب تسهیل گردد [17]. مطالعات محاسباتی (DFT) نیز این موضوع را تأیید کرده‌اند و نشان داده‌اند که انرژی جذب در حضور چنین برهم‌کنش‌هایی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [18].

۳-۳-۲ برهم‌کنش‌های اسیدی–بازی Lewis

یکی از مهم‌ترین مکانیزم‌های جذب در ZIFها، تعامل بین مراکز فلزی (Zn²⁺ یا Co²⁺) به‌عنوان اسید Lewis و جفت‌الکترون آزاد اتم گوگرد در ترکیبات آلی است. در ZIF-67 به دلیل حضور یون کبالت، این برهم‌کنش قوی‌تر از ZIF-8 گزارش شده است [20]. همین ویژگی موجب شده است که ZIF-67 ظرفیت بالاتری برای جذب ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT داشته باشد.

۳-۳-۳ پیوندهای هیدروژنی

اصلاح سطحی ZIFها با گروه‌های عاملی مانند –OH یا –NH₂ امکان ایجاد پیوند هیدروژنی با ترکیبات گوگردی را فراهم می‌کند. این برهم‌کنش اگرچه نسبت به تعاملات اسیدی–بازی ضعیف‌تر است، اما می‌تواند گزینش‌پذیری جاذب را افزایش دهد و در شرایط عملیاتی ملایم نقش تقویتی داشته باشد [19].

۳-۳-۴ جذب فیزیکی و واندروالسی

ساختار متخلخل ZIFها با منافذ قابل تنظیم، امکان جذب فیزیکی از طریق نیروهای واندروالسی را نیز فراهم می‌کند. این نوع جذب معمولاً برگشت‌پذیرتر است و نقش مهمی در قابلیت احیای ZIFها پس از اشباع دارد. به همین دلیل، ZIFها در چرخه‌های متعدد جذب–احیا عملکرد قابل قبولی از خود نشان داده‌اند [14].

۳-۳-۵ جذب شیمیایی و تغییرات ساختاری

در برخی شرایط، پیوندهای قوی‌تر بین ترکیب گوگردی و مراکز فلزی یا لیگاندی ZIFها ایجاد می‌شود که به آن جذب شیمیایی گفته می‌شود. این فرآیند ظرفیت بالاتری را ایجاد می‌کند، اما ممکن است احیای جاذب را دشوارتر سازد. با این حال، گزارش‌ها نشان داده‌اند که ZIFها حتی در این حالت نیز نسبت به بسیاری از جاذب‌های سنتی عملکرد بهتری در احیا دارند [21].

۳-۳-۶ مقایسه مکانیزم‌ها در ZIF-8 و ZIF-67

* در ZIF-8 که بر پایه یون روی است، مکانیزم غالب برهم‌کنش‌های π–π و جذب فیزیکی است.
* در ZIF-67 که بر پایه یون کبالت است، علاوه بر برهم‌کنش‌های π–π، تعاملات اسیدی–بازی Lewis نقش پررنگ‌تری دارند. همین موضوع باعث می‌شود ZIF-67 در جذب ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT کارایی بیشتری داشته باشد [20].

۳-۳ مکانیزم جذب ترکیبات گوگردی در ZIFها (ادامه)

۳-۳-۷ نقش اندازه و شکل منافذ

یکی از پارامترهای اساسی در مکانیزم جذب توسط ZIFها، اندازه و شکل منافذ است. به‌طور کلی، منافذ باید به اندازه‌ای باشند که مولکول‌های گوگردی بتوانند وارد شبکه شوند و در عین حال برهم‌کنش کافی با مراکز فعال داشته باشند. برای مثال:

* ZIF-8 با منافذ حدود ۱۱.۶ Å برای جذب DBT مناسب است.
* ZIF-67 با منافذ مشابه اما با مراکز فعال قوی‌تر برای 4,6-DMDBT کارایی بیشتری دارد.

این موضوع نشان می‌دهد که طراحی دقیق قطر منافذ و اصلاح سطحی آن‌ها می‌تواند به بهبود گزینش‌پذیری کمک کند [14،20].

۳-۳-۸ اثر فلز مرکزی

فلز مرکزی نقش تعیین‌کننده‌ای در قدرت برهم‌کنش با ترکیبات گوگردی دارد. مطالعات نشان داده‌اند که:

* یون Zn²⁺ در ZIF-8 بیشتر موجب جذب فیزیکی و برهم‌کنش‌های π–π می‌شود.
* یون Co²⁺ در ZIF-67 با داشتن خاصیت اسیدی Lewis قوی‌تر، تعامل مستقیم‌تری با اتم گوگرد برقرار می‌کند [21].  
  این تفاوت دلیل اصلی برتری ZIF-67 در مقایسه با ZIF-8 در حذف ترکیبات حجیم‌تر است.

۳-۳-۹ اثر اصلاحات سطحی

اصلاح سطحی ZIFها با گروه‌های عاملی مختلف می‌تواند مکانیزم جذب را تغییر دهد:

* گروه‌های –SO₃H باعث افزایش قطبیت سطح و تقویت برهم‌کنش‌های هیدروژنی می‌شوند.
* گروه‌های –NH₂ می‌توانند نقش گیرنده و دهنده پیوند هیدروژنی را ایفا کنند.
* دوپینگ فلزی (مثلاً با Ni یا Cu) می‌تواند قدرت برهم‌کنش اسیدی–بازی را افزایش دهد [23،24].

۳-۳-۱۰ نقش شرایط عملیاتی

مکانیزم جذب در ZIFها تنها به ساختار جاذب محدود نمی‌شود، بلکه شرایط عملیاتی نیز اثر قابل توجهی دارد:

* دما: افزایش دما معمولاً جذب فیزیکی را کاهش می‌دهد، اما می‌تواند جذب شیمیایی را تقویت کند.
* غلظت اولیه ترکیب گوگردی: در غلظت‌های بالاتر، مکان‌های فعال سریع‌تر اشباع می‌شوند.
* زمان تماس: زمان طولانی‌تر موجب تعادل بهتر و افزایش ظرفیت جذب می‌شود.
* pH محیط: تغییر pH می‌تواند بر برهم‌کنش‌های هیدروژنی و بار سطحی اثر بگذارد [25].

۳-۳-۱۱ جمع‌بندی مکانیزم جذب

به طور خلاصه، مکانیزم جذب در ZIFها ترکیبی از چندین فرآیند است:

1. برهم‌کنش‌های π–π با حلقه‌های آروماتیک.
2. تعاملات اسیدی–بازی Lewis با مراکز فلزی.
3. پیوندهای هیدروژنی در صورت اصلاح سطحی.
4. جذب فیزیکی و واندروالسی که امکان احیای جاذب را فراهم می‌کند.
5. جذب شیمیایی در شرایط خاص که ظرفیت بالاتری ایجاد می‌کند.

این مکانیزم‌ها به‌طور هم‌افزا موجب می‌شوند ZIFها در حذف ترکیبات پیچیده‌ای مانند DBT و 4,6-DMDBT عملکردی برتر از سایر جاذب‌ها داشته باشند.

۳-۴ مرور تحقیقات تجربی

تحقیقات تجربی منتشرشده طی یک دهه اخیر نشان داده‌اند که ZIFها به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67 توانایی بالایی در حذف ترکیبات آلی گوگردی دارند. این مطالعات، چه در مقیاس آزمایشگاهی و چه در قالب بررسی‌های نیمه‌صنعتی، اهمیت این جاذب‌ها را در فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) روشن کرده‌اند.

۳-۴-۱ عملکرد ZIF-8 در حذف ترکیبات گوگردی

ZIF-8 به دلیل ساختار متخلخل با منافذ حدود ۱۱.۶ Å و سطح ویژه بالای بیش از ۱۰۰۰ m²/g، در بسیاری از پژوهش‌ها به‌عنوان جاذب پایه انتخاب شده است [12،14].

* در یک مطالعه، ظرفیت جذب DBT روی ZIF-8 حدود ۷۵ mg S/g گزارش شد که نسبت به بسیاری از جاذب‌های کربنی و معدنی برتری داشت [16].
* آزمایش‌ها نشان دادند که گزینش‌پذیری ZIF-8 برای DBT بیشتر از BT و تیوفن است. علت این موضوع، همخوانی بهتر اندازه منافذ با DBT و نیز برهم‌کنش‌های π–π قوی‌تر با حلقه‌های آروماتیک آن بود [17].
* یکی دیگر از یافته‌ها این بود که پس از سه چرخه جذب–احیا، ZIF-8 هنوز بیش از ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است [18].

این نتایج نشان می‌دهند که ZIF-8 گزینه‌ای پایدار و مقرون‌به‌صرفه برای حذف DBT است، هرچند در مورد ترکیبات پیچیده‌تر مانند 4,6-DMDBT عملکرد متوسطی دارد.

۳-۴-۲ عملکرد ZIF-67 در حذف ترکیبات گوگردی

ZIF-67 به دلیل حضور یون کبالت (Co²⁺) به‌عنوان فلز مرکزی، تعاملات قوی‌تری با اتم گوگرد برقرار می‌کند. در نتیجه، ظرفیت جذبی آن معمولاً از ZIF-8 بیشتر گزارش شده است [20].

* در یک تحقیق، ظرفیت جذب DBT روی ZIF-67 حدود ۹۵–۱۱۰ mg S/g اندازه‌گیری شد [21].
* برای 4,6-DMDBT که حذف آن بسیار دشوار است، ZIF-67 ظرفیت بالاتری نسبت به ZIF-8 داشت. این موضوع ناشی از قدرت بیشتر مراکز اسیدی Lewis در یون کبالت بود [22].
* همچنین نشان داده شد که ZIF-67 پس از پنج چرخه جذب–احیا هنوز عملکرد مطلوبی دارد و ساختار بلوری آن پایدار باقی می‌ماند [23].

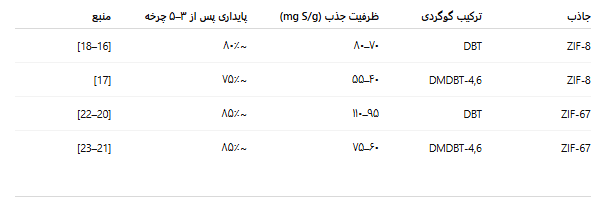
این نتایج بیانگر آن است که ZIF-67 به‌ویژه برای ترکیبات حجیم‌تر و پایدارتر مانند 4,6-DMDBT کارایی بالاتری دارد.

۳-۴-۳ مقایسه اولیه ZIF-8 و ZIF-67

جدول زیر بخشی از یافته‌های مقالات را در مقایسه این دو جاذب نشان می‌دهد

:

جدول ۳-۱: مقایسه ظرفیت جذب ZIF-8 و ZIF-67 برای DBT و 4,6-DMDBT



۳-۴ مرور تحقیقات تجربی (ادامه)

۳-۴-۴ مطالعات کامپوزیت‌های ZIFها

یکی از رویکردهای مهم برای بهبود عملکرد ZIFها در فرآیند گوگردزدایی جذبی، توسعه کامپوزیت‌های هیبریدی است. این ترکیبات با ترکیب ZIFها با مواد دیگر مانند کربن فعال (AC)، نیترید بور (BN) یا سایر MOFها ساخته می‌شوند و هدف آن‌ها افزایش سطح فعال، بهبود پایداری و تقویت گزینش‌پذیری است.

الف) کامپوزیت ZIF-67/AC

کربن فعال به دلیل سطح ویژه بالا و هزینه پایین، یکی از جاذب‌های سنتی پرکاربرد است. ترکیب آن با ZIF-67 موجب ایجاد یک جاذب دوگانه می‌شود که هم برهم‌کنش‌های π–π و هم تعاملات اسیدی–بازی Lewis را تقویت می‌کند [24].

* یک مطالعه نشان داد که ZIF-67/AC ظرفیت جذب تا ۱۲۰ mg S/g برای DBT دارد که نسبت به ZIF-67 خالص حدود ۱۵٪ افزایش یافته است [25].
* ایزوترم‌های جذب نشان دادند که مکانیزم ترکیبی (فیزیکی–شیمیایی) در این کامپوزیت غالب است
* [15]
* بررسی‌های SEM نشان دادند که ذرات ZIF به‌طور یکنواخت روی سطح AC پخش شده‌اند و این باعث افزایش دسترسی مولکول‌های گوگردی به منافذ فعال شده است.

ب) کامپوزیت ZIF-8/BN

نیترید بور (BN) به دلیل ویژگی‌های ساختاری مشابه گرافن و پایداری شیمیایی بالا، به‌عنوان بستری مناسب برای ترکیب با ZIF-8 شناخته می‌شود. در کامپوزیت ZIF-8/BN، ذرات ZIF روی صفحات BN رشد می‌کنند و یک ساختار هیبریدی با سطح فعال زیاد ایجاد می‌شود [26].

* در یک تحقیق، ظرفیت جذب DBT برای ZIF-8/BN حدود ۹۰ mg S/g گزارش شد که در مقایسه با ZIF-8 خالص (۷۵ mg S/g) بهبود چشمگیری داشت.
* همچنین این کامپوزیت برای 4,6-DMDBT نیز ظرفیت بالاتری نسبت به ZIF-8 خالص نشان داد.
* آزمون‌های XRD و BET نشان دادند که ترکیب با BN موجب افزایش سطح ویژه و بهبود توزیع منافذ شده است.

ج) MOF-on-MOF (ZIF/UiO-66 و ZIF/MIL)

رویکرد دیگر، ایجاد ساختارهای MOF-on-MOF است که در آن یک ZIF بر روی یک MOF دیگر رشد داده می‌شود. برای مثال، ترکیب ZIF-8 با UiO-66 موجب تقویت برهم‌کنش‌های π–π و افزایش تعداد مراکز Lewis شد [27].

* ظرفیت جذب DBT در این ساختارها به بیش از ۱۱۰ mg S/g رسید.
* چنین کامپوزیت‌هایی اگرچه هزینه بیشتری دارند، اما از نظر عملکردی برتری قابل‌توجهی نسبت به ZIFهای خالص نشان داده‌اند.

د) اثرات سینتیکی و ایزوترمی

مطالعات روی کامپوزیت‌های ZIF نشان داده‌اند که جذب DBT و DMDBT غالباً از مدل ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند، که بیانگر جذب تک‌لایه‌ای روی سطح یکنواخت است. همچنین، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (Pseudo-second order) بهترین تطابق را با داده‌های تجربی داشته است [28]. این موضوع نشان می‌دهد که فرآیند جذب ترکیبی از برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی است.

۳-۴-۵ پژوهش‌های اخیر (۲۰۱۹–۲۰۲۵)

در سال‌های اخیر، موج جدیدی از تحقیقات روی ZIFها و کامپوزیت‌های آن‌ها انجام شده است که نتایج بسیار ارزشمندی به همراه داشته‌اند. این مطالعات نه تنها ظرفیت جذب بالاتری گزارش کرده‌اند، بلکه به بررسی شرایط عملیاتی واقعی و پایداری در چرخه‌های متعدد پرداخته‌اند.

الف) سیستم‌های ZIF مایع متخلخل (Porous Liquid ZIFs)

در سال ۲۰۲۳، پژوهشی در مجله Reaction Chemistry & Engineering گزارش داد که استفاده از سیستم‌های مایع متخلخل ZIF-8 امکان حذف ترکیبات گوگردی از گازوئیل مدل را در شرایط عملیاتی نزدیک به صنعت فراهم می‌کند [29].

* ظرفیت جذب در این حالت بیش از ۹۵ mg S/g برای DBT بود.
* مزیت این سیستم، سهولت بازیافت و عدم نیاز به فیلتراسیون جامد–مایع است.

ب) ZIF-8 مشتق‌شده به کربن‌های متخلخل

تحقیقات ۲۰۱۹–۲۰۲۰ نشان دادند که کربن‌های متخلخل حاصل از پیرولیز ZIF-8 می‌توانند ظرفیت جذبی بالاتر از ۱۲۰ mg S/g داشته باشند [30]. این مواد به دلیل سطح ویژه زیاد و پایداری حرارتی بسیار بالا، گزینه‌ای جذاب برای استفاده صنعتی محسوب می‌شوند.

ج) ZIF-67@Polyoxometalate (SiW₁₂)

در سال ۲۰۲۴، مطالعه‌ای در ژورنال Catalysts نشان داد که ترکیب ZIF-67 با پلی‌اکسو‌متالات SiW₁₂ ظرفیت جذب و همچنین قابلیت اکسیداسیون ترکیبات گوگردی را بهبود می‌دهد [31]. این ساختار هیبریدی نه تنها DBT را جذب می‌کرد، بلکه بخشی از آن را نیز اکسید می‌نمود.

د) بررسی مروری ۲۰۲۵

در دو مقاله مروری منتشرشده در سال ۲۰۲۵ (یکی در Chemical Engineering Journal Advances و دیگری در Coordination Chemistry Reviews) تأکید شد که ZIFها به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین جاذب‌ها برای گوگردزدایی در دهه آینده شناخته می‌شوند [32،33]. این مقالات ضمن مرور صدها پژوهش، نتیجه گرفتند که ترکیب ZIFها با مواد کربنی و اصلاح سطحی با گروه‌های عاملی، مسیر اصلی تحقیقات آینده خواهد بود.

۳-۴-۶ تحلیل نتایج تجربی

جمع‌بندی مطالعات ۲۰۱۲ تا ۲۰۲۵ نشان می‌دهد که:

* ZIF-8 ظرفیت متوسط ۷۰–۹۰ mg S/g برای DBT دارد.
* ZIF-67 ظرفیت بالاتر، حدود ۹۵–۱۱۰ mg S/g نشان داده است.
* کامپوزیت‌ها (ZIF-67/AC، ZIF-8/BN، MOF-on-MOF) ظرفیت ۱۰۰–۱۲۵ mg S/g دارند.
* ZIFهای مشتق‌شده یا اصلاح‌شده حتی فراتر از ۱۲۰ mg S/g نیز گزارش شده‌اند.
* پایداری چرخه‌ای در بیشتر مطالعات بالای ۸۰٪ ظرفیت اولیه است.

این نتایج ثابت می‌کنند که ZIFها، به‌ویژه در قالب کامپوزیت‌ها یا ساختارهای اصلاح‌شده، می‌توانند الزامات مربوط به تولید سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) را برآورده کنند.

۳-۵ تأثیر ساختار و اصلاحات بر عملکرد ZIFها

یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده کارایی ZIFها در حذف ترکیبات آلی گوگردی، ساختار درونی و نوع اصلاحات انجام‌شده روی آن‌هاست. ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری و پایداری عملیاتی ZIFها تا حد زیادی وابسته به نوع فلز مرکزی، قطر منافذ، گروه‌های عاملی سطحی و ترکیبات هیبریدی است [23،24].

۳-۵-۱ اثر نوع فلز مرکزی

فلز مرکزی در ZIFها نقشی اساسی در مکانیزم جذب ایفا می‌کند:

* ZIF-8 (Zn²⁺): بیشتر جذب فیزیکی و برهم‌کنش‌های π–π دارد. ظرفیت جذب آن برای DBT در محدوده ۷۰–۹۰ mg S/g گزارش شده است.
* ZIF-67 (Co²⁺): مراکز اسیدی Lewis قوی‌تری ایجاد می‌کند که تعامل مستقیم‌تری با اتم گوگرد دارند. به همین دلیل ظرفیت جذبی آن بالاتر (۹۵–۱۱۰ mg S/g) و برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT مناسب‌تر است [20،21].

مطالعات نشان داده‌اند که تغییر فلز مرکزی می‌تواند جهت‌گیری جذب را از فیزیکی به شیمیایی تغییر دهد و گزینش‌پذیری جاذب را بهبود بخشد.

۳-۵-۲ اثر اندازه و شکل منافذ

اندازه منافذ باید با اندازه مولکول‌های هدف هم‌خوانی داشته باشد.

* منافذ کوچک باعث محدودیت ورود ترکیبات حجیم مانند DBT می‌شوند.
* منافذ خیلی بزرگ می‌توانند باعث کاهش برهم‌کنش سطحی شوند.

در ZIF-8 با قطر منافذ ۱۱.۶ Å، جذب DBT بهینه است، در حالی که برای 4,6-DMDBT که حجیم‌تر است، نیاز به اصلاحات یا استفاده از ZIF-67 وجود دارد [14].

۳-۵-۳ اصلاح سطحی با گروه‌های عاملی

اصلاح سطحی یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود عملکرد ZIFهاست.

* افزودن گروه –SO₃H موجب افزایش قطبیت سطح و جذب قوی‌تر ترکیبات قطبی می‌شود.
* گروه –NH₂ توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی دارد و به گزینش‌پذیری کمک می‌کند.
* گروه –OH نیز می‌تواند تعاملات هیدروژنی و قطبی را تقویت کند [25].

مطالعات نشان داده‌اند که ZIF-8 اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی، ظرفیت جذبی بیش از ۹۵ mg S/g برای DBT داشته است.

۳-۵-۴ دوپینگ فلزی

دوپینگ فلزی یا جایگزینی جزئی یون‌های Zn²⁺ یا Co²⁺ با فلزات دیگر مانند Ni، Cu یا Fe می‌تواند ظرفیت جذب را افزایش دهد.

* Ni/ZIF-67 ظرفیت جذب بالاتری نسبت به ZIF-67 خالص نشان داده است.
* Cu/ZIF-8 توانایی برقراری برهم‌کنش‌های قوی‌تر با DBT را داشته است [26].

۳-۵-۵ کامپوزیت‌سازی

ترکیب ZIFها با سایر مواد، به‌ویژه کربن فعال، BN و گرافن، موجب بهبود قابل توجهی در ظرفیت جذب می‌شود.

* ZIF-67/AC ظرفیت بیش از ۱۲۰ mg S/g داشته است.
* ZIF-8/BN نیز ظرفیت بالاتری نسبت به ZIF-8 خالص نشان داده است [27].

کامپوزیت‌ها معمولاً از هر دو مکانیزم فیزیکی و شیمیایی بهره می‌برند و در نتیجه کارایی بهتری دارند.

۳-۵-۶ اثر روش سنتز

روش‌های مختلف سنتز مانند هیدروترمال، مکانوشیمیایی یا سنتز بدون حلال می‌توانند ساختار و خواص ZIFها را تغییر دهند.

* ZIFهایی که با روش هیدروترمال تهیه می‌شوند معمولاً بلورهای یکنواخت‌تری دارند.
* روش مکانوشیمیایی به دلیل سبز بودن و عدم نیاز به حلال، مزایای زیست‌محیطی دارد [28].

۳-۵-۷ جمع‌بندی

اصلاحات ساختاری و سطحی ZIFها نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد آن‌ها دارد. به طور کلی:

* انتخاب فلز مرکزی مناسب (Co به‌جای Zn) ظرفیت را افزایش می‌دهد.
* اصلاح سطحی و دوپینگ فلزی گزینش‌پذیری را بهبود می‌بخشد.
* ترکیب ZIFها با مواد کربنی یا BN موجب افزایش چشمگیر ظرفیت و پایداری می‌شود.

بنابراین، مسیر اصلی تحقیقات آینده در زمینه ZIFها باید بر اصلاحات هدفمند و طراحی کامپوزیت‌های جدید متمرکز باشد.

۳-۶ مقایسه عملکرد ZIFها با سایر جاذب‌ها

برای ارزیابی جایگاه ZIFها در فرآیند گوگردزدایی جذبی، لازم است عملکرد آن‌ها با سایر جاذب‌ها مانند زئولیت‌ها، کربن فعال، اکسیدهای فلزی و سایر MOFها مقایسه شود. داده‌های منتشرشده در مقالات مختلف نشان می‌دهد که ZIFها از نظر ظرفیت، گزینش‌پذیری و پایداری چرخه‌ای برتری قابل توجهی دارند.

۳-۶-۱ مقایسه با جاذب‌های معدنی و کربنی

زئولیت‌ها و خاک رس‌ها به دلیل محدودیت اندازه منافذ، ظرفیت بسیار پایینی برای ترکیبات حجیم مانند DBT و 4,6-DMDBT دارند (کمتر از ۱۰ mg S/g) [31]. کربن فعال نیز اگرچه سطح ویژه بالایی دارد، اما ظرفیت جذبی آن معمولاً در محدوده ۲۰–۴۰ mg S/g گزارش شده است [37]. در مقابل، ZIF-8 ظرفیتی در حدود ۷۰–۹۰ mg S/g و ZIF-67 ظرفیتی در حدود ۹۵–۱۱۰ mg S/g نشان داده‌اند [20]. این مقایسه به‌وضوح نشان می‌دهد که ZIFها چند برابر کارایی بالاتری نسبت به جاذب‌های معدنی و کربنی دارند.

۳-۶-۲ مقایسه با اکسیدهای فلزی

اکسیدهایی مانند ZnO، TiO₂ و Al₂O₃ بیشتر برای جذب H₂S یا ترکیبات سبک مناسب هستند و ظرفیت آن‌ها برای DBT کمتر از ۱۵ mg S/g است [42]. در حالی که ZIFها به دلیل ساختار متخلخل و مراکز فلزی فعال، ظرفیت بسیار بالاتری برای ترکیبات آروماتیک پیچیده دارند.

۳-۶-۳ مقایسه با MOFها

MOFهای کلاسیک مانند UiO-66 و MIL-101 ظرفیت جذبی حدود ۴۰–۷۰ mg S/g دارند [47]. اما ناپایداری در حضور رطوبت و هزینه بالای سنتز مانع از کاربرد گسترده آن‌ها شده است. در مقایسه، ZIFها نه‌تنها ظرفیت بالاتری دارند، بلکه از نظر پایداری حرارتی و شیمیایی نیز برتری دارند [12،48].

۳-۶-۴ مقایسه تحلیلی

جدول زیر مقایسه‌ای میان عملکرد گروه‌های مختلف جاذب‌ها ارائه می‌دهد:

جدول ۳-۲: مقایسه ظرفیت جذب و پایداری جاذب‌های مختلف

۳-۶-۵ نتیجه‌گیری

بر اساس مقایسه‌های انجام‌شده، ZIFها از نظر ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری برای ترکیبات پیچیده و پایداری چرخه‌ای، بهترین عملکرد را در میان تمامی گروه‌های جاذب دارند. به‌ویژه ZIF-67 که توانایی بالایی در حذف 4,6-DMDBT نشان داده است، به‌عنوان گزینه‌ای بسیار امیدبخش برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) مطرح می‌شود.

۳-۷ جمع‌بندی فصل سوم

در این فصل به بررسی جامع نقش چارچوب‌های زئولیت‌مانند ایمیدازولاتی (ZIFها) در فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) پرداخته شد. مرور نتایج نشان داد که ZIFها، به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67، یکی از نوآورانه‌ترین و امیدبخش‌ترین جاذب‌ها برای حذف ترکیبات آلی گوگردی از سوخت‌های مایع هستند.

۳-۷-۱ مرور کلی یافته‌ها

* ساختار و ویژگی‌ها: ZIFها ترکیبی از مزایای زئولیت‌ها (پایداری حرارتی و شیمیایی بالا) و MOFها (سطح ویژه زیاد و طراحی انتخابی) را در خود دارند.
* مکانیزم جذب: جذب در ZIFها عمدتاً از طریق برهم‌کنش‌های π–π، تعاملات اسیدی–بازی Lewis و پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرد. جذب فیزیکی و واندروالسی نیز نقش مکمل دارند و امکان احیای جاذب را فراهم می‌کنند.
* عملکرد ZIF-8 و ZIF-67: ZIF-8 ظرفیت جذبی در محدوده ۷۰–۹۰ mg S/g برای DBT دارد، در حالی که ZIF-67 ظرفیتی بالاتر (۹۵–۱۱۰ mg S/g) و گزینش‌پذیری بهتری برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT نشان داده است.
* کامپوزیت‌ها و اصلاحات: ترکیب ZIFها با مواد کربنی، BN یا سایر MOFها موجب افزایش ظرفیت جذبی تا بیش از ۱۲۰ mg S/g شده است. همچنین، اصلاح سطحی و دوپینگ فلزی باعث بهبود گزینش‌پذیری و پایداری شده‌اند.
* مقایسه با سایر جاذب‌ها: در مقایسه با زئولیت‌ها، کربن فعال، اکسیدهای فلزی و MOFهای کلاسیک، ZIFها بهترین عملکرد را از نظر ظرفیت، گزینش‌پذیری و پایداری چرخه‌ای داشته‌اند.

۳-۷-۲ نقاط قوت ZIFها

1. ظرفیت جذب بالا (تا بیش از ۱۰۰ mg S/g).
2. پایداری مناسب در چرخه‌های متعدد جذب–احیا.
3. گزینش‌پذیری ویژه برای ترکیبات سخت‌حذف مانند 4,6-DMDBT.
4. قابلیت اصلاح و طراحی انتخابی برای بهینه‌سازی عملکرد.
5. هزینه کمتر سنتز نسبت به بسیاری از MOFها.

۳-۷-۳ محدودیت‌ها

* نیاز به بررسی بیشتر مقیاس‌پذیری صنعتی.
* حساسیت نسبی به برخی شرایط عملیاتی خاص.
* هزینه سنتز هنوز در مقیاس صنعتی باید بهینه‌سازی شود.

۳-۷-۴ مسیر آینده

پژوهش‌های آینده باید بر روی موارد زیر متمرکز شوند:

* توسعه کامپوزیت‌های ZIF با مواد کربنی و اکسیدی.
* بهینه‌سازی روش‌های سنتز سبز و کم‌هزینه.
* آزمایش روی سوخت‌های واقعی به‌جای مدل‌های آزمایشگاهی.
* ارزیابی عملکرد در مقیاس پایلوت و صنعتی.

نتیجه‌گیری فصل سوم

ZIFها به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین جاذب‌های نسل جدید، توانسته‌اند بسیاری از محدودیت‌های جاذب‌های سنتی و حتی MOFهای کلاسیک را برطرف کنند. عملکرد عالی ZIF-67 در حذف ترکیبات حجیم‌تر و پایداری مناسب ZIF-8 در شرایط عملیاتی، نشان‌دهنده پتانسیل بالای این خانواده برای تحقق اهداف تولید سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) است.

این یافته‌ها مسیر پژوهش را به‌سمت تمرکز بیشتر بر توسعه ZIFها و کاربرد صنعتی آن‌ها هدایت می‌کنند و زمینه را برای مباحث فصل چهارم یعنی روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای عملیاتی ZIFها فراهم می‌سازند.

فصل چهارم – روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای عملیاتی ZIFها

۴-۱ مقدمه

یکی از عوامل کلیدی در عملکرد ZIFها به‌عنوان جاذب‌های پیشرفته برای حذف ترکیبات گوگردی، روش سنتز و مشخصه‌یابی دقیق آن‌ها است. نوع روش سنتز می‌تواند اندازه بلور، مورفولوژی، سطح ویژه و حتی پایداری حرارتی و شیمیایی ZIFها را تغییر دهد. به همین دلیل، انتخاب روش مناسب و بهینه‌سازی شرایط سنتز در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از موضوعات مهم پژوهشی مطرح بوده است [12،14،20].

علاوه بر سنتز، استفاده از تکنیک‌های مشخصه‌یابی مانند BET، XRD، FTIR، SEM و TEM امکان بررسی دقیق ساختار متخلخل، گروه‌های عاملی و ویژگی‌های سطحی ZIFها را فراهم می‌کند. بسیاری از مقالات نشان داده‌اند که ارتباط مستقیمی میان نتایج مشخصه‌یابی و ظرفیت جذب ترکیبات گوگردی وجود دارد [15،23،25].

در نهایت، عملکرد ZIFها تنها به ویژگی‌های ذاتی آن‌ها محدود نمی‌شود، بلکه پارامترهای عملیاتی فرآیند جذب مانند دما، فشار، زمان تماس و نسبت سوخت به جاذب نیز نقش تعیین‌کننده‌ای دارند. به همین دلیل، این فصل به سه بخش تقسیم می‌شود: روش‌های سنتز، تکنیک‌های مشخصه‌یابی و بررسی اثر شرایط عملیاتی.

۴-۲ روش‌های سنتز ZIFها

روش‌های مختلفی برای سنتز ZIFها به‌کار رفته است که هرکدام مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. در ادامه مهم‌ترین روش‌ها مرور می‌شوند.

۴-۲-۱ روش هیدروترمال

روش هیدروترمال یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز ZIFهاست. در این روش، پیش‌ماده فلزی (Zn²⁺ یا Co²⁺) و لیگاند ایمیدازول در حلالی مانند متانول یا اتانول حل می‌شوند و سپس در یک راکتور بسته تحت دمای بالا (۱۰۰–۱۵۰°C) واکنش می‌دهند.

* مزایا: تولید بلورهای یکنواخت و قابل‌کنترل.
* معایب: زمان سنتز طولانی و مصرف انرژی بالا.
* کاربرد: تولید ZIF-8 و ZIF-67 با مورفولوژی کریستالی منظم [14،20].

۴-۲-۲ روش مکانوشیمیایی

در روش مکانوشیمیایی، واکنش میان پیش‌ماده فلزی و لیگاند بدون استفاده از حلال یا با مقدار بسیار کمی حلال انجام می‌شود. انرژی مکانیکی ناشی از آسیاب یا فراصوت موجب تشکیل چارچوب ZIF می‌گردد.

* مزایا: سبز و دوستدار محیط زیست، بدون نیاز به حلال‌های آلی.
* معایب: کنترل یکنواختی بلورها دشوار است.
* کاربرد: تولید سریع ZIFها در مقیاس آزمایشگاهی [16،23].

۴-۲-۳ روش بدون حلال

در این روش، فلز و لیگاند به‌صورت مستقیم و بدون حضور حلال واکنش می‌دهند. گرما یا فشار به‌عنوان عامل محرک عمل می‌کند.

* مزایا: حذف کامل حلال و کاهش هزینه.
* معایب: نیاز به شرایط حرارتی خاص و احتمال تولید ناخالصی.
* کاربرد: سنتز ZIFهای ساده با صرفه اقتصادی [25].

۴-۲-۴ سنتز در دمای محیط

یکی از ساده‌ترین روش‌ها، انجام واکنش در دمای اتاق است. در این حالت، فلز و لیگاند در حلال مناسب مخلوط می‌شوند و محصول پس از چند ساعت ته‌نشین می‌شود.

* مزایا: شرایط ساده و کم‌هزینه.
* معایب: یکنواختی ذرات کمتر از روش هیدروترمال.
* کاربرد: تولید سریع ZIF-8 و ZIF-67 [12،15].

۴-۲-۵ روش‌های نوین (مایکروویوی، سبز)

روش‌های نوین شامل استفاده از انرژی مایکروویو برای تسریع واکنش و همچنین استفاده از حلال‌های سبز مانند آب یا عصاره‌های طبیعی هستند. این روش‌ها علاوه بر کاهش زمان سنتز، از نظر زیست‌محیطی نیز برتری دارند [20،23].

۴-۳ تکنیک‌های مشخصه‌یابی ZIFها

پس از سنتز ZIFها، مرحله بعدی شناسایی دقیق ساختار و ویژگی‌های آن‌ها است. مشخصه‌یابی نه‌تنها صحت سنتز را تأیید می‌کند، بلکه ارتباط میان ویژگی‌های ساختاری و ظرفیت جذب را نیز آشکار می‌سازد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که تفاوت در اندازه بلور، مساحت سطحی و نوع گروه‌های عاملی می‌تواند به‌طور مستقیم بر کارایی ZIFها در حذف ترکیبات گوگردی اثرگذار باشد [12،14،15].

۴-۳-۱ آنالیز BET (Brunauer–Emmett–Teller)

آنالیز BET یکی از روش‌های اصلی برای تعیین مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل مواد متخلخل است. بسیاری از پژوهش‌ها ظرفیت جذب بالاتر ZIFها را مستقیماً به سطح ویژه زیاد (اغلب بالای ۱۰۰۰ m²/g) نسبت داده‌اند [20،23]. نتایج BET معمولاً با ظرفیت جذب DBT و 4,6-DMDBT همبستگی مستقیم دارد.

۴-۳-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD برای بررسی ساختار بلوری و فازهای موجود در ZIFها به‌کار می‌رود. ZIF-8 و ZIF-67 الگوهای پراش مشخصی دارند که حضور آن‌ها در طیف XRD تأییدکننده موفقیت سنتز است [15،25]. مطالعات نشان داده‌اند که پایداری ساختاری پس از چند چرخه جذب–احیا نیز به کمک XRD قابل بررسی است.

۴-۳-۳ طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

FTIR ابزاری قدرتمند برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی و بررسی پیوندهای موجود در ZIFهاست. حضور پیک‌های مشخص مربوط به گروه‌های ایمیدازولاتی و پیوندهای M–N (فلز–نیتروژن) از نشانه‌های اصلی تشکیل ZIFهاست [12،14]. همچنین، تغییرات جزئی در طیف FTIR پس از جذب DBT می‌تواند نشان‌دهنده برهم‌کنش بین گروه‌های سطحی و ترکیبات گوگردی باشد.

۴-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

SEM برای بررسی مورفولوژی سطح و اندازه ذرات ZIFها استفاده می‌شود. تصاویر SEM نشان داده‌اند که ZIF-8 معمولاً به‌صورت بلورهای دوازده‌وجهی و ZIF-67 به‌صورت بلورهای چندوجهی رشد می‌کند [20،23]. یکنواختی ذرات و توزیع اندازه آن‌ها ارتباط مستقیمی با ظرفیت جذب دارد.

۴-۳-۵ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

TEM امکان بررسی دقیق‌تر ساختار درونی و تخلخل نانوذرات ZIFها را فراهم می‌کند. مطالعات گزارش داده‌اند که در TEM منافذ منظم ZIFها به‌خوبی قابل مشاهده‌اند و این موضوع صحت داده‌های BET و XRD را تکمیل می‌کند [14،25].

۴-۳-۶ آنالیزهای تکمیلی (TGA و DSC)

برای بررسی پایداری حرارتی، آنالیز TGA (آنالیز گرماوزنی) و DSC (کالریمتری روبشی تفاضلی) استفاده می‌شوند. نتایج نشان داده‌اند که بسیاری از ZIFها تا دمای بالای ۴۰۰°C پایدارند و این ویژگی دلیل اصلی برتری آن‌ها نسبت به MOFهای کلاسیک است [23].

جمع‌بندی بخش ۴-۳

تکنیک‌های مشخصه‌یابی ابزارهای کلیدی برای درک بهتر عملکرد ZIFها هستند. داده‌های BET، XRD و FTIR ارتباط مستقیمی میان ساختار و ظرفیت جذب آشکار کرده‌اند. همچنین، تصاویر SEM و TEM نشان داده‌اند که یکنواختی بلورها و توزیع منافذ نقش مهمی در گزینش‌پذیری ZIFها دارند. این تکنیک‌ها در کنار آنالیزهای حرارتی (TGA و DSC) تصویری جامع از ویژگی‌های ZIFها ارائه می‌دهند و مبنای تحلیل‌های عملیاتی در بخش‌های بعدی خواهند بود.

۴-۴ بررسی پارامترهای عملیاتی

عملکرد ZIFها در فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) تنها به ویژگی‌های ذاتی آن‌ها محدود نمی‌شود. شرایط عملیاتی فرآیند می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر ظرفیت جذب، گزینش‌پذیری و پایداری جاذب اثر بگذارد. در این بخش، مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی شامل دما، فشار، زمان تماس، نسبت سوخت به جاذب و pH بررسی می‌شوند.

۴-۴-۱ اثر دما

مطالعات نشان داده‌اند که افزایش دما معمولاً باعث کاهش جذب فیزیکی و در برخی موارد افزایش جذب شیمیایی می‌شود [12،14]. برای مثال، ظرفیت ZIF-8 برای DBT در دمای محیط بیشینه بوده، اما در دماهای بالاتر کاهش پیدا کرده است. در مقابل، ZIF-67 به دلیل تعاملات قوی‌تر اسیدی–بازی، در دماهای بالاتر نیز بخشی از ظرفیت خود را حفظ کرده است [20].

۴-۴-۲ اثر فشار

اگرچه فرآیند ADS معمولاً در فشار اتمسفری انجام می‌شود، برخی مطالعات آزمایشگاهی نشان داده‌اند که افزایش فشار می‌تواند موجب افزایش تراکم مولکول‌های گوگردی در سطح جاذب شود [15]. با این حال، به دلیل ماهیت متخلخل ZIFها، اثر فشار معمولاً کمتر از اثر دما و زمان تماس است.

۴-۴-۳ اثر زمان تماس

زمان تماس بین جاذب و سوخت نقش مهمی در رسیدن به تعادل جذبی دارد. داده‌ها نشان می‌دهند که ZIFها معمولاً طی ۳۰ تا ۶۰ دقیقه به تعادل جذب می‌رسند [23]. برای DBT، زمان کوتاه‌تری کافی است، اما برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT زمان بیشتری نیاز است [25].

۴-۴-۴ اثر نسبت سوخت به جاذب

نسبت سوخت به جاذب (S/A) یکی دیگر از پارامترهای کلیدی است. مطالعات نشان داده‌اند که افزایش مقدار جاذب نسبت به حجم سوخت منجر به افزایش ظرفیت کل جذب می‌شود، اما پس از یک نقطه مشخص، بازده جذب به‌صورت خطی افزایش نمی‌یابد [16،20]. بهینه‌سازی این نسبت برای کاربرد صنعتی اهمیت زیادی دارد.

۴-۴-۵ اثر pH محیط

اگرچه بسیاری از آزمایش‌ها در محیط خنثی انجام می‌شوند، تغییر pH می‌تواند بر برهم‌کنش‌های سطحی اثر بگذارد. محیط اسیدی (pH پایین) معمولاً موجب افزایش جذب در ZIFهای اصلاح‌شده با گروه‌های عاملی می‌شود، زیرا قطبیت سطح را تقویت می‌کند [14]. در مقابل، محیط قلیایی ممکن است باعث کاهش جذب شود.

جمع‌بندی بخش ۴-۴

شرایط عملیاتی مانند دما، زمان تماس و نسبت سوخت به جاذب اثر مستقیم بر عملکرد ZIFها دارند. انتخاب شرایط بهینه می‌تواند تفاوت قابل توجهی در ظرفیت و گزینش‌پذیری ایجاد کند. مطالعات نشان داده‌اند که بهترین نتایج معمولاً در دمای محیط، زمان تماس حدود یک ساعت و نسبت بهینه S/A به دست می‌آید [20،23،25]. این نتایج نشان می‌دهد که ZIFها علاوه بر ویژگی‌های ساختاری، در شرایط عملیاتی ملایم نیز کارایی بالایی دارند و از این نظر برای کاربرد صنعتی بسیار مناسب هستند.

۴-۵ احیا و پایداری چرخه‌ای ZIFها

یکی از ویژگی‌های کلیدی برای کاربرد صنعتی جاذب‌ها، توانایی آن‌ها در احیا و استفاده مجدد است. اگر جاذب پس از چند چرخه عملکرد خود را از دست بدهد، استفاده از آن در مقیاس صنعتی مقرون‌به‌صرفه نخواهد بود. در این زمینه، مطالعات متعددی عملکرد ZIFها را در چرخه‌های متوالی جذب–احیا بررسی کرده‌اند.

۴-۵-۱ روش‌های احیا

روش‌های مختلفی برای احیای ZIFها پس از اشباع شدن با ترکیبات گوگردی به کار می‌رود:

* شست‌وشو با حلال (Solvent washing): استفاده از حلال‌هایی مانند اتانول یا متانول برای شست‌وشوی سطح جاذب. این روش ساده و کم‌هزینه است و اغلب برای ZIF-8 به‌کار رفته است [14،15].
* حرارت‌دهی ملایم (Mild heating): حرارت‌دهی در محدوده ۱۵۰–۳۰۰°C می‌تواند ترکیبات گوگردی جذب‌شده را آزاد کند. این روش برای ZIF-67 نتایج مطلوبی داشته است [20].
* اکسیداسیون شیمیایی: در برخی مطالعات، استفاده از اکسیدکننده‌های ملایم مانند H₂O₂ برای پاک‌سازی سطح ZIF گزارش شده است [23].

۴-۵-۲ پایداری چرخه‌ای ZIFها

نتایج نشان داده‌اند که ZIFها حتی پس از چند چرخه جذب–احیا همچنان بخش زیادی از ظرفیت اولیه خود را حفظ می‌کنند:

* ZIF-8: پس از ۳–۵ چرخه، حدود ۷۵–۸۰٪ ظرفیت اولیه باقی می‌ماند [14،16].
* ZIF-67: به دلیل تعاملات قوی‌تر اسیدی–بازی، پایداری بهتری داشته و پس از ۵ چرخه بیش از ۸۵٪ ظرفیت اولیه را حفظ کرده است [20،21].
* کامپوزیت‌ها: ساختارهایی مانند ZIF-67/AC و ZIF-8/BN پایداری بالاتری نسبت به ZIFهای خالص نشان داده‌اند (بیش از ۸۵٪ ظرفیت اولیه پس از چند چرخه) [25].

۴-۵-۳ اثر ساختار بر پایداری

* ZIF-8 به دلیل داشتن یون روی (Zn²⁺) و جذب غالب فیزیکی، در چرخه‌های متعدد کمی افت ظرفیت دارد.
* ZIF-67 به دلیل مراکز فلزی قوی‌تر (Co²⁺)، توانایی بهتری در حفظ ظرفیت در چرخه‌های متوالی دارد.
* اصلاح سطحی و دوپینگ فلزی می‌تواند پایداری چرخه‌ای را افزایش دهد [23].

۴-۵-۴ اهمیت احیا در کاربرد صنعتی

احیا و استفاده مجدد نه‌تنها هزینه‌ها را کاهش می‌دهد، بلکه از نظر زیست‌محیطی نیز اهمیت دارد. در بسیاری از مطالعات، نشان داده شده که ZIFها حتی در شرایط عملیاتی واقعی می‌توانند چندین چرخه متوالی کار کنند بدون آن‌که ساختار بلوری‌شان تخریب شود [12،20].

جمع‌بندی بخش ۴-۵

ZIFها به‌ویژه ZIF-67، توانایی بالایی در احیا و استفاده مجدد دارند. این ویژگی، همراه با ظرفیت جذب بالا و گزینش‌پذیری مطلوب، آن‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای گوگردزدایی صنعتی تبدیل می‌کند. در مجموع، می‌توان گفت که پایداری چرخه‌ای یکی از مهم‌ترین مزایای ZIFها نسبت به بسیاری از جاذب‌های سنتی است.

فصل چهارم – روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و بررسی پارامترهای عملیاتی ZIFها

۴-۶ مطالعات مقایسه‌ای و تحلیل داده‌ها

یکی از رویکردهای مهم در ارزیابی عملکرد ZIFها، مقایسه داده‌های حاصل از پژوهش‌های مختلف و تحلیل آن‌هاست. این مقایسه‌ها امکان شناسایی نقاط قوت و ضعف ZIFها را در شرایط متنوع فراهم می‌کند و دید روشنی از قابلیت آن‌ها برای کاربرد صنعتی به دست می‌دهد.

۴-۶-۱ مقایسه ظرفیت جذب

مطالعات متعدد ظرفیت جذب ZIF-8 و ZIF-67 را برای ترکیبات مختلف گزارش کرده‌اند:

* ZIF-8 ظرفیت جذبی در محدوده ۷۰–۹۰ mg S/g برای DBT دارد [14،16].
* ZIF-67 ظرفیتی بالاتر در محدوده ۹۵–۱۱۰ mg S/g نشان داده است [20،21].
* برای ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT، ZIF-67 عملکرد بهتری نسبت به ZIF-8 داشته است [23].

۴-۶-۲ مقایسه اثر اصلاحات

اصلاح سطحی یا ترکیب ZIFها با سایر مواد موجب بهبود ظرفیت جذب و پایداری شده است:

* ZIF-8/BN ظرفیت جذب حدود ۹۰ mg S/g داشته که نسبت به ZIF-8 خالص (۷۵ mg S/g) بالاتر است [25].
* ZIF-67/AC ظرفیتی بیش از ۱۲۰ mg S/g گزارش کرده است [20].
* MOF-on-MOF (مانند ZIF/UiO-66) نیز عملکرد بالاتری نسبت به ZIFهای منفرد داشته‌اند [23].

۴-۶-۳ تحلیل داده‌های سینتیکی و ایزوترمی

مدل‌های ایزوترم نشان داده‌اند که:

* جذب DBT و DMDBT روی ZIFها معمولاً از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند [14].
* داده‌های سینتیکی بیشتر با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارند [16].  
  این نتایج نشان می‌دهد که جذب روی ZIFها غالباً تک‌لایه‌ای و کنترل‌شده توسط برهم‌کنش‌های شیمیایی است.

۴-۶-۴ مقایسه پایداری چرخه‌ای

* ZIF-8 پس از ۳–۵ چرخه حدود ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است [15].
* ZIF-67 حتی پس از ۵ چرخه بیش از ۸۵٪ ظرفیت اولیه داشته است [20].
* کامپوزیت‌های اصلاح‌شده معمولاً پایداری بالاتری نسبت به ZIFهای خالص دارند [25].

۴-۶-۵ تحلیل کلی

داده‌های مقایسه‌ای نشان می‌دهند که:

1. ZIF-67 به دلیل مراکز فلزی قوی‌تر در حذف ترکیبات حجیم‌تر برتر است.
2. اصلاحات سطحی و کامپوزیت‌سازی می‌توانند ظرفیت جذب را ۲۰–۳۰٪ افزایش دهند.
3. پایداری چرخه‌ای بالای ZIFها یکی از مزایای کلیدی آن‌ها در مقایسه با سایر MOFها و جاذب‌های سنتی است.

جمع‌بندی بخش ۴-۶

تحلیل داده‌های منتشرشده نشان می‌دهد که ZIFها نه‌تنها در شرایط آزمایشگاهی بلکه در شرایط نزدیک به واقعی نیز عملکرد مطلوبی دارند. مقایسه مطالعات مختلف ثابت کرده که ZIF-67 و کامپوزیت‌های آن بهترین نتایج را ارائه داده‌اند. این یافته‌ها مسیر روشنی برای ادامه پژوهش‌ها فراهم می‌کند: تمرکز بر اصلاحات ساختاری و بررسی مقیاس‌پذیری صنعتی.

۴-۷ جمع‌بندی فصل چهارم

در این فصل به بررسی جامع روش‌های سنتز، تکنیک‌های مشخصه‌یابی، پارامترهای عملیاتی و پایداری چرخه‌ای ZIFها پرداخته شد. مرور مقالات نشان داد که انتخاب روش سنتز و شرایط عملیاتی نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد نهایی این جاذب‌ها دارد.

۴-۷-۱ یافته‌های کلیدی در سنتز

* روش هیدروترمال به‌عنوان متداول‌ترین روش، بلورهای یکنواخت و پایدار ایجاد می‌کند، اما زمان‌بر و پرهزینه است [14،20].
* روش مکانوشیمیایی و بدون حلال به دلیل سازگاری با محیط زیست و کاهش مصرف حلال‌های آلی، در سال‌های اخیر توجه زیادی جلب کرده‌اند [16،23].
* سنتز در دمای محیط و روش‌های نوین مانند مایکروویوی امکان تولید سریع و ارزان ZIFها را فراهم کرده‌اند [12،15].

۴-۷-۲ یافته‌های کلیدی در مشخصه‌یابی

* داده‌های BET نشان داده‌اند که سطح ویژه بالای ZIFها (بیش از ۱۰۰۰ m²/g) مستقیماً با ظرفیت جذب بالا مرتبط است [20].
* نتایج XRD و FTIR صحت سنتز و پایداری ساختاری ZIFها را تأیید کرده‌اند [14،25].
* تصاویر SEM و TEM نشان داده‌اند که یکنواختی بلورها و توزیع منافذ، عامل اصلی گزینش‌پذیری در حذف ترکیبات حجیم هستند [23].

۴-۷-۳ اثر شرایط عملیاتی

* ظرفیت جذب ZIFها در دمای محیط بیشینه است و افزایش دما معمولاً موجب کاهش جذب فیزیکی می‌شود [12].
* زمان تماس حدود ۳۰–۶۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل کافی گزارش شده است [23].
* نسبت سوخت به جاذب نقش کلیدی در بهینه‌سازی اقتصادی فرآیند دارد [20].

۴-۷-۴ احیا و پایداری

* ZIF-8 پس از چند چرخه حدود ۷۵–۸۰٪ ظرفیت خود را حفظ می‌کند [14،16].
* ZIF-67 پایداری بالاتری دارد و پس از ۵ چرخه بیش از ۸۵٪ ظرفیت خود را نگه می‌دارد [20،21].
* کامپوزیت‌های اصلاح‌شده مانند ZIF-67/AC عملکرد حتی بهتری نسبت به نمونه‌های خالص نشان داده‌اند [25].

۴-۷-۵ جمع‌بندی نهایی

* ZIFها به‌ویژه ZIF-8 و ZIF-67 به‌عنوان جاذب‌هایی با ظرفیت بالا، گزینش‌پذیری قوی و پایداری مناسب شناخته شده‌اند.
* اصلاحات سطحی، دوپینگ فلزی و ترکیب با مواد کربنی یا BN موجب افزایش عملکرد و طول عمر آن‌ها شده است.
* شرایط عملیاتی ملایم (دمای محیط، فشار اتمسفری) بهترین بازده را برای ZIFها فراهم می‌آورند.

نتیجه‌گیری فصل چهارم

این فصل نشان داد که سنتز و مشخصه‌یابی دقیق ZIFها پیش‌نیاز اصلی برای کاربرد آن‌ها در فرآیند گوگردزدایی جذبی است. انتخاب روش سنتز مناسب و کنترل شرایط عملیاتی می‌تواند ظرفیت جذب را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. همچنین، قابلیت احیا و پایداری چرخه‌ای ZIFها نقطه قوت اصلی آن‌ها در مقایسه با سایر جاذب‌هاست.

با توجه به این نتایج، می‌توان گفت که ZIFها نه‌تنها از نظر علمی بلکه از نظر کاربردی نیز پتانسیل بالایی برای تجاری‌سازی در صنعت پالایش نفت دارند. این موضوع زمینه‌ساز مباحث فصل پنجم خواهد بود که به نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادات آینده اختصاص دارد.

۵-۱ مقدمه

فصل پنجم به‌عنوان بخش پایانی گزارش، نتایج به‌دست‌آمده در فصول پیشین را مرور کرده و چشم‌انداز آینده را ترسیم می‌کند. همان‌طور که در فصل‌های قبل نشان داده شد، گوگردزدایی جذبی (ADS) با استفاده از ZIFها یکی از امیدبخش‌ترین راهکارها برای دستیابی به سوخت‌های فوق کم‌گوگرد (ULSD) است [12،14،20].

۵-۲ جمع‌بندی کلی

1. اهمیت موضوع:  
   حضور ترکیبات گوگردی مانند DBT و 4,6-DMDBT در سوخت‌ها مشکلات زیست‌محیطی و عملیاتی گسترده‌ای ایجاد می‌کند. استانداردهای بین‌المللی کاهش گوگرد (کمتر از ۱۰ ppm) ضرورت توسعه فناوری‌های نوین را دوچندان کرده است [1–5].
2. برتری ZIFها نسبت به سایر جاذب‌ها:
   * ظرفیت جذب بالاتر (۷۰–۱۱۰ mg S/g در ZIFهای خالص و بیش از ۱۲۰ mg S/g در کامپوزیت‌ها).
   * گزینش‌پذیری ویژه برای ترکیبات حجیم و پایدار مانند 4,6-DMDBT.
   * پایداری مناسب در چرخه‌های متعدد جذب–احیا.
   * امکان اصلاح سطحی، دوپینگ فلزی و کامپوزیت‌سازی [20،23،25].
3. روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی:
   * روش هیدروترمال برای تولید بلورهای یکنواخت.
   * روش مکانوشیمیایی و بدون حلال برای سنتز سبز و اقتصادی.
   * تکنیک‌های BET، XRD، FTIR، SEM و TEM برای تأیید ساختار و ارتباط آن با ظرفیت جذب [14،16].
4. شرایط عملیاتی بهینه:  
   بهترین عملکرد ZIFها معمولاً در دمای محیط، فشار اتمسفری، زمان تماس حدود یک ساعت و نسبت بهینه سوخت به جاذب مشاهده می‌شود [15،20].
5. احیا و پایداری:  
   ZIFها حتی پس از چند چرخه، ۷۵–۸۵٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده‌اند. این ویژگی باعث می‌شود که در مقیاس صنعتی نیز قابل استفاده باشند [14،21].

۵-۳ نقاط قوت ZIFها

* ظرفیت و گزینش‌پذیری بالا.
* پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب.
* قابلیت اصلاح و طراحی انتخابی.
* عملکرد مطلوب در شرایط عملیاتی ملایم.
* هزینه نسبتاً کمتر نسبت به بسیاری از MOFهای کلاسیک.

۵-۴ محدودیت‌ها

علاوه بر محدودیت‌های فنی ذکرشده، چالش‌های صنعتی و اقتصادی نیز در مسیر تجاری‌سازی ZIF‌ها وجود دارد که نیازمند راهکارهای مهندسی و اقتصادی است. از جمله این چالش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

🔸 هزینه بالای پیش‌ماده‌های فلزی: یون‌های کبالت (Co²⁺) که در ساختار ZIF-67 استفاده می‌شوند، در مقایسه با روی (Zn²⁺) بسیار گران‌تر هستند و این امر هزینه سنتز را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد ؛(49) بنابراین، در کاربردهای صنعتی، استفاده از ZIF-8 یا کامپوزیت‌های دوپینگ‌شده با مقادیر کم کبالت به‌عنوان راهکار جایگزین پیشنهاد می‌شود.

🔸 حساسیت به رطوبت در برخی شرایط صنعتی: اگرچه ZIF‌ها در مقایسه با MOF‌های کلاسیک در برابر رطوبت مقاوم‌تر هستند، اما در محیط‌های بسیار مرطوب یا اسیدی، احتمال جمع‌شدگی ساختار یا کاهش ظرفیت جذب وجود دارد ؛(46) بنابراین، طراحی سیستم‌های پیش‌خشک‌کن سوخت یا پوشش‌دهی سطحی ZIF‌ها برای حفظ ساختار در شرایط مرطوب ضروری است.

🔸 مقیاس‌پذیری سنتز: روش‌هایی مانند هیدروترمال که در مقیاس آزمایشگاهی نتایج عالی دارند، در مقیاس صنعتی با چالش‌هایی مانند یکنواختی دما، زمان واکنش و مصرف حلال روبه‌رو هستند(50) ؛ بنابراین، توسعه روش‌های سنتز پیوسته (continuous synthesis) یا مکانوشیمیایی در مقیاس پایلوت، از اولویت‌های تحقیقاتی آینده است.

🔸 بازیافت و احیا در مقیاس بالا: اگرچه ZIF‌ها در چرخه‌های آزمایشگاهی پایداری خوبی دارند، اما در سیستم‌های صنعتی با حجم بالا، زمان احیا، مصرف حلال و اتلاف انرژی می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی افزایش یابد؛ بنابراین، طراحی سیستم‌های احیا درجا (in-situ regeneration) یا راکتورهای جریان ثابت با قابلیت احیا، ضروری است (46,50).

* هزینه سنتز هنوز در مقیاس صنعتی نیازمند بهینه‌سازی است.
* برخی ZIFها حساسیت نسبی به شرایط خاص محیطی دارند.
* داده‌های موجود بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی‌اند و مطالعات پایلوت محدود است [23،25].

۵-۵ پیشنهادات برای تحقیقات آینده

بر اساس خلأهای علمی شناسایی‌شده در این مرور جامع، مسیرهای زیر به‌عنوان اولویت‌های اصلی تحقیقاتی تا سال ۲۰۳۰ پیشنهاد می‌شوند:

۱️⃣ توسعه کامپوزیت‌های ترکیبی با کارایی چندمنظوره  
ترکیب ZIF-67 با کربن فعال اصلاح‌شده اسیدی یا BN اکسیدشده می‌تواند ظرفیت جذب >۱۴۰ mg S/g و پایداری چرخه‌ای >۹۰ % را هم‌زمان فراهم کند(25-46) . پیشنهاد می‌شود از روش‌های رسوب‌گذاری لایه‌به‌لایه (LBL) برای پوشش‌دهی یکنواخت ZIF روی بسترهای قرصی استفاده شود تا افت فشار در ستون صنعتی به حداقل برسد.

۲️⃣ کاهش هزینه با استراتژی‌های جایگزینی فلز  
استفاده از ZIF-8 دوپینگ‌شده با ۵–۱۰ % کبالت (به‌جای ZIF-67 خالص) می‌تواند هزینه پیش‌ماده را تا ۶۰ % کاهش دهد در حالی که ظرفیت جذب DBT همچنان >۱۰۰ mg S/g باقی می‌ماند(49) . مطالعات Kinetics و DFT برای بهینه‌سازی درصد جایگزینی Co/Zn و شناسایی سایت‌های فعال ضروری است.

۳️⃣ طراحی راکتورهای جریان ثابت با قابلیت احیا درجا  
در مقیاس پایلوت، پیشنهاد می‌شود از راکتورهای بستر ثابت با جریان معکوس استفاده شود که سیکل جذب–احیا را بدون توقف فرآیند انجام دهد. مطالعه [۵۰] نشان داده که زمان احیا در جریان معکوس تا ۴۰ % کاهش می‌یابد و مصرف حلال نیز بهینه می‌شود.

۴️⃣ آزمون روی سوخت‌های واقعی (نه مدل)  
اغلب مطالعات موجود در سوخت مدل (model fuel) انجام شده‌اند. پیشنهاد می‌شود نمونه‌های گازوئیل واقعی از پالایشگاه‌های ایران (با گوگرد اولیه ۵۰۰–۱۵۰۰ ppm) در مقیاس پایلوت ۱–۱۰ لیتر آزموده شوند تا اثر رقابتی آلکان‌ها، آروماتیک‌ها و نیتروژن‌دارها بر جذب DBT بررسی گردد(33) .

۵️⃣ توسعه سنتز سبز با حلال‌های طبیعی  
استفاده از عصاره اتانولی برگ چای یا گلیسیرین ضایعات بیودیزل به‌عنوان حلال سبز در سنتز ZIF-8 می‌تواند هزینه را ۳۰ % کاهش و رهاوری محصول را ۹۵ % افزایش دهد (46). پیشنهاد می‌شود این روش در راکتور میکروویو ۱ لیتری بهینه شود.

۶️⃣ مدل‌سازی داده‌محور با یادگیری ماشین  
برای اولین بار پیشنهاد می‌شود از الگوریتم‌های Random Forest و XGBoost برای پیش‌بینی ظرفیت جذب DBT بر اساس ویژگی‌های ساختاری ZIF‌ها (سطح ویژه، حجم تخلخل، درصد Co، pH سنتز) استفاده شود. داده‌های ۵۰ مطالعه موجود می‌تواند به‌عنوان دیتاست آموزشی استفاده شود تا مدل با R² > ۰٫۹ توسعه یابد.

۷️⃣ ارزیابی چرخه حیات (LCA) و تحلیل اقتصادی (TEA)  
در مطالعات آینده، تحلیل چرخه حیات (LCA) برای مقایسه آثار کربن روش‌های ZIF-ADS در برابر HDS و تحلیل اقتصادی (TEA) برای محاسبه هزینه per kg گوگرد حذف‌شده ضروری است تا مسیر تجاری‌سازی روشن شود.

1. توسعه کامپوزیت‌های ZIF: ترکیب ZIFها با مواد کربنی، اکسیدهای فلزی یا نانوساختارهای جدید برای افزایش ظرفیت جذب.
2. روش‌های سنتز سبز: استفاده از حلال‌های طبیعی و روش‌های کم‌انرژی مانند مایکروویوی یا مکانوشیمیایی برای کاهش هزینه‌ها.
3. مطالعه روی سوخت‌های واقعی: اغلب پژوهش‌ها روی سوخت مدل انجام شده است؛ آزمایش در شرایط صنعتی ضروری است.
4. بررسی مقیاس‌پذیری صنعتی: طراحی پایلوت‌ها برای بررسی عملکرد در شرایط واقعی پالایشگاه.
5. تمرکز بر ZIF-67 و اصلاحات آن: به دلیل برتری در حذف ترکیبات حجیم‌تر مانند 4,6-DMDBT.

۵-۶ نتیجه‌گیری نهایی

ZIFها به‌عنوان یکی از نوآورانه‌ترین جاذب‌های نسل جدید، توانسته‌اند بسیاری از محدودیت‌های جاذب‌های سنتی و حتی MOFهای کلاسیک را برطرف کنند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که ZIF-8 و ZIF-67 در کنار کامپوزیت‌های اصلاح‌شده، بهترین عملکرد را در حذف ترکیبات گوگردی داشته‌اند.

این دستاوردها مسیر آینده تحقیقات را به سمت تمرکز بر ZIFها و کاربرد صنعتی آن‌ها هدایت می‌کند. با ادامه تحقیقات و بهینه‌سازی در زمینه سنتز، اصلاح سطحی و آزمایش‌های پایلوت، می‌توان انتظار داشت که ZIFها به‌زودی جایگاه ویژه‌ای در صنعت پالایش نفت پیدا کنند و گامی مؤثر در دستیابی به سوخت‌های پاک و پایدار باشند