

مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های سنتز و کاربردها

نهال مجدالدین^۱، سحر بنی یعقوب^{۲*}، کامبیز تحویل‌داری^۳ و امیر وحید^۴


۱. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۲. استادیار شیمی معدنی، دانشکده علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۳. دانشیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۴. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044839>

چکیده

افزایش ایمنی و بازده گاز طبیعی، برای مصارف گسترده‌ای که در تأمین انرژی مورد نیاز صنایع گوناگون و مصرف‌کنندگان خانگی در سراسر جهان دارد، از مسائل بسیار مهم است. به عبارتی بدون در نظر گرفتن عوامل ایمنی که مانع نشت گاز، انفجار و آتش‌سوزی می‌شوند، بهره‌برداری از این انرژی فسیلی بسیار پرخطر است. بنابراین، برای غلبه بر این مشکل‌ها، تزریق ترکیب‌های شیمیایی مناسب به گاز طبیعی که مصرف‌کنندگان بتوانند وجود گاز را در هوا تشخیص دهند، حیاتی است. تاکنون ترکیب‌های زیادی برای تزریق به گاز طبیعی تحت عنوان بودارکننده، فرموله و تولید شده‌اند. این ترکیب‌ها به دلیل بوی خاص متعفن و تندی که دارند، در صورت نشت گاز به راحتی در غلظت‌های بسیار پایین توسط هر فردی قابل شناسایی هستند. همه مواد بودارکننده در دو گروه کلاسیک و مدرن جای می‌گیرند. در این پژوهش، به مطالعه مفهومی انواع بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی پرداخته شده است. همچنین، پس از بررسی اصول شیمیایی و تاریخیچه اکتشاف این ترکیب‌ها، مهم‌ترین ویژگی‌های بودارکننده‌ها برای دستیابی به مناسب‌ترین ماده بودارکننده و روش‌های سنتز آن‌ها ارائه شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: بودارکننده، بودارکننده، گاز طبیعی، گوگرد، ایمنی.

مقدمه

برپایه مقررات ایمنی انجمن حفاظت ملی در برابر آتش ایالات متحده آمریکا (49 CFR 192.625)، گازهای قابل احتراق موجود در خطوط لوله باید در غلظتی برابر با یک پنجم حد پایین انفجار^۲ در هوا، چه با بوی طبیعی گاز و چه با بودارسازی مصنوعی، توسط فردی با حس بویایی طبیعی قابل تشخیص باشند [۵]. از این رو، امروزه «بودارسازی» به عنوان عامل ایمنی گاز طبیعی مصرفی، الزام فرایندی دارد و می‌بایست پیش از رسیدن گاز به دست مصرف‌کننده، صورت پذیرد. بنابراین، شناسایی و تولید مواد بودارکننده جدیدی که ویژگی کاراندام‌شناسی، فیزیکوشیمیایی، شیمیایی و زیست‌محیطی بهتری داشته باشند، موضوعی به‌روز و کاربردی در صنعت انرژی‌های مصرفی و به‌ویژه گاز به حساب می‌آیند. در نتیجه مواد بودارکننده و سامانه بودارکنندگی مناسب جزء جدایی‌ناپذیر ایمنی سامانه گازرسانی هستند [۶ و ۷].

افزون بر عامل ایمنی، بوی گاز به‌عنوان عاملی برای یافتن محل نشت گاز و جلوگیری از هدررفتن گاز در اثر نشت به حساب می‌آید و از این رو، اهمیت زیادی در صنعت گاز دارد.

بودارکننده و بودارسازی

بودارکردن گاز یکی از دغدغه‌های اصلی هر شرکت توزیع و انتقال گاز است [۶ و ۹]. تا سال‌های زیادی فقط ترکیب‌های گوگردی مانند تتراهیدروتیوفن^۸ و یا ترکیب‌های مرکاپتانی همچون ترت-بوتیل مرکاپتان^۹ که اثرات مخربی بر محیط‌زیست و صنعت داشتند، استفاده می‌شدند. در این راستا، آژانس زیست-محیطی فدرال اذعان کرد که «گوگرد دی‌اکسید در غلظت‌های بالا به سلامت انسان‌ها، حیوانات و گیاهان آسیب می‌رساند» و «فراورده اکسایش آن منجر به شکل‌گیری باران‌های اسیدی می‌شود که بوم‌سازگان‌های حساس همچون جنگل‌ها و دریاچه‌ها و همچنین، ساختمان‌ها و سازه‌ها را به خطر می‌اندازد». از این رو، بین

گاز طبیعی یکی از انرژی‌های دردسترس امروزی است که با توجه به قرارگیری کشور ایران در منطقه خاورمیانه، دسترسی کافی به آن وجود دارد و همین موضوع موجب پیشرفت روزافزون فناوری و صنعت استفاده از گاز طبیعی شده است. در گذشته دور، گاز زغال سنگی^۱ که استفاده می‌شد، بوی بسیار شدیدی داشت که به‌طور عمده به دلیل وجود ترکیب‌های گوگردی موجود در آن بود [۱]؛ ولی گازی که امروزه تحت عنوان گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به‌طور عمده از متان و اتان تشکیل شده است که بنا بر ترکیب درصدی متفاوت و نیز فصول متفاوت سال، یا بوی اندکی دارند و یا هیچ بویی ندارند [۲].

خطرهای به‌دست‌آمده از گازهای احتراقی بی‌بو به احتمال زیاد نخستین بار توسط معدنچی‌ها شناسایی شد. اندیشه بودارکردن گازهای احتراقی در سال ۱۸۸۰ میلادی توسط جولیس کواگلیو^۲ که گاز آب^۳ را به‌عنوان سوخت معرفی کرد، ارائه شد [۳]. امروزه افزودنی^۴ مناسبی به‌عنوان شناساگر، در مراحل آخر توزیع گاز و پیش از رساندن به‌دست مصرف‌کننده به ترکیب اصلی گاز افزوده می‌شود. در اصل فرایند بودارکردن به معنای افزودن یک افزودنی به نام بودارکننده است که در زمان نشت گاز، مصرف‌کننده بتواند بویی نامطبوع و به‌طور کامل قابل شناسایی را تشخیص دهد و از وجود گاز در هوا آگاه شود [۲]. هدف اصلی از بودارسازی^۵ گاز طبیعی، تأمین ایمنی است؛ بدین صورت که بوی به‌دست‌آمده از پخش گاز در محیط، پیش از رسیدن سطح گاز به مقدار قابل احتراق، به‌عنوان یک زنگ هشدار عمل کند. به‌طور طبیعی بودارسازی بخش مهمی از فرایند مدیریت ریسک^۶ خطوط لوله گاز به حساب می‌آید [۴].

1. Coal gas

4. Additive

7. LEL

2. Julius Quaglio

5. Odorization

8. Tetrahydrothiophene (THT)

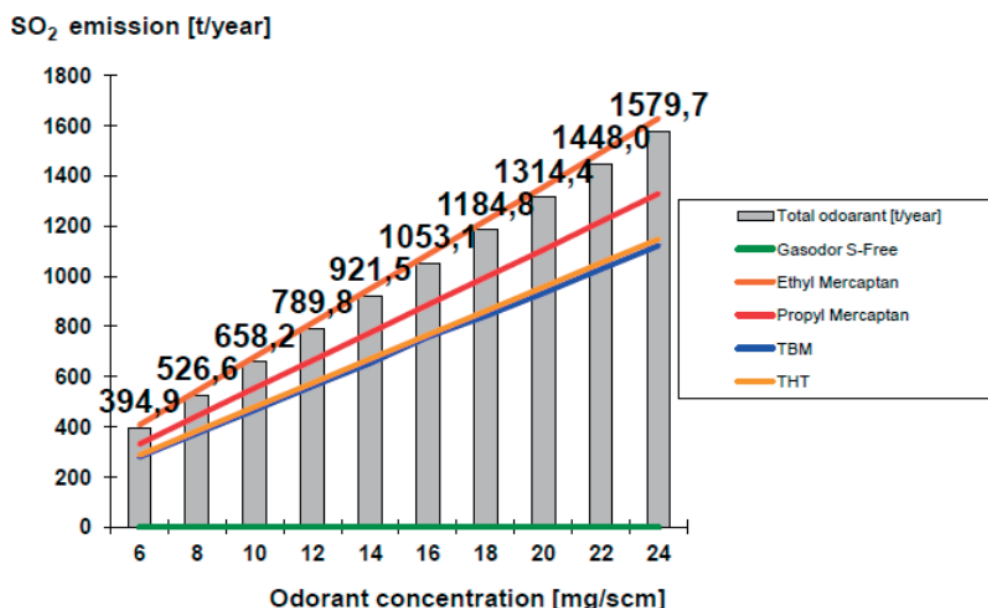
3. Water gas

6. Risk managment

9. Tert-butyl mercaptan (TBM)

مترمکعب است و منجر به $3/2$ تا $8/9$ ppm گوگرد دی‌اکسید می‌شوند که از آستانه مجاز برای سلامتی بسیار بالاتر است. بنابراین، در سال‌های اخیر، فعالیت‌های زیادی برای گوگردزدایی [۱۱ تا ۱۳] و به عبارتی، سبک کردن سوخت‌های فسیلی انجام شده است. از آنجا که این مقدار گوگرد با عملیات بودارکنندگی به گاز طبیعی افزوده می‌شود، نیاز است بودارکننده‌های فاقد گوگرد شناسایی، سنتز و معرفی شوند که آلاینده‌ها را از فرایند احتراق گاز طبیعی در مصارف شهری کم و یا حذف کنند [۱۴]. افزون‌بر آن، افزودنی‌های غیرگوگردی در سلول‌های سوختی PEM که به مقدارهای اندک گوگرد حساس هستند و کارایی کاتالیستی آن‌ها در برابر گوگرد مختل می‌شود، کاربرد گسترده‌ای دارند [۱۵]. در شکل ۱ نموداری از مقدار انتشار SO_2 به‌دست‌آمده از احتراق گاز بودار شده با بودارکننده‌های متفاوت بر پایه مقدار مصرفی آن‌ها نمایش داده شده است [۱۶]. این نمودار نشان می‌دهد که در غلظت‌های متفاوت، بیشترین سهم آلاینده‌گی مربوط به اتیل مرکاپتان و کمترین آلاینده‌گی مربوط به بودارکننده غیرگوگردی است که نخستین بار توسط دانشمندان آلمانی تولید شد. مهم‌ترین مسائلی که در رابطه با بودار کردن گاز طبیعی باید در نظر گرفته شود، شامل مشخص کردن خطوط لوله نیازمند بودارسازی، گستره‌های قابل تشخیص بوی گاز، بودارکننده‌های مناسب، سامانه بودارسازی و سامانه نظارت بر خطوط لوله برای اطمینان از همخوانی سامانه بودارسازی با الزامات قانونی هستند [۵]. در واقع یک بودارکننده مناسب باید ویژگی‌های بوی ویژه، آستانه ادراکی پایین، فراورده‌های احتراقی غیرسمی یا خورنده و سهولت تهیه با قیمت معمول را داشته باشد [۱۷ و ۱۸]. در نتیجه تزریق دقیق بودارکننده، روش‌های واپاشی مناسب و حفظ و نگهداری کامل پیشینه از عامل‌های بسیار مهم در توسعه و پایداری یک فرایند بودارکنندگی کارآمد هستند.

سال‌های ۱۹۹۰ تا ۲۰۱۳ اقدامات ابتکاری زیادی صورت گرفت که منجر به کاهش چشمگیر انتشار گوگرد دی‌اکسید شد؛ زیرا با بالا رفتن دانش زیست‌محیطی جوامع و به‌ویژه مصرف‌کنندگان، در دهه‌های ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ میلادی درخواست‌های زیادی برای ساخت نوعی بودارکننده فاقد گوگرد به‌وجود آمده بود. سرانجام این اعلام‌نیاز منجر به تهیه و تولید نخستین بودارکننده غیرگوگردی گاز توسط گروهی متشکل از پژوهشگران مؤسسه انگلر بونت^۱ با همراهی شرکت سیمرایز^۲ شد. این ماده در سال ۲۰۰۱ به بازار عرضه شد و به‌عنوان تنها بودارکننده غیرگوگردی آزمایش‌شده توسط مؤسسه DVGW معرفی شد [۸]. با گذشت زمان، این بودارکننده غیرگوگردی به‌طور کامل جایگزین بودارکننده‌های قدیمی نشد و تنها منجر به تقسیم بودارکننده‌ها به دو گروه کلاسیک و مدرن شد. بودارکننده‌های کلاسیک که بودارکننده‌های پایه گوگرد هستند از گروه مواد شیمیایی آلکیل مرکاپتان‌ها، آلکیل سولفیدها و سولفیدهای حلقوی؛ درحالی‌که بودارکننده‌های مدرن، با عنوان بودارکننده‌های غیرگوگردی معروف شده‌اند و از خانواده آکریلات‌ها هستند [۱۰]. همه بودارکننده‌های کلاسیک همچون تتراهیدروتیوفن (C_4H_8S)، دی‌متیل سولفید (C_2H_6S)، دی‌اتیل سولفید ($C_4H_{10}S$)، متیل‌اتیل سولفید (C_3H_8S)، اتیل مرکاپتان (C_2H_6S)، سکندری‌بوتیل مرکاپتان (C_3H_8S) و ترشری‌بوتیل مرکاپتان ($C_4H_{10}S$) در ترکیب شیمیایی خود دارای گوگرد هستند. گوگرد هنگام احتراق، تولید گوگرد دی‌اکسید می‌کند که یک گاز آلاینده است و تأثیرهای مستقیم و غیرمستقیم بر محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها دارد. حد آستانه مجاز گوگرد دی‌اکسید که به‌صورت میانگین وزنی-زمانی تعریف می‌شود، برابر با ۲ ppm است و مقدار بودارکننده‌های گوگردی که به گاز افزوده می‌شوند، در مقایسه با حد آستانه مجاز SO_2 قابل چشم‌پوشی نیستند. برای مثال، کمینه غلظت تتراهیدروتیوفن و ترکیبی از مرکاپتان‌ها در گاز طبیعی بین ۸ تا ۳۲ میلی‌گرم در



شکل ۱ نمودار مقدار انتشار گوگرد دی اکسید به دست آمده از احتراق گاز طبیعی [۱۶] (دارای اخذ مجوز از ناشر مربوط)

اوایل سال ۱۹۹۵ توسط رُگس^۱ و یک شرکت صنایع شیمیایی به نام هارمان و ریمر^۲ در کشور آلمان مطرح شد. همه مراحل لازم برای تولید نخستین فرآورده تجاری بودارکننده غیرگوگردی گاز طبیعی توسط ایستگاه تحقیقاتی DVGW در مؤسسه انگلر بونت در بخش فناوری گاز دانشگاه کارلسروهه آلمان انجام شد [۱۹]. در نهایت این پژوهش‌ها منجر به این شد که از سال ۲۰۰۱ بیش از چهل توزیع کننده گاز در کشورهای آلمان، اتریش و سوئیس، سامانه بودارکنندگی خود را از تتراهیدروتیوفن و مرکاپتان‌ها به بودارکننده‌های غیرگوگردی تغییر دادند. انگیزه اصلی به کارگیری بودارکننده‌های غیرگوگردی، افزایش منافع زیست محیطی گاز طبیعی است [۲۰].

بودارکننده‌های کلاسیک

بودارکننده‌های گوگرددار معروف به بودارکننده‌های کلاسیک از دهه ۱۹۶۰ میلادی در سراسر جهان استفاده شده‌اند. این ترکیب‌های آلی به دلیل بوی نافذ ذاتی که دارند، برای بودارکردن گاز استفاده می‌شوند، ولی در زمان احتراق سوخت، تولید گوگرد دی اکسید می‌کنند و آلودگی‌های زیست محیطی و معضل‌های زیادی به بار می‌آورد که موجب می‌شود استفاده از این ترکیب‌ها محدود شود. از پرکاربردترین بودارکننده‌های گوگردی می‌توان به تتراهیدروتیوفن، اتیل مرکاپتان و ترت-بوتیل مرکاپتان اشاره کرد.

بودارکننده‌های مدرن

اندیشه استفاده از بودارکننده‌های غیرگوگردی نامیده شده به بودارکننده‌های مدرن در شبکه توزیع گاز عمومی مصرفی

1. Ruhrgas AG

2. Haarmann & Reimer

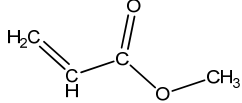
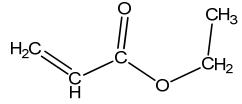
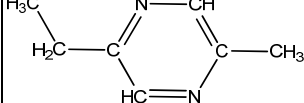
[۲۲]. ناگفته نماند که این بودارکننده‌ها در کنار برتری‌های زیاد، نارسایی‌های ویژه‌ای نیز دارند. برای مثال، بودارکننده‌های آکریلیک استر از نظر شیمیایی بسیار ناپایدار هستند. همچنین، باید از مقدارهای بیشتری از سیکلوهاگزن یا اتیل‌دی‌ان‌نوربورن نسبت به مرکاپتان‌ها استفاده کرد. از طرفی بودارکننده‌های حاوی نیتروژن می‌توانند منجر به افزایش تولید اکسیدهای نیتروژن شوند. این اکسیدها سمی هستند و در واکنش با نور خورشید، تولید آزون می‌کنند. در میان الکل‌هایی که کاربرد بودارکنندگی دارند، ژئوسمین^۲ بهترین گزینه است. ژئوسمین در واقع به معنای بوی زمین است. این ماده یک ترکیب آلی طبیعی است که با ریزاندامگان‌ها تولید می‌شود. بینی انسان به شدت نسبت به بوی ژئوسمین حساس است. نام دیگر ژئوسمین، ۲ و ۶-دی‌متیل‌بای‌سیکلو[۴،۴،۰]دکان-۱-آل است. همچنین، ترانس-۲-ترانس-۴-دکادینال آستانه بویایی پایینی دارد و به راحتی قابل شناسایی نیست. فهرستی از بودارکننده‌های غیرگوگردی در جدول ۲ آورده شده است.

بهترین ترکیب بودارکننده‌های غیرگوگردی، ترکیبی از آکریلات‌ها و پیرازین است که برای افزایش مقاومت این ترکیب در برابر اکسایش ناخواسته، به آن ترکیب‌های پاداکسنده مانند بوتیل هیدروکسی انیسول، یونول یا همان ۳-بوتیل هیدروکسی‌تولون، هیدروکینون مونومتیل اتر و یا آلفا-توکوفرول افزوده می‌کنند. فهرستی از پاداکسنده‌های افزودنی به گاز طبیعی در جدول ۳ آمده است.

بودارکننده‌های با گوگرد کاهش یافته و بودارکننده‌های غیرگوگردی که تجاری شده‌اند به ترتیب با نام‌های اسپاتلیک^۳ (ترکیبی از اتیل آکریلات و تتراهیدروتیوفن) و گس‌ادور بی-گوگرد^۴ (ترکیبی از اتیل آکریلات و متیل آکریلات) در بازارهای جهانی موجودند. می‌توان گفت که بودارکننده‌های غیرگوگردی به آسانی استنشاق می‌شوند و بیشتر بویی شبیه به بوی سیر

این پژوهش‌ها منجر به تولید بودارکننده غیرگوگردی شد که ترکیب شیمیایی آن شامل متیل آکریلات، اتیل آکریلات و پایدارکننده‌ای تحت عنوان متیل‌اتیل‌پیرازین با ترکیب درصد آورده شده در جدول ۱ بود [۱۷]. این بودارکننده جدید غیرگوگردی وارد بازار شد و با انجام آزمون DIN EN ISO 13734 تأیید شد [۱۷].

جدول ۱ ترکیب درصد نخستین ماده بودارکننده غیرگوگردی

ردیف	ماده تشکیل‌دهنده	درصد وزنی	ساختار شیمیایی
۱	متیل اکریلات	۳۷٫۵	
۲	اتیل اکریلات	۶۰	
۳	متیل اتیل پیرازین	۲٫۵	

همان‌گونه که گفته شد، این بودارکننده‌های مدرن از خانواده آکریلات‌ها هستند. در سال ۲۰۱۴ نیز نخستین بودارکننده غیرگوگردی گاز طبیعی قابل انطباق با سامانه بین‌المللی SI در آزمایشگاه‌های ملی تدینگتون انگلستان ساخته شد و ساختار ترکیبی آن ارزیابی و تأیید شد [۲۱].

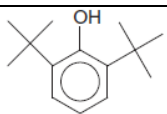
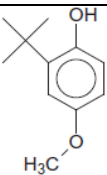
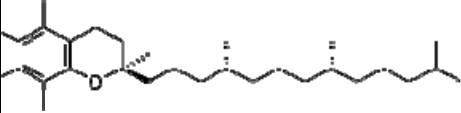
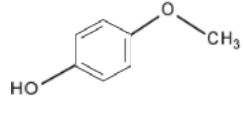
این بودارکننده حاوی متیل آکریلات و اتیل آکریلات است که به نسبت بودارکننده‌های سنتی گاز، به مراتب زیان‌های کمتری دارند. در این ترکیب ماده شیمیایی ۲-اتیل-۳-متیل پیرازین به عنوان پایدارکننده، استفاده شده است. این پژوهش‌ها منجر به تولید ترکیب‌های بودارکننده‌های غیرگوگردی شد که دارای آلکیل آکریلات‌ها، وینیل یا آلکیل استرها، n-والریک اسید، اتیل آکریلات، سیکلوهاگزن و مشتقات نوربورن^۱ هستند

1. Norbornene Derivatives
4. Gasodor S-free

2. Geosmin

3. Spotleak Z

جدول ۳ پاداکسندهای گاز طبیعی

ساختار	پاداکسند
	۳-توتیل- هیدروکسی تولوئن
	توتیل- هیدروکسی نیسول
	آلفا- توکوفرول*
	هیدروکینو ن مونومتیل اتر

* α -Tocopherol

الگوسازی نظری

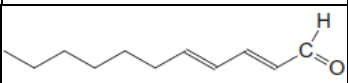
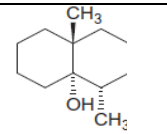

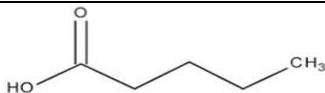
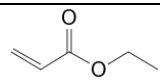
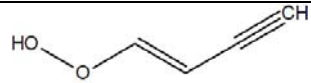
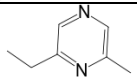
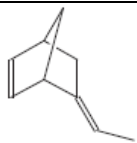
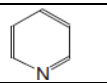
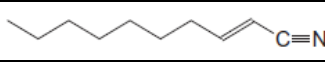
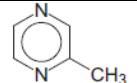
به طور کلی برتری ویژه‌ای بین استفاده از بودارکننده‌های گوگردی و غیرگوگردی وجود ندارد. این بودارکننده‌ها هرکدام ویژگی‌های ویژه‌ای دارند که کاربرد آن‌ها را در شرایط خاص، توجیه‌پذیر می‌کند. در ادامه مهم‌ترین ویژگی‌های بودارکننده‌ها بررسی می‌شود.

انواع بودارکننده‌های مدرن و ویژگی‌های آن‌ها

متیل آکریلات (MA) و اتیل آکریلات (EA) همراه با متیل اتیل پیرازین، اجزاء اصلی بودارکننده‌های گازی غیرگوگردی هستند. ویژگی‌های متیل آکریلات و اتیل آکریلات در جدول ۴ ارائه شده است. این دو ماده نفوذپذیری خوبی در خاک مرطوب دارند، ولی نفوذپذیری آن‌ها در خاک خشک، کمتر می‌شود. از ویژگی‌های خاص این استرها این است که تحت شرایط خاصی می‌توان این ترکیب‌ها را از جریان گاز

دارند. بنابراین، حس بویایی طبیعی انسان‌ها نمی‌تواند این بو را به بوی گاز ارتباط دهد، چون سامانه بویایی انسان، بوی مرکاپتان را به عنوان بوی گاز می‌شناسد. از این رو، در برخی کشورها، بودارکننده‌های غیرگوگردی به فراوانی استفاده می‌شوند، ولی برخی دیگر به همان سامانه سنتی بودارکننده‌های گوگردی بازگشتند [۲۳].

جدول ۲ بودارکننده‌های غیرگوگردی

ساختار	بودارکننده غیر گوگردی
	ترانس-۲-ترانس-۴- دکادینال
	ژئوسمین*
	سیکلوهگزن
	ان-والریک اسید**
	اتیل آکریلات
	۱-متوکسی-۳-بوتن-۱-ین
	متیل اتیل پیرازین
	۵-اتیل دی‌ان-۲-نوربورن
	پیریدین
	۲-نونن نیتریل
	۲-متیل پیرازین

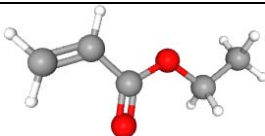
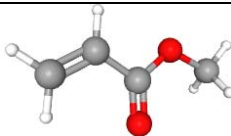


* Geosmin

** n-Valeric acid

مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های...

حذف کرد، به‌ویژه زمانی که میعانات هیدروکربنی در خط لوله به‌وجود آمده باشد.

جدول ۴ مشخصات متیل آکریلات و اتیل آکریلات

اتیل آکریلات (EA)		متیل آکریلات (MA)	
C ₈ H ₈ O ₂	فرمول شیمیایی	C ₄ H ₆ O ₂	فرمول شیمیایی
	ساختار		ساختار
۱۰۰/۱۱۵	وزن مولکولی	۸۶/۰۸۹	وزن مولکولی
۱۴۰-۸۵-۵	شماره ثبت CAS	۹۶-۳۳-۳	شماره ثبت CAS
۰/۹۰۰	وزن مخصوص	۰/۹۵۳ - ۰/۹۵۷	وزن مخصوص
۹۹ - ۱۰۰ °C	نقطه جوش	۷۸ - ۸۱ °C	نقطه جوش
- ۷۲ °C	نقطه انجماد	- ۷۵ °C	نقطه انجماد
۸,۳°C	نقطه اشتعال	- ۳ °C	نقطه اشتعال
صفر	درصد وزنی گوگرد	صفر	درصد وزنی گوگرد
	لوزی خطر		لوزی خطر
۱۵	حلالیت در آب (mg/ml)	۴,۹۴ × ۱۰ ^{+۴}	حلالیت در آب (mg/l)
تند و نافذ و ترش	بو	گس و تند	بو

می‌گذارند. این بو به حدی شدید است که منجر به تخلیه منطقه از افراد می‌شود. ولی اگر چنین اشتباهاتی هنگام تزریق بودارکننده به کرات رخ دهد، حس بویایی طبیعی افراد، حساسیت خود را از دست می‌دهد و به مرور زمان، افراد قابلیت خود را در گزارش نشستی گاز از دست می‌دهند. به‌بیان‌دیگر، هدف به‌کارگیری بودارکننده‌ها زیر سوال رفته می‌رود.

همچنین، در صورتی که گاز فاقد بو در خط لوله جریان داشته باشد، تشخیص نشستی آن توسط افراد غیرمجهز امکان-پذیر نیست و در صورت افزایش هدر رفت مقدار گاز، خطرهای غیرقابل چشم‌پوشی در انتظار خواهد بود. ولی نشستی موجود در خط لوله را می‌توان توسط یک بودارکننده که به آن «مایع آزمون» می‌گویند، شناسایی کرد. بدین ترتیب که مایع آزمون که دی‌متیل سولفید حل‌شده در یک حلال مناسب است به خط

برتری‌های به‌کارگیری بودارکننده‌ها

گاز بودار شده قابلیت‌های چشمگیری نسبت به گاز طبیعی بی‌بو دارد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تأمین ایمنی، امکان نشستی‌یابی گاز و صرفه اقتصادی آن اشاره کرد. به‌بیان‌دیگر، افزودن بودارکننده به گاز باید دستیابی به این هدف‌های سه‌گانه را میسر کند. در این بخش به تبیین این هدف‌ها پرداخته شده است.

مهم‌ترین ویژگی گاز بودار شده این است که هر فرد عادی که در مجاورت این سوخت قرار می‌گیرد، بتواند از وجود آن در محیط آگاه شود. به عبارتی، گاز منتشر شده در محیط باید سطحی از هشجاری را فراهم آورد که بسیار پایین‌تر از گستره‌های انفجار گاز باشد [۲۴]. در صورتی که در زمان تزریق بودارکننده به گاز، نشستی اتفاق بیفتد، ساکنان حوالی آن منطقه، فرض را بر نشستی گاز

گنجانده شود که منجر به هزینه‌های بیشتر برای تولید هیدروژن می‌شود. برای مثال، اگر گاز ورودی پیل‌ها با ترکیب‌های مرکابتانی بودار شده باشد، می‌توان با روی اکسید نسبت به حذف گوگرد موجود اقدام کرد. این در صورتی است که برخی ترکیب‌های حاوی گوگرد مانند تیوفن‌ها، با روی اکسید قابل حذف شدن نیستند و نیاز است فرایند گوگردزدایی هیدروژنی^۳ برای حذف آن‌ها انجام شود.

پیچیدگی دیگر در استفاده از سوخت‌های هیدروژنی، ماهیت نهادهی هیدروژن یعنی «انتشار شعله^۴» است. به هنگام سوخت گازها در هوا، شعله آن‌ها، نسبت به سمت پایین، به سمت بالا آسان‌تر منتشر می‌شود. در حالی که برای گازهای نفتی، پروپان و متان مقدار انتشار احتراق به سمت بالا و پایین به تقریب یکسان است. با این وجود، مقدار بودارکننده‌ای که برای شناسایی و تشخیص هیدروژن موردنیاز است، بیشتر از ۲/۵ برابر مقدار موردنیاز برای پروپان و متان است که مشکل‌های پیل‌های سوختی را بیشتر و پیچیده‌تر می‌کند [۲۶].

محوشدن بو

یکی از معضله‌ها و مشکل‌های استفاده از بودارکننده‌ها، محو شدن بو^۵ است. گاز ممکن است در مبدأ به‌گونه رضایت‌بخشی بودار شود، ولی اگر در زمان وصول گاز به دست مصرف‌کننده، بودارکننده تأثیر و شدت لازم را نداشته باشد، گاز فرار شناسایی نمی‌شود و پیامدهای خطرآفرینی همچون آتش‌سوزی و انفجارهای جدی در پی خواهد داشت. برای مثال، وجود زنگ و یا هوا در خط لوله، به‌عنوان کاتالیستی برای اکسایش مرکابتان‌ها عمل می‌کند و منجر به تولید فراورده می‌شود که هیچ بویی از خود ساطع نمی‌کنند. به‌طور کلی محوشدن بو می‌تواند ناشی از یکی از سه عامل زیر باشد.

لوله تزریق می‌شود. در صورت وجود نشتی در خط لوله، این بودارکننده از طریق محل نشت از خط لوله خارج می‌شود و بوی آن، نشان از وجود نشتی در خط است.

گاز طبیعی یکی از پرمصرف‌ترین انرژی‌های روزمره بشر امروزی است که تأمین و رساندن آن به دست مصرف‌کننده، هزینه‌های گزافی به کشورها تحمیل می‌کند. از این رو می‌بایست تا حد امکان از هدررفت این منبع انرژی پر هزینه جلوگیری کرد. در صورتی که گاز طبیعی فاقد بو نشت پیدا کند، آگاهی از وقوع نشتی دشوار است و حجم قابل‌توجهی از گاز منتشر می‌شود که افزون بر پیامدهای خطرآفرین آن، منجر به هدر رفت گاز نیز می‌شود. افزودن ماده بودارکننده به گاز موجب می‌شود محل نشت گاز به سرعت مشخص و اصلاح شود. در نتیجه وجود بودارکننده از هدررفت بیشتر گاز و ضررهای اقتصادی آن جلوگیری می‌کند.

نارسایی‌های بودارکننده‌ها

تأثیر بر پیل‌های سوختی

با پیدایش پیل‌های سوختی هیدروژنی، بودارکردن هیدروژن به یکی از مسائل مهم و قابل‌بحث تبدیل شد [۲۵]. از آنجاکه بودارکننده‌های متداول می‌توانند اثرهای منفی بر عملکرد پیل‌های سوختی داشته باشند، پیچیدگی جدیدی با موضوع بودارکننده مناسب پیل‌های سوختی هیدروژنی مطرح شد. بودارکننده‌های تجاری گوگردی موجود در بازار موجب مسمویت کاتالیست‌های به‌کارگرفته‌شده در پیل‌های سوختی هیدروژنی، به‌ویژه پیل‌های سوختی غشای تبادل پروتون^۱ می‌شوند. ازاین‌رو، ترکیب‌های شیمیایی متشکل از آکریلیک اسید و ترکیب‌های نیتروژنی برای بودارکردن غیرگوگردی گاز توسعه پیدا کردند [۲۶]. بنابراین، برای تولید هیدروژن پیل‌های سوختی به سوخت‌های بدون گوگرد نیاز است. این سوخت یا باید به‌طور طبیعی بدون گوگرد باشد و یا یک مرحله گوگردزدایی^۲ در فرایند تبدیل،

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cells

3. Hydrodesulfurization Process

5. Odor-fading

2. Desulfurization

4. Flame Propagation

می‌کند و مشکل‌های زیست‌محیطی به همراه می‌آورد. بیشتر در زمان خروج گاز، تزریق آب صورت می‌گیرد و این آب دچار آلودگی می‌شود که به‌طور معمول در این حالت برای حل مشکل، از یک ستون جداسازی استفاده می‌شود [۳۰]. همچنین، برای از بین بردن آلودگی آب‌های زیرزمینی آلوده‌شده، می‌توان از واکنش با آهن نیز استفاده کرد [۳۱]. این روش برای اصلاح آب‌های آلوده به اتیل مرکاپتان در مکان‌های عملیاتی پیشنهاد شده است. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که واکنش‌های شیمیایی مواد با آهن می‌توانند جایگزین یک فرایند جذب سطحی برگشت‌ناپذیر باشند. به افزون بودارکننده‌ها را می‌توان با روش‌های استخراج مانند فرایندهای گوگردزدایی و آب‌زدایی گلايگول، از بین برد [۳۲ و ۳۳].

از دیگر روش‌های حذف آلودگی‌های بودارکننده‌ها، یک روش اکسایش پیشرفته متشکل از تصفیه آب با پرتو فرابنفش در ترکیب با یک مقدار از هیدروژن پروکسید است که برای زدودن تتراهیدروتیوفن به کار می‌رود [۳۴]. از این رو، می‌توان بودارکننده و میعانات موجود در پساب را در غلظتی زیر ppb ۰/۱ نگه‌داشت [۳۵].

خوردگی

ترکیب‌های حاوی گوگرد برپایه گروه عاملی‌شان به شش گروه اصلی هیدروژن سولفید، مولکول گوگرد (S₈)، مرکاپتان‌ها (یا همان تیول‌ها)، سولفیدها (حلقوی و غیرحلقوی)، پلی‌سولفیدها (دی‌سولفیدها و تری‌سولفیدها) و تیوفن‌ها گروه‌بندی می‌شوند. در این شش گروه، چهار گروه اول واکنش‌پذیر و خورنده هستند [۳۶]. این ترکیب‌ها به راحتی با بوی تندی مشابه تخم‌مرغ گندیده قابل شناسایی‌اند. همه این ترکیب‌ها می‌توانند در برابر گرما و یا تنش گرمایی به H₂S سمی تبدیل شوند. در میان بودارکننده‌های گوگردی، بودارکننده‌های حاوی ترت‌بوتیل مرکاپتان خورندگی خفیفی دارند ولی به شدت زیانبار هستند [۳۷]. وقوع خوردگی در سطح داخلی خطوط لوله، افزون بر خطرهای جبران‌ناپذیری که برای خطوط لوله گاز دارد و در

۱. اکسایش: تشکیل دی‌سولفیدها در حضور آهن اکسید و مقدار کمی از اکسیژن،

۲. مواد لوله: امکان جذب سطحی بودارکننده با مواد تشکیل‌دهنده لوله‌های جدید در سطح لوله‌های پلاستیکی و

۳. کیفیت گاز: کیفیت پایین گاز مصرفی می‌تواند موجب پوشش اثر بودارکننده شود.

بودارکردن گاز خشک آسان‌تر است و امکان محوشدن بو در آن کمتر است، زیرا میعانات گازی موجود در خط لوله ممکن است موجب جذب ترکیب‌های بودارکننده شوند. افزون‌بر ناخالصی‌های موجود در گاز می‌توانند بوی تزریق‌شده به گاز را پوشش دهند و مانع از بروز آن شوند. چالش محوشدن بو در مخازن کربن استیلی که گاز LPG را در آن نگه‌داری می‌کنند نیز اتفاق می‌افتد که این امر به دلیل اثرهای کاتالیستی ظروف به وقوع می‌پیوندد. برای جلوگیری از این چالش، باید ویژگی کاتالیستی سطوح فولادی مخازن را پیش از اینکه در برابر گاز بودارنده قرار بگیرند، با یک عامل غیرفعال‌کننده از بین برد [۲۷]. نمونه‌ای از این مواد غیرفعال‌کننده ترکیب‌های آلی بنزوتریازول، تولیل‌تریازول، مرکاپتوبنزوتیازول، بنزوتیازیل دی‌سولفید و یا مخلوطی از این ترکیب‌ها است [۲۸]. افزون‌بر آن، پیشنهاد شده است که یک مدل ریاضی و یک نرم‌افزار مناسب برای پیش‌بینی نوع و مقدار محوشدگی بو، به کارگرفته شود [۲۹].

اثرات زیست‌محیطی و روش‌های اصلاحی

یکی دیگر از اثرهای بد بودارکننده‌های گوگردی، مربوط به گاز تزریقی در مخازن است. اگر گاز طبیعی که برای ذخیره‌سازی در مخازن طبیعی استفاده می‌شود، با بودارکننده‌های گوگردی بودارنده باشد، ممکن است اثرهای زیست‌محیطی بدی به همراه داشته باشد. در این شرایط، بخشی از ماده بودارکننده، از بستر گاز جدا می‌شود و اگر این هدررفت ماده در مخزنی در مجاور سفره‌های آب زیرزمینی رخ دهد، آب را آلوده

از ۲-هیدروکسی اتیل تری متیل آمونیم هیدروکسید به عنوان یک پایه آلی برای سنتز این ترکیب سیلیکاتی برای حصول بیشترین سطح واکنشی استفاده کرد؛ و یا در یک روش ساده تر و سریع تر، از انحلال سورفکتانت در مخلوطی از آب و اتانول و سپس افزودن محلول آمونیاک و سدیم استات به آن‌ها استفاده کرد [۵۰ و ۵۱]. CMKها از گونه کاتالیزورهای میان تخلخل کربنی هستند که به طور عمده با قالبی از ماده میان تخلخل سیلیکاتی SBA ساخته می‌شوند که با مساحت سطح بالا و حجم مناسب حفره‌ها، به عنوان جاذب‌های بسیار قوی و بسترهای کاتالیستی هستند [۵۷]. برای مثال، در پژوهشی از نمک نترات نیکل آبدار با روش سیرسازی با رطوبت حداقلی^۱ برای سنتز ماده میان-تخلخل SBA-3 دوپه شده با درصد‌های متفاوتی از نیکل استفاده شده است. در این روش پس از سیرسازی، فرایند کلسینه کردن انجام می‌شود که منجر به تولید قالب مورد نظر می‌شود و از ساکاروز به عنوان منبع کربن برای تولید Ni/MC میان تخلخل جدید استفاده می‌شود [۴۸ و ۵۰]. ارزانی، استفاده از واکنشگرهای کم خطر، بازده بالای فراورده، محیط واکنش ساده و قابل دسترس و قابلیت بازیابی دوباره از عامل‌های بسیار مهمی هستند که می‌بایست در سنتز این ترکیب‌های کاتالیستی در نظر گرفته شوند.

سنتز و تولید بودارکننده‌های مدرن

همان‌طور که در بخش‌های پیش گفته شد، پایه بودارکننده‌های مدرن، آکریلات‌های سبک و به طور عمده متیل آکریلات و اتیل آکریلات هستند که از مشتق‌های استری آکریلیک اسید به حساب می‌آیند. آکریلیک اسید به طور معمول حاوی ۵۰ تا ۵۰۰ ppm بازدارنده است که از بسپارش آن جلوگیری به عمل آید و به دلیل خوردگی به نسبت بالایی که دارد باید در ظروفی از جنس شیشه، پلی اتیلن، پلی پروپیلن و یا فولاد پادزنگ نگهداری شود. افزون بر آن، این اسید می‌بایست در دمای ۱۵ تا ۳۰ درجه سلسیوس نگهداری و از تابش نور

نتیجه هزینه‌های گزافی به سامانه تحمیل می‌کند، منجر به ایجاد زنگ در لوله می‌شود. وجود زنگ در بستر گاز بودار شده منجر به اکسایش بودارکننده‌های گوگردی مانند مرکاپتان‌ها می‌شود و اثر آن‌ها را خنثی می‌کند. این زنگار به طور معمول از اکسیدهای فلزی تشکیل شده است [۳۸]. وجود گوگرد در گاز، پتانسیل خوردگی گاز را افزایش می‌دهد. نکته قابل توجه دیگر این است که بودارکننده‌ها نباید حاوی آب باشند و یا اینکه با آب رقیق شده باشند، زیرا موجب افزایش احتمال خوردگی تجهیزات فلزی و پیامدهای مخرب آن می‌شود [۲۰]. با عنایت به نکته‌های یاد شده توصیه می‌شود که با هدف کاهش اثرهای زیست محیطی مصرف گاز طبیعی و حذف گوگرد از ترکیب این گاز قابل اشتعال، همچنین، کاهش مقدار برهم کنش ماده با بستر انتقال دهنده گاز و در نتیجه کاهش مقدار خوردگی، با نانوکاتالیست‌هایی از خانواده میان تخلخل پایه کربنی [۲، ۱۶ و ۳۹] همچون MCM [۴۰ تا ۴۲]، CMK [۴۳] و SBA [۴۴]، بودارکننده‌های نوینی به روش سنتز سبز (پاک) تولید شوند که کمترین مقدار گوگرد را به ترکیب گاز طبیعی وارد کنند [۴۵]. عمده کاربرد این مواد میان تخلخل که به دو گروه سیلیکاتی و غیرسیلیکاتی گروه بندی می‌شوند [۴۶ تا ۵۱]، در عملیات کاتالیستی و جداسازی است. این گروه بندی بر پایه نوع مواد تشکیل دهنده دیواره حفره‌ها صورت می‌پذیرد که چارچوب کربنی دارند [۵۲] و به عنوان پایه‌ای برای نشان دادن فلزهایی همچون آهن، کبالت، نیکل و مس استفاده می‌شوند که در این میان نیکل و روی ظرفیت واکنشی خوبی از خود نشان داده‌اند. این نانوذره‌های سیلیکاتی میان تخلخل را می‌توان با ساختارهای شش ضلعی بسیار منظم از واکنشگرهای متفاوتی همچون کربوکسی-متیل سلولز سدیم سنتز کرد [۵۳ و ۵۴]. MCMها گروهی از ترکیب‌های سیلیکاتی میان تخلخل هستند که به طور عمده به-عنوان جاذب‌های سطحی، تبادل گرهای یونی و نگه دارنده‌های کاتالیست‌های متفاوت استفاده می‌شوند. این کاتالیست‌ها یک قالب و یک منبع سیلیکا دارند [۵۵ و ۵۶]. برای مثال، می‌توان

مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های...

- روش صنعتی: استری‌شدن با متانول در حضور کاتالیست اسیدی (سولفوریک اسید، اسید p-تولوئن سولفونیک یا مبدل‌های یونی اسیدی) و چون متانول و متیل آکریلات یک هم‌جوش با نقطه جوش پایین (۶۲ تا ۶۳ درجه سلسیوس) تشکیل می‌دهند، ترانس استری‌شدن به‌آسانی انجام می‌شود.

- برم‌زدایی: برم‌زدایی متیل ۲،۳-دی‌بروموپروپنات با روی (متیل آکریلات در این روش با بازدهی خوبی در اثر تف-کافت متیل لاکتات در حضور اتنون یا همان کتن تولید می‌شود.)

- کربوکسیل‌دارشدن هیدروژنی: کربوکسیل‌دارشدن هیدروژنی کاتالیستی نیکل تتراکربنیل‌استیلن با کربن مونوکسید در حضور متانول،

- آب‌زدایی: آب‌زدایی متیل لاکتات بر بستر زئولیتی و

- روش فلزهای انتقالی: واکنش متیل فرمات با استیلن در حضور کاتالیست‌های فلزهای انتقالی.

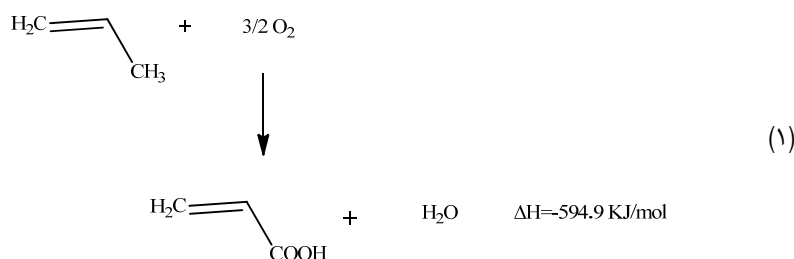
- روش سنتز یکجا: اکسایش فاز بخار پروپین یا ۲-پروپنال با اکسیژن در حضور متانول منجر به تولید متیل آکریلات می‌شود. در کل اکسایش پروپین شامل اکسایش کاتالیستی ناهمگن پروپین در فاز بخار با هوا و بخار است که منجر به تولید آکریلیک اسید می‌شود. این واکنش در حضور متانول به‌صورت تک مرحله‌ای منجر به تشکیل متیل آکریلات می‌شود. این روش در بهترین حالت ۵۰ تا ۶۰ درصد بازدهی دارد. از دیگر مشکل‌های این روش، طول عمر محدود سامانه کاتالیستی است که یک سامانه چندجزئی متشکل از اکسیدهای چند ظرفیتی، مولیبدن اکسید به-عنوان جزء اصلی و تلوریم اکسید به‌عنوان بهبوددهنده است. دلیل طول عمر کوتاه کاتالیست، تمایل تلوریم اکسید به تصعیدشدن است.

مستقیم خورشید، دور نگه‌داشته شود. همچنین، باید از انجماد آکریلیک اسید اجتناب شود؛ چون یخ‌زدگی موجب می‌شود همه مولکول‌های بازدارنده در یک نقطه تجمع پیدا کنند. در هر صورت اگر آکریلیک اسید دچار انجماد شود، باید با حمام هوا یا آب گرم دمای آن را به زیر ۳۰ درجه سلسیوس رساند تا ذوب شود. برای اینکه ذوب اسید یخ زده به خوبی انجام شود، پیشنهاد شده است که در حین گرمادهی، فرایند هم‌زدن صورت پذیرد تا از اعمال گرما تنها در یک نقطه، جلوگیری شود. آکریلیک اسید بیشتر به‌صورت محلول آبی ۸۰ درصد استفاده می‌شود که دمای انجماد آن ۳- تا ۵- درجه سلسیوس است.

استرهای آکریلیک‌ها به‌طورمعمول نسبت به آکریلیک اسید نیاز به مقدار بازدارنده کمتری دارند، اگرچه که مقدار بازدارنده کم‌اکان در بازه ۵۰ تا ۵۰۰ ppm قرار دارد. این استرها نسبت به خود اسید خورندگی کمتری دارند و امکان نگه‌داری آن‌ها در ظروف کربن استیل و یا رزین‌های فنلی نیز وجود دارد. گونه‌هایی از آکریلات‌ها وجود دارد که یا بدون بازدارنده هستند و یا مقدار بسیار کمی بازدارنده دارند. این فراورده‌ها باید با دقت زیادی در دمای صفر تا ۱۰ نگه‌داری شوند. متیل و اتیل آکریلات نقطه اشتعال بسیار پایینی دارند و حتی در دمای اتاق، در هوا تشکیل مخلوط‌های گازی انفجاری می‌دهند. بنابراین، از آنجا که اکسیژن یک بازدارنده مؤثر است، به‌طورمعمول مقداری اکسیژن در مخازن بزرگ با ۶ تا ۸ درصد حجمی نگه‌داری می‌شوند تا از تشکیل مخلوط قابل اشتعال جلوگیری شود. استرهای آکریلیک به‌طور بی‌همتا برای تولید بسپارها یا همان پلی‌آکریلات‌ها استفاده می‌شوند که این بسپارها به‌طورعمده برای تولید پوشش‌ها، رنگ‌ها، چسب‌های صنعتی، کاغذ و پارچه استفاده می‌شوند.

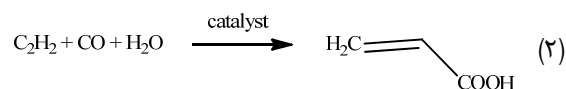
سنتز متیل آکریلات

متیل آکریلات که حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد از مواد تشکیل‌دهنده بودارکننده‌های غیرگوگردی را به خود اختصاص می‌دهد، از چند روش متفاوت قابل سنتز است [۵۹].



استری شدن آهسته‌تری دارند، نیاز دارد. با این وجود واکنش فاز مایع آکرلیک اسید با اتیلن در حضور سولفوریک اسید برای تولید اتیل آکریلات، به دلیل حجم زیاد سولفوریک اسیدی که مصرف می‌شود، اقتصادی نیست [۶۰].

- فرایند رپه: سنتز با استیلن، کربن مونوکسید و اتانول از راه فرایند رپه (واکنش‌های فشار بالا در حضور استیلیدهای فلزهای سنگین به ویژه مس استیلید یا کربونیل‌های فلزی به‌عنوان کاتالیست)؛ این فرایند شامل ۴ مرحله واکنش تحت عنوان وینیل‌سازی، اتینیل‌دار کردن کاتالیستی آلدئیدها، واکنش با کربن منوکسید و در نهایت مرحله بسپارش حلقوی است. فرایند رپه برای تولید آکرلیک اسید و استرهای آن که توسط شرکت BASF به‌کار گرفته شده در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس و فشار حدود ۱۴ MPa در حضور کاتالیست نیکل برمید-مس (II) برمید برپایه واکنش کلی زیر صورت می‌گیرد:



نارسایی‌های این فرایند از جمله قیمت بالای استیلن و مشکل‌های ایمنی و کنترل آلودگی ناشی از نیکل کربونیل که در طول فرایند تشکیل می‌شود، موجب شده است روش

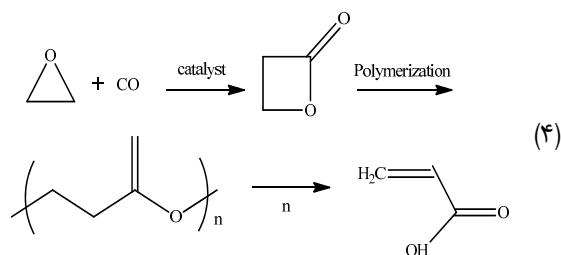
سنتز اتیل آکریلات

بیشترین ترکیب درصد مواد تشکیل‌دهنده بودارکننده‌های غیر گوگردی متعلق به اتیل آکریلات است که بالغ بر ۶۰ درصد مواد بودارکننده را به خود اختصاص می‌دهد. این ترکیب آلی که در واقع اتیل استر آکرلیک اسید است، با روش‌های متفاوتی سنتز می‌شود. افزون‌بر آن، اتیل آکریلات به‌طور طبیعی در آناناس و پنیر بوفور^۱ یافت می‌شود و همچنین، از ترکیب‌های ثانویه طعم وانیل است که از طریق استخراج گرمایی وانیل در مقدارهای بیشتر از ۱ ppm به دست می‌آید [۵۹].

- استری شدن: استری شدن کاتالیستی آکرلیک اسید

اگرچه که آکرلیک اسید می‌تواند در فاز بخار به استر تبدیل شود، ولی استری شدن آن در فاز مایع به لحاظ صنعتی اهمیت بیشتری دارد. در این روش، دو گونه کاتالیست اسیدی استفاده می‌شوند که شامل اسیدهای قوی مانند سولفوریک اسید و p-تولوئن سولفونیک اسید و اسیدهای جامد مانند رزین‌های تبادل کاتیونی هستند. اگرچه سولفوریک اسید از رزین‌های تبادل یونی قوی‌تر است، ولی استفاده از آن منجر به بروز مشکل‌های زیست‌محیطی برای پاکسازی پسماند تولید شده می‌شود. به‌طور کلی رزین‌های تبادل کاتیونی برای استریفیکاسیون در حضور الکل‌هایی مانند اتانول و متانول مناسب هستند. البته سولفوریک اسید برای استری شدن به اسیدهای بالاتری مانند پتتانول‌ها و اکتانول‌ها که سرعت

مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های...



- فرایند اتیلن سیانوهدیدرین: اتیلن سیانوهدیدرین از راه افزودن هیدروژن سیانید به اتیلن اکسید تولید می‌شود. سپس، این ترکیب با سولفوریک اسید به صورت کاتالیستی آب‌زدوده و تبدیل به آکرلیک اسید می‌شود. این روش نیز به دلیل مشکل‌های مرتبط با تولید HCN و پسماند NH_4HSO_4 ممنوع شده است.

- اکسایش جزئی آلایل اتر: در این روش یک سامانه کاتالیستی مبتنی بر منگنز اکسید میان تخلخل دوپه‌شده با لیتیم، می‌تواند در شرایط محیطی دی‌آلیل اتر را از راه اکسایش جزئی هوازی و با حلال استونیتریل به آلایل آکريلات تبدیل کند.

فرایند تولید آلکیل آکريلات‌های سبک

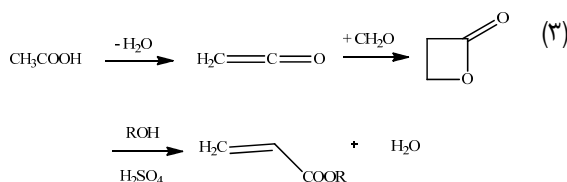
مطابق شکل ۲ آکرلیک اسید و مقدار کمی الکل (حدود ۱۰ تا ۳۰ درصد) به یک واکنشگاه بستر ثابت (a) که با رزین تبادل کاتیونی پر شده است، در دمای عملیاتی ۶۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس وارد می‌شوند. سپس، مایع واکنش به برج روت‌ساز^۴ (استریپر) استر (b) می‌رود که در آن استر موردنظر، آب و الکل واکنش داده‌نشده با برج جداکننده ترکیب‌های سبک (e)، به صورت بازروانی از بالا جدا می‌شوند. مایع خروجی از پایین برج روت‌ساز (استریپر) استر (b) که حاوی اسید واکنش نداده است، بازیابی و دوباره وارد واکنشگاه می‌شود. افزون‌برآن، بخشی از این مایع بازیابی‌شده وارد برج روت‌ساز (استریپر) زیرین (c) می‌شود. در این برج مواد با نقطه جوش بالا مانند بازدارنده‌ها، ناخالصی‌ها و بسپارها از سامانه واکنش حذف می‌شوند تا در واکنشگاه انباشته نشوند.

ارزان‌تری جایگزین آن شود که همان اکسایش مستقیم پروپین است.

- روش تولید تجاری: اتیل آکريلات تجاری‌سازی‌شده حاوی یک بازدارنده بسپارش^۱ مانند هیدروکینون، فنوتیازین و یا هیدروکینون اتیل اتر است که از بسپارش خودبه‌خودی تکپارها جلوگیری می‌کند.

- آب‌کافت آکریلونیتریل: این روش به دلیل بازدهی پایین فراورده و مقادیر بالای هدررفت NH_4HSO_4 پرهزینه است، به‌گونه‌ای که این روش توسط تولیدکنندگان بزرگی مانند کولمان^۲ و پتروشیمی میتسوبیسی مطرود اعلام شده است، ولی هنوز در برخی شرکت‌ها به کار گرفته می‌شود.

- فرایند کتین: در این فرایند استیک اسید یا استون در اثر تف-کافت به کتن تبدیل می‌شود. از نارسایی‌های آشکار این روش، مراحل زیاد آن و همچنین سمی بودن بتا پروپیولاکتون است.

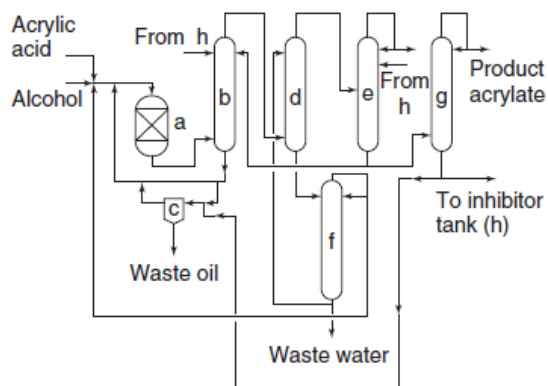


- وابسپارش گرمایی پلی‌پروپیولاکتون^۳ (PPL): PPL در شرایط متفاوتی پایدار است ولی می‌تواند با روش تجزیه گرمایی به آکرلیک اسید و یا استرهای آکريلات تبدیل شود. تولید آکرلیک اسید و استرهای آکريلات با این روش موجب می‌شود چالش‌های جابه‌جایی آکرلیک اسید گلاسیال و مشتق‌های آن برطرف شود و پیچیدگی‌های ساخت این فراورده، کاهش پیدا کند.

1. Polymerization Inhibitor
4. Stripper

2. Kuhlmann
3. Polypropiolactone (PPL)

استفاده شود. البته بخشی از این ترکیب برای بازیابی استر و جداسازی مواد با نقطه جوش بالا مانند بسپارها به روت‌ساز (استریپر) زیرین (c) فرستاده می‌شود. بازدارنده‌های بسپارش مانند هیدروکینون و فنوتیازین به هر ستون افزوده می‌شوند. ستون‌های جداسازی ترکیب‌های سبک و فراورده در فشار پایین‌تری کار می‌کنند تا دماهای تقطیر کمتری داشته باشند. این فرایند به دلیل استفاده از مقدار کم الکل و همچنین، امکان استفاده دوباره از بازدارنده، برای تولید آلکیل آکریلات‌ها اقتصادی به نظر می‌رسد. بازده آکریلیک اسید و الکل به ترتیب ۹۵ و ۹۷ درصد است و خلوص فراورده، گاهی بیش از ۹۹/۵ درصد وزنی است.



a: واکنشگاه استری شدن d: ستون استخراج
b: برج روت‌ساز (استریپر) استر e: ستون جداسازی
c: روت‌ساز (استریپر) زیرین ترکیب‌های سبک
f: ستون بازیابی الکل
g: ستون فراورده

شکل ۲ نمودار جریان فرایند تولید آلکیل آکریلات‌های سبک

نتیجه‌ها و بحث

با نگاه به آنچه که در بخش نظری آورده شد، می‌توان نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی مواد بودارکننده را در پاسخ به سه پرسش پایه‌ای به‌دست آورد.

۱. *عوامل‌های مؤثر بر انتخاب ماده بودارکننده و مقدار بودارکنندگی آن‌ها کدامند؟*

عوامل مهمی در انتخاب ماده بودارکننده گاز نقش دارند؛ ولی مهم‌ترین آن‌ها شامل موردهای زیر است [۶۱]:

- نوع مخلوط و نوع تأثیر هر کدام از اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط،

- نوع و کیفیت گازی که بودارسازی آن انجام می‌گیرد (بودارشدن گاز به صورت طبیعی و یا مصنوعی / وجود اکسیژن و یا نم و یا هیدروکربن‌های سنگین به مقدار زیاد)،

- ماهیت و گنجایش سامانه گازرسانی (ماهیت و جنس مواد و تجهیزات به‌کار رفته / عمر سامانه / مدت بهره‌برداری از سامانه / مشخصات و ویژگی‌های سامانه لوله کشی)،

- وضعیت خاک (رطوبت خاک / قدرت جذب خاک رس موجود در خاک اصلی) و

مخلوط حاوی استر و الکل که با روش تقطیر در برج روت‌ساز (استریپر) استر به‌دست‌آمده و بدون اسید است، وارد ستون استخراج (d) می‌شود. در این ستون الکل، با آبی که از بالای ستون وارد می‌شود، استخراج می‌شود. پالیده^۱ (فراورده جانبی) تولیدی در این برج، از بالای ستون به ستون جداسازی ترکیب‌های سبک می‌رود و فراورده‌های سبک آن مانند آب، استات و الکل از بالای برج e جدا می‌شوند. فراورده خروجی از پایین ستون استخراج، به ستون بازیابی الکل می‌رود تا الکل موجود در آن برای استفاده دوباره در واکنش، بازیابی شود. بخشی از این فراورده به‌عنوان آب موردنیاز برای فرایند استخراج استفاده می‌شود و باقی آن به صورت آب زائد از سامانه خارج می‌شود. در این مرحله استر خام از پایین ستون جداسازی ترکیب‌های سبک به‌سمت ستون فراورده (g) تقطیر می‌شود که از آن آکریلاتی با خلوص بالا به‌دست بیاید. مایع خروجی از پایین ستون فراورده با مخزن بازدارنده (h) بازیابی می‌شود و وارد ستون روت‌ساز (استریپر) استر (b) و ستون جداسازی ترکیب‌های سبک (e) می‌شود تا دوباره به‌عنوان بازدارنده

اهمیت روش‌های انتخابی برای دست یافتن به جزئیات باشد [۶۲ و ۶۳].

۳. عامل‌های مؤثر بر شناسایی بو در دنیای واقعی کدامند؟

در آزمایشگاه، افراد موردآزمایش در شرایطی مناسب و بدون ایجاد خلل در آزمایش، نسبت به سنجش و تشخیص بو اقدام می‌کنند ولی مردم عادی در خانه و در محیط کارشان، بر فعالیت‌های روزمره متمرکز هستند. برای بررسی تأثیر توجه افراد و سایر عامل‌های محیطی بر تشخیص بوی گاز طبیعی مطالعه‌های زیادی انجام نشده است، ولی نتیجه‌های یک آزمایش نشان می‌دهد که احتمال تشخیص بوی گاز بودار شده با مجموعه‌ای از افراد که بایستی در آزمایشگاه متنی را در نور کم بخوانند، نسبت به افرادی که عاملی برای برهم‌زدن تمرکز حواس آن‌ها وجود نداشت، بسیار کمتر است [۶۴].

سازگاری^۲ با محیط اطراف و یا عادت کردن^۳ به نشانه‌های محیطی، یکی دیگر از عامل‌ها در تشخیص بو توسط افراد است. به عبارتی پس از قرارگرفتن مداوم و یا دوره‌ای در معرض یک بو، تشخیص آن بسیار دشوارتر می‌شود. باید توجه داشت که «سازگاری» بیشتر با «عادت کردن» به بو متفاوت است؛ چون فردی که به بویی عادت می‌کند دیگر متوجه آن نمی‌شود ولی در صورت تمرکز روی بو، می‌تواند آن را شناسایی کند. در مقابل، سازگاری با بوی محیط موجب می‌شود افراد بدون گذراندن دوره درمان و یا دوری طولانی مدت از بوی موردنظر، قادر به استشمام آن بو نباشند. سازگاری به‌ویژه زمانی می‌تواند مشکل‌ساز شود که بحث نشت گاز در محیط‌های بسته مطرح شود. پژوهشگران نیز طی پژوهش‌های آزمایشگاهی به این نتیجه رسیده‌اند که افرادی که با بوی ویژه‌ای سازگاری پیدا کرده‌اند، حتی در سطوح بسیار بالا نیز قادر به تشخیص آن نیستند [۶۵]. یکی دیگر از مسائل موجود این است که آزمایشگاه‌های بوسنجی با هوای تمیز و پاکیزه طراحی شده‌اند، در حالی که در زندگی روزمره بوی گاز یکی از صدها و یا هزاران ترکیب بدبویی است که در محیط

- پیشینه و برنامه بودارسازی (مدارک و مستندات مربوط به برنامه بودارسازی / تجربیات / پیشینه خبرهای نشتی / سامانه واپایش بوی گاز).

۲. چگونه در آزمایشگاه بو را شناسایی می‌کنند؟

دو معیار رایج سنجش بو، آستانه آشکارسازی^۱ (آستانه ادراکی) و آستانه شناسایی^۲ هستند. تشخیص بو در آزمایشگاه با دمیدن هوا به سمت گروهی از افراد که مسئول تشخیص بو هستند انجام می‌شود. در این فرایند بویایی‌سنجی، افراد موردنظر چندین مرتبه در معرض حجمی از هوای بودار و بدون بو با غلظت‌های متفاوت قرار داده می‌شوند. این افراد باید مشخص کنند که کدام نمونه‌های هوا بوی قوی‌تری دارند، حتی اگر مطمئن نباشند و فقط بتوانند حدس بزنند. احتمال تشخیص صحیح نمونه‌های بودار هوا در آزمایشگاه و در یک آزمایش معین به‌صورت تابع S شکلی از غلظت ماده، افزایش پیدا می‌کند. به‌بیان دیگر، با افزایش غلظت بودارکننده، احتمال تشخیص بو به طرز معناداری بیشتر می‌شود.

در برخی از روش‌های آزمایشگاهی، در ابتدا فرد آزمایش‌شونده در برابر بویی بسیار قوی قرار داده می‌شود. سپس نمونه‌هایی با بوی ضعیف‌تر ارائه می‌شوند تا فرد بتواند غلظت-های کمتری از نمونه را تشخیص دهد. در روش‌های دیگر، افراد آزمایشگر باید بر ظرف نمونه‌های متفاوت هوای بودار شده، برچسب‌هایی بزنند تا مشخص شود کدام نمونه، کمترین غلظت بو را دارد. آزمایش‌های بالا و روش‌های مشابه مدت‌هاست که برای مطالعه سطوح ادراکی انسان استفاده می‌شوند و نشان می‌دهند که تعیین غلظتی از ماده که در آزمایشگاه به‌راحتی قابل تشخیص باشد، ساده به‌نظر می‌رسد. با این حال، حتی در مطالعه‌های آزمایشگاهی تنظیم‌شده نیز آستانه‌های تعیین‌شده برای یک ترکیب معین می‌توانند، متفاوت باشند. این تغییر مقدرهای آستانه برای یک ترکیب ویژه می‌تواند نشان‌دهنده

1. Detection Threshold

2. Recognition Threshold

3. Adaptation

4. Habituation

ماده بودارکننده مطلوبی که همه عامل‌های موردنیاز برای اثربخشی کافی را داشته باشند، نشده‌اند. از این رو، از میان مواد بودارکننده گاز طبیعی موجود، نمی‌توان ترکیبی را به‌عنوان بهترین ماده بودارکننده برگزید. تنها می‌توان برپایه نیازسنجی‌های محیطی، صنعتی و تجاری ترکیب‌های بودارکننده گاز اولویت‌بندی کرد. لیکن آنچه در این گزینش اهمیت دارد این است که ماده انتخابی تا حد امکان، تأمین ایمنی مصرف‌کنندگان گاز را تسهیل کند و فرایند نشت‌یابی را سرعت ببخشد. همچنین، می‌بایست اثرهای مخرب ناشی از به‌کارگیری این مواد مانند آلودگی‌های زیست‌محیطی، خوردگی، تحمیل هزینه و تخریب تجهیزات و تأسیسات درگیر در فرایندهای تولید، مصرف و انتقال به کمترین مقدار برسد. از این رو، مهمترین پیشینه موجود و اطلاعات لازم برای اقدام به پژوهش و تولید ماده بودارکننده مطلوبی که از هر نظر بهینه باشد، جمع‌آوری شد. در این راستا، پیشنهاد می‌شود مطالعه‌های بیشتری برای چگونگی سنتز، فرمول‌بندی، اثربخشی، همخوانی با محیط، جنبه اقتصادی و انتقال دانش به‌دست آمده از آزمایشگاه به صنعت، صورت پذیرد.

اطراف وجود دارد. به‌طورکلی ترکیب‌های بودار تمایل زیادی به سرکوب‌کردن اثر یکدیگر دارند، به‌گونه‌ای که بوی آن ترکیب ویژه در یک مخلوط، کمتر قابل شناسایی باشد [۶۶]. مطالعه‌های بسیاری وجود دارد که نشان می‌دهند گاز طبیعی حتی زمانی که دارای مقادیر مناسبی از ماده بودارکننده باشد، به‌نظر مصرف‌کننده یا بوی بسیار کمی دارد و یا بو ندارد. این موضوع هیچ توضیح دقیق و قطعی ندارد ولی یکی از دلایل احتمالی، وجود ترکیب‌های گوگردی موجود در بودارکننده‌های گازی در زندگی روزمره است. برای مثال، می‌توان به بوی فساد مواد و همچنین، بوی پختن گوشت و سبزیجات دارای گوگرد اشاره کرد. وجود این بوهای زمینه‌ای می‌تواند تشخیص بوی گاز طبیعی را نسبت به مشکل‌های ناشی از انطباق و سازگاری با بو، به مراتب بیشتر کند. اگرچه که برای تعیین مقدار بزرگی و اثرگذاری این عامل‌ها نیاز به پژوهش‌های بیشتری است.

نتیجه‌گیری

آنچه از نتیجه‌های مطالعه‌ها به‌دست می‌آید نشان می‌دهد که پژوهشگران تاکنون موفق به ساخت، ارائه و تولید تجاری

مراجع

- [1] Robertson ST. History of gas odorization. In: GTI electronic symposium proceedings. Chicago: Global Taiwan Institute; 1980.
- [2] Tenkrat D, Hlincik T, Prokes O. Natural gas odorization. IntechOpen. 2010;1:95-103. doi: 10.5772/9825
- [3] Quaglio J. Wassergas als der Brennstoff der Zukunft: Strong's patent zur bereitung von heizgas in Verbindung mit Lowe's Verfahren. Austria: J.F.Bergmann Publisher; 1880.
- [4] Muhlbauer WK. Distribution systems in pipeline risk management manual. Gulf professional publishing. 2004;3:223-242. doi: 10.1016/B978-075067579-6/50014-5
- [5] Fant EE. Odorization: A regulatory perspective. US: Institute of Gas Technology; 1993.
- [6] Henderson DF. Large volume odorization, installation, operation, and maintenance. US: Institute of Gas Technology; 1993.
- [7] Fink JK. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids. 2nd edition. Texas: Gulf Professional Publishing; 1989.
- [8] Fries KR. Consumer survey on the olfactory evaluation of different natural gas odorants. Germany: Symrise AG; 2015.
- [9] Oudman P. Odorization and odorant monitoring practices at canadian western natural gas company limited. US: Institute of Gas Technology. 1993.
- [10] Ivanov I, Strmen J, Jones L. Pre-odorization or pickling of new natural gas pipe. Pipeline & Gas Journal. 2009;236(11):48-54.

- [11] Teymoury M, Samadi-M A, Vahid A, Miranbeigi A. Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel fuel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. *Fuel Processing Technology*. 2013;116:257-264. doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.009
- [12] Vahid A, Mazochi M, Baniyaghoob S. Deep desulfurization of naphtha using CMK containing nickel metal nanoparticles. *Farayandno*. 2022;67:31-41. [Persian]. doi: 20.1001.1.17356466.1398.14.67.3.4
- [13] Rezaei P, Baniyaghoob S, Hosseini Sadr M. Fe₃O₄@SiO₂@AgO Nanocomposite: Synthesis, Characterization and investigation of its photocatalytic application. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48:3285-3296. doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007
- [14] Capelli L, Sironi S, Del Rosso R. Odour emission factors: fundamental tools for air quality management. *Chemical Engineering Transactions*. 2014;40:193-198. doi: 10.3303/CET1440033
- [15] Borup RL, Kusoglu A, Neyerlin KC, Mukundan R, Ahluwalia RK, Cullen DA. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current opinion in electrochemistry*. 2020;21:192-200. doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007
- [16] Liszka K, Laciak M, Oliinyk A. Analysis of new generation odorants applicability in the polish natural gas distribution network. *AGH Drilling, Oil & Gas*. 2014;31(1):59-71. doi: 10.7494/drill.2014.31.1.59
- [17] Schmeer F, Reimert R. *Gas-und Wasserfach. Gas-Erdgas*. 2003;144(1):52-58.
- [18] Mansfeld G, Eilers J, Berteam H-J, Wolf F, Kaesler H. Gas odorization using ketones. EOn Ruhrgas AG, Symrise AG.: European Patent EP1529092A1. 2007.
- [19] Mansfeld G, Rohde U, Henke F, Kaesler H. Odorizing of gas. Symrise AG and Open Grid Europe GmbH.: German Patent DE 000019837066A1. 1998.
- [20] Graf F, Kröger K, Reimert R. Sulfur-free odorization with gasodor S-free: A review of the accompanying research and development activities. *Energy & fuels*. 2007;21(6):3322-3333. doi: 10.1021/ef700406x
- [21] Brown S, Vanderveen MH, Arrhenius K, Downey L. Traceable reference gas mixtures for sulfur-free natural gas odorants. *Analytical Chemistry*. 2014;86(13):6695-6702. doi: 10.1021/ac501525d
- [22] Eslamimanesh A. Thermodynamic studies on semi-clathrate hydrates of TBAB + gases containing carbon dioxide. [PhD Dissertation]. [Paris]: MINES Paris Tech.; 2012.
- [23] Wagner T. *Gas-und Wasserfach. Gas-Erdgas*. 2005;146(10):560-563.
- [24] Ripley DL, Goetzinger JW, Whisman ML. Human response research evaluation of alternate odorants for LP-gas. *Gas Processors Association*. 1990;129:1-26.
- [25] Quaife R, Szarka J, Moynihan K, Moir M. Test-fluid composition and method for detecting leaks in pipelines and associated facilities. *ExxonMobil Upstream Research Co.: US Patent 5049312*. 1991.
- [26] Szarka J, Moynihan K, Moir M, Quaife R. Test-fluid composition and method for detecting leaks in pipelines and associated facilities. *Individual.: CA Patent 2052242*. 1993.
- [27] Kopasz JP. Fuel cells and odorants for hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(13):2527-2531. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.001
- [28] Singh Puri P. Leak site odorization for gas leak detection. *Air Products and Chemicals Inc.: US Patent 7229831*. 2007.
- [29] Dwight Nevers A. Odor-fading prevention from organosulfur-odorized liquefied petroleum gas. *Arkema Inc.: CA patent 1274692*. 1990.
- [30] Altpeter Jr LL. Research recommended to develop odorant-fade model. *Pipe Line & Gas Industry*. 1997;80(2):39-40.
- [31] Sasnanand S. Adsorption of tetrahydrothiophene in Porous media: An experimental approach [PhD dissertation].

- [New Mexico]: Institute of Mining and Technology; 1993.
- [32] Girod JF, Leclerc JP, Muhr H, Paternotte G, Corriou JP. Removing a small quantity of THT from gas storage groundwater through air stripping and gas-phase carbon adsorption. *Environ. Progr.* 1996;15(4):277-282. doi: [org/10.1002/ep.670150418](https://doi.org/10.1002/ep.670150418)
- [33] Huang F, Lee R. Degradation of ethyl mercaptan in the presence of zero-valence iron. In: *Proceedings Volume 4th US DOE. US: Tulsa Univ.; 1997.*
- [34] Jullian S, Thomas M, Rojey A. Process of global treatment of natural gas on a storage site. IFP Energies Nouvelles IFPEN: EP patent 0781832. 1997.
- [35] Masjedi A, Askarizadeh E, Baniyaghoob S. Magnetic nanoparticles surface-modified with tridentate ligands for removal of heavy metal ions from water. *Materials chemistry and physics.* 2020;249:122917. doi: [org/10.1016/j.matchemphys.2020.122917](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122917)
- [36] Panneman HJ, Pot-Gerritsen RC, Kuiper-Van Loo EM, Pastoor H, Janssen-Van Rosmalen R. UV-oxidation process for water treatment at gas plant sites. 20th Int. Gas Union World Gas Conf.; 1997. Copenhagen, Denmark.
- [37] Motahari K, Abdollahi-Moghaddam M, Rashidi A. Mechanism study and determination kinetic of catalytic oxidation of mercaptans in Merox process. *South African Journal of Chemical Engineering.* 2020;33:116-124. doi: [org/10.1016/j.sajce.2020.06.003](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.06.003)
- [38] Yehua H, Yanfen Zh, Chunming X, Chang Samuel H. Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel.* 2018;221:144-158. doi: [org/10.1016/j.fuel.2018.02.110](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.110)
- [39] Rahbar Shamskar K, Rashidi A, Aberoomandazar P, Yousefi M, Baniyaghoob S. Synthesis of graphene by in situ catalytic chemical vapor deposition of reed as a carbon source for VOC adsorption. *Environmental Science and Pollution Research.* 2019;26(4):3643-3650. doi: [org/10.1007/s11356-018-3799-8](https://doi.org/10.1007/s11356-018-3799-8)
- [40] Saffarian-DA, Vahid A, Baniyaghoob S, Saber-Tehrani M, Malek Mohammdi R. Deep denitrogenation of model diesel fuel using Ni-doped mesoporous carbon. *ChemistrySelect.* 2021;6:1073-1081. doi: [org/10.1002/slct.202004522](https://doi.org/10.1002/slct.202004522)
- [41] Motahari A, Hu N, Vahid A, Omrani A, Rostami A, W.Schaefer D. Multilevel morphology of complex nanoporous materials. *Langmuir.* 2018;34(23):6719-6726. doi: [org/10.1021/acs.langmuir.8b00970](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00970)
- [42] Samadi-Maybodi A, Vahid A. (2-Hydroxyethyl)-trimethylammonium hydroxide as an organic base for the synthesis of highly ordered MCM-41. *Solid State Sciences.* 2011;13:271-275. doi: [org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.027](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.027)
- [43] Teymouri M, Samadi-Maybodi A, Vahid A. A rapid method for the synthesis of highly ordered MCM-41. *Int. Nano Lett.* 2011;1(1):34-37.
- [44] Samadi-Maybodi A, Teymouri M, Vahid A, Miranbeigi A. In situ incorporation of nickel nanoparticles into the mesopores of MCM-41 by manipulation of solvent-solute interaction and its activity toward adsorptive desulfurization of gas oil. *Journal of Hazardous Materials.* 2011;192:1667-1674. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.089](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.089)
- [45] Jafari M, Yousefi M, Baniyaghoob S. Green synthesis and characterization of AgCl nanoparticle using onopordum acanthium extract. *International Journal of Biolife Sciences.* 2021;1(3):154-158. doi: [10.22034/JBS.2022.162485](https://doi.org/10.22034/JBS.2022.162485)
- [46] Peng X, Kumar Jain S, Kumar Singh J, Liu A, Jin Q. Formation patterns of water clusters in CMK-3 and CMK-5 mesoporous carbons: A computational recognition study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018;20:17093-17104. doi: [org/10.1039/C8CP01887A](https://doi.org/10.1039/C8CP01887A)
- [47] Vahid A, Qandalee M, Baniyaghoob S. H₂S removal using ZnO/SBA-3: New synthesis route and optimization of process parameters.

- Scientia Iranica. 2017;24(6):3064-3073. doi: **10.24200/SCI.2017.4573**
- [48] Samadi-Maybodi A, Vahid A. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by means of a hydrogel. International Nano Letters. 2013;3:1-3. doi: **org/10.1186/2228-5326-3-39**
- [49] Sarrafi Y, Mehrasbi E, Vahid A, Tajbakhsh M. Well-Ordered mesoporous silica nanoparticles as a recoverable catalyst for one-pot multicomponent synthesis of 4H-Chromene derivatives. Chinese Journal of Catalysis. 2012;33:1486-1494. doi: **org/10.1016/S1872-2067(11)60423-3**
- [50] Rahbar-shamskar K, Rashidi A, Baniyaghoob S, Khodabakhshi S. In-situ catalytic fast pyrolysis of reed as a sustainable method for production of porous carbon as VOCs adsorbents. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022;164:105520. doi: **org/10.1016/j.jaap.2022.105520**
- [51] Moosa-Zadeh S, Shariati Sh, Yousefi M, Baniyaghoob S, Kefayati H. Using of steel slag and waste rusted iron shavings for biosynthesis of nano zero-valent iron nanoparticles with magnetite coating. Journal of Applied Research in Chemistry. 2022;15(4):52-61. [Persian]. doi: **10.30495/jacr.2022.688109**
- [52] Mehrasbi E, Sarrafi Y, Vahid A, Alinezhad H. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica nanoparticles (SAMSNs): A recoverable heterogeneous acid catalyst for green synthesis of dicoumarols. Research on Chemical Intermediates. 2014;41:4929-4941. doi: **org/10.1007/s11164-014-1578-9**
- [53] Samadi-Maybodi A, Vahid A. High yield synthesis and characterization of well-ordered Mesoporous silica nanoparticles using sodium carboxy methyl cellulose. Journal of Non-Crystalline Solids. 2011;357:1827-1830. doi: **org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.037**
- [54] Zolfaghari M, Abromandazar P, Vahid A, Baniyaghoob S. Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica nanoparticles for the removal of sulfur from model fuel. Iranian Physical Chemistry Conference; 2016. Kish, Iran.
- [55] Rahbar-Shamskar K, Aberoomand Azar P, Rashidi A, Baniyaghoob S, Yousefi M. Synthesis of micro/mesoporous carbon adsorbents by in-situ fast pyrolysis of reed for recovering gasoline vapor. Journal of Cleaner Production. 2020;259:120832. doi: **org/10.1016/j.jclepro.2020.120832**
- [56] Samadi-Maybodi A, Vahid A, Baniyaghoob S. Study of the BZ oscillating system in the presence of silica nanoparticles containing NiO using a new approach. Scientia Iranica. 2016;23(6):2735-2741. doi: **org/10.1016/j.jclepro.2020.120832**
- [57] Samadi-Maybodi A, Vahid A. High yield synthesis and characterization of well-ordered Mesoporous silica nanoparticles using Sodium Carboxy Methyl Cellulose. Journal of Non-crystalline Solids. 2011;357(7):1827-1830. doi: **org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.037**
- [58] Hazrati N, Abdouss M, Vahid A, Miranbeigi A, Mohammadalizadeh A. Removal of H₂S from crude oil via stripping followed by adsorption using ZnO/MCM-41 and optimization of parameters. International Journal of Environmental Science and Technology. 2014;11(4):997-1006. doi: **org/10.1007/s13762-013-0465-z**
- [59] IARC Working Group. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 71 (Re-Evaluation of Some Organic Chemicals Hydrazine and Hydrogen Peroxide). France: IARC (International Agency for Research on Cancer) Publication; 1999.
- [60] Ohara T, Sato T, Shimizu M, et al. ULMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2020.
- [61] Bernhart M, Driesen E, Kaesler H, Mansfeld G. Sulfur free odorant for natural gas. In: Dolenc DA, editor. Proceedings of International Gas Research Conference. USA: Gas Research Institute; 1998.

- [62] Wise P, Rowe S, Dalton P. Odorization of natural gas: What are the Challenges. *BioRxiv*. 2021;12:2021-2027. **doi: org/10.1101/2021.07.10.450231**
- [63] Devos M, Patte F, Rouault J, Laffort P, Gemert LJ. Standardized human olfactory thresholds. UK: IRL Press at Oxford University Press; 1990.
- [64] Whisman ML, Goetzinger JW, Cotton FO, Brinkman DW. Odorant evaluation: A study of ethanethiol and tetrahydrothiophene as warning agents in propane. *Environmental Science and Technology*. 1978;12(12):1285-1288. **doi: org/10.1021/es60147a003**
- [65] Wilby FV. An objective method for determining an adequate level of odorization in natural gas. US: Institute of Gas Technology; 1990.
- [66] Thomas-Danguin T, Sinding C, Romagny S, El Mountassir F, Atanasova B, Le Berre E, et al. The perception of odor objects in everyday life: A review on the processing of odor mixtures. *Front Psychol*. 2014;5:504-510. **doi: org/10.3389/fpsyg.2014.00504**

A review on modern odorants for natural gas: Structural investigation, synthesis methods, and applications

N. Majdodin¹, S. Bani Yaghoob^{2,*}, K. Tahvildari³ and A. Vahid⁴

1. Ph.D Student of Applied Chemistry, College of Convergent Sciences and Technologies, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, College of Convergent Sciences and Technologies, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Applied Chemistry, Chemistry Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: Improving safety and increasing efficiency of utilization of natural gas is very important issue due to its wide use as one of the main energy sources for industry and home consumers all around the world. On the other hand, utilization of this clean fossil energy is too risky without considering safety cautions regarding gas leakage, explosion, and flammability. Due to the above mentioned facts and to overcome the problems, it is vital to inject proper compounds to natural gas to make it easily detectable by any person. So far, various types of compounds as "odorant" have been formulated and produced to inject to natural gas. In case of gas leakage, these compounds at low concentration are easily detectable by any person, due to their specific and pungent stink odor. Odorants are classified into classical and modern categories. In this article, a comprehensive study on different aspects of modern natural gas odorants and their odorization process has been performed. In addition, with studying basic chemistry and history of these compounds, the most important properties of odorants have been presented in order to help to recognize the most proper odorant for a specific application and its synthesis methods.

Keyword: Odorant, Odor, Natural Gas, Sulfur, Safety.