

بررسی رفتار جذبی نانو صفحات چارچوب فلز-آلی بر پایه کبالت در گوگردزدایی از مدل نفتی

محمد یاسر معصومی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۱

چکیده

در این مطالعه، خواص جذب چارچوب فلز-آلی بر پایه نانوصفحات یکنواخت کبالت (TMU-11NP) $[\text{Co}_6(\text{oba})_6(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{O})_2]_n \cdot 3\text{DMF}$ برای حذف دی بنزوتیوفن (DBT) از مدل نفتی بررسی شد. TMU-11NP را می‌توان به سرعت و به سهولت از طریق روش سونوشیمیایی سنتز کرد. اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت سطح از $630 \text{ m}^2/\text{g}$ به $828 \text{ m}^2/\text{g}$ و نیز تغییر مورفولوژی از تجمع ذرات کلوخه‌ای به نانو صفحات منظم باعث افزایش در حداکثر میزان جذب DBT از 825 mg/g به $1666/6 \text{ mg/g}$ شد. آزمایش انتخاب‌پذیری DBT در مقابل نفتالین (NA) به‌وضوح نشان داد که بخش اصلی جذب بر روی سایت‌های غیراشباع در اطراف مراکز کبالت انجام می‌شود و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین پیوندهای آلی TMU-11 و حلقه آروماتیک DBT مسئول فرآیند گوگردزدایی جذبی (ADS) هستند و اثرات هم‌افزایی کاهش اندازه ذره و به‌دنبال آن، افزایش مساحت سطح و افزایش میزان دسترسی به مکان‌های کوئوردیناسیونی غیراشباع غیرفعال در اطراف یکی از مراکز کبالت و نیز مورفولوژی یکنواخت صفحه منجر به مشاهده چنین نتایجی شده است. همچنین، نانو ذرات Co_3O_4 حاصل از کلسینه کردن TMU-11NP، کارایی حذف DBT بالاتر (300 mg/g) را در مقایسه با همتای تجاری خود 83 mg/g نشان می‌دهند. سازوکار جذب DBT در حضور جاذب TMU-11NP بررسی شد و مشخص شد که از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. یافته‌های ما می‌تواند رویکرد جدیدی برای تولید جاذب‌ها با کارایی مطلوب در کاربردهای عملی ارائه دهد.

کلمات کلیدی: چارچوب فلز-آلی، دی بنزوتیوفن، گوگردزدایی، سونوشیمی، کبالت

مقدمه

احتراق داخلی شوند و در عین حال SO_x تولید کنند که مسئول ایجاد باران‌های اسیدی است. بنابراین حذف ترکیبات گوگرد به دلایل صنعتی و محیطی بسیار مهم و ضروری است [۱-۶]. از میان روش‌های مختلف حذف گوگرد، روش گوگردزدایی جذب سطحی (ADS) که در شرایط ملایم مورد

ترکیبات گوگرد موجود در فرآورده‌های نفتی یا گازی قادرند کاتالیزورهای پالایشی را مسموم کنند و باعث ایجاد خوردگی در بخش‌هایی از موتورهای

4 = H₂oba (oba، o-bisbenzoic، -oxybisbenzoic، 4) سنتز شد که دارای یک مکان غیراشباع در اطراف فلز Co به عنوان مکان فعال جذب است. انتخاب پذیری TMU-11NP در حضور نفتالین (NA) (به دلیل شباهت الکترونیکی و ساختاری آن به DBT) نیز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، کلسینه کردن نانوساختار فوق در دمای ۶۰۰ °C در هوا، منجر به تولید نانوذرات Co₃O₄ شد و کارایی حذف DBT در حضور نانوساختار Co₃O₄ و مشابه تجاری آن نیز بررسی شد.

روش کار

مواد و روش‌ها

تمام واکنش‌گرها و مواد اولیه و آنالیز به صورت تجاری از شرکت آلدریچ و مرک خریداری و به همان صورت پس از دریافت مورد استفاده قرار گرفتند. طیف IR با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet IR 100 FT-IR گرفته شد. رفتار حرارتی ترکیبات با دستگاه PL-STA 1500 با سرعت ۱۰ °C/min در اتمسفر ساکن نیتروژن اندازه‌گیری شد. تولید امواج مافوق صوت در حمام اولتراسونیک SONICA-2200 EP (فرکانس ۴۰ kHz) انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ZEISS SIGMA VP (آلمان) با پوشش طلا مشخص شد. اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس پودری (XRD) با استفاده از پراش سنج فیلیپس X'pert با تابش Cu-Kα مونو کرومات انجام شد. تجزیه و تحلیل عنصری به وسیله دستگاه عنصری CHNS Thermo Scientific Flash 2000 جمع‌آوری شد. مطالعه جذب بر روی TMU-11 با استفاده از تحلیل گر سطح TriStar II 3020 از Micrometrics Instrument Corporation: N₂ در دمای ۷۷ K انجام شد.

آماده‌سازی ترکیب (TMU-11) $\text{Co}_6(\text{oba})_6(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{O})_2 \cdot n \cdot 3\text{DMF}$

در حالت بالک

برای تولید TMU-11 مقدار ۱ mmol از نمک کبالت (II) نیترات به همراه ۱ mmol لیگاند oba در مقدار ۱۰ mL

استفاده قرار می‌گیرد، به دلیل مزایایی مانند مصرف انرژی کم، حضور واکنش‌دهنده کمتر با کارایی بالا، عدم نیاز به دماهای بالا و فشار زیاد هیدروژن/اکسیژن، روشی موثر برای دستیابی به غلظت‌های پایین گوگرد است [۷-۹]. استفاده از یک جاذب مؤثر عامل مهم و کلیدی در این فرآیند است. جاذبه‌های مختلفی با ظرفیت جذب قابل قبول معرفی شده‌اند [۱۰-۱۵]. در میان آنها، چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)، به عنوان یک دسته جدید از مواد متخلخل کریستالی، به دلیل ساختارهای جذاب خود در دو دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. برخی از مزایای آنها عبارت است از مساحت سطح بالا، قابلیت طراحی ساختار با تنوع گسترده‌های از گروه‌های عاملی آلی، گره‌های فلزی و قابل تنظیم بودن اندازه حفرات از میکرو تا مزو و ماکرو حفره، ساختار متخلخل یکنواخت و مکان‌های فلزی غیر اشباع در چارچوب. [۱۶-۱۹]. می‌توان قابلیت جذب گونه‌های خاص توسط MOF را با اصلاح سطح بیرونی چارچوب و نیز دسترسی به درون حفرات با اندازه‌ی مشخص بهبود بخشید [۲۰-۲۶]. علاوه بر این، سنتز MOFs در مقیاس نانو می‌تواند بسیاری از خواص این مواد را ارتقاء دهد [۲۷-۲۹]. برای به دست آوردن چنین ساختارهایی، یکی از ساده‌ترین و مؤثرترین روش‌ها، سونوشیمی است که در آن مولکول‌ها با اعمال تشعشعات فراصوت قدرتمند (۲۰ kHz تا ۱۰ MHz) تحت یک واکنش شیمیایی قرار می‌گیرند [۳۰-۳۳]. ترکیبات اکسید فلزی تهیه شده از تجزیه حرارتی MOF های خاص می‌توانند کارایی آنها را در مقایسه با اکسیدهای فلزی تجاری به ویژه در فرآیند جذب بهبود بخشند [۳۴]. در این کار، نانو صفحه چارچوب فلز-آلی بر پایه کبالت $\text{Co}_6(\text{oba})_6(\text{CH}_3\text{O})_4(\text{O})_2$ با روش سونوشیمیایی با عنوان TMU-11 (n·3DMF) با روش سونوشیمیایی با عنوان TMU-11NP سنتز شد. ظرفیت جذب این چارچوب نانوصفحه در حضور دی بنزوتیوفن (DBT) به عنوان یک ترکیب گوگردی پلی آروماتیک مقاوم مورد بررسی قرار گرفت. TMU-11 با لیگاند اکسیژن‌دهنده

شعله GC-FID آنالیز شدند. داده‌های جمع‌آوری شده از آزمایش‌ها برای تخمین درصد تبدیل و ظرفیت جذب DBT به شرح زیر به دست آمد:

$$Adsorption(\%) = (1 - \frac{c_e}{c_0}) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{M} \quad (2)$$

که در آن C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی DBT در محلول هستند، q_e مقدار تعادلی DBT جذب شده بر واحد جرم جاذب mg/g ، V حجم محلول اولیه (mL) و M جرم جاذب بر حسب گرم است. آزمایش انتخاب‌پذیری بر روی نفتالین (NA) به دلیل شباهت الکترونیکی و ساختاری آن به DBT نیز انجام شد. به‌منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور، نمونه چندین بار با متانول شسته شد، سپس در دمای $120^\circ C$ به مدت $10 h$ خشک شد و سپس در آزمایش بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

شناسایی چارچوب فلز-آلی TMU-11

TMU-11 را می‌توان به‌سرعت و سهولت از طریق روش سونوشیمیایی به دست آورد. طیف FT-IR هر دو نمونه سنتز شده به‌روش سالوترمال (TMU-11) و نیز نمونه نانو سنتز شده به‌روش سونوشیمی (TMU-11NP) در شکل ۱ آمده است. مقایسه بین الگوهای پراش اشعه ایکس پودری (PXRD) شبیه‌سازی شده و آزمایشگاهی (ناشی از فرآیند سونوشیمیایی) تأیید می‌کند که TMU-11 سنتز شده از نظر ساختاری با TMU-11 اولیه شکل ۲ یکسان است [۳۵]. در این چارچوب، چهار مرکز کبالت مستقل از نظر کریستالوگرافی در دو واحد سازنده ثانویه (SBU) سه هسته‌ای مستقل کریستالوگرافی (SBUs) $Co_3(CO_2)_6(O)_4$ و $Co_3(CO_2)_6(O)_2$ وجود دارد (شکل ۳ الف). از بین این مراکز کبالت، $Co(4)$ پنج کوئوردینه با یک سایت غیراشباع است. لیگاند V شکل oba، SBUs را به هم متصل می‌کند.

حلال DMF و ۵ mL متانول درون ظرف اتکلاو با گنجایش ۲۵ mL قرار گرفت و تحت دمای $145^\circ C$ به ۴۸ h قرار گرفت. سپس طی زمان $32 h$ به دمای محیط رسید. پودر کریستالی حاصل توسط سانتریفیوژ جدا شده و سپس ۳ بار با حلال DMF شسته شد [۳۵].

آماده‌سازی سونوشیمیایی نانو ترکیب $[Co_6(oba)_6(CH_3O)_4(O)_2]_n \cdot 3DMF$ (TMU-11NP)

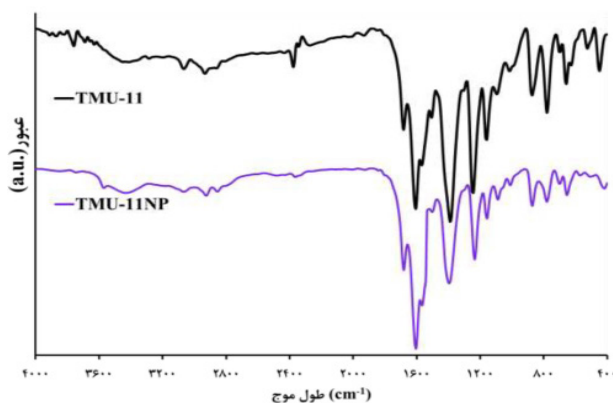
پودر بنفش رنگ نانو ساختار TMU-11 (با برچسب TMU-11NP) با استفاده از روش زیر به دست آمد: مقدار $0.125 g$ یا $0.5 mmol$ از $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ و $0.259 g$ یا $1 mmol$ از H_2oba به‌طور جداگانه در مخلوطی از $10 mL$ DMF و $5 mL$ MeOH حل شدند. محلول لیگاند قطره قطره به محلول پیش ماده فلزی در حمام اولتراسونیک در دمای محیط و فشار اتمسفر اضافه شد و مخلوط به مدت $150 min$ تحت تابش فراصوت قرار گرفت. پودر حاصل با سانتریفیوژ جدا شد، سه بار با DMF شسته شد و برای مشخصه‌یابی در هوا خشک شد.

سنتز Co_3O_4

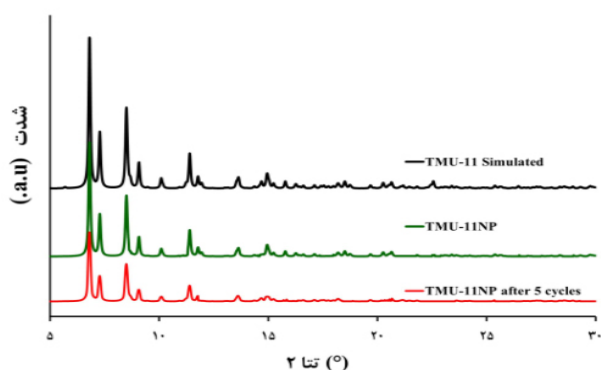
از کلسینه کردن نانو ساختار TMU-11NP در دمای $600^\circ C$ در هوا، نانوذرات Co_3O_4 حاصل شد.

ارزیابی فعالیت حذف گوگرد

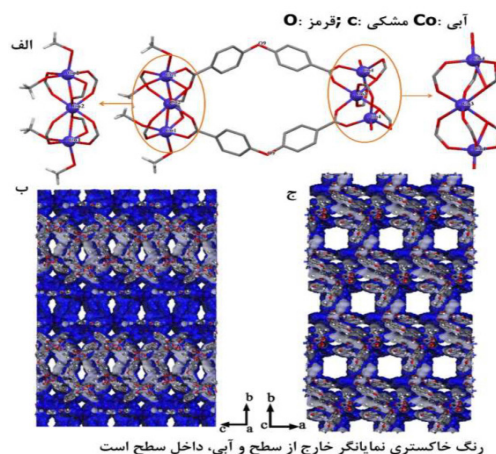
محلول $500 ppm$ دی بنزوتیوفن به‌عنوان نماینده یک ترکیب آروماتیک گوگرد دار در n -هگزان بررسی شد. آزمایش جذب در یک فلاسک $100 mL$ شامل $50 mL$ محلول DBT و مقدار مورد نظر جاذب (TMU-11NP) و $0.6 mL$ n -دودکان به‌عنوان استاندارد داخلی انجام شد. مخلوط به‌شدت با سرعت ثابت $500 rpm$ توسط یک همزن مغناطیسی در دماهای معین هم زده شد. در زمان‌های مشخصی از واکنش، نمونه‌هایی از فاز آلی گرفته شد و با سانتریفیوژ با سرعت $6000 rpm$ به مدت $10 min$ برای آنالیز آماده شد تا ذرات جامد احتمالی حذف شوند. به‌منظور تعیین میزان گوگرد نمونه‌ها، آن‌ها توسط کروماتوگرافی گازی همراه با آشکارساز یونیزاسیون



شکل ۱ طیف FT-IR ترکیب TMU-11NP و TMU-11



شکل ۲ مقایسه الگوهای PXRD برای TMU-11 شبیه‌سازی شده و TMU-11NP تهیه شده با روش سونوشیمیایی و الگوی PXRD جاذب پس از ۵ بار آزمون حذف

شکل ۳ الف) نمایش گلوله-میل‌های دو واحد سازنده ثانویه سه‌هسته‌ای مستقل کریستالوگرافی، $\text{Co}_3(\text{CO}_2)_6(\text{O})_2$ و $\text{Co}_3(\text{CO}_2)_6(\text{O})_4$ در TMU-11 (ب) و ج) نمایش سطح کانال‌های TMU-11 که به ترتیب در امتداد جهت‌های a- و c نشان داده شده است

دارد (شکل ۳ ب و ج) [۳۶]. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات ترکیب TMU-11 و نیز TMU-11NP تولید شده به روش سونوشیمی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که ترکیب TMU-11 از حالت ذرات

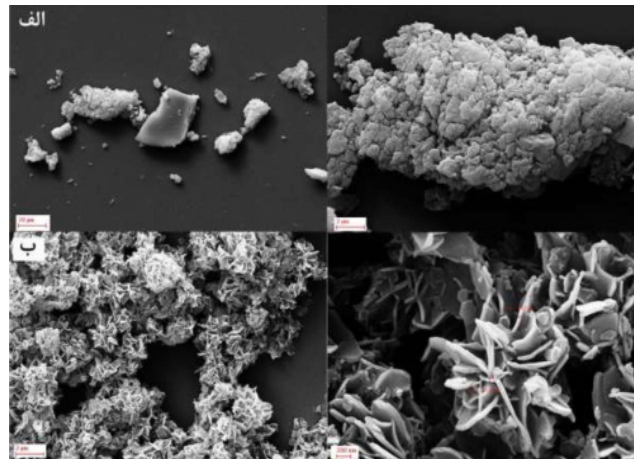
و یک چارچوب سه‌بعدی حاوی کانال‌های نانو در امتداد محورهای a- و c تشکیل می‌دهد (اندازه کانال‌ها به ترتیب: $3/6 \text{ \AA} \times 3/6 \text{ \AA}$ و $10/2 \text{ \AA} \times 6/5 \text{ \AA}$ با در نظر گرفتن شعاع اندروالس است) و $36/4$ (پروب نیتروژن) فضای خالی در سلول واحد وجود

افزایش جزئی در قطر بر اثر سنتز به روش سونوشیمی است (شکل ۵ ب).

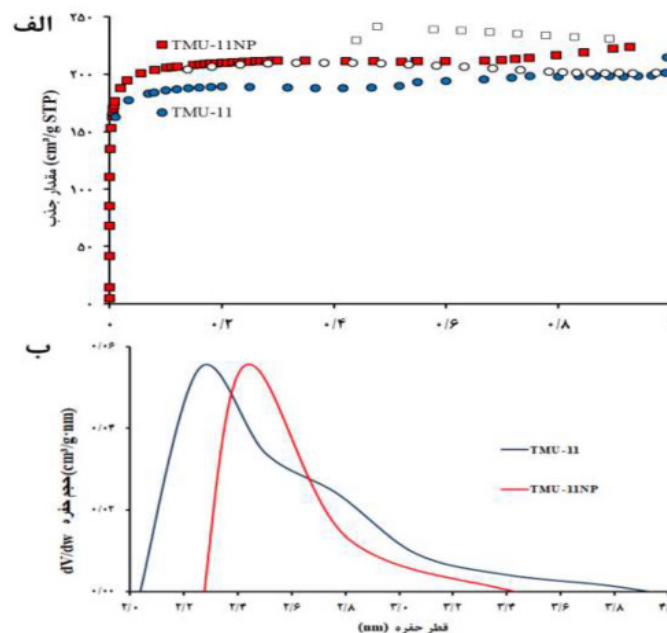
ارزیابی حذف گوگرد

TMU-11 یک کاندید مناسب برای جذب DBT است زیرا دارای مکان‌های فعال سطحی وابسته به مکان‌های کوئوردیناسیونی غیراشباع در اطراف مرکز Co(4) است. مطالعات انجام گرفته بر روی این ترکیب، حداکثر میزان جذب ۸۲۵ mg/g را نشان داده است [۳۵]. در اینجا، اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت سطح بر ظرفیت جذب نانوصفحات TMU-11NP بررسی شده است.

تجمع یافته (شکل ۴ الف) بعد از تولید به روش سونوشیمی به صورت نانو صفحات حاصل شده است (شکل ۴). همچنین داده‌های جذب و واجذب گاز N₂ در دمای ۷۷ K برای TMU-11 و TMU-11NP نشان‌دهنده منحنی نوع I همراه با یک پسماند در شاخه واجذب است. مساحت سطح ویژه محاسبه شده برای TMU-11 و TMU-11NP به ترتیب ۶۳۰ و ۸۳۸ m²g⁻¹ بود که با استفاده از روش سونوشیمیایی افزایش ۱/۳ برابری در مساحت سطح بر اثر تولید به روش سونوشیمی را نشان می‌دهد (شکل ۵ الف). همچنین توزیع اندازه حفره‌ها نشان‌دهنده



شکل ۴ تصاویر FE-SEM (الف) ترکیب TMU-11 بالک و (ب) ترکیب TMU-11NP سنتز شده توسط واکنش سونوشیمیایی



شکل ۵ (الف) ایزوترم‌های جذب و واجذب ترکیبات N₂ TMU-11 و TMU-11NP در دمای ۷۷ K (ب) نمودار توزیع اندازه حفرات در ترکیب در حالت بالک و نانو صفحات

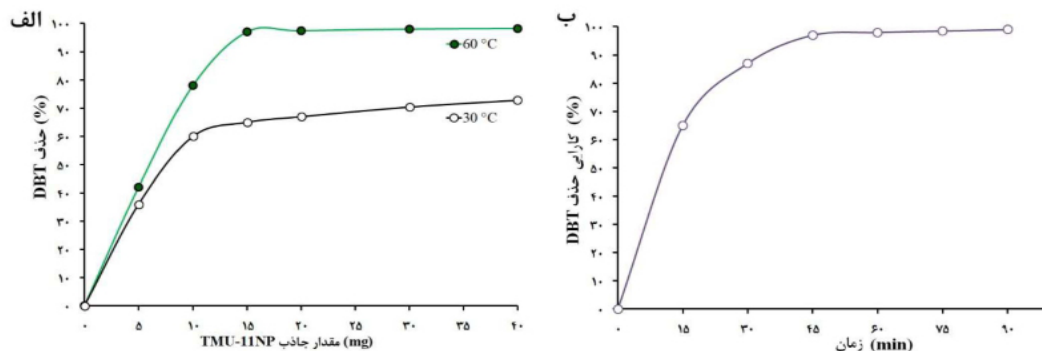
شد و آزمایشات بعدی بر روی این مقدار جاذب انجام می‌شود. همچنین مقایسه کارایی حذف در دو دمای یاد شده، میزان حذف بیشتری را در دمای 60°C نشان می‌دهد. از این رو، تمام آزمایشات حذف گوگرد در دمای یکسان 60°C انجام می‌شود. علاوه بر این، کارایی حذف گوگرد از مدل نفتی تا 45 min افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد و پس از آن تا 90 min تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین زمان بهینه برای رسیدن به حداکثر جذب 45 min است. نتایج نشان می‌دهد که چارچوب TMU-11NP می‌تواند به عنوان یک جاذب برتر در فرآیند ADS در مقایسه با جاذب‌های دیگر عمل کند (جدول ۲) [۳۵]. این مشاهدات احتمالاً از کاهش ذرات و افزایش سطح ویژه در حضور چارچوب TMU-11NP سرچشمه می‌گیرد.

بهینه‌سازی شرایط واکنش حذف DBT توسط جاذب TMU-11NP

به منظور دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب جاذب مورد نظر در فرآیند ADS، بهینه‌سازی عوامل موثر بر میزان جذب از قبیل مقدار مناسب جاذب، دما و زمان مورد نیاز است. نقش این عوامل بر کارایی حذف DBT در جدول ۱ و شکل ۶ ارائه شده است. با افزایش مقدار جاذب TMU-11NP تا 15 mg ، درصد حذف DBT به طور پیوسته افزایش یافته و سپس در حضور مقادیر بالاتر جاذب تقریباً ثابت می‌ماند. به عبارت دیگر، استفاده از 15 mg جاذب TMU-11NP در مدت زمان 60 min منجر به بازده حذف گوگرد 65% و 97% به ترتیب در دمای 30°C و 60°C می‌شود. بنابراین مقدار 15 mg به عنوان مقدار مناسب جاذب TMU-11NP معرفی

جدول ۱ اثر مقادیر مختلف TMU-11NP و دما بر کارایی حذف DBT از مدل نفتی در مدت زمان 45 min

ردیف	مقدار جاذب (mg)	Ce (ppm)		دی‌بنزوتیوفن حذف (%)	
		30°C	60°C	30°C	60°C
۱	۰	۵۰۰	۵۰۰	۰	۰
۲	۵	۳۲۰	۲۹۰	۳۶	۴۲
۳	۱۰	۲۰۰	۱۱۰	۶۰	۷۸
۴	۱۵	۱۷۵	۱۵	۶۵	۹۷
۵	۲۰	۱۶۵	۱۳	۶۷	۹۷/۴
۶	۳۰	۱۴۸	۱۰	۷۰/۴	۹۸
۷	۴۰	۱۳۶	۹	۷۲/۸	۹۸/۲



شکل ۶ الف) اثر مقدار جاذب TMU-11NP بر کارایی حذف DBT در دماهای مختلف ب) اثر زمان بر کارایی حذف DBT در دمای 60°C در حضور 15 mg TMU-11NP

جدول ۲ مقایسه ظرفیت جذب DBT در مواد مختلف

ترکیب	ظرفیت جذب دی بنزوتیوفن (mg/g)	مرجع
Modified activated carbons	۹۷/۹	[۱۰]
Modified activated carbons	۲۹۵	[۳۷]
Metal-loaded carbon	۶۶۲/۴	[۳۸]
Carbon aerogel	۸۹/۹	[۳۹]
Graphene	۶۱	[۹]
1MoCx/MOF-5	۸۱/۷	[۴۰]
HKUST-1@ γ -Al ₂ O ₃	۳۴۳/۷	[۴۱]
PCN-10	۴۳۳	[۴۲]
UMCM-150(N) ₂	۶۳۳/۴	[۴۳]
(PTA@MIL-101(Cr	۷۸۶	[۴۴]
TMU-11NP	۱۶۶۶/۶	مطالعه حاضر

مطالعه سینتیک جذب

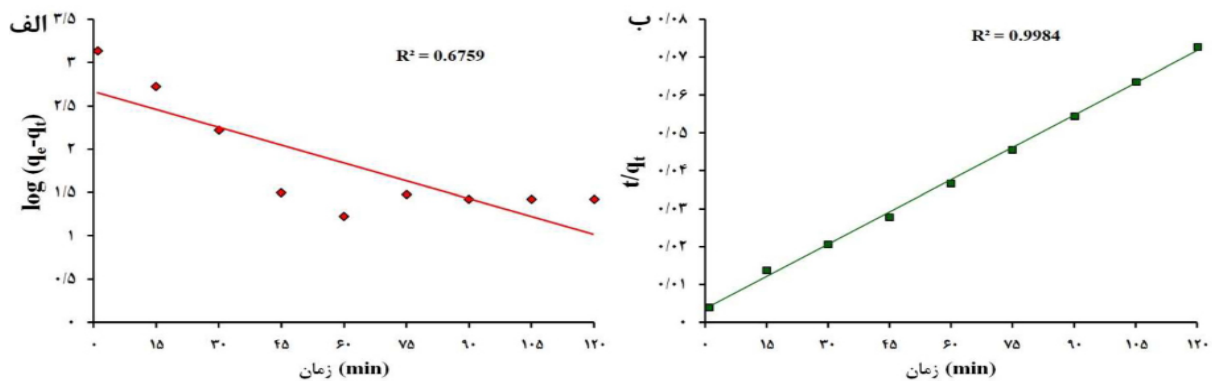
سینتیک جذب DBT از مدل نفتی در حضور جاذب TMU-11NP با استفاده از دو مدل سینتیکی نیمه تجربی معمول، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مطابق روابط زیر مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۵-۴۸]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (۳)$$

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

که در آن q_e و qt مقادیر جذب شده DBT را به ترتیب در حالت تعادل و زمان مشخص بیان می‌کنند. پارامترهای k_1 (min^{-1}) و k_2 (g/mg min) ثابت سرعت شبه مرتبه اول و یا مرتبه دوم را نشان می‌دهند. مطالعات سینتیکی و بررسی برازش خطی (R^2) نشان می‌دهد که حذف DBT در حضور جاذب TMU-11NP از رابطه شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند (شکل ۷ و جدول ۳). TMU-11NP با یک مرکز کوئوردیناسیونی غیراشباع در اطراف فلز Co به‌عنوان مکان فعال جذب، دارای حداکثر مقدار جذب DBT در حدود 825 mg/g است در حالی که TMU-11NP حداکثر مقدار جذب DBT را در حدود

$1666/6 \text{ mg/g}$ نشان می‌دهد [۳۵]. بنابراین، با افزایش حدود ۲ برابری در حداکثر مقدار جذب DBT، نانو صفحات TMU-11NP به‌عنوان یک جاذب مؤثر شناخته شد. مکان‌های فعال سطحی وابسته به مکان‌های کوئوردیناسیونی غیراشباع در اطراف مرکز کبالت (۴) موجود در نمونه بالک مسئول جذب ترکیب گوگرددار دی بنزوتیوفن هستند که در مطالعه قبل و با توجه به آزمایش انتخاب‌پذیری به اثبات رسیده است [۳۵]. در نمونه نانو سنتز شده به‌روش سونوشیمی به‌دلیل افزایش مساحت سطح، این مکان‌های کوئوردیناسیونی غیراشباع در اطراف مرکز کبالت (۴) موجود به‌عنوان مکان‌های فعال جذب، به‌میزان بیشتری در دسترس قرار می‌گیرند. از طرفی کاهش اندازه ذره و افزایش مساحت سطح، منجر به جذب بالاتر دی بنزوتیوفن می‌شود. همچنین اثر مورفولوژی بر روی خواص جذب سطحی از طریق اثرگذاری بر روی میزان در معرض قرار گرفتن جاذب بر روی جذب شونده، در بسیاری از مطالعات به اثبات رسیده است. احتمالاً نوع مورفولوژی صفحه‌ای نسبت به تجمع کلوخه‌ای ذرات هم بر روی جذب اثر داشته است.



شکل ۷ اثر زمان بر روی جذب DBT در حضور جاذب TMU-11NP توصیف شده توسط روابط الف) شبه مرتبه اول و ب) شبه مرتبه دوم

جدول ۳ پارامترهای سینتیکی جذب DBT بر روی TMU-11NP به دست آمده از مدل‌های سینتیکی

غلظت DBT (mg/L)	(mg/g)	شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم		
		$k_1 (min^{-1})$	q_{e1} (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_{e2} (mg/g)	R^2
۵۰۰	۱۶۱۶/۷	۰/۰۳۲	۴۶۵/۵	۰/۶۷۶	$۱/۰۳ \times ۱۰^{-۴}$	۱۶۶۶/۶	۰/۹۹۸

هستند. Q_0 به عنوان حداکثر ظرفیت جذب برای پوشش تک لایه کامل تعریف می‌شود و ثابت b ثابت نشان‌دهنده شدت جذب است. مدل فروندلیچ جذب چندلایه و/یا جذب روی سطوح ناهمگن را نمایش می‌دهد. در مدل فروندلیچ، K_f ثابتی است که ظرفیت جذب را نشان می‌دهد و n ثابت تجربی مربوط به شدت جذب است که با ناهمگنی جاذب تغییر می‌کند. با توجه به شکل ۸ و جدول ۴، از مقایسه ضریب همبستگی حاصل از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ (R^2)، فرآیند جذب DBT از مدل لانگمویر تبعیت نموده و به صورت جذب فیزیکی تک لایه عمل می‌کند. همچنین، حداکثر مقدار جذب DBT با این مدل نیز $۱۶۶۷ mg/g$ به دست آمد که بالاترین میزان جذب در بین تمام مواد متخلخل گزارش شده برای حذف DBT است [۳۵].

آزمایش‌های انتخاب‌پذیری

کارایی جاذب TMU-11NP در حذف انتخابی DBT در حضور غلظت‌های مختلف NA (۲۰۰ تا ۵۰۰ ppm) تحت شرایط بهینه واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت.

در واقع می‌توان گفت اثرات هم‌افزایی کاهش اندازه ذره و به دنبال آن، افزایش مساحت سطح و افزایش میزان دسترسی به مکان‌های کوئوردیناسیونی غیراشباع غیر فعال در اطراف مرکز کبالت (۴) و نیز مورفولوژی یکنواخت صفحه منجر به مشاهده چنین نتایجی شده است و تنها عامل افزایش ۳۳٪ مساحت سطح نیست بلکه آن یک عامل مساعدکننده برای چنین نتایجی محسوب می‌شود.

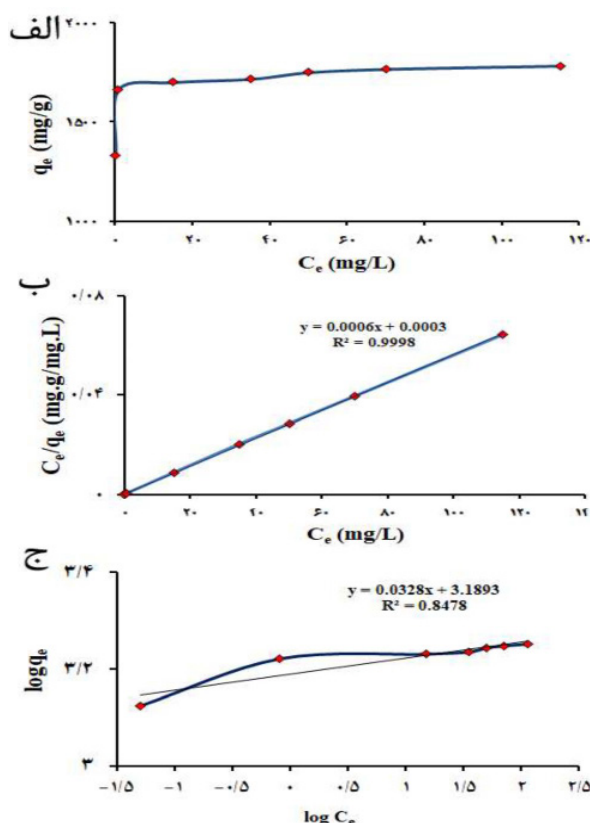
بررسی سازوکار جذب

سازوکارهای جذب دی بنزو تیوفن بر روی چارچوب‌های فلز آلی اغلب توسط ایزوترم جذب لانگمویر که به صورت فیزیکی و تک لایه انجام می‌شود (رابطه ۵) و ایزوترم جذب فروندلیچ که این مدل تجربی به صورت چند لایه به صورت توزیع غیریکنواخت در سرتاسر سطح جاذب ناهمگن اعمال می‌شود (رابطه ۶)، دیده می‌شود [۳۵، ۴۹-۵۲].

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{c_e}{Q_0} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_f + \ln \log C_e \quad (6)$$

که در آن Q_0 و b پارامترهای مشخصه لانگمویر



شکل ۸ ایزوترم‌های جذب بر روی نانو صفحات TMU-11NP، (الف) در حضور جذب های مختلف DBT، (ب) نمودار مدل خطی لانگمویر و (ج) نمودار مدل فرندلیچ

جدول ۴ پارامترهای جذب DBT حاصل از مدل های لانگمویر و فرندلیچ در حضور جاذب TMU-11NP

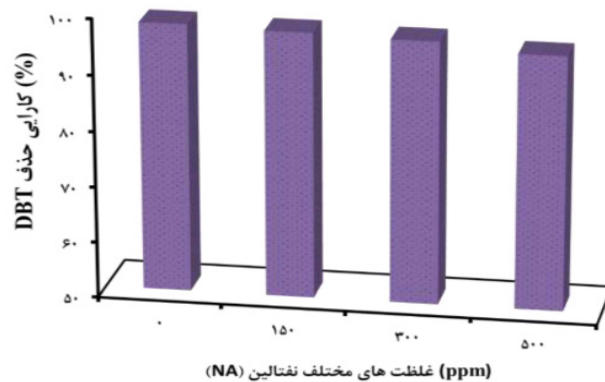
نمونه	لانگمویر			فرندلیچ		
	Q_0 (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
TMU-11NP	۱۶۶۶/۶	۲	۰/۹۹۹۸	۱۵۴۶/۳	۰/۰۳۲۸	۰/۸۴۷۸

با کارایی حذف بالا برای کاربردهای عملی فاکتور بسیار مهمی است. آزمایش حذف DBT موجود در نفت خام در حضور TMU-11NP به مدت ۴۵ min ۵ مرتبه تکرار شد (شکل ۱۰). نتایج نشان داده است که حذف DBT توسط TMU-11NP پس از پنج چرخه جذب، کاهش قابل توجهی را نشان نمی‌دهد، که پایداری که این جاذب را در طول فرآیند ADS تأیید می‌کند. الگوهای XRD جاذب (TMU-11NP) قبل و بعد از تکرار واکنش به مدت پنج مرتبه به وضوح ثابت می‌کند که ساختار جاذب دست نخورده باقی می‌ماند (شکل ۲).

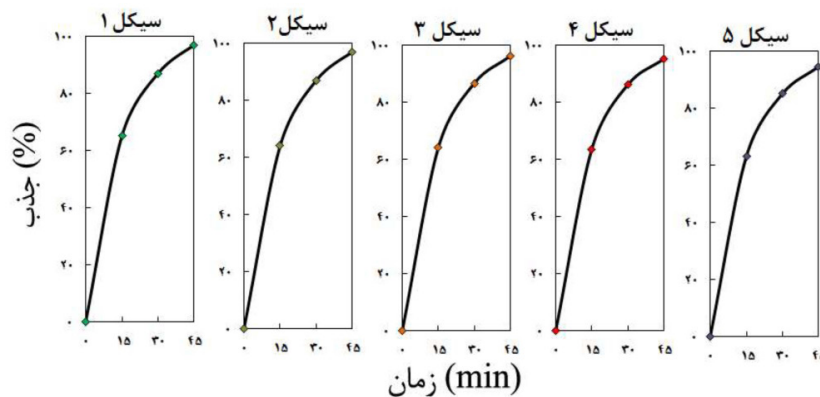
کاهش جزئی در میزان کارایی حذف DBT توسط جاذب TMU-11NP پس از افزودن غلظت‌های مختلف NA مشاهده شد (شکل ۹). نتایج نشان می‌دهد که مرکز Co(4) غیر اشباع عمدتاً مسئول ظرفیت بالای جذب TMU-11NP است و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین اتصال‌دهنده آلی چارچوب TMU-11NP و حلقه آروماتیک DBT هیچ نقشی در فرآیند ADS ندارد. این مشاهدات نشان می‌دهد که TMU-11NP به‌عنوان یک جاذب انتخابی برای DBT عمل می‌کند.

تست‌های تکرارپذیری

قابلیت استفاده مجدد و پایداری یک جاذب خوب



شکل ۹ جذب DBT بر روی نانو صفحات TMU-11NP در حضور غلظت های مختلف NA

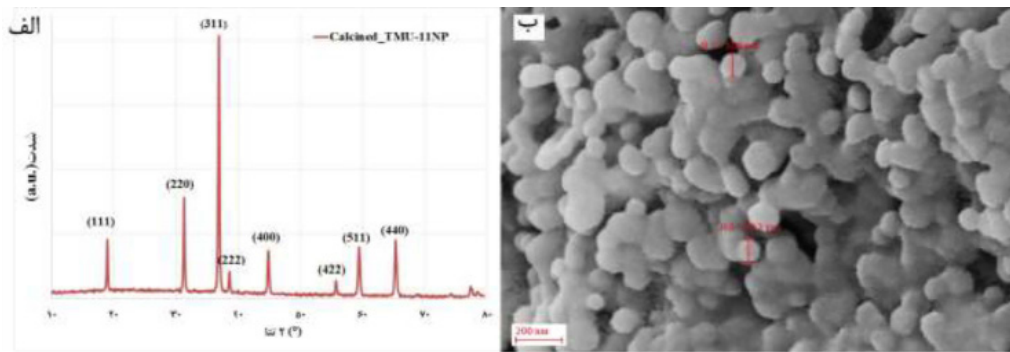


شکل ۱۰ کارایی حذف DBT در حضور جاذب TMU-11NP پس از پنج چرخه در مدت = ۴۵

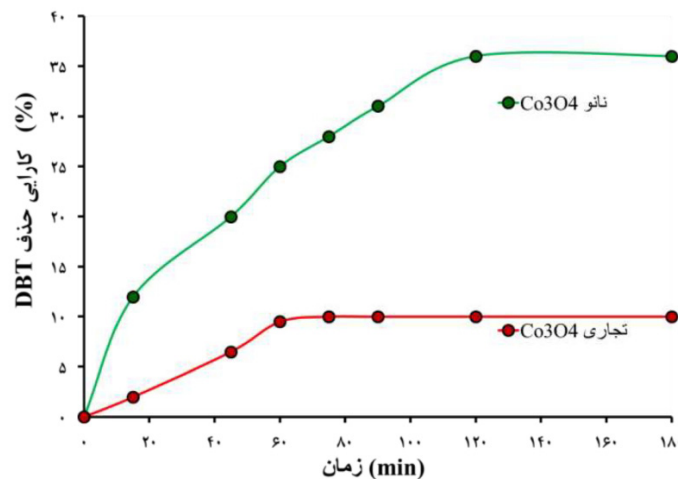
شده است، در فرآیند ADS راندمان حذف DBT در حضور نانوساختار Co_3O_4 بیشتر از تجاری است. بنابراین، تجزیه حرارتی TMU-11NP باعث تولید Co_3O_4 با کارایی بالاتر در مقایسه با همتای تجاری آن می شود. میزان جذب ۵۰۰ ppm دی بنزوتیوفن از مدل نفتی در حضور ترکیب TMU-11NP، ۸۲۵ mg/g [۳۵]، در حضور جاذب Co_3O_4 ۱۶۶۶/۶ mg/g و در حضور Co_3O_4 حاصل از کلسینه کردن چارچوب والد TMU-11 ۳۰۰ mg/g، و در حضور کبالت اکسید تجاری ۸۳ mg/g جاذب بوده است. با توجه به نتایج حاصل از جذب دی بنزوتیوفن و مطالعات انتخاب پذیری می توان گفت اثرات هم افزایی کاهش اندازه ذره و به دنبال آن، افزایش مساحت سطح و افزایش میزان دسترسی به مکان های کوئوردیناسیونی غیر اشباع غیر فعال در اطراف مرکز کبالت (۴) و نیز مورفولوژی یکنواخت صفحه منجر به مشاهده چنین نتایجی شده است.

کارایی نانوساختار Co_3O_4 و نمونه تجاری آن در حذف DBT از مدل نفتی

در نهایت، به منظور مقایسه کارایی نانوساختار Co_3O_4 و مشابه تجاری آن در حذف DBT از مدل نفتی، TMU-11NP به عنوان پیش ماده برای تهیه اکسید فلز استفاده شد. Co_3O_4 با کلسینه کردن TMU-11NP در دمای 600°C تحت اتمسفر هوا به مدت ۳ به دست آمد. الگوی XRD چارچوب TMU-11NP کلسینه شده، الگوی مشخص Co_3O_4 با ساختار مکعبی و پارامتر شبکه $a=0.8$ با شماره JCPDS ۱۴۶۷-۴۲ را نشان می دهد (شکل ۱۱). تصاویر SEM ترکیب حاصل از کلسینه چارچوب TMU-11NP در دمای 600°C بیانگر تشکیل نانوذرات Co_3O_4 است (شکل ۱۱). تمام آزمایش های گوگردزایی در حضور Co_3O_4 (۳۰ mg) و غلظت ۵۰۰ ppm گوگرد در مدل نفتی در دمای 60°C به مدت ۱۲۰ min انجام شد. همان طور که در شکل ۱۲ نشان داده



شکل ۱۱ الگوی PXRD (الف) و تصویر SEM (ب) از ساختار مکعبی Co_3O_4 تهیه شده به روش کلسینه کردن TMU-11NP در دمای 600°C



شکل ۱۲ راندمان حذف DBT در حضور 30 mg نانوساختار Co_3O_4 و Co_3O_4 تجاری در دمای 60°C

نتیجه گیری

مسئول فرآیند ADS هستند. مطالعات سینتیکی نشان داد که حذف DBT در حضور جاذب TMU-11NP از رابطه شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. علاوه بر این، نانو ذرات Co_3O_4 سنتز شده از کلسینه کردن TMU-11NP، عملکرد حذف DBT بالاتری را در مقایسه با همتای تجاری خود نشان دادند. نتایج نشان می‌دهد که چارچوب فلز-آلی TMU-11NP می‌تواند به عنوان یک جاذب برتر در فرآیند ADS در مقایسه با جاذب‌های دیگر عمل کند.

تشکر و قدردانی

این کار با حمایت دانشگاه اراک انجام شده است.

اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت سطح ویژه بر ظرفیت جذب نانوصفحات چارچوب فلز-آلی TMU-11NP در حذف DBT مورد ارزیابی قرار گرفت. راندمان حذف DBT در حضور جاذب TMU-11NP در مقایسه با چارچوب فلز-آلی بالک TMU-11NP حدود ۲ برابر افزایش یافت. بنابراین، TMU-11NP به دلیل داشتن یک مکان فعال کوئوردیناسیونی غیراشباع در اطراف مرکز $\text{Co}(4)$ کاندید مناسبی برای جذب DBT است که با تست انتخابی DBT بر NA اثبات شد. به علاوه، داده‌ها به وضوح نشان داد که برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین اتصال‌دهنده‌های آلی TMU-11NP و حلقه آروماتیک DBT

مراجع

- [1]. Tang, L., Luo, G., Zhu, M., Kang, L., & Dai, B. (2013). Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 620-626, doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.015.
- [2]. Masoomi, M. Y., Bagheri, M., & Morsali, A. (2015). Application of two cobalt-based metal-organic frameworks as oxidative desulfurization catalysts, *Inorganic Chemistry*, 54(23), 11269-11275, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01850.
- [3]. Bagheri, M., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2017). A MoO₃-metal-organic framework composite as a simultaneous photocatalyst and catalyst in the PODS process of light oil, *ACS Catalysis*, 7(10), 6949-6956, doi.org/10.1021/acscatal.7b02581.
- [4]. Ania, C. O., & Bandosz, T. J. (2005). Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir*, 21(17), 7752-7759, doi.org/10.1021/la050772e.
- [5]. Gray, K. A., Pogrebinsky, O. S., Mrachko, G. T., Xi, L., Monticello, D. J., & Squires, C. H. (1996). Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels. *Nature biotechnology*, 14(13), 1705-1709.
- [6]. Wang, M., Liu, W., Hou, M., Li, Q., Han, Y., Liu, G., & Zheng, M. (2016). Removal of polychlorinated naphthalenes by desulfurization and emissions of polychlorinated naphthalenes from sintering plant, *Scientific Reports*, 6(1), 26444.
- [7]. Kim, J., McNamara, N. D., & Hicks, J. C. (2016). Catalytic activity and stability of carbon supported V oxides and carbides synthesized via pyrolysis of MIL-47 (V). *Applied Catalysis A: General*, 517, 141-150, doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.011.
- [8]. Liu, H., Li, Y., Yin, C., Wu, Y., Chai, Y., Dong, D., & Liu, C. (2016). One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 493-507, doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.004.
- [9]. Song, H. S., Ko, C. H., Ahn, W., Kim, B. J., Croiset, E., Chen, Z., & Nam, S. C. (2012). Selective dibenzothiophene adsorption on graphene prepared using different methods, *Industrial & Engineering Chemistry research*, 51(30), 10259-10264, doi.org/10.1021/ie301209c.
- [10]. Zhang, W., Liu, H., Xia, Q., & Li, Z. (2012). Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma. *Chemical Engineering Journal*, 209, 597-600, doi.org/10.1016/j.ccej.2012.08.050.
- [11]. Zhang, W., Liu, H., Xia, Q., & Li, Z. (2012). Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma. *Chemical Engineering Journal*, 209, 597-600, doi.org/10.1016/j.ccej.2012.08.050.
- [12]. Granadeiro, C. M., Nogueira, L. S., Julião, D., Mirante, F., Ananias, D., Balula, S. S., & Cunha-Silva, L. (2016). Influence of a porous MOF support on the catalytic performance of Eu-polyoxometalate based materials: desulfurization of a model diesel, *Catalysis Science & Technology*, 6(5), 1515-1522, doi.org/10.1039/C5CY01110H.
- [13]. Yi, Z., Ma, X., Song, J., Yang, X., & Tang, Q. (2019). Investigations in enhancement biodesulfurization of model compounds by ultrasound pre-oxidation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 54, 110-120, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.009.
- [14]. Rahimi, M., Shahhosseini, S., & Movahedirad, S. (2019). Hydrodynamic and mass transfer investigation of oxidative desulfurization of a model fuel using an ultrasound horn reactor, *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 77-87, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.006.
- [15]. Mohseni, E., Rahmani, A., & Hamdi, Z. (2023). In situ electrochemical synthesis of poly(4, 4' methylene dianiline)/metals hybrid for removal of dibenzothiophene as hazard material in model fuel, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-14, doi.org/10.1080/24701556.2023.2166073.
- [16]. Masoomi, M. Y., Morsali, A., Dhakshinamoorthy, A., & Garcia, H. (2019). Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design, *Angewandte Chemie*, 131(43), 15330-15347, doi.org/10.1002/ange.201902229.
- [17]. Bloch, E. D., Britt, D., Lee, C., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Furukawa, H., & Yaghi, O. M. (2010). Metal insertion in a microporous metal-organic framework lined with 2, 2'-bipyridine, *Journal of the American Chemical Society*, 132(41), 14382-14384, doi.org/10.1021/ja106935d.
- [18]. Catarineu, N. R., Schoedel, A., Urban, P., Morla, M. B., Trickett, C. A., & Yaghi, O. M. (2016). Two principles of reticular chemistry uncovered in a metal-organic framework of heterotopic linkers and infinite secondary building units, *Journal of the American Chemical Society*, 138(34), 10826-10829, doi.org/10.1021/jacs.6b07267.
- [19]. Chae, H. K., Siberio-Pérez, D. Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A. J., & Materials Design and Discovery Group. (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals,

- Chem., 321 (2023) 123845. *Nature*, 427(6974), 523-527.
- [20]. Hu, M. L., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2019). Template strategies with MOFs, *Coordination Chemistry Reviews*, 387, 415-435, doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021.
- [21]. Bagheri, M., & Masoomi, M. Y. (2020). Sensitive ratiometric fluorescent metal-organic framework sensor for calcium signaling in human blood ionic concentration media, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(4), 4625-4631, doi.org/10.1021/acsami.9b20489.
- [22]. Razavi, S. A. A., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2017). Stimuli-responsive metal-organic framework (MOF) with chemo-switchable properties for colorimetric detection of CHCl_3 , *Chemistry—A European Journal*, 23(51), 12559-12564, doi.org/10.1002/chem.201702127.
- [23]. Guo, Y., Xie, W., Li, H., Li, J., Hu, J., & Liu, H. (2022). Construction of hydrophobic channels on Cu (I)-MOF surface to improve selective adsorption desulfurization performance in presence of water, *Separation and Purification Technology*, 285, 120287, doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120287.
- [24]. Liu, Y. X., Lin, Q. J., Dai, F. F., Xue, Y. X., Gao, D. L., Chen, J. H., & Yang, Q. (2023). Efficient adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuels by encapsulated of Cu^+ and phosphotungstic acid (PTA) in Co-MOF, *Journal of Solid State Chemistry*, 321, 123845, doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123845.
- [25]. Matloob, A. M., Abd El-Hafiz, D. R., Saad, L., & Mikhail, S. (2023). Hybrid Nanoarchitectonics with Cr, Fe-MOF/graphene nanocomposite for removal of organic sulfur compounds from diesel fuel, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(1), 254-265, doi.org/10.1007/s10904-022-02472-0.
- [26]. Zhou, T., Wang, S., Zhang, C., Yao, Y., Chen, Y., Lu, S., & Liao, X. (2023). Preparation of Ti-MOFs for efficient adsorptive desulfurization: Synthesis, characterization, and adsorption mechanisms, *Fuel*, 339, 127396, doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127396.
- [27]. Abdollahi, N., Masoomi, M. Y., Morsali, A., Junk, P. C., & Wang, J. (2018). Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn (II) nanoplate metal-organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red, *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 50-56, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.001.
- [28]. Razavi, S. A. A., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2018). Morphology-dependent sensing performance of dihydro-tetrazine functionalized MOF toward Al (III), *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 17-26, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.009.
- [29]. Parsa, F., Ghorbanloo, M., Masoomi, M. Y., Morsali, A., Junk, P. C., & Wang, J. (2018). Ultrasound-assisted synthesis and characterization of a new metal-organic framework based on azobenzene-4, 4-dicarboxylic acid: precursor for the fabrication of Co_3O_4 nano-particles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 197-203, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.014.
- [30]. Safarifard, V., & Morsali, A. (2015). Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 292, 1-14, doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.014.
- [31]. Abbasi, A. R., Moshtkob, A., Shahabadi, N., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2019). Synthesis of nano zinc-based metal-organic frameworks under ultrasound irradiation in comparison with solvent-assisted linker exchange: Increased storage of N_2 and CO_2 , *Ultrasonics Sonochemistry*, 59, 104729, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104729.
- [32]. Razavi, S. A. A., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2017). Ultrasonic assisted synthesis of a tetrazine functionalized MOF and its application in colorimetric detection of phenylhydrazine, *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 502-508, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.011.
- [33]. Haneef, M., Yaqoob, K., Umer, M. A., & Hussain, Z. (2020). A novel strategy for synthesis of Al powder comprising of Al nanoflakes via ultrasonication of Al foil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 61, 104838, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104838.
- [34]. Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2012). Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 256(23-24), 2921-2943, doi.org/10.1016/j.ccr.2012.05.032.
- [35]. Bagheri, M., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2017). High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework, *Journal of Hazardous Materials*, 331, 142-149, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.037.
- [36]. Spek, A. L. J. (2003). Single-crystal structure validation with the program PLATON. *Journal of applied crystallography*, 36(1), 7-13, doi.org/10.1107/S0021889802022112.
- [37]. Jiang, Z., Liu, Y., Sun, X., Tian, F., Sun, F., Liang, C., & Li, C. (2003). Activated carbons chemically modified by concentrated H_2SO_4 for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils, *Langmuir*, 19(3), 731-736, doi.org/10.1021/la020670d.
- [38]. Ania, C. O., & Bandoz, T. J. (2006). Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption, *Carbon*, 44(12), 2404-2412, doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.016.
- [39]. Haji, S., & Erkey, C. (2003). Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aro-

- gels for fuel cell applications, *Industrial & engineering chemistry research*, 42(26), 6933-6937, doi.org/10.1021/ie030518m.
- [40]. Shi, F., Hammoud, M., & Thompson, L. T. (2011). Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3-4), 261-265, doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.016.
- [41]. Qin, L., Zhou, Y., Li, D., Zhang, L., Zhao, Z., Zuhra, Z., & Mu, C. (2016). Highly dispersed HKUST-1 on millimeter-sized mesoporous γ -Al₂O₃ beads for highly effective adsorptive desulfurization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(27), 7249-7258, doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01001.
- [42]. Tang, W., Gu, J., Huang, H., Liu, D., & Zhong, C. (2016). Metal-organic frameworks for highly efficient adsorption of dibenzothiophene from liquid fuels, *AIChE Journal*, 62(12), 4491-4496, doi.org/10.1002/aic.15384.
- [43]. Park, T. H., Cychosz, K. A., Wong-Foy, A. G., Dailly, A., & Matzger, A. J. (2011). Gas and liquid phase adsorption in isostructural Cu₃ [biaryltricarboxylate]₂ microporous coordination polymers, *Chemical Communications*, 47(5), 1452-1454, doi.org/10.1039/C0CC03482G.
- [44]. Jia, S. Y., Zhang, Y. F., Liu, Y., Qin, F. X., Ren, H. T., & Wu, S. H. (2013). Adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuels over one-pot synthesized PTA@ MIL-101 (Cr) hybrid material, *Journal of hazardous materials*, 262, 589-597, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.056.
- [45]. Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapssakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- [46]. Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- [۴۷]. زندی، ا.، اکبری سنه، ر. و رحمانی چیانه، ف. (۲۰۲۲). تأثیر زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بر خواص و عملکرد فتوکاتالیستی نیمه‌رسانای BiOI در تخریب نوری پساب رنگی، پژوهش نفت، ۳۲، ۴۸-۶۵.
- [۴۸]. خان محمدی، م. رحمانی چیانه، ف.، رهبر شهروزی ج. (۲۰۲۲). تثبیت نانوذره‌های کاتالیستی نوری TiO₂ بر روی جاذب متخلخل مزوروزنه MCM-41 به منظور پالایش آب آلوده به آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱، ۲۱۹-۲۳۳.
- [49]. Homayoun, M. B., Dehvedar, M., & Ashhar, A. H. (2023). Comparison and design of optimal mesh size in computational fluid dynamics model of well cleaning, *Journal of Petroleum Research*, 33(1402-1), 84-99, doi: 10.22078/pr.2022.4788.3148.
- [50]. Barari, M., Lashkarbolooki, M., & Abedini, R. (2023). Effect of cationic chain length part of ionic liquid based on the imidazolium on the spreading coefficient of crude oil on dolomitic rock surface in the presence of sulfate and chloride ions, *Journal of Petroleum Research*, 33(1402-1), 133-145.
- [51]. Zhao, Z., Gao, W., Chang, J., Chen, Y., Zhang, Q., & Wang, B. (2022). An Analysis of Deep Neural Network Model in Recognition of Mud Cuttings Image for Practical Applications. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 12(4), 53-61, doi: 10.22078/jpst.2023.4852.1812.
- [52]. Rasouli, M., & Yaghobi, N. (2022). Pt-Impregnated ZnO/HZSM-5 Catalyst for Aromatics Synthesis by CO₂ Hydrogenation, *Journal of Petroleum Science and Technology*, 12(4), 13-24, doi: 10.22078/jpst.2023.5025.1855.



Investigating the Adsorption Behavior of Cobalt based Metal-organic Framework Nanoplates in Desulfurization of Oil Model

Mohammad Yaser Masoomi

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Arak University, Iran

m-masoomi@araku.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.4983.3222

Received: December/05/2022

Accepted: August/12/2023

Introduction

Sulfur compounds in oil or gas products tend to poison refining catalysts and corrode parts of internal combustion engines while producing SO_x that is responsible for causing acid rains. Therefore, sulfur compound removal is very important and necessary for both industrial and environmental reasons [1-3].

Among various techniques for sulfur removal, adsorption desulfurization (ADS) method, which is used under mild conditions, is an effective approach due to some advantages such as low energy consumption, less reactant with high performance, no need for high temperatures and high pressures of hydrogen/oxygen to achieve a low sulfur concentration [4-6]. Metal organic frameworks (MOFs), as a new class of crystalline porous materials, have received great attention in the past decade due to their intriguing structures. Some of their advantages include: high surface area, uniform structure with microporous cavities, open metal sites in the framework, designable, accessible, and tunable pores and channels [7]. Also, MOFs can provide availability of in-pore functionality and outer-surface modification with specific adsorption affinities [8].

Materials and Methods

Sonochemical Synthesis of Nano [Co₆(oba)₆(CH₃O)₄(O)₂]_n·3DMF (11NP)

Purple powder of nano TMU-11 (labeled as 11NP) was obtained using the following procedure: Co(OAc)₂·4H₂O and H₂oba were dissolved separately in a mixture of DMF/MeOH. The solution of oba ligand was added dropwise to the solution of metal

precursor in an ultrasonic bath at ambient temperature and atmospheric pressure. The resulting powder was isolated by centrifugation, washed with DMF three times and dried in air for characterization.

Evaluation of Sulfur Removal Activity

Typically, a solution of 500 ppm dibenzothiophene as representative of an aromatic sulfur compound was investigated in n-hexane. The adsorption test was carried out in a 100 mL flask including 50 mL of DBT solution and a desired amount of adsorbent (11NP) and 0.6 mL of n-dodecane as an internal standard. The mixture was vigorously stirred with constant speed of 500 rpm by a magnetic agitator at certain temperatures. At specified reaction times, samples were taken from the oil phase and prepared for analyses by centrifugation at 6000 rpm for 10 min to eliminate the possible solid particles. In order to determine sulfur content of the samples, they were analyzed by gas chromatography coupled with a flame ionization detector (GC-FID (hp)).

The data collected from the experiments were applied to estimate the conversion percentage and DBT adsorption capacity according to the batch equilibrium method as follows:

$$\% \text{ Adsorption} = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V/M \quad (2)$$

where C₀ and C_e are the initial and final concentration of DBT, respectively, q_e is the equilibrium amount of DBT adsorbed per unit mass of adsorbent (mg/g), V is the volume of the initial solution (mL) and M is the mass of the adsorbent in grams. The selectivity test

was performed on naphthalene (NA) because of its electronic and structural similarity to DBT. In order to check for catalyst reusability, the sample was washed several times by methanol, then dried at 120°C for 10 h and then was applied in a subsequent test.

Results and Discussion

Characterization of MOF

TMU-11 can be obtained quickly and easily via sonochemical procedure. A comparison between powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the simulated and experimental (resulting from the sonochemical process) confirms that the sonochemically synthesized TMU-11 is structurally identical to pristine TMU-11 (Fig. 1) 30. The morphology and particle size of 11NP was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The results showed that a uniform nano-plate morphology was obtained under ultrasonic irradiation (Fig. 2).

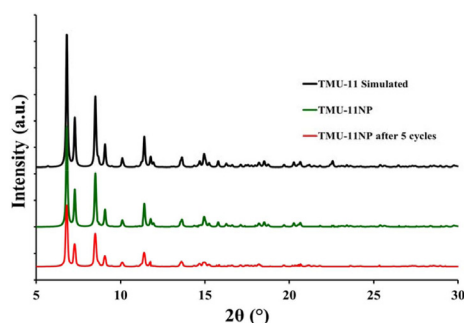


Fig. 1 Comparison of PXRD patterns for simulated TMU-11 and TMU-11NP prepared by sonochemical reaction, and PXRD pattern of the adsorbent after 5 times removal test.

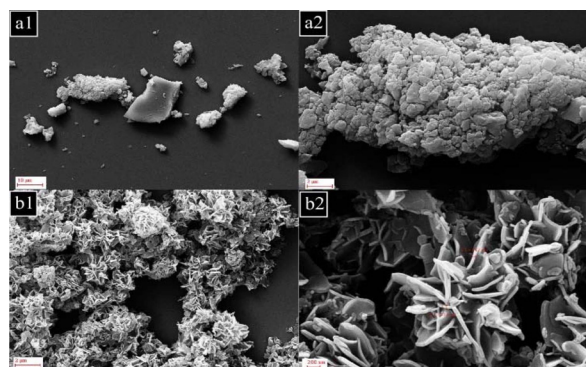


Fig. 2 FE-SEM images of (a) TMU-11 and (b) TMU-11NP synthesized by solvothermal and sonochemical reaction, respectively.

Sulfur Removal Evaluation

TMU-11 is a good candidate for adsorption of DBT because of its active sites associated with the unsaturated coordination number around Co(4) center. Here, the effect of reducing particle size and enhancement of surface area on adsorption capacity of 11NP nano-plates is investigated.

Proper adsorbents with suitable dosages and specific reaction temperature and time are required to

investigate maximum adsorption capacity of desired adsorbents in the ADS process. The role of these factors on DBT removal efficiency was evaluated. DBT removal efficiency in presence of 11NP adsorbent is increased continuously up to 15 mg and then remained constant. In other words, usage of 15 mg 11NP adsorbent leads to 65 % and 97 % removal efficiencies after 60 min at 30° and 60° C, respectively without increasing significantly in % removal by adding any further adsorbent. Therefore, 15 mg value is introduced as the proper dosage of 11NP adsorbent and further experiments are carried out on this amount of adsorbent. Also, the comparison of removal efficiency at two temperatures shows more efficiency at higher temperature of 60° C. Hence, all removal experiments are performed at the same temperature. Additionally, removal efficiency is enhanced up to 45 min and it is not increased significantly after 90 min. Thus, the optimal time to reach the maximum adsorption is 45 min. The results show that 11NP MOF can act as a superior adsorbent in ADS process compared with other adsorbents. These observations probably originate from the reduction in particle size and increased specific surface area in the case of 11NP MOF.

Conclusions

The effect of reducing particle size and enhancing surface area on the adsorption capacity of 11NP nano-plates MOF for removal of DBT was evaluated. DBT removal efficiency in presence of 11NP adsorbent was increased about 2 times compared to TMU-11 bulk material. Therefore, TMU-11 is a good candidate for adsorption of DBT because of having an active site related to the unsaturated coordination number around Co(4) center which was proved by selectivity test of DBT over NA. The data clearly showed that π - π interactions between organic linkers of TMU-11 and the aromatic ring of DBT were not responsible for the ADS process. Kinetic studies exhibited that DBT removal in presence of 11NP adsorbent obeys the pseudo-second order equation for removing of 500 ppm dibenzothiophene. In addition, nano particles of Co_3O_4 , synthesized from calcination of 11NP showed a higher DBT removal performance compared to its commercial counterpart. The results indicate that 11NP MOF can act as a superior adsorbent in ADS process compared with other adsorbents.

References

1. Tang, L., Luo, G., Zhu, M., Kang, L., & Dai, B. (2013). Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 620-626, doi. org/10.1016/j.jiec.2012.09.015.
2. Masoomi, M. Y., Bagheri, M., & Morsali, A.

- (2015). Application of two cobalt-based metal-organic frameworks as oxidative desulfurization catalysts. *Inorganic chemistry*, 54(23), 11269-11275, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01850.
3. Bagheri, M., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2017). A MoO₃-metal-organic framework composite as a simultaneous photocatalyst and catalyst in the PODS process of light oil. *ACS Catalysis*, 7(10), 6949-6956, doi.org/10.1021/acscatal.7b02581.
 4. Wang, M., Liu, W., Hou, M., Li, Q., Han, Y., Liu, G., & Zheng, M. (2016). Removal of polychlorinated naphthalenes by desulfurization and emissions of polychlorinated naphthalenes from sintering plant, *Scientific Reports*, 6(1), 26444.
 5. Kim, J., McNamara, N. D., & Hicks, J. C. (2016). Catalytic activity and stability of carbon supported V oxides and carbides synthesized via pyrolysis of MIL-47 (V), *Applied Catalysis A: General*, 517, 141-150, doi.org/10.1016/j.apcata.2016.03.011.
 6. Liu, H., Li, Y., Yin, C., Wu, Y., Chai, Y., Dong, D., & Liu, C. (2016). One-pot synthesis of ordered mesoporous NiMo-Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 493-507, doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.004.
 7. Catarineu, N. R., Schoedel, A., Urban, P., Morla, M. B., Trickett, C. A., & Yaghi, O. M. (2016). Two principles of reticular chemistry uncovered in a metal-organic framework of heterotritopic linkers and infinite secondary building units, *Journal of the American Chemical Society*, 138(34), 10826-10829, doi.org/10.1021/jacs.6b07267.
 8. Hu, M. L., Masoomi, M. Y., & Morsali, A. (2019). Template strategies with MOFs, *Coordination Chemistry Reviews*, 387, 415-435, doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021.