

ساختارهای فلزی-آلی (MOF) و کووالانسی-آلی (COF):

مروری بر جذب متان، هیدروژن و دی اکسید کربن

مهدی نیک نام شاهرک، اکبر شاهسونند، علی حفیظی، علی احمدپور*

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: ahmadpour@um.ac.ir

چکیده

ذخیره‌سازی گازهای متان و هیدروژن به‌عنوان سوخت‌های پاک در بخش حمل و نقل و جداسازی دی اکسید کربن به جهت تاثیرگذاری منفی بر محیط زیست به‌عنوان یکی از مهمترین منابع آلوده‌کننده، همواره مورد توجه محققان بوده است. جداسازی و ذخیره‌سازی این گازها در انواع خاصی از جاذب‌های نوظهور با نام‌های MOF و COF در سال‌های اخیر مورد مطالعه بسیار قرار گرفته است. این نوع از جاذب‌ها علاوه بر دارا بودن بسیاری از ویژگی‌های مطلوب جاذب‌های مرسوم (مانند کربن‌های فعال)، از لحاظ جذب برخی از مواد خاص مانند متان، هیدروژن و دی اکسید کربن نیز بسیار مطلوب‌تر عمل می‌نمایند. در این مقاله ضمن مروری بر انواع MOF و COF هایی که تاکنون ساخته شده‌اند، نحوه عملکرد آنها در جذب و ذخیره‌سازی گازهای مذکور و همچنین امکان تولید این جاذب‌ها در داخل کشور، مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

کلمات کلیدی: جاذب‌های نوظهور MOF و COF، جذب سطحی، متان، هیدروژن، دی اکسید کربن

۱- مقدمه

خالص‌سازی یا جداسازی مواد از یکدیگر به‌عنوان کلیدی‌ترین مرحله هر فرایند صنعتی شناخته می‌شود. جداسازی مواد قبل از ورود به یک واحد تولیدی و همچنین خالص‌سازی محصولات تولید شده در انتهای یک فرایند، تنها نمونه ای از کاربرد وسیع فرایندهای جداسازی در صنایع می‌باشند. در یک تقسیم‌بندی کلی می‌توان فرایندهای جداسازی را در دو گروه کلی فرایندهای مکانیکی و انتقال جرم قرار داد که هر کدام به تنهایی شامل انواع گوناگونی از فرایندها می‌شوند [۱]. فرایند جذب سطحی^۱ از زیر شاخه گروه انتقال جرم و از نوع تماس (سیال- جامد)، نقش بسیار مهمی را در بسیاری از فرایندهای جداسازی ایفا می‌نماید، به‌گونه‌ای که هم

اکنون بسیاری از فرایندهای جداسازی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به کمک این روش انجام می‌پذیرد [۲]. در اغلب موارد، جاذب‌ها در برجهایی به صورت ثابت^۲ قرار داده می‌شوند تا برخی از اجزای موجود در سیال در اثر عبور از روی آنها جدا شوند [۳]. یکی دیگر از کاربردهای مهم فرایندهای جذب سطحی علاوه بر جداسازی مواد از یکدیگر، در بحث ذخیره‌سازی انواع گازها می‌باشد. به‌عنوان مثال می‌توان ذخیره‌سازی متان و هیدروژن در جاذب‌ها برای استفاده در انواع وسایل نقلیه و یا استفاده در مواقع ضروری (مانند استفاده از گاز طبیعی ذخیره شده در جاذب‌ها هنگام اوج مصرف^۳) را نام برد. اصلی‌ترین و حساس‌ترین عامل در تعیین موفقیت و یا

2. Fixed-bed Adsorbers
3. Peak Shaving

1. Adsorption

تلاش برای ساخت جاذب‌های خاص و جدید برای بهبود این خاصیت ادامه یافته است. از میان جاذب‌های نوظهور، جاذب‌های خاصی به نام MOF^۳ و COF^۴ توانسته‌اند در زمینه جداسازی و به‌ویژه ذخیره‌سازی محدوده وسیعی از گازها بالاخص گازهای کلیدی در بخش حمل و نقل (متان و هیدروژن) بسیار موفق عمل نمایند. با وجود اینکه اولین نوع MOF، با نام (MOF-5) توسط گروه تحقیقاتی یاقی در اواخر سال ۱۹۹۹ میلادی معرفی گردید [۴]؛ اما در حدود سه دهه قبل از آن یعنی در سال ۱۹۶۵، فردی به نام تامیک به معرفی گونه‌ای از مواد پرداخت که امروزه از آنها به‌عنوان MOF، MOP^۵ یا ساختارهای ابر مولکولی^۶ نام برده می‌شود [۵]. تامیک در این روش از انواع اسیدهای آروماتیک کربوکسیلیکی دو و سه ظرفیتی که با فلزاتی نظیر روی، نیکل، آهن، آلومینیم، توریم و اورانیم پیوند داده شده بودند، استفاده نمود. در سال‌های ۱۹۶۵ و ۱۹۹۰ نیز کارهای مشابهی انجام گرفت اما هیچ یک به‌منظور ذخیره‌سازی گازی خاص مورد آزمون قرار نگرفت [۶،۷].

هر چند از پیدایش اولین نوع MOF تنها حدود ۱۰ سال می‌گذرد اما این نوع جاذب خاص به خوبی توانسته است جایگاه خود را در بخش تحقیقاتی و تا حدودی صنعتی نیز پیدا کند؛ به‌گونه‌ای که تنها تا سال ۲۰۰۵ یعنی تنها پس از گذشت ۶ سال از معرفی این نوع از جاذب‌ها، بیش از ۱۲۰۰۰ نوع MOF توسط پایگاه آماری ساختار کمبریج^۷ شناخته شده است [۸]. تعداد زیادی از این مواد در مقیاس آزمایشگاهی تولید شده و برای جداسازی و ذخیره‌سازی انواع مختلفی از گازهای مفید و مضر مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. همچنین در بخش تولیدات صنعتی، این نوع از جاذب‌ها را با نام تجاری BasoliteTM می‌شناسند که چهار نوع از آنها توسط شرکت Sigma-Aldrich تولید و روانه بازار گردیده است [۹]. جدول (۲) برخی از خواص MOF‌های تولیدی این شرکت را نشان می‌دهد. همچنین برخی از مزایای جاذب‌های نوع MOF در مقایسه با چهار نوع جاذب متداول موجود در صنعت در جدول (۳) بیان گردیده است [۱۰]. شکل (۱) نیز ساختار سه بعدی و تصویر SEM از اولین جاذب نوع MOF یعنی (MOF-5) را نشان می‌دهد.

عدم موفقیت یک فرایند جذب سطحی (اعم از جداسازی یا ذخیره‌سازی) توانایی جاذب^۱‌های به‌کار گرفته شده در آن می‌باشد که این امر موجب تولید انواع جاذب‌ها با ویژگی‌های خاص و برای کاربردهای متنوع گردیده است. از میان انواع جاذب‌های تولید شده، تنها چهار نوع کربن فعال، زئولیت، ژل سیلیس و آلومین فعال توانسته‌اند جنبه کاملاً تجاری پیدا کنند. در بین جاذب‌های مذکور، کربن فعال به‌علت پوشش محدوده وسیعی از فرایندها با فروش سالانه یک میلیارد دلار در مقام اول این رده‌بندی جای گرفته است [۳]. همچنین زئولیت با یکصد میلیون دلار، ژل سیلیس با بیست و هفت میلیون دلار و آلومین فعال نیز با بیست و شش میلیون دلار در سال، در مکان‌های بعدی پر فروش‌ترین جاذب‌های صنعتی قرار دارند [۳]. جدول (۱) برخی از کاربردهای صنعتی این چهار نوع جاذب را نشان می‌دهد.

جدول ۱- برخی از کاربردهای چهار نوع جاذب صنعتی [۳]

جاذب	کاربردهای صنعتی
کربن فعال	جداسازی هیدروکربن‌ها، مواد آلی هالوژن‌دار و حلال‌ها از بخارات، تصفیه و خالص‌سازی آب از مواد معدنی و مواد آلی هالوژن‌دار و اکسیژن‌دار، سم‌زدایی دارویی در بدن، ذخیره‌سازی متان
زئولیت	جداسازی نیتروژن از اکسیژن، ایزوپارافین‌ها از نرمال پارافین‌ها، آب از اتانول، دی‌اکسید کربن و ترکیبات گوگردی از گاز طبیعی، ترکیبات گوگردی از مواد آلی، پارا زایلین از اورتو و متا زایلین
ژل سیلیس	جداسازی آب از گاز طبیعی، هوا و گاز سنتز، جداسازی هیدروژن از ترکیبات آلی هالوژن‌دار و اکسیژن‌دار، تصفیه آب
آلومین فعال	جداسازی ترکیبات گوگردی از گاز طبیعی، هیدروژن، مایعات گازهای نفتی ^۲ و مواد آلی

هر چند چهار نوع جاذب مذکور توانسته‌اند در بسیاری از موارد جداسازی موفق عمل نمایند، اما در بخش ذخیره‌سازی گازها، به جز کربن فعال سایر جاذب‌ها چندان مطلوب عمل ننموده‌اند. از این رو

1. Adsorbent or Sorbent
2. Liquefied Petroleum Gas (LPG)

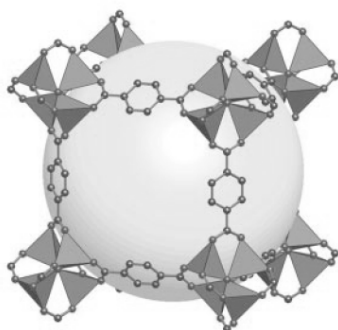
3. Metal-Organic Framework
4. Covalent-Organic Framework
5. Metal-Organic Polymers
6. Supramolecular Structures
7. Cambridge Structure Database (CSD)

جدول ۲- برخی از خواص MOFهای تولیدی توسط شرکت Sigma-Aldrich [۹]

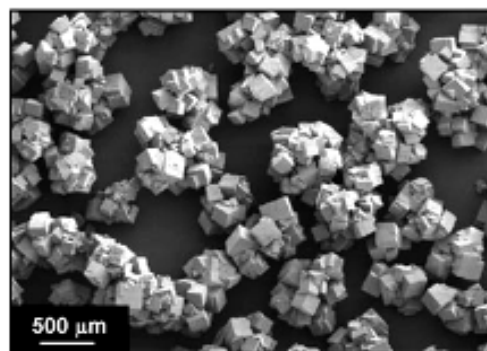
اندازه روزه ها (μm)	چگالی توده (g/cm^3)	سطح آزاد BET (m^2/g)	وزن مولکولی	فرمول شیمیایی	نام تجاری
۳۱/۵۵	۰/۴	۱۱۰۰ - ۱۵۰۰	۲۰۸/۱۰	$\text{C}_8\text{H}_5\text{AlO}_5$	<i>Basolite™ A100</i>
۱۵/۹۶	۰/۳۵	۱۵۰۰ - ۲۱۰۰	۶۰۴/۸۷	$\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cu}_3\text{O}_{12}$	<i>Basolite™ C300</i>
۴/۹	۰/۳۵	۱۳۰۰ - ۱۸۰۰	۲۹۹/۶۰	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Zn}$	<i>Basolite™ Z1200</i>
-----	۰/۱۶ - ۰/۳۵	۱۳۰۰ - ۱۶۰۰	۲۶۲/۹۶	$\text{C}_9\text{H}_3\text{FeO}_6$	<i>Basolite™ F300</i>

جدول ۳- برخی از مزایای جاذب‌های نوع MOF در مقایسه با چهار جاذب متداول موجود در صنعت [۱۰]

مزیت جاذب MOF در مقایسه با جاذب صنعتی	جاذب صنعتی
۱۰ برابر بودن سطح آزاد، ظرفیت جذب بالاتر، عدم وجود فضای غیر قابل دسترس، عدم نیاز به انرژی بالا جهت دفع، تنوع ساختاری بیشتر	زنولیت
سطح آزاد و ظرفیت جذب بالاتر	ژل سیلیس
بالا بودن سطح آزاد، عدم نیاز به انرژی بالا جهت دفع، مقاومت بالاتر و قابلیت احیا در مواجهه با آب	آلومین
استحکام در برابر دماهای بالاتر، امکان فعال‌سازی مجدد، عموماً دارای سطح آزاد بالاتر	کربن فعال



(ب)

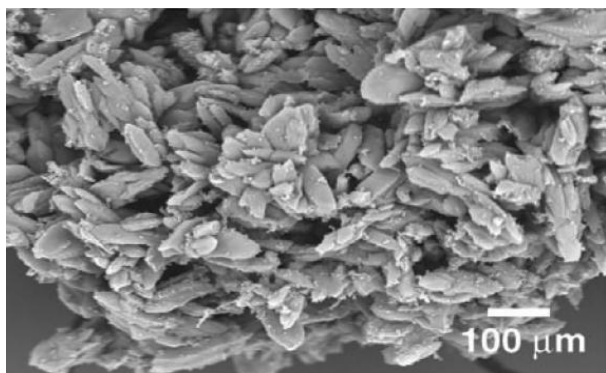


(الف)

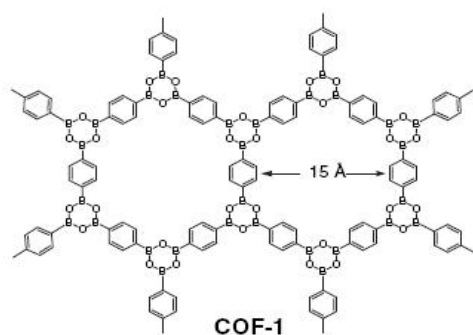
شکل ۱- (الف) تصویر SEM، (ب) ساختار سه بعدی از اولین MOF ساخته شده (MOF-5) [۵،۱۱]

مناسب در مواجهه با هوا و حلال‌های آلی، مقاومت بالای حرارتی (تا دمای حدود 600°C)، چگالی پایین (0.17 g/cm^3) برای (COF-108)، سطح آزاد بسیار بالا (سطح آزاد BET معادل $4210\text{ m}^2/\text{g}$) برای (COF-103) و توانایی کنترل کامل پارامترهای موثر در ساختمان COF نظیر تخلخل و ترکیب درصد، برخی از مهمترین خصوصیات این نوع از جاذب‌ها به شمار می‌آیند [۱۷-۱۴].

از اولین جاذب‌های گروه COF، دو نوع (COF-1) و (COF-5) می‌باشند که اساس آنها از واکنش میعانی^۵ بین بنزن دی بروئیک اسید^۶ و هگزا هیدروکسی تری فنیلن^۷ حاصل گردیده است (برای انجام واکنش، مخلوط مذکور برای مدت چند شبانه روز در دمای 85°C حرارت داده می‌شود). ساختار مولکولی و تصویر SEM این دو نوع جاذب را می‌توان به ترتیب در شکل‌های (۲) و (۳) مشاهده نمود [۱۴].



(الف)



(ب)

شکل ۲- (الف) تصویر SEM، (ب) ساختار مولکولی (COF-1) [۱۴]

بطور کلی همان گونه که از اسم این نوع از جاذب‌ها نیز مشخص است، ساختار اصلی این جاذب‌ها متشکل از یک بخش معدنی (یون‌های فلزی) و یک بخش اتصال‌دهنده‌های آلی (انواع مواد آلی) می‌باشد بگونه ای که یون‌های فلزی قابلیت اتصال به یکدیگر را در یک، دو و یا سه بعد توسط این اتصال‌دهنده‌ها دارا می‌باشند. فهرست کاملی از انواع مختلف این اتصال‌دهنده‌ها را می‌توان در منابع پیدا کرد [۱۱].

به علت ترکیب و پیوند یک بخش معدنی (یون‌های فلزی) با یک بخش آلی (اتصال‌دهنده‌های آلی)، این نوع از جاذب‌ها را با نام مواد ترکیبی (آلی - معدنی)^۱ نیز می‌شناسند. لازم به ذکر است که در تهیه (MOF-5) از دی کربوکسیلیک اسید^۲ به‌عنوان بخش آلی و از نیترات روی^۳ به‌عنوان بخش معدنی استفاده شده است. خصوصیتی نظیر پایداری مکانیکی و حرارتی بالا (به‌عنوان مثال، دمای تجزیه (MOF-5) حدود $350-400^{\circ}\text{C}$ است [۱۲])، چگالی پایین، سطح آزاد بسیار بالا (به‌عنوان مثال چگالی 0.43 g/cm^3 و سطح آزاد BET $4750\text{ m}^2/\text{g}$) برای (MOF-177) گزارش شده است [۱۳]. حفرات هم اندازه و یکنواخت و تخلخل بالا، این نوع از جاذب‌ها را به‌عنوان یکی از بهترین جاذب‌های مورد استفاده جهت ذخیره‌سازی انواع گازها مخصوصا هیدروژن و متان معرفی نموده است. میزان ذخیره‌سازی (V/V) 230 و (V/V) 190 گاز متان در دو نوع خاص MOF با نام‌های (PCN-14) و $\text{Ni}_2(\text{dhtp})$ از بیشترین مقادیر گزارش شده برای جذب متان در این نوع از جاذب‌ها بشمار می‌آید که مشخصات آنها در بخش‌های بعدی به تفصیل ارائه گردیده است.

جاذب COF نیز یکی دیگر از جاذب‌های نو ظهوری است که ساختاری مشابه با MOFها دارد. ساختار این نوع جاذب‌ها که اولین بار در سال 2005 میلادی توسط یاقی و همکارانش ارائه گردید [۱۴]، بر مبنای اتصال زنجیره‌های آلی به یکدیگر استوار می‌باشد. اما بر خلاف جاذب‌های MOF به جای استفاده از مواد معدنی، از اجزای سبکی همچون هیدروژن، بور، نیتروژن، کربن و اکسیژن که دارای قابلیت ایجاد پیوندهای قوی کووالانسی^۴ هستند، در ساختار اصلی آنها استفاده گردیده است [۱۵، ۱۶]. ویژگی‌هایی نظیر ساختمان سفت و محکم در عین سبکی (عدم وجود اتم‌های فلزی)، استحکام

5. Condensation Reaction
6. BDBA
7. HHTP

1. Organic-inorganic Hybrid Materials
2. H_2BDC
3. $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn } 4\text{H}_2\text{O}$
4. C-C, C-O, B-O

۶. ذخیره‌سازی و انتقال دارو^۲

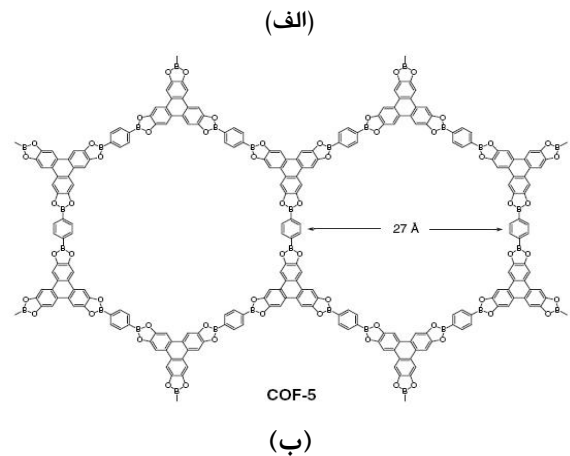
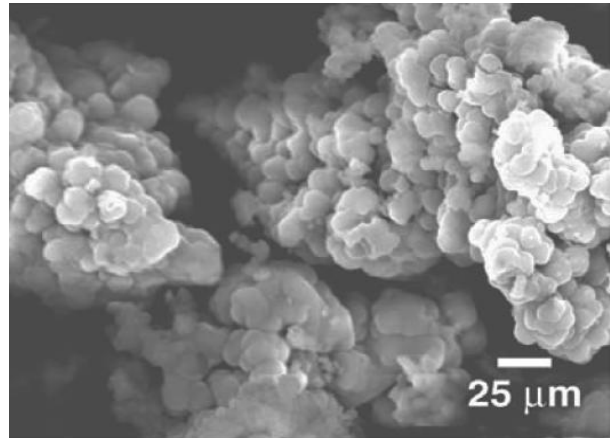
در ادامه، تنها کارهای صورت گرفته در خصوص جذب گازهای متان، هیدروژن و دی‌اکسید کربن بر روی این جاذب‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- کاربردهای جذب

همان‌گونه که در بخش‌های قبل نیز اشاره گردید، جاذب‌های MOF و COF به علت دارا بودن برخی ویژگی‌های خاص، قابلیت کاربرد در انواع فرایندهایی که به نوعی با مواد متخلخل ریز ساختار سر و کار دارند، دارا می‌باشند. از این رو نوع از مواد در سال‌های اخیر جهت ورود به بسیاری از فرایندها مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته اند بگونه‌ای که بکارگیری آنها در دامنه وسیعی از فرایندهای صنعتی تا چند سال آینده دور از ذهن نیست. با توجه به سطح آزاد بسیار بالا و همچنین چگالی پایین اغلب جاذب‌های خانواده MOF و COF، این نوع از جاذب‌ها به‌عنوان یکی از بهترین جاذب‌ها جهت ذخیره‌سازی گازهای گوناگون مطرح می‌باشند. در این میان، گازهای متان و هیدروژن به دلیل برخی از مزایا از جمله امکان استفاده در بخش حمل و نقل به‌عنوان سوختی پاک و دوستدار محیط زیست، و گاز دی‌اکسید کربن به خاطر تخریب و ضرورت حذف آن از محیط زیست، بیشتر از سایر گازها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که علاوه بر سطح آزاد، توزیع اندازه حفرات نیز در میزان جذب مطلوب یک جاذب موثر است. از آنجایی که ساختار جاذب‌های هر دو گروه MOF و COF به صورت منظم می‌باشند، لذا اغلب جاذب‌های این دو دسته تنها دارای یک اندازه مشخص از حفرات هستند. در ادامه، ظرفیت جذب انواع MOF و COF‌های استفاده شده جهت ذخیره‌سازی گازهای مذکور مرور می‌شود. لازم به ذکر است از آنجایی که ظرفیت جذب هر یک از جاذب‌ها وابسته به شرایط سنتز می‌باشد، ممکن است یک نوع جاذب خاص تحت شرایط مختلف سنتز، دارای ظرفیت جذب متفاوت باشد.

۲-۱ جذب متان

بیشترین میزان جذب متان گزارش شده توسط یک جاذب، مربوط به نوع خاصی از جاذب‌های گروه MOF به نام (PCN-14) است که



شکل ۳- (الف) تصویر SEM، (ب) ساختار

مولکولی (COF-5) [۱۴]

مجموعه‌ای از ویژگی‌های مذکور به همراه کثرت مواد آلی و معدنی، باعث گرایش روزافزون محققین هم در بخش صنعت و هم در بخش دانشگاهی در زمینه سنتز و آزمون این گروه از جاذب‌ها گردیده است. این تمایل شدید به تحقیقات به گونه‌ای است که سالانه نزدیک به ۱۰۰۰ مقاله در زمینه‌های مختلف کار بر روی MOF و بسیار به چاپ می‌رسد [۵]. از مهمترین کاربردهای مواد مذکور علاوه بر کاربرد ذخیره‌سازی گازها، می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۵، ۱۸].

۱. جداسازی انتخابی گازها
۲. خالص‌سازی گازها
۳. تشخیص مولکولی^۱
۴. کاتالیزگر
۵. جاذب‌های مغناطیسی

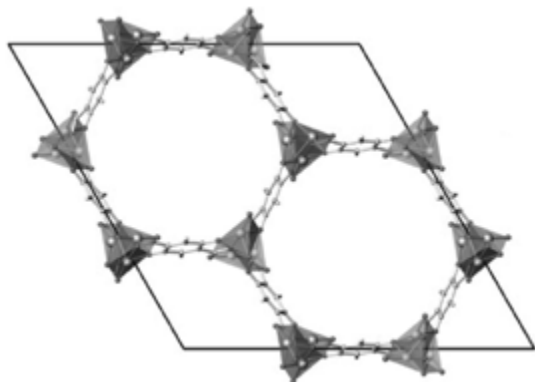
2. Drug Storage and Delivery

1. Molecular Sensing

در سال ۲۰۰۸ توسط گروه تحقیقاتی ژو معرفی گردید [۱۹]. این نوع از MOFها که به شبکه‌های هماهنگ متخلخل معروف می‌باشند به اختصار PCN^۱ نامیده می‌شوند. میزان جذب متان گزارش شده برای جاذب مذکور در فشار ۳۵ بار و دمای محیط، برابر (V/V) ۲۳۰ (حجم جذب شونده در شرایط استاندارد به حجم جاذب) می‌باشد، که این مقدار در شرایط دمایی و فشاری فوق‌الذکر، تقریباً ۲۸ درصد بیش از میزان مطلوب مورد نظر سازمان انرژی امریکا^۲ یعنی (V/V) ۱۸۰ (یا ۳۵ درصد وزنی) است [۱۹]. هر چند گروهی از محققان، میزان بالای جذب متان توسط جاذب‌های گروه PCN را به علت وجود دو نوع سایت سطحی فعال خاص، یکی مربوط به یون‌های فلزی اشباع نشده و دیگری مربوط به حفرات تقویت شده بوسیله پتانسیل واندروالس^۳، می‌دانند [۲۰]؛ اما گروهی نیز بر این باورند که ظرفیت گزارش شده در مورد جاذب (PCN-14) مقداری غیر واقعی است و تنها در اثر یک اشتباه در محاسبه چگالی جاذب حاصل گردیده است [۲۱].

از دیگر جاذب‌های این گروه، PCN-11 می‌باشد که دارای ظرفیت جذب قابل قبولی است. میزان جذب متان گزارش شده توسط این جاذب در فشار ۳۵ بار و دمای ۲۹۸ کلوین، (V/V) ۱۷۱ است [۲۲]. لازم به ذکر است که اتصال‌دهنده آلی مورد استفاده در (PCN-11) و (PCN-14) مشتقی از دی‌کربوکسیلیک، و فلز به‌کار رفته در هر دوی آنها از جنس مس (نیترات مس) می‌باشد.

جاذب‌های $M_2(dhtp)$ نوع دیگری از خانواده MOFها هستند که توسط ویو و همکارانش در سال ۲۰۰۹ ارائه گردیدند. در این جاذب ها، M نشان‌دهنده فلز (بخش معدنی) به‌کار گرفته شده در ساختار جاذب و dhtp نیز بیان‌کننده نوعی اتصال‌دهنده آلی به نام ۵و۲ دی‌هیدروکسی ترفتالیت می‌باشد. تاکنون ۵ نوع فلز در ساختار آنها به‌کار گرفته شده است که در میان آنها نیکل عملکرد بهتری داشته است. بنابر گزارشات موجود، در این گروه، جاذب $Ni_2(dhtp)$ با میزان جذب (V/V) ۱۹۰، $Co_2(dhtp)$ با ظرفیت (V/V) ۱۷۴ و $Zn_2(dhtp)$ با میزان جذب (V/V) ۱۷۱ توانسته اند عملکرد مطلوبی را در زمینه جذب متان نشان دهند [۲۲]. البته دو نوع جاذب دیگر در این گروه برای جذب متان مورد بررسی واقع شده اند اما نتوانسته اند در جذب متان، موفق عمل نمایند. میزان جذب متان در این دو نوع یعنی



شکل ۴- ساختار فضایی جاذب‌های $M_2(dhtp)$ [۲۲]

همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، جاذب MOF-5 اولین جاذب نوع MOF است که در سال ۱۹۹۹ ارائه گردید. هر چند از این جاذب به‌عنوان مهمترین جاذب خانواده MOFها یاد می‌شود؛ لیکن با میزان جذب حدود (V/V) ۱۱۰، نتوانسته است جذب مطلوبی برای متان از خود نشان دهد [۲۲].

جاذب IRMOF^۴ گروه دیگری از خانواده MOFها می‌باشد که برای اولین بار در بین سال‌های ۱۹۹۹ تا ۲۰۰۲ توسط یاقی و همکارانش سنتز و ارائه شدند [۲۳]. هسته معدنی این گروه، اکسید روی (Zn_4O) بوده که با توجه به نوع اتصال‌دهنده می‌توان انواع مختلفی از آنها را تولید نمود. جدول (۴) انواع مختلفی از جاذب‌های این گروه به همراه میزان جذب متان هر یک را نشان می‌دهد [۲۳].

همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره شد، علاوه بر جاذب‌های گروه MOF نوع دیگری از جاذب‌ها با نام COF وجود دارد که خواصی شبیه به MOFها داشته و از این رو برای ذخیره‌سازی گازها کاندیدای بسیار مناسبی می‌باشند. از گروه جاذب‌های COF، هفت جاذب جهت سنجش میزان جذب متان توسط یاقی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ مورد آزمایش قرار گرفته اند که در جدول (۵) میزان جذب هر یک از جاذب‌ها نشان داده شده است [۱۳].

1. Porous Coordination Networks
2. Department of Energy (DOE)
3. Enhanced vdW Potential Pockets

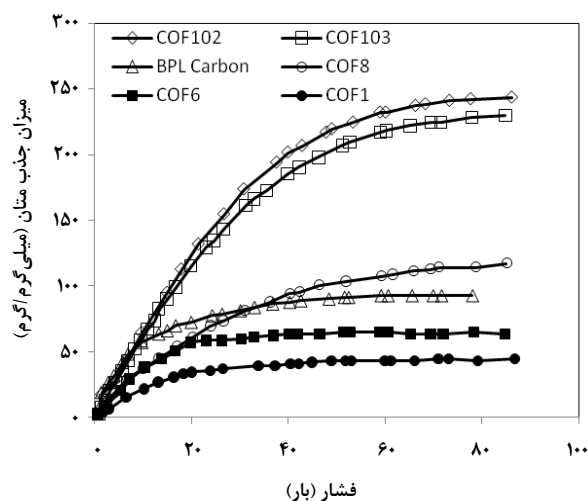
جدول ۴- میزان جذب متان جاذب‌های IRMOF [۲۳]

میزان جذب متان (V/V) در فشار ۳۵ بار و دمای محیط	نام جاذب
۱۲۸/۳۰	(IRMOF-1)
۱۳۵/۵۰	(IRMOF-6)
۱۰۰/۲۰	(IRMOF-14)
۱۴۲/۳۰	(IRMOF-0)
۱۱۵/۱۰	(IRMOF-991)
۱۶۷/۲۰	(IRMOF-992)
۱۸۱/۰۰	(IRMOF-993)

جدول ۵- میزان جذب متان در جاذب‌های COF [۱۳]

میزان جذب متان (mg/g) در فشار ۳۵ بار و دمای ۲۹۸ کلوین	نام جاذب
۴۰	(COF-1)
۸۹	(COF-5)
۶۵	(COF-6)
۸۷	(COF-8)
۸۰	(COF-10)
۱۸۷	(COF-102)
۱۷۵	(COF-103)

میزان جذب متان و هیدروژن در انواع مختلفی از جاذب‌های COF از جمله (COF-8)، (COF-10)، (COF-102)، (COF-103)، (COF-105) و (COF-108) انجام گردیده است [۲۴،۱۷] اما به نظر می‌رسد کار یاقی و همکارانش در سال ۲۰۰۹، اولین بررسی آزمایشگاهی صورت گرفته برای این گروه از جاذب‌ها جهت جذب انواع مختلفی از گازها از جمله متان، هیدروژن و دی اکسید کربن است. لازم به ذکر است که پیش‌بینی‌های مذکور برای جذب گازها توسط شبیه‌سازی مولکولی برای برخی از گازها در این گروه از جاذب‌ها تا حد قابل قبولی با نتایج واقعی مطابقت دارد. همان طور که در جدول (۵) نیز نشان داده شده است، از بین جاذب‌های این گروه، تنها دو نوع (COF-102) و (COF-103) توانسته اند به میزان مطلوب ذخیره‌سازی متان (قابل رقابت با جاذب‌های MOF) دست یابند. لازم به یادآوری است که برای سنتز جاذب‌های COF، از مخلوط کردن مشتقات مختلفی از برونیک اسیدها مانند بنزن دی برونیک اسید^۴، بی فنیل دی برونیک اسید^۵ و بنزن تری برونیک اسید^۶ به همراه هگزاهیدروکسی تری فنیل^۷ استفاده می‌گردد [۱۳]. علاوه بر موارد فوق الذکر، میزان جذب متان در برخی دیگر از جاذب‌های این دو گروه را می‌توان در جدول (۶) مشاهده نمود.



شکل ۵- ایزوترم مربوط به جذب متان در جاذب‌های

گروه COF [۱۳]

همچنین در شکل (۵) می‌توان جذب متان بر روی انواع COF‌های مذکور در دمای ۲۹۸ کلوین را مشاهده نمود. برای مقایسه عملکرد انواع جاذب‌های این گروه نسبت به جاذب‌های متداول، میزان جذب یک نوع کربن^۱ نیز در این گزارش مورد بررسی قرار گرفته است. با وجود اینکه در طی سال‌های ۲۰۰۷ و ۲۰۰۹ میلادی شبیه‌سازی‌های مولکولی^۲ به روش مونت کارلو^۳ برای پیش‌بینی

4. BDBA
5. BPDA
6. BTBA
7. HHTP

1. BPL Carbon
2. Molecular Simulation
3. Monte Carlo

جدول ۶- میزان جذب متان در سایر جاذب‌های دو گروه MOF و COF [۲۹-۱۳]

میزان جذب متان (V/V) در فشار ۳۵ بار و دمای ۲۹۸ کلوین	میزان جذب متان (mg/g) در فشار ۳۵ بار و دمای ۲۹۸ کلوین	نام جاذب
-	۱۶۰	(Cu-MOF)
۱۲۴	-	CuSiF ₆ (4,4'-bipy) ₂
۲۲۸ در فشار ۱۵۰ بار	-	HKUST-1 Cu ₃ (btc) ₂
۲۰۲ در فشار ۷۵ بار	-	Zn ₂ (bdc) ₂ dabco
-	۹/۲	(Me ₂ CO.3H ₂ O)
-	۱۰/۳۰	0.5EtOH
-	۲۹/۶۶	2Me ₂ CO
-	۱۱۰	[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₁) ₃ (dmf) ₂].4DMF.3CH ₃ OH.2H ₂ O
-	۹۵	[Zn ₄ (μ ₄ -O)(L ₁) ₃].5DMF.5C ₂ H ₅ OH.2H ₂ O
۱۵۵	-	MIL-53 (Al)
۱۶۵	-	MIL-53 (Cr)
-	۸۲/۱	(ZIF-8)
-	۸۶ در فشار ۲۸ بار	Zn ₄ O(FMA) ₃

۱۵۰ نوع MOF مختلف گزارش گردیده است. بنابراین به علت کثرت جاذب‌ها، در این بخش تنها به برخی از مهمترین جاذب‌های مذکور که تقریباً توانسته اند به میزان مطلوب ذخیره‌سازی دست یابند اشاره می‌گردد. اولین مقدار جذب هیدروژن بر روی جاذب MOF توسط یاقی و همکارانش در سال ۲۰۰۳ ارائه گردید. آنها که از جاذب (MOF-5) بدین منظور استفاده نموده بودند، توانستند به میزان ذخیره‌سازی معادل ۴/۶ درصد وزنی در دمای ۷۸ کلوین و فشار جزئی حدود ۰/۸ بار دست یابند [۳۱].

در کار مشابه دیگری که در سال ۲۰۰۹ برای جذب هیدروژن بر روی همین جاذب (MOF-5) انجام گردید، چنگ و همکارانش میزان جذب ۳ درصد وزنی در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار جزئی ۱۴/۵ بار را به دست آورده اند [۳۲]. البته میزان جذب متان و هیدروژن در محدوده وسیعی از دما و فشار بر روی این جاذب در منابع موجود می‌باشد [۲۹].

جاذب MIL نوع دیگری از خانواده MOFها است که برای جذب گازها از جمله هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است. بخش معدنی این جاذب معمولاً از جنس کروم و آلومینیم و بخش آلی آن از گروه

۲-۲ جذب هیدروژن

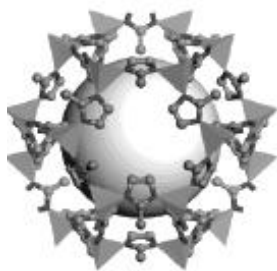
هیدروژن یکی دیگر از گازهای مهمی است که به خاطر توانایی استفاده از آن در بخش حمل و نقل به عنوان سوختی پاک، بعد از متان، جهت ذخیره‌سازی در انواع جاذب‌ها بسیار مورد توجه می‌باشد. میزان مطلوب ذخیره‌سازی مد نظر سازمان انرژی امریکا برای ذخیره‌سازی این گاز در جاذب‌ها تا سال ۲۰۱۰ برابر ۶ درصد وزنی^۱ (۴۵ g/Lit) و تا سال ۲۰۱۵ برابر ۹ درصد وزنی (۸۱ g/Lit) اعلام شده است [۳۰، ۲۵]. هر چند که اغلب کارهای صورت گرفته برای ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در دمای بسیار پایین، یعنی ۷۷ کلوین، می‌باشد، اما تلاش برای دستیابی به میزان مطلوب ذخیره‌سازی در دماهای بالاتر (حدود دمای محیط) توسط محققین ادامه دارد.

علیرغم محدود بودن کارهای صورت گرفته جهت ذخیره‌سازی متان در جاذب‌های گروه MOF و COF، ذخیره‌سازی هیدروژن در اغلب جاذب‌های این دو گروه مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است به گونه‌ای که تا سال ۲۰۰۸ میلادی، میزان جذب هیدروژن فقط در

۱. وزن جذب شونده به وزن جاذب

جدول (۷) آورده شده است. متذکر می‌گردد که جاذب (PCN-11) جزو معدود جاذب‌هایی است که توانسته است بطور همزمان در ذخیره‌سازی دو گاز متان و هیدروژن به هدف سازمان انرژی امریکا بسیار نزدیک گردد.

نوع جدیدی از جاذب‌های خانواده MOF که به تازگی سنتز شده است، ZIF8 نام دارد. این نوع جاذب که فلز روی (ZnN_4) بخش معدنی و (۲-متیل ایمیدازول) بخش آلی آن را تشکیل داده است از لحاظ ساختاری بسیار شبیه زئولیت می‌باشد [۲۹]. شکل (۷) نمایی سه بعدی از این جاذب را نشان می‌دهد.



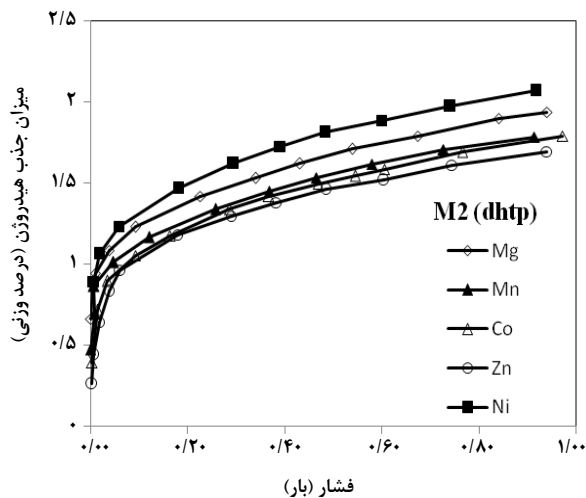
شکل ۷- ساختار سه بعدی جاذب ZIF8 [۲۹]

عملکرد این جاذب در ذخیره‌سازی هیدروژن، چندان مطلوب نبوده و در بیشترین حالت در دمای ۷۷ کلوین به میزان ۳/۳ درصد وزنی رسیده است. خاطر نشان می‌شود که این جاذب در جذب متان نیز عملکرد چندان مطلوبی نداشته است (جدول (۶)). میزان جذب هیدروژن صورت گرفته توسط سایر جاذب‌های گروه MOF در جدول (۷) نشان داده شده است. برای مشاهده فهرست کاملتری از جاذب‌های MOF به کار گرفته شده در جذب هیدروژن می‌توان به منابع مربوطه مراجعه نمود [۳۳، ۳۴، ۳۷].

هر چند به نظر می‌رسد که تنها کار آزمایشگاهی صورت گرفته در مورد جذب هیدروژن بر روی جاذب‌های خانواده COF مربوط به نتایج ارائه شده توسط یاقی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ می‌باشد [۱۳]، اما با توجه به جدید بودن، این جاذب‌ها از پتانسیل بالایی در خصوص جذب انواع مختلفی از گازها برخوردار می‌باشند. لذا انتظار می‌رود در سال‌های آتی گزارش‌های بیشتری در مورد این نوع جاذب‌ها ارائه گردد. میزان هیدروژن جذب شده توسط مجموعه‌ای از این جاذب‌ها را می‌توان در جدول (۸) مشاهده نمود. همچنین

1. MeIM

اسید کربوکسیلیک می‌باشد [۳۳]. میزان جذب هیدروژن برای MIL-53(Al) و MIL-53(Cr) به ترتیب برابر ۳/۸ و ۳/۲ درصد وزنی در دمای ۷۷ کلوین و فشار ۱/۶ MPa گزارش گردیده است [۳۳]. به نظر می‌رسد که از بین جاذب‌های این گروه، MIL-101(Cr) با میزان جذب ۶/۱ درصد وزنی هیدروژن بهترین عملکرد را دارا باشد [۳۳]. همان طور که در بخش قبل نیز اشاره شد، جاذب IRMOF برای اولین بار توسط یاقی و همکارانش ارائه گردید. آنها این نوع از جاذب‌ها را برای ذخیره‌سازی هیدروژن نیز مورد آزمایش قرار دادند [۳۴]. میزان جذب هیدروژن بر روی سایر جاذب‌های این گروه در جدول (۷) نشان داده شده است. شکل (۶) نیز ایزوترم (تک‌دمای) جذب هیدروژن بر روی جاذب‌های گروه $M_2(dhtp)$ را نشان می‌دهد، همان طور که در این شکل نشان داده شده است، در بین جاذب‌های این گروه، همانند جذب متان، $Ni_2(dhtp)$ در جذب هیدروژن نیز رفتار بهتری را از خود نشان می‌دهد [۳۵].



شکل ۶- تک‌دمای جذب هیدروژن بر روی جاذب‌های

$M_2(dhtp)$ در دمای ۷۷ K [۳۵]

بر خلاف میزان جذب بسیار بالای متان توسط جاذب (PCN-14)، این جاذب تنها با جذب ۴/۴۲ درصد وزنی هیدروژن نتوانسته است در جذب این ماده مطلوب عمل کند (البته در فشارهای پایین، بیشترین میزان جذب هیدروژن را نشان می‌دهد لیکن تا میزان مطلوب DOE فاصله زیادی دارد). جاذب (PCN-11) به همراه دو جاذب دیگر یعنی (PCN-6) و (PCN-6) در این گروه عملکرد تقریباً موافی دارند [۳۶]. میزان جذب هیدروژن در جاذب‌های این گروه، در

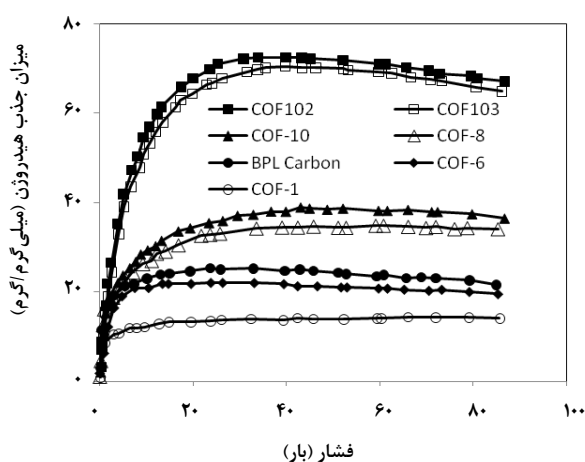
تکدامی مربوط به هیدروژن جذب مذکور در شکل (۸) نشان داده شده است.

جدول ۸- جذب هیدروژن در جاذب‌های COF [۱۳]

میزان جذب هیدروژن (wt%) در دمای ۷۷ کلوین در حالت اشباع	نام جاذب
۱/۴۸	(COF-1)
۳/۵۸	(COF-5)
۲/۲۶	(COF-6)
۳/۵	(COF-8)
۳/۹۲	(COF-10)
۷/۲۴	(COF-102)
۷/۰۵	(COF-103)

مشابه عملکرد این نوع از جاذب‌ها در جذب متان، در این حالت نیز تنها دو نوع جاذب (COF-102) و (COF-103) توانسته‌اند به میزان مطلوب ذخیره‌سازی هیدروژن (مد نظر سازمان انرژی امریکا) دست یابند.

البته در برخی از مقالات شبیه‌سازی مولکولی پیش‌بینی شده است که بیشترین میزان جذب هیدروژن در جاذب‌های نوع COF مربوط به (COF-108) با میزان جذبی معادل ۱۸/۹ درصد وزنی در دمای ۷۷ کلوین می‌باشد هرچند که تاکنون کار عملی برای بررسی صحت این ادعا انجام نشده است [۳۹].



شکل ۸- تکدامی مربوط به جذب هیدروژن در

جاذب‌های گروه COF [۱۳]

جدول ۷- میزان جذب هیدروژن در سایر جاذب‌های

گروه MOF [۱۸-۳۸]

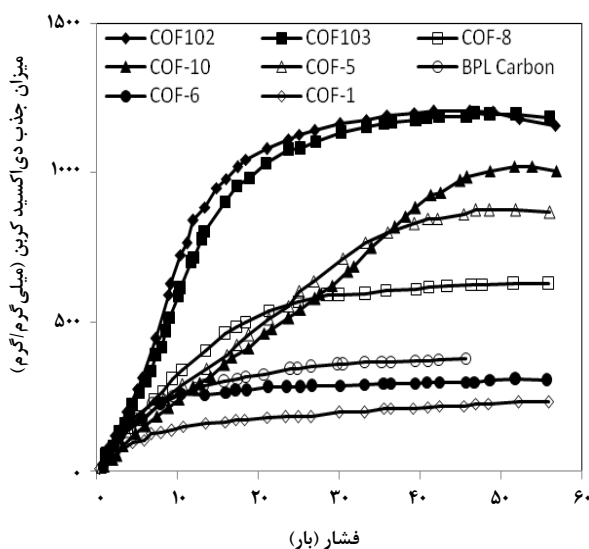
میزان جذب هیدروژن (wt%) در دمای ۷۷ کلوین	نام جاذب
۱۸/۵ g/l در فشار مطلق ۴۰ بار	(Cu-MOF)*
۴/۲	(PCN-10)**
۵/۰۴	(PCN-11)**
۳/۰۵ در فشار اتمسفری	(PCN-12)
۲/۴۰ در فشار اتمسفری	(PCN-12')
۴ در فشار ۵۰ بار	(PCN-6')
۶/۷ در فشار ۵۰ بار	(PCN-6)
۴/۲	(MOF-505)**
۶/۷۰	(Cu-tpa)**
۷/۰۱	(Cu-qpa)**
۵/۲ در فشار ۳۹ بار	Zn ₄ O(FMA) ₃
۴/۷ در فشار ۵۰ بار	(IRMOF-1)
۴/۸ در فشار ۵۰ بار	(IRMOF-6)
۱/۵ در فشار ۴۰ بار	(IRMOF-8)
۳/۵ در فشار ۳۵ بار	(IRMOF-11)
۰/۸۹ در فشار ۴۰ بار	(IRMOF-18)
۶/۷ در فشار ۷۰ بار	(IRMOF-20)
۷/۵ در فشار ۷۰ بار	(IRMOF-177)
۱/۷ در فشار ۱۰ بار	MIL-96(Al)
۳/۳ در فشار ۲۵ بار	MIL-100 (Cr)
۶/۱ در فشار ۶۰ بار	MIL-101 (Cr)
۰/۹ در فشار ۱۰ بار	MIL-102 (Cr)
۳/۶ در فشار ۵۰ بار	(HKUST-1)
۴/۰۲ در فشار ۲۰ بار	Cu ₂ (bptc)
۶/۰۶ در فشار ۲۰ بار	Cu ₂ (tpc)
۶/۰۷ در فشار ۲۰ بار	Cu ₂ (qpc)
۰/۲ در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۸۹ کلوین	Cu ₂ (pzdc) ₂ (pyz) (CPL-1)

*: سنتز شده به روش الکترولیز شیمیایی

** : میزان جذب در حالت اشباع (حداکثر)

در فشار ۱۰ بار، بیشترین مقادیر گزارش شده از جذب این ماده می‌باشند [۳۰، ۲۸، ۱۳].

در بخش‌های قبل میزان جذب متان و هیدروژن بر روی جاذبی به نام $Zn_4O(FMA)_3$ بیان گردید (جدول‌های (۶) و (۷)). این جاذب نوع جدیدی از جاذب‌های گروه IRMOF محسوب می‌شود که در سال ۲۰۰۹ روش سنتز آن توسط ژو و همکارانش ارائه شد. مشابه تمامی جاذب‌های این گروه، هسته معدنی این جاذب از جنس فلز روی و اتصال‌دهنده آلی آن مشتقی از فومرات^۱ می‌باشد [۳۷]. میزان جذب دی‌اکسید کربن در این جاذب در فشار ۲۹ بار و دمای ۳۰۰ کلوین معادل ۶۹ درصد وزنی (mmol/g) می‌باشد که این میزان در مقایسه با سایر جاذب‌های MOF تقریباً مطلوب است. مشابه جذب متان و هیدروژن بر روی جاذب‌های گروه COF، بازهم به نظر می‌رسد که تنها کار عملی صورت گرفته برای جذب دی‌اکسید کربن بر روی این نوع از جاذب‌ها مربوط به یاقی و همکارانش می‌باشد [۱۳]. شکل (۹) مقادیر جذب دی‌اکسید کربن بر روی انواع COF را در دمای ۲۹۸ کلوین نشان می‌دهد. همچنین در جدول (۹) می‌توان سایر جاذب‌های MOF و COF مورد استفاده در جذب دی‌اکسید کربن را مشاهده کرد.



شکل ۹- تکدماهای مربوط به جذب دی‌اکسید کربن در جاذب‌های گروه COF [۳۷]

1. Fumarate (FMA)

نتیجه اینکه هر چند برخی از جاذب‌های خانواده MOF و COF توانسته اند به میزان مطلوب ذخیره‌سازی هیدروژن تعیین شده از سوی سازمان انرژی آمریکا تا سال ۲۰۱۰، دست یابند اما تا رسیدن به میزان مطلوب جذب در سال ۲۰۱۵ فاصله زیادی دارند. بنابراین روش‌های سنتز این نوع از جاذب‌ها و یا حتی نوع جاذب‌ها برای رسیدن به این هدف بایستی بهبود یابند.

۳-۲ دی‌اکسید کربن

گازهای گلخانه‌ای یکی از مهمترین منابع آلوده‌کننده محیط زیست به‌شمار می‌آیند. گازهایی همچون دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد و آمونیاک از جمله مهمترین گازهای سمی محسوب می‌شوند که به نحوی باید از تولید و انتشار آنها در محیط زیست جلوگیری شود. بدیهی است به علت اهمیت دی‌اکسید کربن به‌عنوان ماده واسطه در اغلب فرایندهای تولید هیدروژن [۲۸]، ایجاد و تشدید خوردگی در خطوط لوله انتقال گاز و کاهش ارزش حرارتی گاز، کارهای صورت گرفته برای جداسازی این ماده نسبت به سایر مواد فوق‌الذکر بیشتر است. یکی از راه‌های مورد استفاده برای حذف و جداسازی گازهای مذکور، استفاده از فرایند جذب سطحی است. بنابراین در این بخش، تحقیقات انجام شده در زمینه جذب و ذخیره‌سازی گاز دی‌اکسید کربن در نوع خاصی از جاذب‌ها (MOF و COF) مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

اولین مطالعه انجام شده برای جذب دی‌اکسید کربن بر روی خانواده MOF‌ها مربوط به جذب این ماده در جاذب (MOF-2) توسط یاقی و همکارانش صورت گرفت. این جاذب دارای بخش معدنی از جنس روی و بخش آلی از جنس بنزن دی‌کربوسیلیت می‌باشد. جذب دی‌اکسید کربن بر روی جاذب مذکور در فشار اتمسفریک و دمای ۱۹۵ کلوین برابر ۲ (mmol/g) گزارش شده است [۳۴].

گروه جاذب‌های MIL نیز برای جذب دی‌اکسید کربن بسیار مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان جاذب‌های این گروه، (MIL-101(Cr)) با میزان جذب (mmol/g) ۴۰ در فشار ۵۰ بار و دمای محیط، جاذب (MIL-53(Cr))، (MIL-53(Al)) و (MIL-47(V)) با جذب یکسان (mmol/g) ۸ در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۰۴ کلوین، (MIL-96) با جذب (mmol/g) ۴/۴ و (MIL-102) با میزان جذب (mmol/g) ۳/۱

جدول ۹- میزان جذب دی اکسید کربن در سایر جاذب‌های گروه

MOF و COF [۱۳]

میزان جذب دی اکسید کربن (mg/g) در دمای ۲۹۸ کلوین	نام جاذب
۲۳۰	(COF-1)*
۸۷۰	(COF -5)*
۳۱۰	(COF -6)*
۶۳۰	(COF -8)*
۱۰۱۰	(COF -10)*
۱۲۰۰	(COF -102)*
۱۱۹۰	(COF -103)*
۱۴۹۰	(MOF-177)**
۹۷۰	(IRMOF-1)**
۸۷۰	(IRMOF-6)**

P=40 bar **: **

P=55 bar **: **

مطابق آنچه در جدول (۹) نشان داده شده است، در میان جاذب‌های گروه COF، سه نوع آنها: (COF-10)، (COF-102) و (COF-103) دارای عملکرد مناسبی برای جذب دی اکسید کربن می‌باشند.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت جداسازی و ذخیره‌سازی گازهای مهمی نظیر متان، هیدروژن و دی اکسید کربن، روش‌ها و فرایندهای گوناگونی می‌توان برای دستیابی به این هدف مورد استفاده قرار داد. از پرکاربردترین و در عین حال موثرترین فرایندهای مورد استفاده در این خصوص، جذب سطحی است که در اغلب صنایع بزرگ و کوچک به کار گرفته می‌شود. جاذب‌ها به‌عنوان اصلی‌ترین عامل در موفقیت و یا عدم موفقیت یک فرایند جذب سطحی به شمار می‌آیند؛ لذا متناسب با نیاز هر بخش می‌توان جاذب‌های مختلف با کارایی‌ها و توانایی‌های متفاوت را به کار گرفت. جذب و ذخیره‌سازی گازها یکی از مهمترین کاربردهای مواد نوظهور MOF و COF می‌باشد که در برخی موارد با عبور از مرزهای مطلوب تعیین شده از سوی سازمان انرژی امریکا، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققین واقع گردیده اند. کثرت مواد آلی و معدنی، امکان تولید مواد آلی ترکیبی و همچنین ساده بودن نسبی فرایند سنتز، سبب

جهت گیری اغلب تحقیقات انجام شده به این سمت گردیده است. با وجود حجم گسترده کارهای صورت گرفته برای بررسی میزان جذب گازها در این نوع از جاذب‌ها، مطالعات انجام شده برای مشاهده نحوه عملکرد جاذب‌های مذکور در حالت دینامیکی (فرایند جذب سطحی) بسیار کم و معدود می‌باشد [۴۰]. لذا هر چند این دو گروه از جاذب‌ها توانسته اند در حالت تعادلی، ظرفیت بالایی از جذب را به نمایش بگذارند اما موفقیت بکارگیری آنها در فرایندهای عملی جذب سطحی و در مواقعی که انتقال جرم کنترل‌کننده فرایند باشد، مستلزم توانایی جداسازی و جذب مواد در حالت دینامیکی نیز می‌باشد. از این رو انتظار می‌رود که در آینده، بسیاری از کارها در زمینه آزمون این مواد در شرایط دینامیکی جهت گذاری گردد.

از آنجایی که روش‌های شبیه‌سازی مولکولی می‌توانند کمک شایانی در پیش بینی میزان جذب مواد در انواع جاذب‌ها بنمایند، در بسیاری از موارد حتی قبل از سنتز یک جاذب جدید، به بررسی توانایی جذب آن به کمک یکی از روش‌های موجود مانند مونت کارلو می‌پردازند [۴۲،۴۱،۲۴،۱۷]. این کار علاوه بر صرفه جویی در زمان و هزینه‌های سنتز، باعث به وجود آمدن ترکیباتی دلخواه متناسب با نیاز فرایند نیز خواهد شد. همچنین با توجه به توانایی برخی از روش‌های شبیه‌سازی مولکولی مانند شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی^۱ به کار در شرایط دینامیکی، می‌توان نحوه عملکرد جاذب‌های مذکور را در چنین شرایطی نیز پیش‌بینی کرد و تا حدودی از هزینه آزمایش‌ها در این زمینه کاست. هر چند که به علت پیچیده بودن معادلات مولکولی حاکم بر سیستم در شرایط دینامیکی، به نظر می‌رسد که برای این نوع از جاذب‌های خاص تا کنون کاری در این زمینه صورت نگرفته باشد، اما دور از انتظار نیست که برخی از کارهای آتی به این بخش نیز اختصاص داده شود. نکته آخر اینکه با توجه به مشکل دسترسی به مواد اولیه مورد نیاز جهت سنتز جاذب‌های مطلوب MOF و COF در داخل کشور و همچنین هزینه بسیار بالای تهیه آنها، انتظار نمی‌رود که تا چند سال آینده بتوان از این جاذب‌ها، حتی در بخش‌های تحقیقاتی، به طور گسترده استفاده کرد. از طرفی رقابت نزدیک کربن فعال با این نوع از جاذب‌ها در جذب گازهای مذکور (مخصوصاً متان) و حتی در برخی موارد برتر بودن کربن فعال از حیث هزینه‌های تمام شده، کاربرد این مواد در صنعت را، حتی در کشورهای پیشرفته، محدود

1. Molecular Dynamic (MD)

- [14] Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, *Science*", 310, pp 1166–1170, (2005).
- [15] Wan, S., Guo, J., Kim, J., Ihee, H. and Jiang, D., "A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework". *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, pp 8826–8830, (2008).
- [16] Hunt, J. R., Doonan, C. J., LeVangie, J. D., Cote, A. P. and Yaghi, O. M., "Reticular Synthesis of Covalent Organic Borosilicate Frameworks", *J. AM. CHEM. SOC.*, 130, pp11872–11873, (2008).
- [17] Garberoglio, G., "Computer Simulation of the Adsorption of Light Gases in Covalent Organic Frameworks", *Langmuir*, 23, pp 12154-12158, (2007).
- [18] Qiu, L. G., NaGu, L., Hu, G., Zhang, L., "Synthesis, structural characterization and selectively catalytic properties of metal-organic frameworks with nano-sized channels: A modular design strategy", *Journal of Solid State Chemistry*, 182, pp 502–508, (2009).
- [19] Ma, S., Sun, D., Simmons, J. M., Collier, C. D., Yuan, D., Zhou, H.C., "Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, pp 1012-1016, (2008).
- [20] Zhou, W., "Methane storage in porous metal-organic frameworks: current records and future perspectives", *The chemical records*, 10, pp 200–204, (2010).
- [21] Yeon, S. H., Osswald, S., Gogotsi, Y., Singer, J. P., Simmons, J. M., Fischer, J. E., Lillo-Ródenas, M. A. Linares-Solano, Á., "Enhanced methane storage of chemically and physically activated carbide-derived carbon", *Journal of Power Sources*, 191, pp 560–567, (2009).
- [22] Wu, H., Zhou, W., Yildirim, T., "High-Capacity Methane Storage in Metal-Organic Frameworks *M2(dhtp): The Important Role of Open Metal Sites*", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, pp 4995-5000, (2009).
- [23] Ren, T. D., Sarkisov, L., Yaghi, O. M. and Snurr, R. Q., "Design of New Materials for Methane Storage", *Langmuir*, 20, pp 2683-2689, (2004).
- [24] Yang Q. and Zhong, C., "Molecular Simulation Study of the Stepped Behaviors of Gas Adsorption in Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks", *Langmuir*, 25, pp 2302-2308, (2009).
- [25] Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. C., "Potential applications of metal-organic frameworks", *Coord. Chem. Rev.* (2009), doi:10.1016/j.ccr.2009.05.019.
- [26] Kondo, M., Shimamura, M., Noro, S., Minakoshi, S., Asami, A., Seki, K. and Kitagawa, S., "Microporous Materials Constructed from the Interpenetrated Coordination Networks". Structures and Methane Adsorption Properties, *Chem. Mater.*, 12, pp 1288-1299, (2000).
- می‌نماید. بنابراین انتظار ورود این نوع از جاذب‌ها به صنایع داخلی کشور تا چند دهه آتی بسیار بعید به نظر می‌رسد؛ اما امید است با جهت‌گیری‌های مناسب و برنامه‌ریزی شده دانشگاه‌ها و صنایع داخلی، حداقل بتوان بخش تحقیقاتی این زمینه را فعال نمود.

مراجع

- [1] Treybal, R.E., *Mass Transfer Operation*, Third Edition, McGraw-Hill Publishing Company, (1980).
- [2] Seider, W. D., Seader, J. D., Lewine, D. R., *Product and Processes Design Principles, Synthesis, Analysis and Evaluation*, Second Edition, John Wiley and Sons, (2004).
- [3] Yang, R. T. *Adsorbents: Fundamentals And Applications*, John Wiley and Sons, (2003).
- [4] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, 402, pp 276-279, (1999).
- [5] Czaja, A. U., Trukhan, N., Müller, U., "Industrial applications of metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 38, pp 1284-1293, (2009).
- [6] Hoskins, B. F., Robson, R., "Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods", *J. Am. Chem. Soc.*, 112, pp1546-1554, (1990).
- [7] Biondi, C., Bonamico, M., Torelli, L., Vacicgo, A., "On the structure and water content of copper (II) tricyanomethanide", *Chem. Commun. (London)*, 10, pp191-192, (1965).
- [8] Tranchemontagne, D., Hunt, J. R., Yaghi, O. M., "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*", 64, pp 8553–8557, (2008).
- [9] www.sigmaaldrich.com.
- [10] The world record in surface area_ Basolite metal organic frameworks, BASF Chemical Company. (2010).
- [11] Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J., "Reticular synthesis and the design of new materials", *Nature*, 423, pp 705-714, (2003).
- [12] Britt, D., Tranchemontagne, D., Yaghi, O. M., "Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases", *PNAS*, August 19, 105, pp 11623–11627, (2008).
- [13] Furukawa, H., Yaghi, O. M., "Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications", *J. AM. CHEM. SOC.* 131, pp 8875–8883, (2009).

- [27] Kesanli, B., Cui, Y., Smith, M. R., Bittner, E. W., Bockrath, B. C. and Lin, W., "Highly Interpenetrated Metal–Organic Frameworks for Hydrogen Storage", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, pp 72–75, (2005).
- [28] Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. and Ferey, G., "Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47", *J. AM. CHEM. SOC.*, 127, pp 13519-13521, (2005).
- [29] Zhou, W., Wu, H., Hartman, M. R., and Yildirim, T., "Hydrogen and Methane Adsorption in Metal-Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study", *J. Phys. Chem. C*, 111, pp 16131-16137, (2007).
- [30] Morris, R. E. and Wheatley, P. S., "Gas Storage in Nanoporous Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, pp 4966–4981, (2008).
- [31] Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks", *Science*, 300, pp 1127-1129, (2003).
- [32] Cheng, S., Liu, S., Zhao, Q., Li, J., "Improved synthesis and hydrogen storage of a microporous metal–organic framework material", *Energy Conversion and Management* 50, pp 1314–1317, (2009).
- [33] Latroche, M., Surble, S., Serre, C., Draznieks, C. M., Llewellyn, P. L., Lee, J.H., Chang, J. S., Jhung, S. H. and Ferey, G., "Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal–Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101", *Angew. Chem.*, 118, pp 8407–8411, (2006).
- [34] Rowsell, J. L. C., Millward, A. R., Park, K. S. and Yaghi, Omar M., "Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks", *J. AM. CHEM. SOC.*, 126, pp 5666-5667, (2004).
- [35] Zhou, W., Wu, H. and Yildirim, T., "Enhanced H₂ Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions", *J. AM. CHEM. SOC.*, 130, pp 15268–15269, (2008).
- [36] Wang, X., Ma, S., Rauch, K., Simmons, J. M., Yuan, D., Wang, X., Yildirim, T., Cole, W. C., López, J. J., Meijere, A. and Zhou, H. C., "Metal-Organic Frameworks Based on Double-Bond-Coupled Di-Isophthalate Linkers with High Hydrogen and Methane Uptakes", *Chem. Mater.*, 20, pp 3145–3152, (2008).
- [37] Xue, M., Liu, Y., Schaffino, R. M., Xiang, S., Zhao, X., Zhu, G. S., Qiu, S. and Chen, B., "New Prototype Isoreticular Metal-Organic Framework Zn₄O(FMA)₃ for Gas Storage", *Inorg. Chem.*, 48, pp 4649–4651, (2009).
- [38] Rowsell J. L. C. and Yaghi, O. M., "Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, pp 4670–4679, (2005).
- [39] Yaghi O. M. and Li, Q., "Reticular Chemistry and Metal-Organic Frameworks for Clean Energy", *MRS BULLETIN.*, 34, pp 682-690, (2009).
- [40] Ba’rcia, P. S., Zapata, F., Silva, J. A. C., Rodrigues, A. E., Chen, B., "Kinetic Separation of Hexane Isomers by Fixed-Bed Adsorption with a Microporous Metal-Organic Framework", *J. Phys. Chem. B*, 111, pp 6101–6103, (2007).
- [41] Lamia, N., Jorge, M., Granato, M. A., Almeida Paz, F. A., Chevreau, H., E.Rodrigues, A., "Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal–organic framework: Molecular simulation and experiment, *Chemical Engineering Science*", 64, pp 3246 – 3259, (2009).
- [42] Sadus, R. J., "Molecular Simulation of Fluids Theory, Algorithms and Objective-Orientation", Elsevier Science B. V, (1999).