

ارزیابی تجربی و شبیه‌سازی مولکولی کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی-بنزینی به منظور تولید سوخت پاک

زهرا آوخ، محمد شادمان لاکمه سری*، بهمن فرجمند، محمدعلی رضوانی

گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۰۲ تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۱/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۱۷

چکیده

وجود ترکیبات گوگردی و مرکاپتان‌ها در برش‌های نفتی، موجب آلودگی محیط زیست شده و در خطوط انتقال و مخازن نگهداری، باعث خوردگی می‌شود. بنابراین لازم است تا مقدار گوگرد و مرکاپتان‌ها در برش‌های نفتی تا حد استانداردهای بین‌المللی کاهش یابد. چارچوب‌های فلز-آلی دسته‌ای از جاذب‌های نانو-متخلخل هستند که برای ذخیره‌سازی و جداسازی گازها و بهره‌برداری از انرژی و اصلاح محیط زیست مناسب تشخیص داده شده است. این مقاله با استفاده از آزمایشات تجربی و نیز شبیه‌سازی مولکولی تلاش می‌کند تا حذف ترکیبات گوگردار از بنزین را مورد بررسی قرار دهد. در آزمایش‌های تجربی گوگردزدایی از تیوفن و بنزوتیوفن که ترکیبات آروماتیک گوگردار در بنزین هستند به عنوان بنزین مدل شده استفاده شد. فرآیند گوگردزدایی توسط برخی چارچوب‌های فلز-آلی با جرم $0.705g$ در مدت زمان ۸ ساعت و در دمای $308K$ انجام شد. در قسمت شبیه‌سازی مولکولی نیز برای بنزین یک مدل تعریف شد که شامل مخلوط دوتایی از نرمال-هگزان/بنزوتیوفن، نرمال-هگزان/تیوفن و نرمال-هگزان/اتان تیول بود. مقدار جذب و گزینندگی ترکیبات گوگردار در چارچوب‌های فلز-آلی مورد بررسی قرار گرفت. بهترین جداسازی در مخلوط نرمال-هگزان و ترکیبات گوگردار مربوط به کسر مولی 0.1 در دمای $318K$ بود که این مقدار برای مخلوط بنزوتیوفن و نرمال-هگزان برابر با 12852.92 ، برای مخلوط تیوفن و نرمال-هگزان برابر با 628.94 و برای مخلوط اتان تیول و نرمال-هگزان برابر با 50699 بدست آمد. نتایج نمودارهای جذب و گزینندگی ترکیبات گوگردار بر چارچوب‌های فلز-آلی - در هر دو بخش تجربی و شبیه‌سازی - نشان داد که $MIL-47(V)$ دارای بیشترین گزینندگی و جذب برای ترکیبات گوگردار است. در هر دو بخش تجربی و شبیه‌سازی مولکولی مشخص شد که چارچوب‌های فلز-آلی می‌توانند حذف‌کننده‌ی مناسبی برای ترکیبات گوگردار، جهت بدست آوردن سوخت پاک باشند.

کلمات کلیدی: برش‌های نفتی، چارچوب‌های فلز-آلی، گزینندگی، گوگردزدایی، جذب فیزیکی، شبیه‌سازی مولکولی.

۱- مقدمه

۱-۱- تاریخچه نفت

مواد سازنده‌ی نفت از نظر نوع هیدروکربور و هم‌چنین از نظر نوع ترکیبات هترو اتم‌دار بستگی به محل و شرایط تشکیل آن دارد. بنابراین مقدار درصد مواد سازنده‌ی نفت خام در یک منابع نفتی نسبت به منابع دیگر تغییر می‌کند. به طور کلی مواد سازنده‌ی نفت شامل: هیدروکربورها، ترکیبات اکسیژنه، سولفور، ازته و مواد معدنی است تاکنون حدود ۱۷۵ نوع هیدروکربن در نفت خام شناسایی شده است. تقریباً نصف آن‌ها هیدروکربن‌هایی با نقطه‌ی جوش پایین و مابقی ترکیبات با نقطه‌ی جوش بالا می‌باشند.

از این تعداد، ۱۰۸ مورد آن هیدروکربورهای آلیفاتیک غیر اشباع و اشباع و بقیه ترکیبات آروماتیکی و حلقوی هستند. فراوان‌ترین عنصر بعد از کربن و هیدروژن در نفت گوگرد است متوسط مقدار گوگرد در نفت خام از ۰/۰۳ تا ۷/۸۹ درصد وزنی تغییر می‌کند [۱]. مقدار گوگرد با چگالی نفت خام در ارتباط است به طوری که هر چه میزان گراویته بیشتر شود مقدار گوگرد نیز بیشتر می‌گردد. هم‌چنین میزان آن به زمین‌شناسی نفت و زمان تشکیل بستگی دارد. نفت می‌تواند براساس شوری و شیرینی طبقه‌بندی شود که شوری و شیرینی بستگی به میزان گوگرد، دارد. اگر مقدار گوگرد بیش از نیم درصد باشد، نفت را شور می‌گویند و نفتی که کمتر از نیم درصد، گوگرد دارد نفت شیرین نامیده می‌شود. گوگرد می‌تواند به شکل گوگرد عنصری، سولفیدها، دی سولفیدها، مرکاپتان یا تیول و تیوفنها یا به صورت هترو اتم در ترکیبات آلی وجود داشته باشد.

فرمول عمومی مرکاپتان یا تیول به صورت $C_nH_{2n+1}SH$ است و به صورت خطی یا حلقوی در نفت وجود دارد. هیدروژن متصل به گوگرد دارای خصلت اسیدی است، زیرا اتم گوگرد به علت الکترون‌نگاتیویته بیشتر ابر الکترونی را به سمت خود می‌کشد و باعث ایجاد خوردگی در مخازن نگهداری، لوله‌های انتقال، تجهیزات پالایشگاه‌ها و در خودرو باعث خوردگی عناصر فلزی مثل برنج می‌شود. تیوفن و مشتقات آن یک مثال بسیار مهم از ترکیبات گوگردی نفت خام هستند. در این ترکیبات، گوگرد در حلقه‌ی آروماتیک حضور دارد. این مواد با سوختن، تولید SO_2 می‌کنند.

امروزه اتمسفر زمین با اتمسفر طبیعی که قبل از انقلاب صنعتی بوده، فرق بسیاری نموده است. آلودگی هوا به پدیده‌ی جدیدی تبدیل گردیده که در گذشته به شکل کنونی آن وجود نداشته است. شواهد به دست آمده از مطالعات اپیدمیولوژی از صدها مرگ زودرس در اثر آلودگی هوا در اروپا حکایت دارد. سازمان بهداشت جهانی بیش از ۴۰ سال است که از تأثیر آلودگی هوا بر سلامتی انسان‌ها ابراز نگرانی کرده است. اثر آلاینده‌ها به دو صورت: اثرات جهانی (گرم شدن هوای کره‌ی زمین) و اثرات منطقه‌ای (تأثیر بر محیط بیولوژیک منطقه) پدیدار می‌شود. نیز عوامل نشر آلودگی هوا را می‌توان در دو دسته قرار داد، منابع طبیعی و منابع مصنوعی [۳و۲].

۱-۲- گوگرد زدایی از نفت و مشتقات نفتی

۱-۲-۱- نیاز به گوگرد زدایی

به طور خاص می‌توان بخشی از آلودگی هوا را از اثرات جانبی فعالیت‌های صنعتی به شمار آورد. صنایع نفت، گاز و پتروشیمی یکی از مهم‌ترین منابع نشر آلاینده‌های هوا و گازهای گلخانه‌ای هستند. در این میان نوع آلاینده‌های منتشر شده در فازهای مختلف از نظر کیفی و کمی متفاوت هستند. این نکته شایان ذکر است که چون ایران جزو کشورهای دارای ذخایر نفت و گاز و تولید کننده‌ی نفت (نفت ترش) در جهان است و نیز بیشتر حمل و نقل در ایران از راه زمینی و با سوخت بنزینی و دیزلی انجام می‌گیرد که منابع آلوده هوا هستند، بنابراین استفاده از سوخت‌های جایگزین می‌تواند در کاهش میزان آلودگی هوا در

شهرهای مؤثر باشد. در ایران، به منظور جلوگیری از عدم استفاده بیشتر از سوخته‌های فسیلی و جلوگیری از آلوده نمودن هوا و تخریب محیط زیست، قوانین زیست محیطی وضع شده است، که به نظر می‌رسد تا حدودی برای رفع آلودگی هوای ناشی از مصرف سوخته‌های فسیلی کفایت می‌کند. اما تحقیقات برای دستیابی به سوخته‌های دارای گوگرد کم ادامه دارد. از سوی دیگر، بسیاری از کشورها هر ساله قوانین سختگیرانه تری در تولید سوخته‌های فسیلی با میزان گوگرد کمتر مد نظر قرار می‌دهند. [۴].

۲-۲-۱- انواع روش‌های گوگرد زدایی

۱-۲-۲-۱- فرآیند گوگرد زدایی با هیدروژن (HDS)

گوگرد زدایی هیدرو، معمول‌ترین روش مورد استفاده برای کاهش گوگرد از نفت خام در صنعت نفت است. در این روش همزمان نفت و هیدروژن بر پایه کاتالیستی که مختص این روش است به مخزن واکنش وارد می‌شود. کاتالیست‌های استاندارد، شامل نیکل-مولیبدن/آلومینا، کبالت-مولیبدن/آلومینا هستند [۵]. از معایب این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: الف) غلظت بالای فلزات که روی کاتالیست رسوب کرده و باعث غیر فعال شدن آن می‌شود. ب) کک زدن و کثیفی سطح کاتالیست باعث غیر فعال شدن آن می‌شود. ج) اندازه‌ی مولکول‌ها که دسترسی به منافذ کاتالیست را محدود می‌کند [۶].

۲-۲-۲-۲- گوگرد زدایی استخراجی

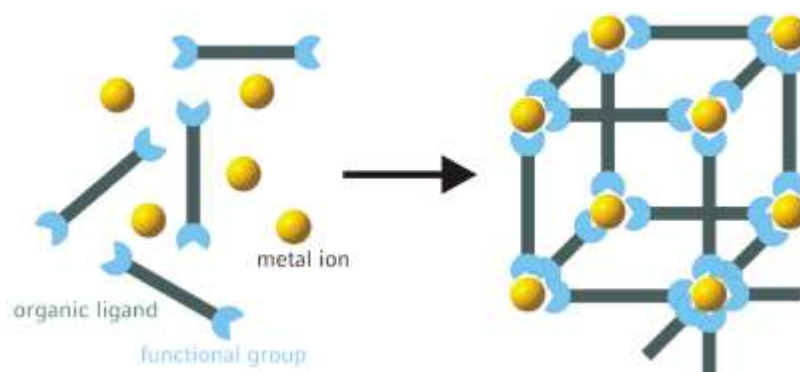
در این روش از حلال مایعی استفاده می‌کنند که با فاز سوختی قابل حل نباشد. در صنعت مربوط به نفت، حلال‌های مختلفی مثل اترها، آمین‌ها، الکل‌ها و سایر ترکیبات آلی فرار در فرآیندهایی مثل استخراج و ... استفاده می‌شوند. این حلال‌ها باید دوست‌دار محیط زیست و قابل بازیافت باشند [۷]. از معایب این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: الف) بازدهی گوگرد زدایی استخراجی که میزان حلالیت ترکیبات گوگرددار در حلال را محدود می‌کند. بنابراین، انتخاب حلال برای دستیابی به گوگرد زدایی با بازدهی بالاتر مهم است. راندمان انواع مختلف حلال‌ها از قبیل استون، اتانول و پلی اتیلن بسته به تعداد دفعات استخراج ۵۰ الی ۹۰ درصد به دست آمده است. ب) به منظور جداسازی حلال و نفت از هم، باید دو فاز غیر قابل امتزاج باشند. هم‌چنین حلالیت در نفت باید کمتر باشد تا از دست دادن حلال به کمترین مقدار ممکن برسد [۸].

۲-۲-۲-۳- گوگرد زدایی جذبی

گوگرد زدایی به روش جذب، به توانایی یک جاذب جامد برای حذف انتخابی ترکیبات آلی گوگرددار از نفت بستگی دارد. کارایی این روش به خواص ماده‌ی جاذب؛ مانند: انتخابی بودن روش برای ترکیبات آلی گوگرددار نسبت به هیدروکربن‌ها، ظرفیت بالای جاذب، پایداری و قابل بازیافت بودن جاذب بستگی دارد [۹]. در این مقاله از این روش برای حذف ترکیبات گوگرددار از بنزین به وسیله‌ی چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان جاذب استفاده شد.

۳-۱- چارچوب‌های فلز-آلی

چارچوب‌های فلز-آلی، ترکیب‌های بلوری بوده و شامل یون‌های فلزی یا خوشه‌هایی هستند که اغلب به مولکول‌های صلب آلی به عنوان اتصال‌دهنده متصل شده‌اند. چنین اتصالات متعددی ساختارهای یک، دو یا سه بعدی را ایجاد می‌کنند. انتخاب فلز و اتصال‌دهنده‌ها تأثیر بسزایی بر ساختار و خواص چارچوب‌های فلز-آلی دارند. واحدهای آلی اتصال‌دهنده معمولاً لیگاندهای یک، دو، سه یا چهار دندانه‌ای هستند. به جز ساختار و نوع لیگاند، اولویت کوئوردیناسیون فلز نیز روی شکل و اندازه‌ی حفره‌ها تأثیر گذار است. اینکه چه تعدادی لیگاند می‌تواند به مراکز فلزی متصل شود و چه جهت‌گیری فضایی داشته باشد با انتخاب فلز تعیین می‌شود. در شکل ۱، نمایی از ساختارهای کوئوردیناسیون مراکز فلزی و اتصال‌دهنده‌ها نمایش داده شده است با یک تصور فضایی ساده می‌توان دریافت که از اتصال مراکز فلزی متفاوت با اتصال‌دهنده‌های مختلف می‌توان به شمار زیادی از حفره‌ها با ساختار هندسی و در نتیجه عملکرد متنوع دست یافت [۱۰]. چارچوب‌های فلز-آلی دارای خواص فیزیکی و شیمیایی جذاب و ساختارهای هماهنگ هستند و پایداری گرمایی و مکانیکی بالایی دارند [۱۱].



شکل ۱- نمایی از اجزای تشکیل دهنده‌های یک چارچوب فلز-آلی

بیشتر لیگاندهایی که در چارچوب‌های فلز-آلی استفاده می‌شود، لیگاندهایی با پایه‌ی بی‌پیریدین^۱ یا کربوکسیلات^۲ هستند. گروه کربوکسیلات، (COO^-) گروهی با یک بار منفی است. هر چند مثال‌های موفقیت آمیز و شبکه‌های قابل پیش‌بینی زیادی براساس این اصول ساخته شده است. با این حال تهیه‌ی چارچوب‌هایی که بتواند پس از حذف مولکول‌های میهمان (به عنوان قالب) پایدار بمانند، دشوار است. این بدان معنی است که یک جامد با وجود فضای خالی درون کانال‌ها و حفره‌های ساختار خود، پایدار باقی بماند. در این مقاله چارچوب‌های فلز-آلی MIL-47(V) [۱۲]، MIL-53(Al) [۱۳]، MIL-53(Cr) [۱۴] برای حذف ترکیبات گوگردار از نفت مورد بررسی قرار گرفته است.

¹ bipyridine

² carboxylate

لازم به ذکر است که MIL-53 از زنجیره‌ی نامحدود از به اشتراک گذاشتن اوکتاهدرالی MO_6 ساخته شده است که توسط گروه‌های کربوکسیلات به هم متصل شده‌اند. یکی از ویژگی‌های این گروه از MILها وجود پدیده‌ی منحصر بفرد «تنفس»^۳ است که یک انتقال ساختاری بین دو منفذ متخلخل اتفاق می‌افتد و به ترتیب منفذ بزرگ^۴ (LP) و منفذ باریک^۵ (NP) می‌شود. این انتقالات ساختاری به نوع فلز در خوشه، دما و نوع مولکول‌های میهمان (جذب شونده) وابسته است. مطالعاتی که توسط آنی^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ با $^{129}XeNMR$ صورت گرفته است، وجود این انتقالات ساختاری LP→NP را تأیید می‌کند [۱۵].

۲- مواد و روشهای تجربی

همه مواد و حلال‌هایی استفاده شده در این تحقیق به صورت تجاری در دسترس بوده و به همان صورت که خریداری شده، استفاده شده است. واکنشگرهای مصرفی در این مطالعه از شرکت مرک آلمان خریداری شد. آب یونزدایی شده نیز از دستگاه موجود در آزمایشگاه تهیه شده است. در این مقاله چارچوب‌های فلز-آلی MIL-47(V) [۱۲]، MIL-53(Al) [۱۳] و MIL-53(Cr) [۱۴] بر اساس مقاله‌های چاپ شده که مراجع هر یک آورده شده، سنتز شدند.

۲-۱- گوگردزدایی بنزین به کمک چارچوب‌های فلز-آلی

۵۰ میلی لیتر بنزین به یک بالن شناور در حمام آب گرم افزوده شد. ۰/۱ گرم کاتالیزور، چارچوب‌های فلز-آلی MIL-47(V) یا MIL-53(Cr) یا MIL-53(Al)، به محلول فوق اضافه و به منظور همگن شدن به شدت هم زده شد. ۳ میلی لیتر از امتزاج استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۲:۱، قطره قطره به محلول اضافه گردید. فرآیند گوگرد زدایی، به مدت یک ساعت و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد به طول انجامید و سپس تا دمای اتاق سرد شد. محلول داخل بالن به دکانتور انتقال یافته و سولفون‌های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر استونیتریل جداسازی گردید. بعد از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید، دو فاز تشکیل می‌شود که فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می‌گیرد که همان بنزین گوگردزدایی شده می‌باشد. فاز آبی را جدا نموده و این عمل ۲ بار تکرار می‌شود. مقدار کل گوگرد و مرکاپتان بنزین قبل و بعد واکنش، به روش تستهای استاندارد (ASTM D-4294) و (ASTM D-3227) مشخص شده اند.

۲-۲- گوگردزدایی سوخت مدل به کمک چارچوب‌های فلز-آلی

سوخت مدل با استفاده از حل کردن ترکیبات گوگردی بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن (مقاوم ترین ترکیبات گوگردی) در حلال هپتان نرمال به دست آمد. غلظت هر کدام از ترکیبات گوگردی در سوخت مدل ۵۰۰ ppm می‌باشد. برای هر آزمایش مقدار

³ breathing

⁴ large-pore

⁵ narrow-pore

⁶ Anne

۵۰ میلی لیتر سوخت مدل برداشته و به آن، کاتالیزور چارچوب‌های فلز-آلی (MIL-47(V) یا MIL-53(Cr) یا MIL-53(Al)) و هیدروژن پراکسید به مقدار مشخص اضافه گردید. فرآیند گوگردزدایی به مدت یک ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به طول انجامید و سپس تا دمای اتاق سرد شد. محلول داخل بالن به دکانتور انتقال یافت و سولفون‌های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر استونیتریل (حلال استخراجی قطبی) جداسازی شد. بعد از افزودن ۱۰ میلی لیتر استونیتریل و تکان دادن شدید دو فاز تشکیل می‌شود که فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می‌گیرد. فاز آبی را جدا نموده و این عمل ۲ بار تکرار می‌شود. برای تعیین میزان هر یک از ترکیبات گوگردی موجود در سوخت مدل گوگردزدایی شده، از دستگاه کروماتوگرافی گازی شیمیادروزو ۲۰۱۰ که دارای ستون m ۶۰ مدل DB-1 و آشکارساز FID است، استفاده می‌شود.

۳- جزئیات شبیه‌سازی مولکولی

برای انجام شبیه‌سازی مونت-کارلوی بنیادی بزرگ^۷ (GCMC) و محاسبه‌ی جذب‌های هم‌دما از نرم‌افزار MuSiC استفاده شده است [۱۶]. همچنین چارچوب‌های فلز-آلی مورد بررسی، به عنوان چارچوب‌های صلب، با اتم‌های ثابت در موقعیت‌های بلورنگاری خود در طول شبیه‌سازی با اعمال شرایط تناوبی مرزی مورد استفاده قرار گرفت. البته از لحاظ بلورنگاری، مکان هیدروژن در بلور چارچوب‌ها، مشخص نیست و برای تثبیت آن از یک محاسبه‌ی نظریه‌ی تابعی چگالی^۸ (DFT) که توسط نرم‌افزار SIESTA محاسبه شد، استفاده شد [۱۷]. در این محاسبات از شبه پتانسل‌های ترولیر-مارتین^۹ و از تابع موج DZP^{۱۰} و مدل تبدیلی PBE-GGA^{۱۱} استفاده شده است. همچنین نیروها روی اتمها با کمتر با 0.03 eV/\AA برآورد شدند. انرژی و مش قطع^{۱۲} به ترتیب 680 eV و 125 Ry لحاظ شدند. تمام محاسبات DFT در نقطه گاما^{۱۳} از فضای بریلون^{۱۴} انجام شدند. جذب‌های مورد بررسی در قسمت شبیه‌سازی مولکولی در این مقاله کماکان MIL-47(V)، MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) هستند. هر اجرای GCMC شامل $10^7 \times 10^7$ حرکت تصادفی با احتمال‌های متفاوت در هر مرحله‌ی مونت-کارلو است که 5×10^6 حرکت اول، مربوط به دوره‌ی به تعادل رسیدن است و تنها 5×10^6 حرکت نهایی برای محاسبه‌ی میانگین مجموعه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفته است.

⁷ Grand Canonical Monte-Carlo

⁸ Density functional theory

⁹ Troullier–Martin pseudopotentials

¹⁰ double- ζ plus polarization basis set

¹¹ Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation

¹² energy cutoff and mesh cutoff

¹³ Γ point

¹⁴ Brillouin zone

۱-۳- جزئیات شبیه‌سازی MOFها

جعبه‌ی شبیه‌سازی برای MIL-47(V)، MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) به ترتیب شامل $4 \times 2 \times 2$ ، $4 \times 2 \times 4$ و $4 \times 2 \times 4$ سلول بنیادی انتخاب شدند. در شبیه‌سازی‌ها از الگوریتم شرایط مرزی تناوبی^{۱۵} در سه بعد جهت برطرف کردن اثرات سطحی استفاده شد. برهم‌کنش‌های کوتاه برد نیز به ترتیب در فاصله‌ی قطع ثابت^{۱۶} 13.435 \AA ، 7.6005 \AA و 7.6005 \AA در نظر گرفته شده است که کمی از نصف کوچک‌ترین طول جعبه‌ی شبیه‌سازی کمتر است. پارامترهای لنارد-جونز برای اتم‌های هر سه MOF از میدان نیروی جهانی^{۱۷} UFF گرفته شده است که در جدول ۱ آمده اند [۱۸ و ۱۹].

جدول ۱. پارامترهای لنارد-جونز مربوط به اتم‌های MOFها در میدان نیروی UFF

اتم‌های	میدان نیروی UFF	
mil-47(V)	$\epsilon/k_B(K)$	$\sigma(\text{Å})$
C	۵۲/۸۴	۳/۴۳
O	۳۰/۱۹	۳/۱۲
H	۲۲/۱۴	۲/۵۷
Cr	۷/۵۵	۲/۶۹
Al	۱۵۵/۹۹	۳/۷۵
V	۸/۰۵	۲/۸۰

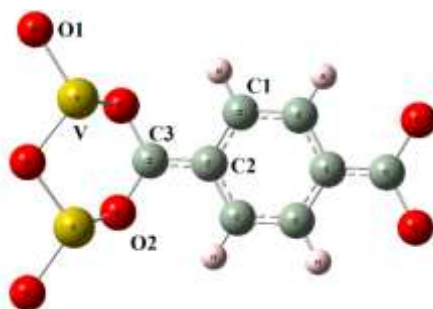
برای محاسبه انرژی الکترواستاتیکی در این مقاله از بار جزئی REPEAT استفاده شده است [۲۰]. برای محاسبه‌ی بار REPEAT در چارچوب‌های فلز-آلی ابتدا مکان اتم‌های هیدروژن روی خوشه‌ی، جدا شده از سلول واحد با مختصات اتمی که از داده‌های تجربی بلورنگاری بدست آمده، با نرم‌افزار SIESTA بهینه شد و سپس با استفاده از نرم‌افزار REPEAT بار جزئی اتم‌ها محاسبه شد. شکل ۲ و جدول ۲، بخشی از MIL-47(V) با بارهای REPEAT را نشان می‌دهند. همچنین شکل ۳ و جدول ۳، بخشی از MIL-53(Cr) با بار REPEAT را نشان می‌دهند. شکل ۴ و جدول ۴ بخشی از MIL-53(Al) با بار REPEAT را نشان می‌دهند. همچنین برای محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی از الگوریتم ولف^{۱۸} استفاده شده است [۲۱].

¹⁵ periodic boundary condition

¹⁶ cut off

¹⁷ Universal Force Field (UFF)

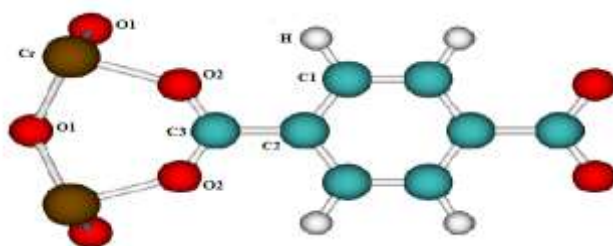
¹⁸ Wolf



شکل ۲- بخشی از اتصال دهنده و خوشه‌ای فلزی در MIL-47(V) و اتم‌های مختلف

جدول ۲. مقادیر جزئی بارهای محاسبه شده با استفاده از روش REPEAT برای MIL-47(V) منطبق بر شکل ۲

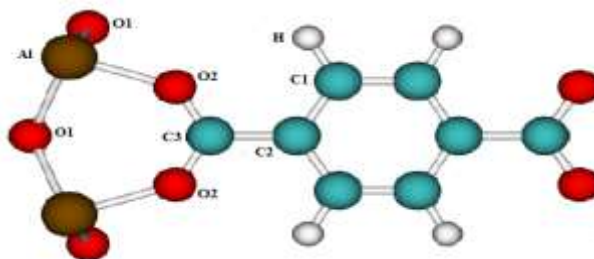
Charge(e)	C1	C2	C3	O1	O2	V	H
REPEAT	-۰/۱۳۵	۰/۰۰۴	۰/۶۳۵	-۰/۵۹۸	-۰/۵۷۰	۱/۵۷	۰/۱۴۳



شکل ۳- بخشی از اتصال دهنده و خوشه‌ای فلزی در MIL-53(Cr) و اتم‌های مختلف

جدول ۳. مقادیر بارهای جزئی محاسبه شده با استفاده از روش REPEAT برای MIL-53(Cr) منطبق بر شکل ۳

Charge(e)	C1	C2	C3	O1	O2	Cr	H
REPEAT	-۰/۱۱۰	-۰/۳۴۴	۱/۲۹۲	-۰/۸۰۲	-۰/۶۱۹	۱/۶۶۴	۰/۲۲۸



شکل ۴- بخشی از اتصال دهنده و خوشه‌ای فلزی در MIL-53(Al) و اتم‌های مختلف

جدول ۴. مقادیر بارهای جزئی محاسبه شده با استفاده از روش REPEAT برای MIL-53(Al) منطبق بر شکل ۴

Charge(e)	C1	C2	C3	O1	O2	Al	H
REPEAT	-۰/۱۱۵	-۰/۲۷۹	۱/۵۰۹	-۱/۲۳۵	-۰/۹۶۷	۱/۵۴۳	۰/۲۲۷

در این مقاله، برای شبیه‌سازی حذف ترکیبات گوگردار از بنزین، از یک مدل برای بنزین استفاده شد که در این مدل از ترکیبات گوگردار بنزوتیوفن، تیوفن، اتان تیول به عنوان حل شونده، و از نرمال-هگزان به عنوان حلال استفاده شد. برای شبیه‌سازی نرمال-هگزان، بنزوتیوفن، تیوفن و اتان تیول به ترتیب از میدانهای نیروی TraPPE-UA, TraPPE-EH, TraPPE-

UA و TraPPE-UA استفاده شد که پارمترهای آنها به ترتیب در مراجع [۲۲]، [۲۳]، [۲۴] و [۲۵] وجود دارند. قابل ذکر است که مدل‌های نرمال-هگزان و اتان تیول نیمه انعطاف‌پذیر هستند که یعنی طول پیوندهای در آن ثابت است و پیوندها دارای رفتار خمشی و پیچشی هستند. بنابراین دارای انرژی پتانسیل زاویه‌ای خمشی و زاویه‌ی دو وجهی هستند.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- نتایج تجربی

در آزمایش‌های گوگرد زدایی به عنوان نمونه از تیوفن و بنزوتیوفن به عنوان مدل استفاده شد. در این آزمایشات، فرآیند گوگرد زدایی توسط $0.05g$ از چارچوب فلز-آلی به عنوان نمونه MIL-53(Cr) در مدت زمان ۸ ساعت و در دمای $35^{\circ}C$ انجام شد که شرایط ملایمی برای گوگرد زدایی به شمار می‌آید. در جدول ۵ نتایج این فرآیند گوگرد زدایی بیان شده است. در این جدول مشخصات بنزین واقعی آورده شده است و به عنوان مثال در این جدول وزن مخصوص بنزین واقعی 0.73 می‌باشد و در ردیف ۵ میزان کل گوگرد، و در ردیف ۸ میزان ترکیبات مرکاپتانی ذکر شده است. در این جدول میزان گوگرد قبل از گوگرد زدایی $0.418\% wt$ بوده و بعد از فرآیند گوگرد زدایی توسط MIL-53(Cr) این میزان به $0.125\% wt$ رسیده و همچنین میزان مرکاپتان $73ppm$ بوده و بعد از فرآیند گوگرد زدایی توسط MIL-53(Cr) این میزان به $11ppm$ رسیده است و این امر نشان می‌دهد که MIL-53(Cr) به خوبی میزان گوگرد و مرکاپتان را کاهش می‌دهد. همچنین تأیید می‌کند که MIL-53(Cr) دارای حفرات زیادی است و میزان زیادی گوگرد را کاهش می‌دهد و باعث تهیه‌ی سوخت پاک‌تری می‌گردد. یکی از خصوصیات خوب یک جاذب این است که بتواند میزان گوگرد را کاهش دهد ولی دیگر پارامترها تغییر چندانی نکنند. یعنی در واقع کیفیت سوخت را پایین نیاورد در این جدول مشاهده شد که دیگر پارامترها تغییرات بسیار ناچیزی داشته‌اند [۲۶-۲۸].

جدول ۵. مشخصات بنزین واقعی و نتایج گوگرد زدایی در دمای $35^{\circ}C$ توسط جاذب MIL-53(Cr)

شماره	Properties of gas oil	مشخصات بنزین واقعی		
		روش	قبل از جذب	بعد از جذب
۱	Specific gravity@ 60/60°F	ASTM D1298	۰/۷۳۱۸	۰/۷۳۱۶
۲	Density@15°C	ASTM D1298	۰/۷۳۱۴	۰/۷۳۱۲
۳	API GR. @ 60/60 °F	Calculated	۶۱/۸۵	۶۱/۹۱
۴	Water content vol. %	ASTM D4006	بدون جواب	بدون جواب
۵	Total sulfur content % Wt	ASTM D4294	۰/۴۱۸	۰/۱۲۵
۶	Color test	ASTM D156	۱/۵	۱/۳
۷	Pour point (°C)	ASTM D97	-۹	-۹
۸	Mercaptans (ppm)	ASTM D3227	۷۳	۱۱
۹	I.B.P (°C)	ASTM D86	۴۷/۱	۴۶/۵
۱۰	10% Distillation (°C)	ASTM D86	۶۹/۵	۶۸/۵
۱۱	20% Distillation (°C)	ASTM D86	۷۸/۲	۷۷/۱

۱۲	30% Distillation (°C)	ASTM D86	۸۹/۶	۸۸/۹
۱۳	40% Distillation (°C)	ASTM D86	۱۰۲/۹	۱۰۱/۸
۱۴	50 % Distillation (°C)	ASTM D86	۱۱۸/۶	۱۱۷/۵
۱۵	90% Distillation (°C)	ASTM D86	۱۸۹/۹	۱۸۹/۲
۱۶	F. B. P (°C)	ASTM D86	۲۱۰/۴	۲۰۹/۳
۱۷	Residue vol. %	ASTM D86	۱/۵	۱/۵
۱۸	Loss vol %	ASTM D86	۱	۱
۱۹	Recovery vol %	ASTM D86	۹۷/۵	۹۷/۵

در جدول ۶ تأثیر مقدار MIL-53(Cr) بر روی حذف گوگرد از بنزین واقعی و بنزین مدل بررسی شده است. همان‌طور که در این جدول قابل مشاهده است با افزایش مقدار MIL-53(Cr) میزان جذب ترکیبات گوگرد در بنزین مدل و همچنین در بنزین واقعی افزایش یافته است. ماکزیمم حذف توسط MIL-53(Cr)، در ۰/۰۵g بود. این واکنش‌ها در شرایط کاملاً یکسان، یعنی در دمای ۳۵°C و مدت زمان ۸ ساعت برای ۵۰ml بنزین به همراه ۱۰ml حلال خارجی انجام شده اند.

جدول ۶. تأثیر مقدار MIL-53(Cr) بر روی بنزین واقعی و بنزین مدل

شماره	جرم جاذب (g)	درصد حذف (%)		
		تیوفن	بنزوتیوفن	بنزین (واقعی)
۱	۰/۰۱	۳۷	۴۱	۳۴
۲	۰/۰۲	۴۱	۴۴	۳۸
۳	۰/۰۳	۵۳	۵۷	۵۱
۴	۰/۰۴	۶۵	۶۸	۶۲
۵	۰/۰۵	۷۴	۷۸	۷۱
۶	۰/۰۶	۷۴	۷۸	۱۷

در جدول ۷ تأثیر دماهای مختلف در حذف ترکیبات گوگردی برای بنزین واقعی و بنزین مدل بررسی شده است. در این آزمایشات، شرایط کاملاً یکسان بود یعنی مقدار MIL-53(Cr) مورد استفاده ۰/۰۵g و مدت زمان انجام واکنش‌ها ۸ ساعت برای ۵۰ml بنزین به همراه ۱۰ml حلال خارجی بوده است. همان‌طور که در جدول ۷ قابل مشاهده است با افزایش دما میزان حذف گوگرد در بنزین واقعی و بنزین مدل افزایش یافته است و بهترین دما که در آزمایش‌های مختلف به دست آمده است دمای ۳۵°C است و بعد از آن دمای ۴۰°C است.

جدول ۷. تأثیر دماهای مختلف در جذب ترکیبات گوگردار از بنزین واقعی و بنزین مدل

شماره	دما (°C)	درصد حذف (%)		
		تیوفن	بنزوتیوفن	بنزین (واقعی)
۱	۲۵	۴۵	۴۷	۴۴
۲	۳۰	۶۲	۶۵	۶۰
۳	۳۵	۷۴	۷۸	۷۱
۴	۴۰	۷۴	۷۹	۷۱

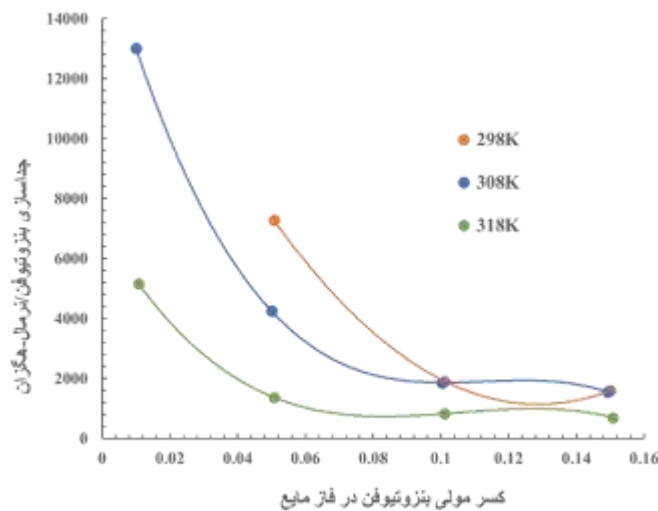
بعد از دمای 40°C راندمان جذب MIL-53(Cr) کاهش می‌یابد حتی در دمای 45°C راندمان بیشتر کاهش می‌یابد. علت این کاهش می‌تواند این باشد که در دماهای بالای 40°C میزان به تله افتادن ترکیبات گوگردار در داخل حفرات MIL-53(Cr) کمتر است. نتایج تجربی نشان داد که بنزین مدل شده در این تحقیق، نتایج کاملاً مشابهی با بنزین واقعی داشته است و تفاوت چندانی مشاهده نشد. همچنین این آزمایشات نشان دادند که MOFها جاذب‌های نسبتاً مناسبی برای تولید بنزین با گوگرد کمتر هستند، زیرا کیفیت سوخت را پایین نمی‌آورند. لازم به ذکر است که بهترین دما برای گوگرد زدایی دمای 35°C بدست آمد.

۴-۲- نتایج شبیه سازی مولکولی

۴-۲-۱- شبیه‌سازی جداسازی مخلوطهای نرمال-هگزان/بنزوتیوفن، نرمال-هگزان/تیوفن و نرمال-هگزان/اتان تیول با استفاده از MIL-47(V)

همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، برای انجام محاسبات شبیه‌سازی برای بنزین، یک مدل تعریف شده است. بنابراین مخلوطهای دوتایی نرمال-هگزان/بنزوتیوفن، نرمال-هگزان/تیوفن و نرمال-هگزان/اتان تیول به عنوان یک مدل برای بنزین انتخاب شدند. به دلیل اینکه مقدار ترکیبات گوگردار در نفت از 0.3% تا 7.89% درصد وزنی، تغییر می‌کند (مقدار ترکیبات گوگردار در نفت کم است) بنابراین کسر مولی ترکیبات گوگردار کم در نظر گرفته شد. برای انجام محاسبات چهار کسر مولی مختلف از مخلوطهای دوتایی، در فاز مایع در سه دمای 298 ، 308 و 318K در نظر گرفته شد. کسرهای مولی برای مخلوطها عبارتند از $0.99-0.01$ ، $0.95-0.05$ ، $0.90-0.10$ و $0.85-0.15$ که عدد اول کسر مولی حل‌شونده است (عدد دوم نیز کسر مولی حلال است که اینجا نرمال-هگزان است). برای محاسبه‌ی فشار بخارها (جزئی و کل) از معادله‌ی پینگ-رابینسون [۲۹] استفاده شد. نمودارهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی جداسازی نرمال-هگزان از بنزوتیوفن، تیوفن و اتان تیول را نشان می‌دهند.

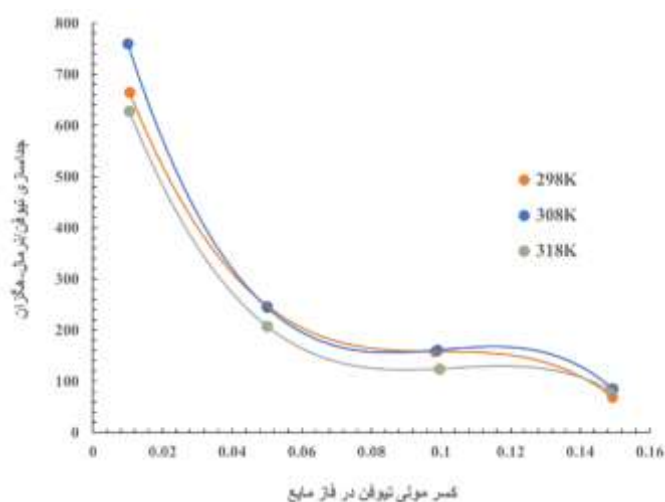
میزان جداسازی را با معادله $S_{gas1/gas2} = (x_1^{pore}/x_1^{bulk}) / (x_2^{pore}/x_2^{bulk})$ نشان می‌دهند [۳۰] که در آن S فاکتور جداسازی، x^{proc} کسر مولی مقدار ذره‌ی جذب شده و x^{bulk} کسر مولی ذره در فاز گاز است. نمودار جداسازی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان بر حسب کسر مولی بنزوتیوفن، در فاز مایع و در سه دمای ذکر شده، در نمودار ۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش کسر مولی بنزوتیوفن در فاز مایع، جداسازی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان در هر سه دما روند، کاهشی دارد.



نمودار ۱- نمودارهای جداسازی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان

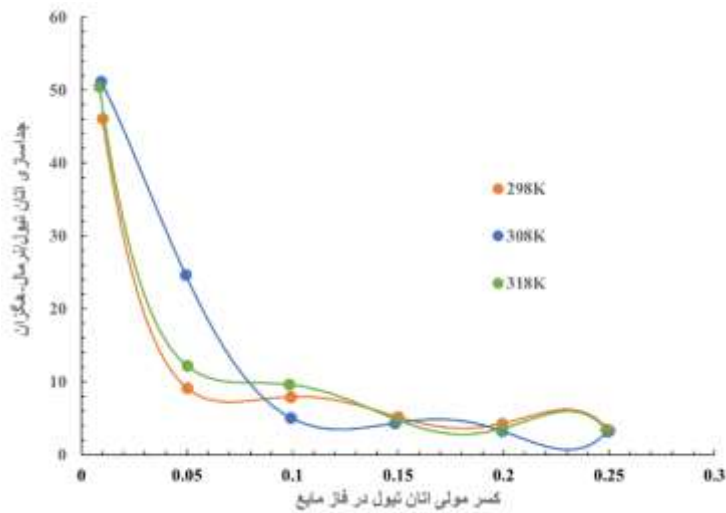
میزان جذب بنزوتیوفن در MIL-47(V) در دمای ۳۱۸K، در مقایسه با سایر دماها در تمامی کسر مولی‌ها مقدار کمتری دارد. در واقع روند جذب در هر سه دما موجب شده است تا افزایش دما تأثیر زیادی بر روی افزایش جذب بنزوتیوفن، توسط MIL-47(V) نداشته باشد. با توجه به فاکتور S که نشان دهنده میزان جداسازی بر حسب جذب است، نتایج شبیه‌سازی نشان داد که بیشترین مقدار جذب بنزوتیوفن توسط MIL-47(V) در کسر مولی ۰٫۰۵، و در دمای ۲۹۸K است. همچنین کسر مولی ۰٫۰۱ در دمای ۳۰۸K دارای بیشترین مقدار جداسازی است. در کسر مولی ۰٫۰۱ در دمای ۲۹۸K، جذب برای بنزوتیوفن معنا ندارد و به همین دلیل در این دما و کسر مولی جداسازی قابل اندازه‌گیری نیست. همچنین در دمای ۳۱۸K مقدار جذب برای بنزوتیوفن در کسر مولی ۰٫۰۱ کمتر از دمای ۳۰۸K است.

همچنین نمودار ۲ نیز نشان می‌دهد که با افزایش کسر مولی تیوفن در فاز مایع، نمودارهای جداسازی تیوفن نسبت نرمال-هگزان در هر سه دما روند کاهشی دارد. نتایج به دست آمده در دمای ۲۹۸K نشان دهنده این است که با افزایش کسر مولی تیوفن در فاز مایع، مقدار جذب تیوفن، کاهش یافته است. در دمای ۳۰۸K و ۳۱۸K، نیز میزان جذب تیوفن کاهش یافته است. هرچند کمترین میزان جذب تیوفن توسط MIL-47(V) مربوط به کسر مولی ۰٫۰۱ در دمای ۳۱۸K است و بیشترین میزان جذب تیوفن مربوط به کسر مولی ۰٫۱۵ و در دمای ۳۰۸K است. البته تفاوت بین این دو اندک است. در هر حال، در نمودارهای



نمودار ۲- مقایسه‌ی نمودارهای جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان

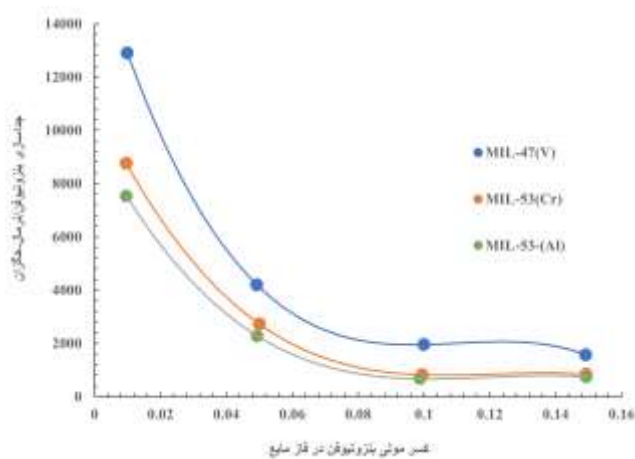
جداسازی مشاهده می‌شود که بیشترین جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان در کسر مولی ۰/۰۱ و در دمای ۳۰۸K است. نتایج شبیه سازی نشان داده اند که در کسر مولی ۰/۰۱ جذب تیوفن در MIL-47(V)، در دمای ۳۰۸K نسبت به دمای ۳۱۸K و دمای ۲۹۸K مقدار بیشتری داشته، هر چند میزان اختلاف جذب تیوفن در دمای ۳۰۸K با دمای ۲۹۸K ناچیز است. روند جذب تیوفن در هر سه دما نشانگر این است که افزایش دما، تأثیر چندانی بر میزان جذب تیوفن با MIL-47(V) ندارد، زیرا کم و بیش روند جداسازی در هر سه دما در مورد تیوفن مشابه است و اختلاف معناداری در جداسازی مشاهده نشده است. نتایج محاسبات به دست آمده در نمودار ۳ نشان می‌دهد که جداسازی اتان تیول نسبت به نرمال-هگزان توسط MIL-47(V) در هر سه دما با افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع، کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که در دمای ۲۹۸K با افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع، مقدار جذب آن ابتدا کاهش و سپس افزایش و در کسر مولی‌های بالاتر روند تقریباً ثابتی دارد. در دمای ۳۰۸K جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) با افزایش کسر مولی آن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و در کسر مولی‌های بالاتر روند تقریباً ثابت است. در واقع در هر سه دما در کسرهای مولی بالاتر، میزان جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) مقدار تقریباً ثابتی است که نشان دهنده‌ی این است که MIL-47(V) ظرفیت ثابتی برای جذب اتان تیول دارد و افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع تأثیری چندانی بر میزان جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) ندارد. بیشترین میزان جذب اتان تیول مربوط به کسر مولی ۰/۰۵ در دمای ۳۰۸K است. کمترین مقدار جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) نیز مربوط به کسر مولی ۰/۰۵ در دمای ۲۹۸K است. روند جذب اتان تیول، در هر سه دما نشان داد که افزایش دما تأثیر چندانی بر میزان جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) نداشته که در نمودارهای جداسازی همین روند مشاهده شد (نمودار ۳).



نمودار ۳- مقایسه‌ی نمودارهای جداسازی اتان تیول نسبت به نرمال-هگزان

۲-۲-۴- مقایسه جداسازی مخلوط نرمال-هگزان/بنزوتیوفن توسط MIL-47(V), MIL-53(Al) و MIL-53(Cr)

برای مقایسه‌ی بیشتر نتایج شبیه‌سازی مخلوط دوتایی نرمال-هگزان و بنزوتیوفن توسط چارچوب‌های فلز-آلی MIL-47(V), MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) در دمای ۳۰۸K انجام شد و نتایج در نمودار ۴ آورده شده است. همان‌طور که قبلاً گفته شد، چهار کسر مولی مختلف، در فاز مایع در نظر گرفته شد. این مقایسه برای جداسازی مخلوط نرمال-هگزان/تیوفن و جداسازی مخلوط نرمال-هگزان/اتان تیول نیز صورت گرفت که به ترتیب در نمودار ۵ و نمودار ۶ آورده شده اند.



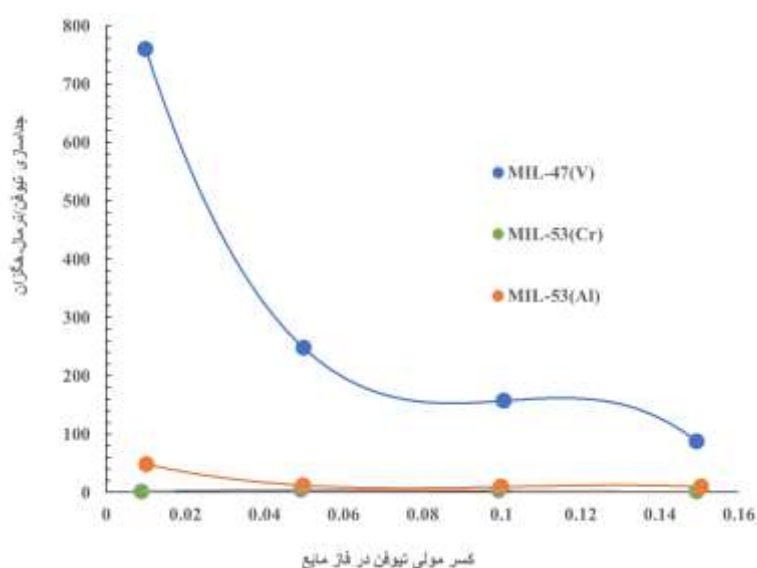
نمودار ۴- مقایسه‌ی نمودارهای جداسازی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان در فاز مایع توسط MOFها در دمای ۳۰۸K

همان‌طور که در نمودار ۴ قابل مشاهده است جداسازی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان با افزایش کسر مولی بنزوتیوفن در فاز مایع توسط هر سه MIL روند کاهشی دارد. هرچند نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جذب بنزوتیوفن توسط هر سه MIL با افزایش کسر مولی بنزوتیوفن در فاز مایع، روند تقریباً ثابتی دارد. MIL-47(V) دارای بیشترین میزان جذب برای بنزوتیوفن

است. دلیل جذب بالای MIL-47(V) برای بنزوتیوفن را می‌توان به فلز V نسبت داد. فلز وانادیوم دارای اوربیتال d و هم‌چنین دارای بالاترین حالت اکسایش یعنی V^{4+} است. بنابراین بنزوتیوفن خیلی راحت با آن برهمکنش می‌کند. میزان جذب بنزوتیوفن توسط MIL-53(Al) و MIL-53(Cr) تقریباً نزدیک به هم است. البته میزان جذب بر سطح MIL-53(Al) کمی بیشتر است.

۳-۲-۴- مقایسه جداسازی مخلوط نرمال-هگزان/تیوفن توسط MIL-47(V)، MIL-53(Al) و MIL-53(Cr)

نتایج به دست آمده در نمودار ۵ نشان می‌دهد جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان توسط MIL-47(V) در تمامی کسرهای مولی نسبت به MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) بیشترین مقدار را دارد. همچنین با افزایش کسر مولی تیوفن در فاز مایع، نمودار جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان روند کاهشی نشان می‌دهد. جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان توسط MIL-53(Al) و MIL-53(Cr) در تمامی کسرهای مولی مقادیر خیلی پایین و حتی نزدیک به صفر دارند.



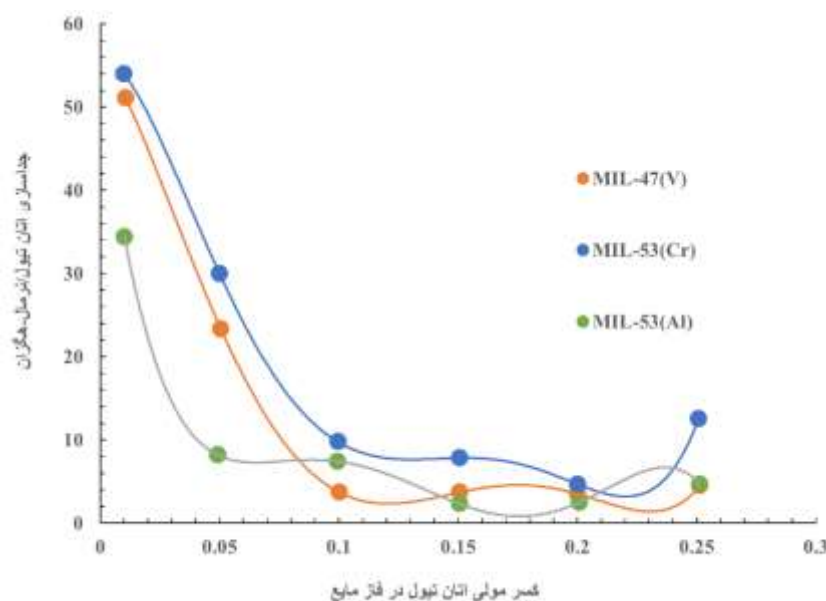
نمودار ۵- مقایسه‌ی نمودارهای جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان در فاز مایع توسط MOFها در دمای ۳۰۸K

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جذب تیوفن توسط MIL-47(V) با افزایش کسر مولی تیوفن در فاز مایع، روند تقریباً ثابتی دارد. میزان جذب تیوفن توسط MIL-47(V) نسبت به MIL-های دیگر بیشترین مقدار است. به همین دلیل دارای بیشترین میزان جداسازی برای تیوفن است (نمودار ۵). جذب تیوفن توسط MIL-53(Al) با افزایش کسر مولی تیوفن در فاز مایع، روند افزایشی دارد. البته میزان جذب تیوفن توسط MIL-53(Al) در تمام کسرهای مولی، مقدار خیلی پایینی است. به همین دلیل جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان توسط MIL-53(Al) مقدار خیلی پایینی دارد (نمودار ۵). جذب تیوفن توسط MIL-53(Cr) در کسر مولی ۰/۰۱ نزدیک به صفر است. به همین دلیل جداسازی تیوفن در این کسر مولی توسط MIL-53(Cr) برابر با صفر است (نمودار ۵). میزان جذب تیوفن توسط MIL-53(Cr) در سایر کسرهای مولی مقدار خیلی

پایین است به همین دلیل جداسازی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان در تمامی کسرهای مولی توسط MIL-53(Cr) مقدار خیلی پایین و نزدیک به صفر است (نمودار ۵). با توجه به داده های جداسازی برای تیوفن می‌توان نتیجه گرفت که MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) جاذب‌های خوبی برای تیوفن نیستند.

۴-۲-۴- مقایسه جداسازی مخلوط نرمال-هگزان/اتان تیول توسط MIL-47(V)، MIL-53(Al) و MIL-53(Cr)

همان‌طور که در نمودار ۶ قابل مشاهده است جداسازی اتان تیول نسبت به نرمال-هگزان توسط هر سه چارچوب فلز-آلی با افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع روند کاهشی دارد.



نمودار ۶- مقایسه‌ی نمودارهای جداسازی اتان تیول نسبت به نرمال-هگزان در فاز مایع توسط MOFها در دمای ۳۰۸K

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که جذب اتان تیول توسط MIL-47(V) با افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع ابتدا افزایش سپس کاهش می‌یابد و از کسر مولی ۰/۱ به بعد روند آن تقریباً ثابت است. جذب اتان تیول توسط چارچوب‌های فلز-آلی MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) با افزایش کسر مولی اتان تیول در فاز مایع روند تقریباً ثابتی دارد. البته میزان جذب اتان تیول توسط MIL-53(Cr) نسبت به MIL-53(Al) در تمام کسر مولی‌ها مقدار بیشتری است. MIL-47(V) دارای بیشترین میزان جذب برای اتان تیول است. دلیل جذب بالای MIL-47(V) برای اتان تیول را می‌توان در اینجا نیز به فلز V نسبت داد (فلز وانادیوم دارای اوربیتال d و همچنین دارای بالاترین حالت اکسایش یعنی V^{4+} است. بنابراین برهمکنش بهتری با اتان تیول خواهد داشت).

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به محاسبه‌های انجام شده در شبیه‌سازی‌های GCMC مشخص شد که بهترین جداسازی برای مخلوط دوتایی نرمال-

هگزان و ترکیبات گوگرددار با استفاده از MIL-47(V)، مربوط به کسر مولی ۰/۰۱ در دمای ۳۰۸K بود. این مقدار برای مخلوط بنزوتیوفن و نرمال-هگزان برابر با ۱۲۸۵۲/۹۲ است و برای تیوفن و نرمال-هگزان برابر با ۶۲۸/۹۴ و برای مخلوط اتان تیول و نرمال-هگزان برابر با ۵۰/۶۹۹ است. در بین ترکیبات گوگرددار بررسی شده در MIL-47(V)، بیشترین میزان جذب و بهترین میزان گزینندگی مربوط بنزوتیوفن است و کمترین میزان جذب و گزینندگی مربوط به اتان تیول است. بهترین دما برای حذف ترکیبات گوگرددار توسط جاذب MIL-47(V) دمای ۳۰۸K است. در مخلوط دوتایی نرمال-هگزان و بنزوتیوفن در MIL-47(V)، MIL-53(Al) و MIL-53(Cr)، مشاهده شد که بیشترین گزینندگی بنزوتیوفن نسبت به نرمال-هگزان مربوط به MIL-47(V) در کسر مولی ۰/۰۱ بود که میزان برابر با ۱۲۸۵۲/۹۲، برای MIL-53(Al) ۸۹۰۹/۸۵ و برای MIL-53(Cr) ۷۵۸۷/۶۳۸ بدست آمد. در مخلوط دوتایی نرمال-هگزان و تیوفن در MIL-47(V) و MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) مشاهده شد که MIL-47(V) دارای بالاترین میزان جذب و گزینندگی برای تیوفن است که بیشترین گزینندگی تیوفن نسبت به نرمال-هگزان در MIL-47(V) مربوط به کسر مولی ۰/۰۱ بود که برابر با ۶۲۸/۹۴ بود. همچنین نتایج نشان داد که MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) جاذب‌های خوبی برای تیوفن نیستند. در مخلوط دوتایی نرمال-هگزان و اتان تیول در هر MIL مشاهده شد که MIL-47(V) دارای بالاترین میزان جذب برای اتان تیول بود. نتایج نمودارهای گزینندگی و جذب برای اتان تیول نشان داد که مقدار گزینندگی و جذب برای اتان تیول بر سطح MIL-53(Cr) و MIL-53(Al) تقریباً مشابه است. البته مقدار آن برای MIL-53(Cr) کمی بیشتر است. در مجموع می‌توان گفت که MIL-47(V) برای هر سه ترکیب گوگرددار دارای بالاترین میزان گزینندگی و جذب است. از مقایسه‌ی محاسبات شبیه‌سازی با آزمایش‌های تجربی به طور کیفی به این نتایج می‌توان رسید که در شبیه‌سازی همان‌طور که نمودارهای جذب و گزینندگی ترکیبات گوگرددار نشان داد، بهترین دما برای جذب ترکیبات گوگرددار در چارچوب‌های فلز-آلی دمای ۳۰۸K است که نتایج تجربی نیز همین امر را تأیید کرد. نتایج نمودارهای جذب و گزینندگی حاصل از محاسبات شبیه‌سازی نشان داد که افزایش دما تأثیر چندانی بر روی افزایش میزان جذب ترکیبات گوگرددار در چارچوب‌های فلز-آلی ندارد. حتی در بعضی از دماهای بالاتر از ۳۰۸K میزان جذب کاهش یافته است که در بررسی نتایج تجربی مشاهده شد که با افزایش دما میزان حذف ترکیبات گوگرددار در بنزین واقعی و بنزین مدل افزایش یافته است اما از دمای ۴۰°C به بعد راندمان جذب MOF کاهش یافت. حتی در دمای ۴۵°C راندمان بیشتر کاهش یافته است. نتایج شبیه‌سازی برای جذب سه ترکیب گوگرددار در چارچوب‌های فلز-آلی نشان داد که بنزوتیوفن به میزان بیشتری توسط این چارچوب‌ها جذب می‌شود که نتایج تجربی نیز همین امر را تأیید کرد. نتایج بدست آمده در این مقاله نشان داد که MOFها می‌توانند ماده‌ی حذف‌کننده‌ی (پاک‌کننده) خوبی برای به دست آوردن سوخت پاک باشند. با توجه به گسترش صنایع و مصرف فروان سوخت، نیاز به سوخت پاک از مهم‌ترین نیازهای جامعه‌ی امروزی است. در این زمینه MOFها که جزو جدیدترین مواد

است می‌توانند راه‌گشای این مشکلات چه از لحاظ جذب و چه از لحاظ فعالیت کاتالیستی باشند.

۶- مراجع

- [1] M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis, *Biotechnology Advances*, **25** (2007) 570.
- [2] F. Theakston, *Air Quality Guidelines*, 2nd Edition, World health organization regional office for europe copenhagen, WHO regional publications, European Series, (2000), 91.
- [3] P. J. Koplan, *Toxicological profile for sulfur dioxide*, U.S. department of health and human services, Public health service, Agency for toxic substances and disease registry, (1998), 60.
- [4] W. Wang, S. Wang, H. Liu, Z. Wang. *Fuel*. **86** (2007) 2747.
- [5] T. Henrik, S. Bjerne, E. Franklin, *Catalysis*. Springer Berlin Heidelberg, (1996), 169.
- [6] R. C. Santana, P. T. Do, M. Santikunaporn, W. E. Alvarez, J. D. Taylor, E. L. Sughrue, D. E. Resasco, *Fuel*. **85** (2006) 643.
- [7] I. V. Babich, J. A. Moulijn, *Fuel*. **82** (2003) 607.
- [8] F. Paulino, F. Process for the removal of sulfur from petroleum fractions, U.S. Patent, **5** (1996) 582.
- [9] A. W. Bhutto, R. Abroa, S. Gao, T. Abbas, X. Chen, G. Yu, *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.*, **62** (2016) 84.
- [10] M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, **73** (2004) 15.
- [11] R. Zou, A. I. Fattah, H. Xu, Y. Zhao, D. D. Hickmott, *Cryst. Eng. Comm.*, **12** (2010) 1337.
- [12] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13519.
- [13] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. T. M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry-A Europran Journal*, **10** (2004) 1373.
- [14] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P.L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes and G. Férey, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2246.
- [15] F. Paesani, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 19508.
- [16] A. Gupta, S. Chempath, M. J. Sanborn, L. A. Clark, R. Q. Snurr, *Mol. Simul.* **29** (2003) 29.
- [17] S. Hamad, S. R.G. Balestra, R. Bueno-Perez, S. Calero, A. R. Ruiz-Salvador, *Journal of Solid State Chemistry*, **223** (2015) 144.
- [18] C. E. Wilmer, K. C. Kim, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2506.
- [19] D. Dubbeldam, R. Krishna, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 19317.
- [20] C. Campañá, B. Mussard, T. K. Woo, *J. Chem. Theory Comput.*, **5** (2009) 2866.
- [21] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 8254.
- [22] C. D. Wick, M. G. Martin, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8008.
- [23] R. Neeraj, L. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* **117** (2012) 273.
- [24] N. Lubna, G. Kamath, J. J. Potoff, N. Rai, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 24100.
- [25] N. Benteitis, P. E. Smith, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 12306.

-
- [26] M. A. Rezvani, M. Oveisi, M. A. Asli, *J. Mol. Catal. A Chem.* **410** (2015) 121.
- [27] M. A. Rezvani, S. Khandan, N. Sabahi, *Energy and Fuels.* **31** (2017) 5472.
- [28] M. A. Rezvani, M. A. Asli, S. Khandan, H. Mousavi, Z. S. Aghbolagh, *Chem. Eng. J.* **312** (2017) 243.
- [29] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Funds.* **15** (1976) 59.
- [30] Z. Ahadi, M. Shadman, S. Yeganegi, F. Asgari, *J. Mol. Model.* **18** (2012) 2981.

