

# مروری بر نانو جاذب‌های آلی - فلزی و به‌کارگیری آنها در فرآیندهای نم‌زدایی

زینب نورپور<sup>۱</sup>، شهرام قنبری پاکدهی<sup>۲\*</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۳</sup>

۱- ایران، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی

۲- ایران، تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۳- ایران، تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، گروه توسعه فناوری نانو و کربن، کد پستی ۱۴۸۵۷۳۳۱۱۱

نویسنده مسئول، ایمیل: sh\_ghanbari73@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۱۹

## چکیده:

ترکیبات آلی-فلزی، نسل جدیدی از نانو جاذب‌ها با ظرفیت بالای جذب هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰ درصد حجم خالی)، سطح ویژه‌ی بسیار بالا (بیش از  $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ )، روش‌های متنوع و ساده‌ی سنتز، قابلیت تنظیم اندازه‌ی منافذ، چگالی کم، زیست‌سازگاری بالا، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا و همچنین مصرف انرژی کم حین فرآیند احیا، توجه محققین را به خود جلب کرده‌اند. این ساختارها بنا به ویژگی‌های استثنایی ذکر شده، در زمینه‌های بسیار متعددی از جمله جذب سطحی و کاتالیست، کاربرد دارند. از آنجاکه یکی از مهمترین و پرکاربردترین فرآیندهای صنعتی، فرآیند نم‌زدایی و جذب رطوبت در گازها و مایعات است در این مقاله نانو جاذب‌هایی که دارای معیارهای اساسی از جمله ظرفیت جذب بالا و پایداری عملیاتی در برابر آب هستند معرفی و با سایر جاذب‌های تجاری از جمله زئولیت‌ها و سیلیکاژل مقایسه گردیده‌اند. نتایج این تحقیق نشان داد که جاذب‌های آلی-فلزی به دلیل پایداری بالا در محیط آبی و خصوصیات سطح و تخلخل مناسب، از ظرفیت جذب بالایی برای نم‌زدایی برخوردار هستند.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) - جذب آب - ظرفیت جذب - چارچوب‌های پایدار - جذب سطحی - نم‌زدایی.

## ۱- مقدمه

امروزه انواع فرآیندهای متفاوت جداسازی گازها و مایعات گسترش یافته است. اما تکنولوژی جذب سطحی به دلیل مصرف انرژی کمتر و سهولت عملیاتی و همچنین کاربردهای متمایز، در صنعت اهمیت بیشتری یافته است. پدیده‌ی جذب سطحی عبارت است از جذب مولکول‌های ماده‌ی جذب شونده (ماده‌ی گازی یا مایع) بر روی سطح جاذب [۱]. معمولاً ذرات جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از بستر عبور داده می‌شود تا جاذب تقریباً اشباع شود و دیگر نتوان به جداسازی مورد نظر دست یافت. در جذب سطحی، از جامد متخلخل استفاده می‌شود که سطح جذب بسیار زیادی را ایجاد می‌کند. هرچه سطح ویژه و حجم تخلخل

جاذب افزایش یابد، ظرفیت جذب نیز بیشتر می‌شود [۲]. در تمامی فرآیندهای جذب سطحی، ذرات جاذب ظرفیت محدودی برای جذب مولکول‌های فاز سیال دارند و بنابراین تماس بیشتر آنها با خوراک در نهایت منجر به ایجاد یک تعادل ترمودینامیکی بین فازهای سیال و جامد می‌گردد. در شرایط تعادلی سرعت جذب و دفع سیال برابر می‌شود و در این حالت بازایی و فعال نمودن مجدد جاذب امری ضروری است [۱]. عامل اساسی در تعیین موفقیت و یا عدم موفقیت یک فرآیند جذب سطحی، نوع جاذب است. در گذشته استفاده از جاذب‌ها بر مبنای سعی و خطا استوار بوده که با انجام آزمایش کیفیت آنها مشخص می‌شد، اما امروزه به لحاظ علمی در بررسی‌های انجام شده، ساختار منافذ، تخلخل، انرژی‌های سطحی و دیگر





پارامترهای یک جاذب را از پیش تعیین و بر مبنای آن از جاذب استفاده می‌کنند. در جاذب‌هایی با ساختار مولکولی منظم، مقدار جذب افزایش یافته و میزان انتخاب‌پذیری نیز زیاد می‌شود [۳].

یکی از فرآیندهای مهم و پر کاربرد صنعتی، فرآیند خشک کردن (نم‌زدایی) است. به این دلیل که مولکول‌های آب دارای اندازه‌ی بسیار کوچک (در حدود  $2/56 \text{ \AA}$ ) و ساختار قطبی هستند، جاذب مورد نظر نیز باید دارای حفرات بسیار ریز، سطح مخصوص بالا و ساختار قطبی باشد. از میان جاذب‌های مختلف، سیلیکاژل، آلومینای فعال، زئولیت و کربن فعال دارای چنین ویژگی‌هایی هستند و به خوبی مولکول‌های آب را جذب می‌کنند [۴].

برای مقایسه‌ی عملکرد جاذب‌ها در فرآیند نم‌زدایی، باید ویژگی‌های مختلف یک جاذب از قبیل ظرفیت جذب، سرعت جذب، قیمت جاذب، جذب انتخابی مولکول‌های آب، نحوه‌ی بازیابی جاذب و مکانیزم جذب را در کنار هم مورد بررسی قرار داد. اگر چه جاذب‌های مذکور (به ویژه زئولیت‌ها) به دلیل تخلخل و ظرفیت بالای جذب، به‌طور گسترده‌ای در واحدهای آبگیری استفاده می‌شوند اما اغلب این مواد برای احیا به دمای بالای  $150^\circ \text{C}$  نیاز دارند. جاذب‌های نانو با ساختار آلی-فلزی، علاوه بر خواص استثنایی کاربردی (که در ادامه معرفی می‌شود)، در دمای کمتر از  $80^\circ \text{C}$  بازیابی می‌شوند که به لحاظ مصرف انرژی بسیار حائز اهمیت است [۵]. چارچوب‌های آلی-فلزی<sup>۱</sup> از دو جزء اصلی، یک یون فلزی و یک لیگاند آلی به نام اتصال دهنده تشکیل شده‌اند. این چارچوب‌ها دارای ماهیت هیبریدی آلی-معدنی هستند که خاصیت‌های هر دو عنصر آلی و معدنی را داراست که از برتری آن محسوب می‌شود. حفره‌های کاملا منظم و یکنواخت از دیگر مزایای این چارچوب‌هاست زیرا از تکرار واحدهای یکسانی به‌وجود آمده‌اند. این امر عامل مهمی در افزایش گزینش‌پذیری و از عوامل مهم تمایز این دسته از مواد کربنی و زئولیت‌هاست. تنوع بسیار زیاد این ترکیبات از تنوع در نوع لیگاند و فلز ناشی می‌شود. این چارچوب‌ها قابلیت طراحی کم‌نظیری دارند. به راحتی می‌توان با تغییر لیگاند یا فلز مرکزی به خواص فیزیکی، شیمیایی و اندازه‌ی حفره‌های متفاوتی دست یافت. مزیت دیگر این ترکیبات، شرایط متعادل سنتز آنهاست. می‌توان این مواد را به‌طور معمول در دمای اتاق تا  $220^\circ \text{C}$ ، فشارهای صفر تا  $20$  اتمسفر، pH های ۱ تا

۱۰ و روش‌های مختلف حلال گرمایی<sup>۲</sup>، نفوذ<sup>۳</sup>، فاقد حلال<sup>۴</sup>، مایکروویو<sup>۵</sup>، الکترولیز شیمیایی<sup>۶</sup>، تبخیر حلال و غیره سنتز کرد [۶]. برخی از روش‌های سنتز این ترکیبات در ادامه بیان می‌شود.

علاوه بر این ویژگی‌ها، این ساختارها از پایداری حرارتی و شیمیایی بسیار بالایی برخوردارند. مثلا UiO-66 که یک MOF بر پایه‌ی فلز زیرکونیوم است، پایداری شیمیایی بسیار خوبی در حلال‌های قطبی مثل آب و الکل دارد، به‌گونه‌ای که بلورینگی<sup>۷</sup> خود را در محلول آبی HCl ( $\text{pH} = 1$ ) و محلول آبی NaOH ( $\text{pH} = 14$ ) به‌طور کامل حفظ می‌کند [۸ و ۷]. قابل توجه ترین ویژگی MOF ها، سطح استثنایی آنهاست. MOF-177 دارای سطح بالای  $5640 \text{ m}^2/\text{g}$  و MIL-101 نیز سطحی بیشتر از  $5900 \text{ m}^2/\text{g}$  دارد [۹، ۱۰]. هم‌چنین حجم متراکم غیر قابل دسترس بسیار اندک در ساختارهای آلی-فلزی، از مهمترین خواص این مواد است. گرچه مساحت سطح زیادی برای کربن فعال و زئولیت‌ها گزارش می‌شود اما حجم مرده‌ی بسیار اندکی در MOF های که به آنها بالاترین تخلخل را می‌دهند وجود دارد [۱۱]. اولین MOF به نام MOF-5 در سال ۱۹۹۹ توسط یاقی<sup>۸</sup> و همکارانش معرفی و در سال ۲۰۰۱ سنتز گردید. آن‌ها این ماده را به روش حلال گرمایی و با استفاده از فلز روی و اتصال دهنده‌ی اسید کربوکسیلیک و حلال DMF ( $\text{N}_2\text{N}$ ) دی‌متیل فرمامید) سنتز کردند. این MOF در دمای  $350$  تا  $400$  درجه‌ی سانتی‌گراد تجزیه می‌شود و این امر حاکی از پایداری حرارتی بالای آن است [۱۲].

از کاربردهای دیگر MOF ها، می‌توان به ذخیره‌سازی، جداسازی انتخابی و خالص‌سازی گازها، کاتالیزگر، جاذب‌های مغناطیسی، رهاسازی دارو و تصویربرداری اشاره کرد [۱۳-۱۵]. برای انتخاب MOF مناسب برای جذب آب، باید به پایداری آن در برابر آب توجه ویژه‌ای داشت و این معیار است که انتخاب را از میان خانواده‌ی گسترده‌ی MOF ها، محدود می‌کند. امروزه از میان هزاران نوع مختلف چارچوب‌های آلی-فلزی که دارای کاربرد وسیعی هستند، تعداد محدودی (بیش از ۶۰ نمونه) برای جذب آب شناخته شده‌اند [۱۶]. برای انتخاب جاذب مناسب برای فرآیند نم‌زدایی، علاوه بر پایداری

- 2 Solvothermal
- 3 Diffusion
- 4 Solvent-free method
- 5 Microwave
- 6 Electrochemical
- 7 Crystallinity
- 8 yaghi

1 Metal Organic Frameworks (MOFs)

در محیط آبی، باید سایر پارامترها مثل ظرفیت جذب، سرعت جذب، جذب انتخابی مولکول‌های آب، انرژی مورد نیاز برای فرآیند احیا و مکانیزم جذب را در کنار هم مورد بررسی قرار داد. گرچه جاذب‌های متداول جذب آب از نظر ظرفیت جذب و پایداری در برابر آب عملکرد خوبی دارند اما از نظر انرژی مورد نیاز برای بازیابی، مطلوب نیستند [۱۷].

از نکات برجسته‌ی این تحقیق می‌توان به معرفی MOF های مناسب برای فرآیند نم‌زدایی، مقایسه‌ی ظرفیت جذب و پایداری خانواده‌ی گسترده‌ی از MOF ها و مقایسه‌ی جاذب‌های آلی-فلزی با جاذب‌های تجاری نظیر زئولیت‌ها و سیلیکاژل اشاره نمود.

## ۲- روش‌های سنتز

### ۲-۱) روش حلال گرمایی

در این روش از حلال‌های قطبی مانند آب، الکل، استون، استو نیتریل و دی‌متیل فرمامید در داخل اتوکلاو و یا تیوب‌های شیشه‌ای تحت فشار و در محدوده‌ی دمایی ۸۰ تا ۲۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد استفاده می‌شود. اساس این روش جمع شدن محصولات از محلول حاوی مواد تشکیل دهنده است و در اصل برای سنتز زئولیت‌ها استفاده می‌شود. سرعت سرد شدن در انتهای واکنش بسیار مؤثر است [۱۸].

از مزایای این روش می‌توان به کنترل اندازه، شکل و ساختار محصول و تولید تک بلور برای شناسایی ترکیب و از معایب آن، به زمان طولانی برای سنتز و عدم تولید MOF های خالص به‌صورت توده‌ی برای کاربردهای صنعتی اشاره کرد [۱۹].

### ۲-۲) روش نفوذ

آمیختن سریع محلول‌های حاوی یون‌های فلزی و لیگاندها، بلورهایی در حدود میکرومتر تولید می‌کند که به‌علت اندازه‌هایشان برای آنالیز XRD مناسب نیستند. به‌همین دلیل برای جلوگیری از رسوب دادن میکرو بلورها از روش نفوذ استفاده می‌شود. با نفوذ آهسته‌ی دو محلول حاوی لیگاندها و یون‌های فلزی، تک بلورهای بزرگ مناسب برای آنالیز پراش اشعه X حاصل می‌شود. وسایل متنوعی نیز مانند سل‌های شیشه‌ای افقی از نوع Y و نوع H برای این سنتزها استفاده می‌شوند. یکی از روش‌ها، نفوذ حلال مایع است که ابتدا دو لایه با چگالی‌های متفاوت یکی حاوی محصول و دیگری حاوی حلال رسوبی شکل می‌گیرد. حلال رسوبی به آرامی در لایه‌ی جداکننده نفوذ می‌کند و رشد بلور در لایه‌ی میانی صورت می‌گیرد. روش دیگر، نفوذ آهسته واکنش‌گرها

با جداکردن به‌وسیله‌ی یک مانع فیزیکی است. در مواردی ژل‌ها برای آهسته کردن نفوذ و جلوگیری از رسوب مواد به کار می‌روند [۲۰].

### ۲-۳) روش مایکروویو

در این روش از تابش مایکروویو به‌عنوان روش حرارت دادن جدید برای سنتز هیدروترمال ترکیبات، استفاده می‌شود. فری<sup>۱</sup> و همکاران برای اولین بار از این روش برای سنتز MIL-101 استفاده کردند که زمان لازم برای تهیه‌ی آن برابر ۶۰ ثانیه گزارش شده است در حالی که این زمان برای روش هیدروترمال به چند روز می‌رسد. زمان بیش از ۶۰ ثانیه نیز موجب تجزیه و نامشخص شدن ساختار از الگوی DRXP می‌شود [۲۱].

### ۲-۴) روش تبخیر حلال

در این روش، محلول اشباع از مواد اولیه در یک حلال مناسب تهیه می‌شود. پس از صاف کردن محلول (جهت جلوگیری از حضور ناخالصی‌ها) آن را در درون محفظه‌ی دارای سرپوش سوراخ دار قرار داده تا حلال به آرامی تبخیر شود. به‌تدریج پس از افزایش غلظت، بلورها در محلول اشباع رشد می‌کنند و با افزایش دما انحلال‌پذیری زیاد می‌شود و در طی مرحله‌ی سرد شدن، کریستال‌ها ظاهر می‌شوند [۲۲].

### ۲-۵) روش فاقد حلال

در این روش، بدون نیاز به حلال می‌توان به نتایج مطلوبی رسید. برای مثال پیکون<sup>۲</sup> و همکاران سنتز  $\text{Cu}-(\text{INT})_2$  را به این روش گزارش کردند. آنها مس (II) استات و ایزونیکوتینیک اسید (INT) را به مدت ۱۰ دقیقه ساییدند و سپس مخلوط حاصل را به مدت ۳ ساعت در معرض حرارت  $200^\circ\text{C}$  قرار دادند. گرچه با این روش نمی‌توان به تک بلورهای مناسب برای تعیین ساختار دست پیدا کرد اما از مزایای این روش، بازده‌ی محصول بیشتر، زمان کوتاه‌تر برای سنتز، عدم نیاز به حلال و حرارت‌دهی اضافی است [۲۳].

### ۲-۶) الکترولیز شیمیایی

در این روش، واکنش الکترولیز در یک سل، دارای آندی از جنس فلز مورد نظر (مانند مس، کبالت و آهن) در اطراف یک کاتد استیل، با فاصله‌ی کم (حدود چند میلی‌متر) از یکدیگر و در یک محلول الکترولیت حاوی لیگاند آلی و حلال قطبی

1 Ferey

2 Pichon

انجام می‌شود. انتخاب کاتدی از جنس استیل به دلیل فقدان مزاحمت و تداخل در محیط واکنش است. سل الکتروشیمیایی برای مدت زمانی مشخص، در جریانی با ولتاژ و آمپر با شدت معین قرار داده می‌شود تا رسوبات MOF تشکیل و پس از جداسازی، جاذب مورد نظر حاصل گردد [۲۴]. با روش الکترولیز می‌توان طی یک فرآیند پیوسته، اقدام به تولید جاذب‌های MOF نمود [۲۵].

HKUST-1 اولین جاذب MOF است که در سال ۲۰۰۵ به روش الکترولیز سنتز گردید [۲۶]. هر چند روش حلال گرمایی کاربرد گسترده‌تری دارد اما این روش کند بوده و با صرف زمان و هزینه همراه است. به همین دلیل اخیراً گرایش‌ها به سمت استفاده از روش‌های سریع‌تر مانند مایکروویو در حال افزایش است [۲۷].

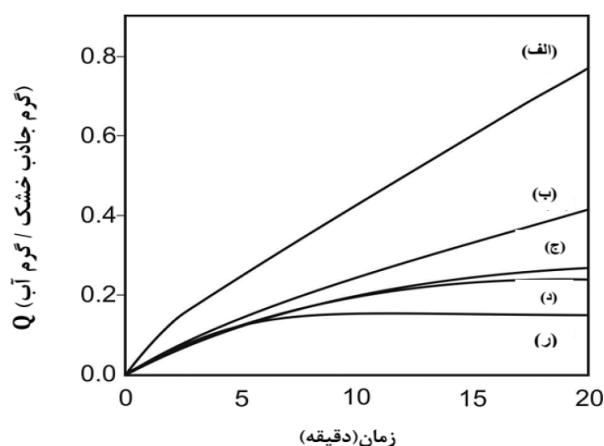
### ۳- مقایسه‌ی ظرفیت جذب آب در چارچوب‌های آلی-فلزی و جاذب‌های تجاری

چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل حجم تخلخل و سطح ویژه‌ی استثنایی خود، ظرفیت جذب بیشتری نسبت به جاذب‌های تجاری از خود نشان می‌دهند. در شکل ۱، ظرفیت جذب دو

نمونه جاذب از خانواده‌ی MIL موسوم به Cr-MIL-101 و Fe-MIL-100 با جاذب‌های معمولی متداول (ژئولیت، سیلیکاژل و سیلیکا آلومینا فسفات یا SAPO-34) مقایسه شده است.

MIL یک خانواده از MOF بر پایه‌ی فلز کروم، آلومینیوم و آهن است که توسط فری و همکارانش سنتز شد و به دلیل مقاومت حرارتی و شیمیایی بسیار زیاد و سطح ویژه‌ی بزرگتر از  $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ ، جزء پرکاربردترین خانواده از MOF ها است [۲۸، ۲۹].

در دمای  $30^\circ\text{C}$  و  $p/p_0 < 0.5$ ، ظرفیت جذب MIL ها در مجموع  $2/5$  تا  $5$  مرتبه بیشتر از جاذب‌های متداول بوده است. علاوه بر این، پس از ده مرتبه فرآیند احیا (جذب در دمای  $30^\circ\text{C}$  و واجذب در دمای  $70^\circ\text{C}$ )، MIL ها همچنان ظرفیت جذب بیشتری داشته و نسبت به نمونه‌ی اولیه‌ی خود، کاهش ظرفیت چشمگیری را نشان ندادند. لازم به ذکر است، ظرفیت جذب بالا، پایداری عملیاتی و مصرف انرژی کم برای فرآیند احیا، که سه معیار اساسی برای یک جاذب است، در این ساختارها دیده می‌شود [۵].



شکل ۱- پروفایل جذب آب در دمای  $30^\circ\text{C}$  و  $p/p_0 = 0.6$  در جاذب‌های: الف) MIL-101(Cr)، ب) MIL-100(Fe)، ج) سیلیکاژل، د) SAPO-34 و ر) ژئولیت NaX [۵]

به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند، اما طی چند سال اخیر چارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل گزینش‌پذیری بالا، فعل و انفعال ضعیف بین مولکول مهمان-میزبان (که منجر به واجذب در دمای پایین می‌شود) و همچنین پایداری شیمیایی و حرارتی بالا به‌عنوان جاذب کارآمد، مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۰]. چارچوب آلی-فلزی JUC-110 که بر پایه‌ی فلز کادمیم است

### ۳-۱) برتری جاذب‌های آلی-فلزی نسبت به جاذب‌های تجاری در خالص‌سازی الکل‌ها و محلول‌های آلی

خالص‌سازی الکل‌ها به این دلیل که پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی هستند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در کنار روش تقطیر که به لحاظ انرژی پر مصرف است، روش جذب به عنوان یکی از روش‌های کارآمد مورد استفاده قرار می‌گیرد. تاکنون ژئولیت‌ها، کربن فعال و مواد پلیمری

ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری بسیار بالایی برای جذب آب از مخلوط آب و الکل (با درصد حجمی متفاوت) از خود نشان داده است.

اندازه‌ی حفرات این MOF،  $4/5 \times 4/5 \text{ \AA}$  است که از مولکول‌های آب ( $2/68 \text{ \AA}$ ) و متانول ( $3/6 \text{ \AA}$ ) بزرگتر بوده و تقریباً با اتانول ( $4/5 \text{ \AA}$ ) برابر است و از ۱-پروپانول ( $4/7 \text{ \AA}$ ) و ۱-بوتانول ( $5 \text{ \AA}$ ) کوچکتر است. این MOF، پایداری حرارتی بالایی دارد و طبق آنالیز PXRD و TGA تا دمای تقریباً  $300^\circ\text{C}$  تخلخل‌های خود را حفظ کرده است [۳۰، ۳۱]. هم‌چنین بانگلین<sup>۱</sup> و همکاران نمونه‌ای از MOF بر پایه‌ی فلز مس را گزارش کردند که ظرفیت جذب منحصر به فردی، برای جذب آب از مخلوط آب و متانول از خود نشان داده است [۳۲].

جذب انتخابی آب از محلول‌های آلی مانند بنزن، تولوئن و تتراهیدروفوران، به‌وسیله‌ی یک MOF بر پایه‌ی فلز کبالت به نام PIZA-1 انجام شده است که این جذب در یک ساعت، ظرفیت جذب بیشتر و سریع‌تری نسبت به زئولیت 4A در مدت زمان یک روز از خود نشان داده است. هم‌چنین پس از ۱۰ مرتبه تکرار فرآیند، ظرفیت جذب این جذب تغییر چندانی نسبت به نمونه‌ی اولیه نداشت که این امر حاکی از پایداری شیمیایی این جذب و برتری آن نسبت به زئولیت 4A است [۳۳].

## ۲-۳) مقایسه‌ی ظرفیت جذب آب در چارچوب‌های آلی-فلزی

ظرفیت جذب خانواده‌ی گسترده‌ای از MOF ها در دمای  $298$  درجه‌ی کلوین و فشار نسبی  $0/5$  تا  $0/75$ ، در مقالات متعدد گزارش شده است. ظرفیت جذب این جذب‌ها، از  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  که مربوط به ZIF-8 است تا  $1/4 \text{ cm}^3/\text{g}$  که مربوط به Cr-MIL-101 بوده، متغیر است [۱۶، ۱۷].

به‌طور کلی MIL-101 و MIL-100 به‌دلیل حجم حفرات بیشتر، ظرفیت جذب بیشتری نسبت به سایر MOF ها مثل MOF-47/CPO-27 (با فلزهای مختلف)، HKUST-1، UiO، CAU و ZIF ها از خود نشان داده است. گرچه ZIF-8 کمترین ظرفیت جذب را داشته اما جزء پایدارترین ساختارها در برابر آب است. به‌همین دلیل نمی‌توان بیان نمود که ارتباط مستقیمی میان ظرفیت جذب و پایداری در برابر آب وجود دارد. در ادامه بیشتر در مورد پایداری توضیح داده می‌شود.

هم‌چنین یاقی و همکاران، ظرفیت جذب ۲۳ جذب (که ۲۰

1 Banglin

عدد از آنها جذب MOF بوده است) را با یکدیگر مقایسه کردند که بر اساس معیارهای اساسی ظرفیت جذب و پایداری در برابر آب، (MOF-801-P) و (MOF-841) بهترین بازده را داشتند [۳۴]. نتایج گروه یاقی و همکاران حاکی از آن بوده است که در  $p/p_0 = 0/1$  ظرفیت جذب (MOF-801-P) و (Co-MOF-74) هر دو بیش از ۲۰ درصد بوده است اما به این دلیل که (MOF-801-P)، در سیکل پنجم نسبت به سیکل اول، افت چندانی در ظرفیت جذب نداشته است، می‌توان گفت پایداری بیشتری نسبت به (Co-MOF-74) در برابر آب دارد. در  $p/p_0 = 0/3$  ظرفیت جذب برای همه‌ی جذب‌ها افزایش می‌یابد؛ تا جایی که (MOF-841) پس از پنج مرتبه احیا و استفاده‌ی مجدد، ظرفیت جذب بیش از ۴۰ درصد را از خود نشان می‌دهد که این مقدار از مقادیر گزارش شده برای هر جامد متخلخلی بزرگتر است [۳۴].

## ۴- پایداری آبی در ساختارهای متخلخل آلی-فلزی

تاکنون بخش عمده‌ای از تحقیقات تئوری و آزمایشگاهی بر روی کاربرد MOF ها، در زمینه‌ی جذب و جداسازی گازها بوده است و علی‌رغم اهمیت گسترده‌ی فرآیند نم‌زدایی و جذب آب، بر روی MOF های جذب آب تمرکز زیادی صورت نگرفته است. همان‌طور که قبلاً بیان شد مهم‌ترین معیارها برای جذب آب در محیط مرطوب، ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری بالا و پایداری در محیط آبی است. اولین MOF جذب آب در سال ۲۰۰۲ گزارش شد و پس از آن تا سال ۲۰۱۲، سالانه، دو یا سه چارچوب برای این منظور، گزارش شد. اما به علت بازدهی بالای این مواد، در چند سال اخیر تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است [۳۵]. MOF هایی که در طول دهه‌ی اخیر بیشترین توجه را برای جذب آب به خود جلب کرده‌اند عبارتند از:

(Cu-BTC/HKUST-1)، (MIL-101)، (MIL-100)، (MIL-53)، (ZIF-8)، (UiO-66)، (MOF-74/CPO-27)، (MOF-801)، (MOF-841).

البته توجه به این نکته ضروری است که برای کاربردهای مختلف، به سطوح مختلفی از پایداری در برابر آب نیاز است. مثلاً برای سیستم‌های خالص‌سازی، جداسازی و نم‌زدایی، لازم است جذب مورد نظر پس از هر بار احیا، ظرفیتی نزدیک به ظرفیت اولیه‌ی خود را داشته باشد. هم‌چنین جذب‌هایی که برای فاز مایع استفاده می‌شوند به پایداری بیشتری نسبت به فاز بخار نیاز دارند. آزمایشات نشان داده است برخی از





جاذب‌هایی که در فاز بخار پایدار بوده‌اند در فاز مایع به‌طور کامل تخریب شده‌اند [۳۵].

اولین MOF جاذب رطوبت، (HKUST-1) بود که در سال ۲۰۰۲ گزارش گردید. این MOF از خوشه‌های چرخشی شکل مس II اتصال داده شده با ۱ و ۳ و ۵- بنزن تری کربوکسیلیک اسید تشکیل شده است.

(HKUST-1) ظرفیت جذب فوق العاده‌ای برای جذب  $CH_4$ ،  $H_2$ ،  $CO_2$  و همچنین جذب رطوبت از هیدروژن ناخالص نشان داده است [۳۶-۳۸]. به‌علاوه یاقی و همکاران نشان دادند، (HKUST-1) برای جذب گازهای سمی  $NH_3$ ،  $SO_2$ ،  $Cl_2$  و  $CO$  ظرفیت جذب بالایی دارد [۳۹]. همچنین در سال ۲۰۰۲، یاقی و همکاران، MOF‌هایی را که مبتنی بر ایمیدازولات‌های فلزی است بسط دادند که بسیاری از مزایای شیمی زئولیت‌ها را داراست. این خانواده از MOF‌ها، چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIF) نام گرفت. ZIF‌ها مواد بلوری متخلخل با شبکه‌ی تتراهدرال و فلز واسطه‌ی روی و کبالت (Zn و CO) هستند.

یاقی و همکاران شباهت‌های بین ZIF‌ها و زئولیت‌ها را با استفاده از فرمول بندی  $(Tim)_2$  که im ایمیدازولات و مشتقات آن است و T نیز یون فلزی که به صورت تتراهدرال پیوند برقرار کرده است، نشان دادند که به شکل قابل مقایسه با  $SiO_2$  (Al) است. به‌ویژه این که زاویه‌ی T-im-T، ۱۴۵ درجه و نزدیک به زاویه Si-O-Si است که به‌طور نمونه در زئولیت‌ها یافت می‌شود. در میان خانواده‌ی گسترده‌ی ZIF‌ها، (ZIF-8) به‌دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بالا کاربرد گسترده‌تری دارد [۴۰].

#### ۴-۱) مکانیزم عدم پایداری در برابر آب

مکانیزم تنزل یا عدم پایداری در برابر آب، ناشی از دو اتفاق جابه‌جایی لیگاند و پدیده‌ی آبکافت است [۱۶]. در فرآیند جابه‌جایی لیگاند، کاتیون (فلز) با آب پیوند برقرار کرده و لیگاند به‌صورت آزاد رها می‌شود (رابطه ۱):



در حالت آبکافت نیز پیوند فلز-لیگاند شکسته می‌شود و مولکول آب که به یون هیدروکسیل و هیدروژن تجزیه شده است به‌صورت زیر با فلز و لیگاند وارد پیوند می‌شود (رابطه ۲):

(رابطه ۲):



#### ۴-۲) تخلخل در شبکه‌های آلی-فلزی

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند. براساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک<sup>۱</sup> صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزو حفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکرو حفره باشد [۳۶]. چارچوب‌های آلی-فلزی عموماً میکرو و مزو حفره هستند و تاکنون هیچ MOF با اندازه‌ی حفره در مقیاس ماکرو گزارش نشده است [۱۱].

#### ۴-۳) عوامل مؤثر در پایداری چارچوب‌های آلی-فلزی

عامل کلیدی در پایداری چارچوب‌های آلی-فلزی این است که خوشه‌ی فلزی خنثی باشد. در غیر این صورت فلز الکترون دوست با اکسیژن وارد پیوند شده و موجب کاهش تخلخل می‌گردد [۴۱-۴۷]. همچنین در ترکیبات آلی-فلزی با چارچوب خنثی، برهم‌کنش مهمان-میزبان ضعیف‌تر از برهم‌کنش‌ها در جامدهایی با چارچوب باردار است. برهم‌کنش‌های ضعیف مهمان-میزبان، این امکان را فراهم می‌آورد تا واجذب در دمای پایین تری اتفاق بیفتد [۱۵]. علاوه بر خنثی بودن خوشه‌ی فلزی، قدرت پیوند فلز-لیگاند از عوامل مهم در پایداری است. هر چه فلز، اسید لوئیس و لیگاند، باز لوئیس قویتری باشد، محکم‌تر با هم کوئوردینه می‌شوند. به‌همین دلیل MOF‌هایی که شامل فلزات گروه IV هستند مانند (Ti, Zr, Hf) با حالت اکسیداسیون +۴ پایداری شیمیایی قابل توجهی دارند [۴۲-۴۴].

آبگریزی لیگاند و فلز، نقش مهمی در پایداری چارچوب دارد، زیرا تمایلی برای کوئوردینه شدن با آب ندارد. طبق آزمایشات و تحقیقات انجام شده، اضافه کردن گروه‌های عاملی آلکیل و فلور به لیگاند، موجب افزایش پایداری MOF در برابر آب می‌شود [۴۵].

#### ۵- MOF‌های موجود و میزان پایداری آنها

MOF‌های موجود را از نظر پایداری در برابر آب می‌توان طبق جدول ۱ دسته‌بندی کرد [۳۵].

1 IUPAC

جدول ۱- دسته‌بندی سطوح مختلف پایداری در برابر آب [۳۵]

مثال	کاربرد	ویژگی	پایداری
پایداری ترمودینامیکی	پایدار در برابر آب مایع برای مدت های طولانی (یک هفته و بیشتر)	دارای پتانسیل قوی برای محدوده‌ی وسیعی از کاربردها	MIL-101-SO <sub>3</sub> H, MIL-101(Cr), PCN-222(Fe), PCN-224(M), ZIF-8, JUC-110,....
پایداری سینتیکی بالا	پایدار در برابر شرایط محیطی با رطوبت زیاد (بعد از مدت کوتاهی در برابر آب، مایع تخریب می شوند)	مناسب برای کاربردهای صنعتی با رطوبت بالا	MIL-53(Al), MOF-801-P, MOF-841, UiO-66,CAU-10, MIL-101,....
پایداری سینتیکی کم	پایدار در برابر شرایط محیطی با رطوبت کم	قابل استفاده برای سیستم هایی با رطوبت کم	Co-MOF-74 /Co-CPO-27, Cu-BTC /HKUST-1,.....
ناپایدار	ناپایدار در مقابل هر میزان از رطوبت	مناسب برای فرآیندهای عاری از رطوبت	IRMOF-1/MOF-5, MOF-177,....

پایداری خانواده‌ی گسترده‌ای از FOM ها در مقالات متعدد مورد بررسی قرار گرفته است که هر یک بر اساس میزان پایداری که از خود در برابر آب نشان می‌دهند، در یک گروه جای می‌گیرند (تعدادی از این FOM ها در جدول ۱ قابل مشاهده است) [۵۰-۴۶، ۴۱، ۳۵، ۱۷].

#### - نتیجه‌گیری:

در دهه‌ی اخیر، جاذب‌های نانو ساختار متخلخل به نام چارچوب‌های آلی-فلزی (FOMs)، بنا به ویژگی‌های منحصر به فرد خود، مورد توجه محققین در بخش‌های مختلف صنعت و دانشگاه واقع شده‌اند. این ساختارها دارای طیف کاربرد بسیار گسترده‌ای هستند که با توجه به اهمیت فرآیند نم زدایی (رطوبت گیری)، در این مقاله، معیارهای لازم برای کاربرد جذب رطوبت، مورد توجه قرار گرفت.

از جمله معیارهای اساسی برای فرآیند نم زدایی، پایداری جاذب FOM در برابر آب است که بر مبنای کاربردهای مختلف، به سطوح متفاوتی از پایداری در برابر آب نیاز دارند. به‌عنوان مثال برای فرآیند نم‌زدایی در فاز مایع، جاذب مورد نظر به پایداری بیشتری نسبت به فاز بخار نیاز دارد. خانواده‌ی MIL ها از جمله (MIL-101)، (MIL-100) و (MIL-96) و همچنین (ZIF-8) و (UiO-66) جاذب هایی هستند که پایداری عملیاتی خوبی در برابر آب در فاز مایع و گاز دارند. از آنجا که در صنعت، پارامتر انرژی بسیار حائز اهمیت است،

۶- ارتباط بین ظرفیت جذب آب با قطر حفرات، حجم حفرات و سطح آزاد با تحلیل اطلاعات جامع، راجع به سه خاصیت ساختار جاذب یعنی قطر حفرات، سطح آزاد جاذب و حجم حفرات، می‌توان از طریق سه رابطه‌ی زیر میزان ظرفیت جذب آب را پیش بینی نمود.

#### ۶- ارتباط بین ظرفیت جذب آب با قطر حفرات، حجم حفرات و سطح آزاد

رابطه (۳):

$$Y=0.24800 d_p + 0.112$$

رابطه (۴):

$$Y=0.70000 V_p + 0.017$$

رابطه (۵):

$$Y=0.00037 S_E - 0.053$$

که به ترتیب در روابط (۳)، (۴) و (۵)،  $d_p$  معادل قطر حفرات جاذب بر حسب nm و  $V_p$  حجم حفرات جاذب بر حسب



- velopment, and functionalization of Zr(IV)-based metal-organic frameworks”, *CrystEngComm.*, 14, PP. 4096–4104, 2012.
8. M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, F. Bonino, and K. p. Lillerud, ”Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs”, *Chem. Mater.*, 22, pp. 6632–6640, 2010.
  9. G. Férey, C. Draznieks, C. Serre, F. millange, J. surble, ”Metal organic frameworks: applications from catalysis to gas storage”, *Science*, 309, pp. 2040-2042, 2005.
  10. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, ”The chemistry and applications of metal-organic frameworks”, *Science*, 341, PP. 974-984, 2013.
۱۱. مرسلی، علی، ”چارچوب‌های فلز-آلی متخلخل”، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۲.
12. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, ”Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0”, *Elsevier*, 64, PP. 8553–8557, 2008.
  13. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, ”Luminescent functional metal-organic frameworks”, *Chem. Rev.*, 112, pp. 1126–1162, 2012.
  14. D. Farrusseng, ”Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage”, Germany, Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
  15. H. C. Long, O. M. Yaghi, ”Introduction to metal-organic frameworks”, *Chem. Rev.*, 112, PP. 673–674, 2012.
  16. A. Fateeva, y. Guo, b. Coasned and d. Farrusseng, ”Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications”, *Chem. Soc. Rev.*, 43, pp. 5594-5617, 2014.
  17. M. Schoenecker, G. Cantwell, J. Himanshu, J. Christine, Flemming, and K. S. Walton, ”Effect of water adsorption on retention of
- می‌توان گفت یکی دیگر از معیارهایی که موجب برتری قابل توجه این جاذب‌ها، نسبت به جاذب‌های تجاری است انرژی کم مورد نیاز برای فرآیند احیاست. علاوه بر این، ظرفیت جذب این ترکیبات ( که یک معیار اساسی برای جاذب به‌شمار می‌رود) به دلیل تخلخل و حجم بالای حفرات، از جاذب‌های تجاری مورد استفاده نظیر سیلیکاژل، آلومینای فعال و زئولیت‌ها، بسیار بیشتر است.
- در میان خانواده‌ی گسترده چارچوب‌های آلی - فلزی، (MIL-101) به دلیل حجم حفرات بیشتر، ظرفیت جذب بیشتری نیز داشته است. همچنین این جاذب، به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، طیف کاربرد گسترده‌ای در فرآیندهای متفاوت دارد. به‌طور کلی می‌توان گفت با توجه به خواص چارچوب‌های آلی- فلزی، به‌کارگیری گسترده‌ی آنها در صنعت در فرآیندهای مختلف از جمله جذب سطحی در آینده‌ای نزدیک، دور از انتظار نخواهد بود.

#### ۸- منابع

1. W. John, B. Crittenden, ”Adsorption technology and design”, Buttre Worth and Heineman, 1998.
2. R. Treybal, ”Mass transfer operations”, 3 rd Edition, McGraw-Hill, 1983.
3. R.T. Yang , ”Adsorbents: fundamentals and applications”, John Wiley and Sons, 2003.
۴. آیدین امیر فلاحی، ” بررسی پارامترهای مؤثر بر خالص‌سازی سوخت مایع DMAZ با استفاده از روش جذب سطحی و بهینه‌سازی آن “، مقطع کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شهریور ۹۰.
5. Y. Seo, J. Yoon, J. Lee, Y. Hwang, C. Jun, J. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, p. Horcajada, C. Serre, and G. Férey, ”Energy-efficient dehumidification over hierarchically porous metal-organic frameworks as advanced water adsorbents”, *Adv. Mater.*, 24, pp. 806–810, 2012.
۶. مرسلی، علی، ”کاربردهای چارچوب‌های فلز-آلی و معرفی برخی از آن‌ها “، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۳.
7. M. Kim and S. M. Cohen , ”Discovery, de-







- and composites”, *Chem. Rev.* 112, pp. 933–969, 2012.
26. U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse and H. Wessel, “method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material”, PCT Patent, 049,892, 2005.
27. J. Choi, W. Son, J. Kim and W. Ahn, “Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: factors to be considered”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116, PP. 727-731, 2008.
28. G. Férey, C. M. Drazniekes, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, “A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area”, *Science*, 309, pp. 2040-2042, 2005.
29. B. Hattacharjee, C. Chenab and W. Ahn, “Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis”, *RSC Adv.*, 4, PP. 52500–52525, 2014.
30. T. Borjigin, F. Sun, J. Zhang, K. Cai, H. Rena and G. Zhu, “A microporous metal-organic framework with high stability for GC separation of alcohols from water”, *Chem. Commun.*, 48, PP. 7613–7615, 2012.
31. [31] H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson and J. Li, “Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks”, *Chem. Rev.*, 112, pp. 836–868, 2012.
32. B. Chen, Y. Ji, M. Xue, F. R. Fronczek, J. Hurtado, U. Mondal, C. Liang, and S. Da, “Metal-organic framework with rationally tuned micropores for selective adsorption of Water over methanol”, *Inorg. Chem.*, 47, PP. 5543-5545, 2008.
33. M.E. KOSAL, J-H CHOU, S. R. WILSON AND K. SUSLICK, “A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrin structure and surface area of metal-organic frameworks”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, pp. 6513–6519, 2012.
18. S. Qiu, Z. Zhu, “Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties”, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, pp. 2891-2911, 2009.
19. J. Kim, S.H Kim, S. Yang, W. Ahn, “Benchmark scale preparation of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> by ethanol reflux: Synthesis optimization and adsorption/catalytic applications”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 161, PP. 48-55, 2012.
20. J. Jiang, “Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal-organic frameworks”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1, pp 138-144, 2012.
21. S. Jung, J. Lee, J. Yoon, C. Serre, G. Férey, and J. Chan, “Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability”, *Adv. Mater.*, 19, PP. 121–124, 2007.
22. Zhang, Y. Yang, S. Zai, X. Chen, “Syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear Copper(II)-Lanthanide(III) complexes bridged by 2-hydroxymethyl-1-methylimidazole”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5, pp. 679-685, 2008.
23. A. Garay, A. Pichon and S. Jame, “Solvent-free synthesis of metal complexes”, *Chem. Soc. Rev.*, 36, PP. 846–855, 2007.
24. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle and J. Pastre, “Metal-organic frameworks—prospective industrial applications”, *J. Mater. Chem.*, 16, pp. 626–636, 2006.
25. N. Stock and S. Biswas, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies,

43. H. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z. Gu, Z. Wei, Y. Chen, and H.-C. Zhou, "An exceptionally stable, porphyrinic Zr metal-organic framework exhibiting pH-dependent fluorescence", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, PP. 13934-13938, 2013.
44. D. Feng, W. Chung, Z. Wei, Z. Y. Gu, Jiang, Chen, Darensbourg, J. Zhou, "Construction of ultrastable porphyrin Zr-Metal organic frameworks through linker Elimination", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, pp. 17105-17110, 2013.
45. M. Taylor, R. Vaidyanathan, S. S. Iremonger, and G. K. Shimizu, "Enhancing water stability of metal-organic frameworks via phosphonate monoester linkers", *J. Am. Chem. Soc.*, 134, pp. 14338-14340, 2012.
46. S. Mintova, "Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high Water sorption capacity", *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, PP. 1-26, 2008.
47. P. Kusgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Froede, A. Henschel and S. Kaskel, "Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption", *Microporous Mesoporous Mater.*, 120, pp. 325-330, 2009.
48. G. Akiyama, G. Matsuda, H. Sato, A. Hori, M. Takata, and Kitagawa, "Effect of functional groups in MIL-101 on water sorption behaviour", *Microporous Mesoporous Mater.*, 157, pp. 89-93, 2012.
49. K. A. Cychoz and A. Matzger, "Water stability of microporous coordination polymers and the adsorption of Pharmaceuticals from water", *Langmuir*, 26, PP. 17198-17202, 2012.
50. Y. Li and R. T. Yang, "Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177", *Langmuir*, 23, PP. 12937-12944, 2007.
51. کریمی، مریم، نیکنام شاهرک، مهدی، ارزیابی جاذب‌های نانوساختار چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) در جذب آب (رطوبت): ارائه مدل تجربی "یازدهمین کنگره‌ی مهندسی شیمی ایران، بهمن ۱۳۹۳.
34. H. Furukawa, F. Gandara, B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, "Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials", *Journal of American Chemical Society*, 136, pp. 4369-4381, 2014.
35. N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water stability and adsorption in metal-organic frameworks", *Chem. Rev.*, 114, pp. 10575-10612, 2014.
36. L. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts", *Pure Appl. Chem.*, 73, pp. 381-388, 2001.
37. J. R. Li, J. Sculley, and H. C. Zhou, "Metal-organic frameworks for separations", *Chem. Rev.*, 112, PP. 869-932, 2012.
38. V. Valtche, S. Mintova, M. Tsapatsis, "Ordered porous solids: recent advances and prospects", Elsevier B.V., Oxford, 2009.
39. D. Britt, Tranchemontagne, O. M. Yaghi, "Metal organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 105, PP. 11623-11627, 2008.
40. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO2 capture", *Science*, 319, pp. 939-943, 2008.
41. H. Jasuja, N. C. Burtch, Y. Huang, Y. Cai, and K. S. Walton, "Kinetic water stability of an Isostructural family of Zinc-Based Pillared metal-organic frameworks", *Langmuir*, 29, PP. 633-642, 2013.
42. V. Bon, I. Senkowska, I. A. Baburin, and S. Kaskel, "Zr- and Hf-Based metal-organic frameworks: tracking down the Polymorphism", *Cryst. Growth Des.*, 13, pp. 1231-1237, 2013.



# A review on metal-organic framework nanoadsorbents and their application in dewatering processes

Zeinab Noorpoor<sup>1</sup>-Shahram G. Pakdehi<sup>\*2</sup>- Alimorad Rashidi<sup>3</sup>

1- Iran, Tehran , Malek Ashtar University of Technology, MSc in Chemical Engineering.

2- Iran, Tehran , Malek Ashtar University of Technology, Chemical Engineering Group.

3- Iran, Tehran , Research Institute of Petroleum Industry, Carbon and Nano-Technology Development Group.

Corresponding Author, Email: tavassolia@khayam.ut.ac.ir

## Abstract

Metal-organic framework nanoadsorbents (MOFs) are a new type of nanoadsorbents with high adsorption capacity. They are interesting for investigators due to their unique characterizations such as very high porosity (more than 90% in pore volume), very high specific surface area (more than 4000 m<sup>2</sup>/g), different and simple methods for synthesis, adjustable pore diameter, low density, high biocompatibility, high mechanical and thermal stabilities, and finally low energy consumption for adsorbent reduction. Since the dewatering or dehumidification from liquids and gases is used extensively, the adsorbents are introduced and compared with commercial adsorbents such as zeoliths and silicagel. The results showed that the MOFs have high capacity in dewatering due to high stability in aqueous media, proper surface specifications and porosity.

**Keywords:** *Metal-organic frameworks (MOFs), Dewatering, Adsorption capacity, Stable frames, adsorption.*

