



Synthesis of mono azo dyes using the ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium nitrite as a catalyst

Iman Rahbar *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Azarbaijan Shahid Madani University, 53714-161, Tabriz, Iran

*Corresponding author Tel.: +98(9185096898) Fax: +98-41-34327526

*E-mail: imanrahbar.chem@gmail.com

Abstract

Azo dyes were prepared via in situ azo-coupling reactions of these diazoniums with active aromatic compounds under solvent-free conditions in very short reaction time in excellent yields. the ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium nitrite was used as a convenient nitrosonium source in diazotization of arylamines into their corresponding diazonium salts which were converted into their related azo dyes via the in situ azo-coupling with aniline derivatives or phenolic compounds. The ionic liquid plays a dual role as a nitrosonium source and catalyst because of its ionic characteristic. The diazotization of anilines in this ionic liquid and subsequent azo-coupling generated the related azo dyes in good to excellent yields at 0-5 °C in short reaction times via a simple experimental procedure. The isolated products were confirmed with the FT-IR spectrum, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopy.

Keywords: monoazo dyes, ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3 methylimidazolium nitrite, catalyst

Introduction

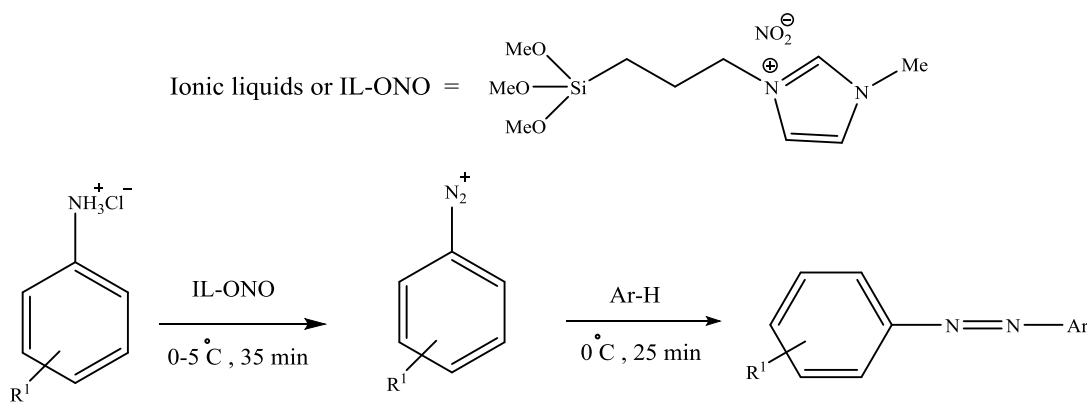
Aromatic azo compounds are very important chemical materials because of their widely applications in industry as dyes and pigments [1], therapeutic agents and drug deliveries [2]. Diazonium salts have been frequently used for the preparation of synthetic azo dyes. Due to their diverse application in various fields of organic dye chemistry, azo-dyes and pigments are among the most important classes of organic colorants [3]. About three thousand azo dyes are known and are currently in use worldwide. Most of these compounds are monoazo compounds, which have the common structure unit of -N=N-, linking two aromatic systems. Despite the toxicity of some azo dyes, dozens of additional monoazo dyes are applied in drugs and cosmetics [4]. Compounds containing an arylazo group have been known as pharmaceutically important materials in the literature [5]. Azo-dyes are active in biological systems via their oxidation-reduction behavior [6], and many investigations have been reported on the synthesis, spectroscopic properties and dyeing performance of these compounds [7]. The synthesis of azo-dyes is usually carried out at low temperature in two steps: diazotization of the arylamine with sodium nitrite in hydrochloric or sulfuric acid followed by reaction with active aromatic compounds under alkaline conditions. Recently, new versions of this chemistry have been employed for the preparation of these compounds [8]. Although each of these methods have specific merits, they suffer from various drawbacks including long reaction times and the use of concentrated acids such as hydrochloric or sulfuric acid. There is therefore considerable interest in developing simple methods that require low manufacturing cost while minimizing environmental pollution. Aromatic diazonium salts are important intermediates for the synthesis of azo dyes which are prepared via diazotization of arylamines

using nitrite salts and strong protic acids as a nitrosonium ion source instead of nitrous acid. Organic nitrite esters have also been used as alternative sources of nitrosonium ion in the presence of protic solvents in organic solvents [9]. Recently, we reported the synthesis of azodyes using nitrite ionic liquid (IL-ONO) and its immobilized form on silica as an affective nitrosonium sources [10]. Zarei et al. reported the synthesis of diazonium salts using supported reagents at room temperature [11]. Synthesis of 1-naphthol derived azo-dyes in the presence of SiO₂/HIO₄ under solvent-free conditions has also been reported [12]. *In situ* azo-coupling of these diazonium salts afforded the related azo dyes in good yields (Scheme 1).

Ionic liquids are an important class of solvents which have attracted growing interest over the past few years due to their unique physical and chemical properties [13]. They usually consist of poorly coordinating ion pairs, and a classical example is the readily accessible 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [bmim]BF₄, which is a colourless mobile but non-volatile liquid [14]. The importance of green reactions in organic synthesis has encouraged scientists to explore the use of room-temperature ionic liquids (RTILs) as a powerful alternative to the conventional molecular organic solvents or catalysts, due to their particular properties, such as undetectable vapor pressure, wide liquid range, as well as the ease of recovery and reuse [15]. Most recently, special attention has been focused on the synthesis of functionalized ionic liquids (FILs), through the incorporation of additional functional groups as a part of the cation and/or anion, so-called task-specific ionic liquids (TSILs), and their applications in chemical research. They have shown great promise not only as alternative green solvents, but also as reagents or catalysts in organic transformations. Wang and Li used TSIL as

Lewis base, ligand and reaction medium for the palladium catalyzed Heck reaction [16]. Paun and Barkile reported the basic ionic liquid-catalyzed Knoevenagel condensation reaction [17]. Tajik and co-workers reported the nitration of phenols using acidic ionic liquid under mild conditions [18]. Pawar *et al.* synthesized the flavones in [bmim]BF₄, ionic liquid [19]. Hajipour and coworkers reported a convenient method for the preparation of aldoximes in the presence of *in situ* prepared ionic liquids [20]. Very recently we used the TSIL-OPPh₂ as a weak Lewis base catalyst

and reaction medium for the Biginelli and Knoevenagel reactions and also in the synthesis of nitrones [21]. We also used task-specific phosphinite ionic liquid as a reagent and reaction medium for the one-pot HornerWadsworth-Emmons type reaction under microwave irradiation [22].



Scheme 1. Diazotization of anilines using nitrite ionic liquid and synthesis of azo-dyes

Experimental

General

All reagents were purchased from Merck Company and used without further purification. Infrared spectra were recorded in KBr and were determined on a Perkin Elmer FT-IR spectrometer. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance AC-400 MHz using DMSO-d₆ or CDCl₃ as the deuterated solvents and TMS as internal standard. All melting points measured in open glass-capillaries using a Stuart melting point apparatus.

General procedure for the Diazotization and subsequent azo-coupling with phenolic compounds using IL-ONO, general procedure

The aniline derivative (7 mmol) was dissolved in 37% HCl (20 mL). The mixture was stirred at 0-5 °C for 5 min. While stirring of the mixture, IL-ONO (27 mmol) was added over 2 min. The diazonium salt product was assayed by well-known azo-coupling reaction with phenol or aniline derivatives. For the coupling reaction with phenolic compounds, the reaction mixture was continuously added to the solution of phenolic compound (6 mmol) and NaOH (1 g) in water (4 mL). The participated dyes

were filtered and washed three times with cold water to afford the crude azo dyes. The crude dyes were purified by recrystallization on EtOH/water. For azo-coupling with aniline derivatives, the reaction mixture containing diazonium salts was continuously added to the solution of aniline derivative (7 mmol) in water (4 mL) at 0-5 °C. The pH of mixture was adjusted to 6e7 by addition of NaOH solution (1 M). The participated dyes were isolated and purified as described above.

1-phenyl azo-2-naphthol (1a)

mp: 131 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3440 (O-H), 1620 (C=C), 1560 (N=N).

¹H NMR (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm): 16.3 (s, 1H), 8.57 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 7.74-7.28 (m, 9H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 62 MHz) δ (ppm): 175.5, 172.2, 144.5, 140.1, 129.5, 128.8, 128.6, 128, 127.3, 125.7, 124.9, 121.6, 118.5, 72.4.

1-(4-nitrophenyl azo)-2-naphthol (3a)

mp: 142-143 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3482 (OH), 1631 (C=C), 1599 (N=N), 1301 (N=O),

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 15.71 (s, 1H, OH), 8.44 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8.34 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.97 (t, 1H), 7.74 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.61 (t, 1H), 7.51-7.56 (m, 2H), 6.73 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H).

1-para-nitro-phenyl azo-4 and 5-dihydroxybenzene (5a)

mp: 158-160 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3440 (OH), 1621 (C=C), 1560 (N=N), 1486(N=O). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 16.04 (s, 2H), 8.5 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.7 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.6 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.5 (s, 1H).

1-(2-Amino-4-nitro) phenyl azo-3,4-dihydroxybenzene (6a)

mp: 201-203 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3435 (N H), 3380 (OH), 1639 (C=C), 1595 (N=N), 1341 (N=O). ¹H NMR (DMSO, 400 MHz) δ (ppm): 7.42 (d, *J* = 2.52 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 2.48 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.5 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6 (s, 2H), 5 (s, 2H).

1-(2-Amino-4-nitro) phenyl azoo-2-naphthol (7a)

mp: 200 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3436 (N-H), 3380 (OH), 1639 (C=C), 1595 (N=N), 1340 (N=O),

Results and discussion

The new nitrite ionic liquid was used for the diazotization of aniline derivatives at 0-5 °C in the presence of HCl. In a pilot experiment, the mixture of freshly prepared nitrite ionic liquid and 4-nitroaniline was let to come into contact with 37% HCl and was stirred for 25 min to obtain the 4-nitrodiazonium intermediate (R1 = 4-NO₂). The 4-nitrodiazonium intermediate was not isolated. The mixture of the reaction was added to the solution of β-naphthol sodium salt to obtain the azo dye 2a *via* the well known azo-coupling reaction with diazonium intermediate (Table 1). The structure of azo dye 1a was characterized by comparing its (¹H, ¹³C NMR and IR) spectroscopic data and melting point with literature values. Increasing the amount of the ionic liquid led to the mixing of the products and low yield of azo dye was obtained. In this method, the IL-ONO acted as a nitrosonium source reagent. This ionic liquid was then used for diazotization of aniline derivatives and subsequent transformation to azo dyes *via* the reaction with a variety of phenolic compounds and aniline derivatives (Table 1). As shown in Table 1, some desirable results were obtained in the diazotization of a variety of aniline derivatives. Electron withdrawing or releasing groups on both

reactants had no significant effect on the reaction times and the yields of products in this procedure. We also compared the results (reaction times and yields of products) of the preparation of the selected products *via* the present method with those reported in the literature. As shown in Table 2, azo dyes were prepared in satisfied yields in comparison with the reported methods. Compared with the traditional methods, the

quantitative conversion without any by-products and the stability of nitrite ionic liquid in comparison with HNO₃ is an attractive property of the new nitrite ionic liquid as a nitrosonium source. All the well-known products were characterized by comparing their (¹H, ¹³C NMR and IR) spectroscopic data and melting points with the literature values.

Table 1 - Diazotization of anilines using IL-ONO and synthesis of azo dyes.

Entry	Amine	Coupling reagent (ArH)	Product	Structure number
1				1a
2				2a
3				3a

Entry	Amine	Coupling reagent (ArEH)	Product	Structure number
4				4a
5				5a

Table 2. Specifications of synthesized azo dyes

Product	Yield ^a (%)	M.p. °C (Lit.)
1a	94	131
2a	94	142-143
3a	91	158-160
4a	94	201-203
5a	98	200

Conclusion

In conclusion, we have introduced a method for an easy preparation of nitrite ionic liquid as a nitrosonium source which affords an attractive, practical and clean diazotization of aniline derivatives. Subsequent *in situ* azo-coupling of diazonium salts afforded azo dyes in good yields. To the best of our knowledge, this should be the first report concerning the diazotization of anilines in nitrite ionic liquid under mild conditions. Performing these reactions in a solvent-free condition and in a much shorter time period was also carried out under very low catalysts under green conditions. Other features of this

research are the presence of minimal side products and the easy method of purification. Products with very high efficiency were obtained and the structure of these products was examined and validated using a melting point and spectroscopic methods.

Acknowledgments

The partial financial assistance received from the Vice Chancellor for Research of Azarbaijan University of Tarbiat Moallem is gratefully acknowledged.

References

- [1] Hunger K, editor. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. John Wiley & Sons; **2007** Sep 24.
- [2] Roldo M, Barbu E, Brown JF, Laight DW, Smart JD, Tsibouklis J. Azo compounds in colon-specific drug delivery. Expert opinion on drug delivery. **2007** Sep 1;4(5):547-60.
- [3] Christie RM. Colour chemistry. Royal Society of Chemistry; 2001.
- [4] Marmion DM. Handbook of US colorants: foods, drugs, cosmetics, and medical devices. John Wiley & Sons; **1991**. Oct 23.
- [5] Garg HG, Sharma RA. Potential antineoplastics. I. 2-Amino-4, 6-dimethyl-5-arylazopyrimidines and 1-thiocarbamoyl-3, 5-diphenyl-4-arylazopyrazoles. Journal of medicinal chemistry. **1969** Nov;12(6):112-4.
- [6] Ravindranath LK, Ramadas SR, Rao SB. Polarographic behaviour of arylazo pyrazoles. Electrochimica Acta. **1983** May 1;28(5):601-3.
- [7] Funar-Timofei S, Fabian WM, Kurunczi L, Goodarzi M, Ali ST, Vander Heyden Y. Modelling heterocyclic azo dye affinities for cellulose fibres by computational approaches. Dyes and Pigments. **2012** Aug 1;94:278-89.
- [8] El-Shishtawy RM, Borbone F, Al-Amshany ZM, Tuzi A, Barsella A, Asiri AM, Roviello A. Thiazole azo dyes with lateral donor branch: Synthesis, structure and second order NLO properties. Dyes and Pigments. **2013** Jan 31;96(1):45-51.
- [9] Okuzumi T, Nakanishi E, Tsuji T, Makino S. Efficient solid-phase synthesis of diverse 1, 2, 3-benzotriazin-4-ones using tert-butyl nitrite. Tetrahedron letters. **2003**;29(44):5539-42.
- [10] Valizadeh H, Shomali A. A new nitrite ionic liquid (IL-ONO) as a nitrosonium source for the efficient diazotization of aniline derivatives and in-situ synthesis of azo dyes. Dyes and Pigments. **2012** Mar 1;92(3):1138-43.
- [11] Valizadeh H, Amiri M, Hosseinzadeh F. Nanoparticles of organosilane-based nitrite ionic liquid immobilized on silica for the diazotization of aniline derivatives and subsequent synthesis of azo dyes. Dyes and Pigments. **2012** Mar 1;92(3):1308-13.
- [12] Zarei A, Hajipour AR, Khazdooz L, Mirjalili BF, Chermahini AN. Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions. Dyes and Pigments. **2009** Jun 1;81(3):240-4.
- [13] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chemical reviews. **1999** Aug 11;99(8):20-84.
- [14] Suarez PA, Dullius JE, Einloft S, De Souza RF, Dupont J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. Polyhedron. **1996** Apr 1;15(7):1217-9.
- [15] Wang L, Li H, Li P. Task-specific ionic liquid as base, ligand and reaction medium for the palladium-catalyzed Heck reaction. Tetrahedron. **2009** Jan 3;65(1):364-8.
- [16] Tajik H, Niknam K, Parsa F. Using acidic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate in selective nitration of phenols under mild conditions. Journal of the Iranian Chemical Society. **2009** Mar 1;6(1):159-64.
- [17] Bhosale RS, Sarda SR, Giram RP, Raut DS, Parwe SP, Ardhapure SS, Pawar RP. Ionic Liquid Promoted Expedient Synthesis of Flavones. Journal of the Iranian Chemical Society. **2009** Sep 1;6(3).
- [18] Hajipour AR, Rafiee F, Ruoho AE. A rapid and convenient method for the synthesis of aldoximes under microwave irradiation using in situ generated ionic liquids. Journal of the Iranian Chemical Society. **2010** Mar 1;7(1):114-8.
- [19] Valizadeh H, Shockravi A. Imidazolium- based phosphinite ionic liquid as reusable catalyst and solvent for one- pot synthesis of 3, 4- dihydropyrimidin- 2 (1H)- (thio) ones. Heteroatom Chemistry:



An International Journal of Main Group Elements. **2009**;20(5):284-8.

[20] Valizadeh H, Gholipour H. Imidazolium-based phosphinite ionic liquid (IL-OPPh₂) as reusable catalyst and solvent for the Knoevenagel condensation reaction. *Synthetic Communications*®. **2010** Apr 26;40(10):1477-85.

[21] Valizadeh H. Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave

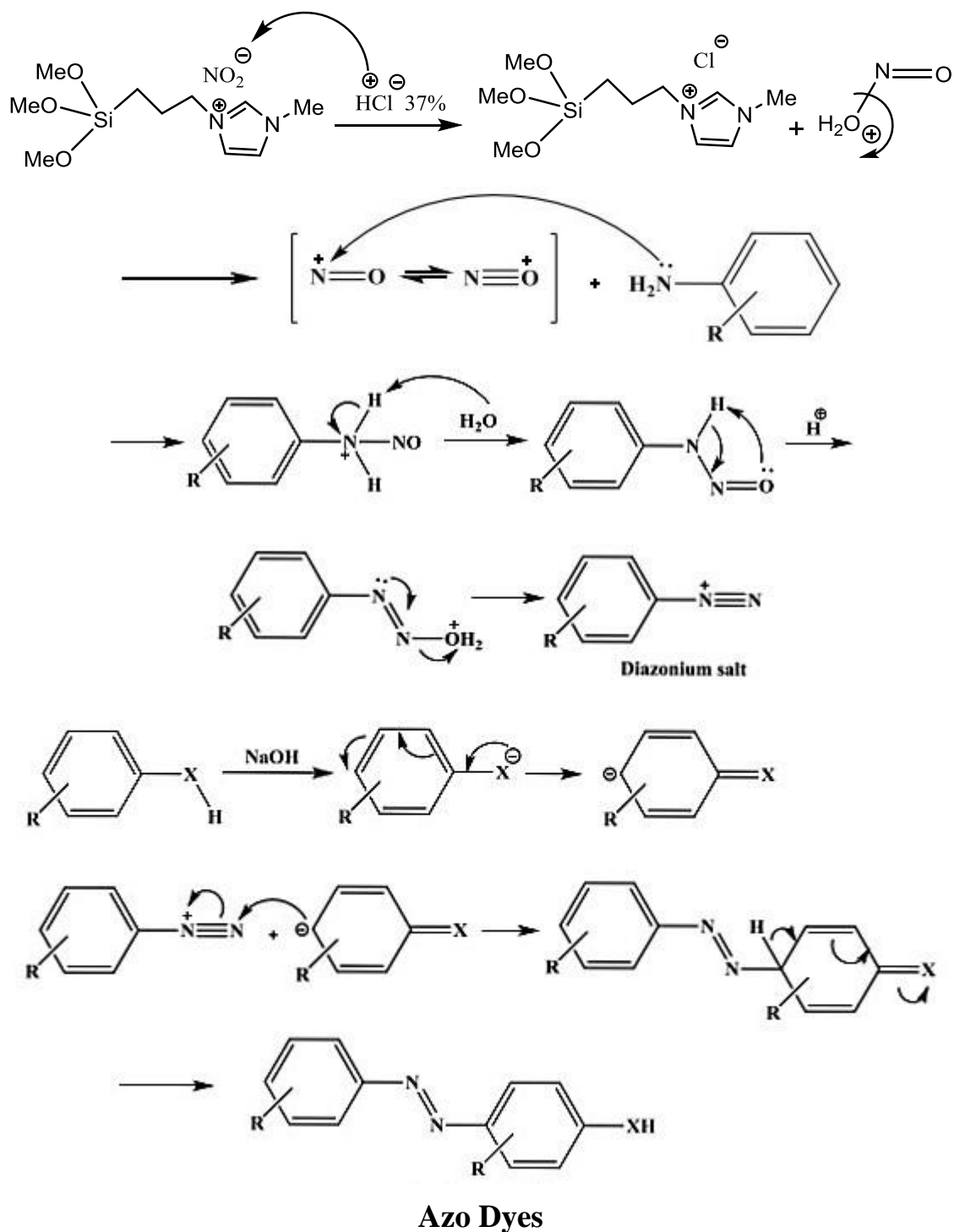
dielectric heating applied to synthesis of a large variety of nitrones. *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements*. **2010**;21(2):78-83.

[22] Valizadeh H, Shockravi A. Task-specific ionic liquid as reagent and reaction medium for the one-pot Horner–Wadsworth–Emmons–type reaction under microwave irradiation. *Synthetic Communications*®. **2009** Nov 18;39(24):4341-9.

Graphical Abstract

Synthesis of mono azo dyes using the ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium nitrite as a catalyst

Iman Rahbar *





One-pot synthesis of 2-amino-4H-chromenes catalyzed by NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles

Saeid Taghavi Fardood^{a,*}, Sajjad Moradi^a, Ali Ramazani^{a,b}

^a*Department of Chemistry, University of Zanjan, P O Box 45195-313, Zanjan, Iran*

^b*Research Institute of Modern Biological Techniques (RIMBT), P O Box 45195-313, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

*E-mail: saeidt64@gmail.com

*E-mail: saeidt64@gmail.com

Abstract

A effective and green method has been developed for the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives in the presence of NiFe₂O₄ MNPs. The efficiency of catalyst studying in one-pot three-component condensation reaction of malononitrile, dimedone and aromatic aldehydes without solvent under microwave irradiation. Mild reaction conditions, short reaction times, simple work-up, use of an economically convenient catalyst, and excellent product yields are the advantageous features of this method.

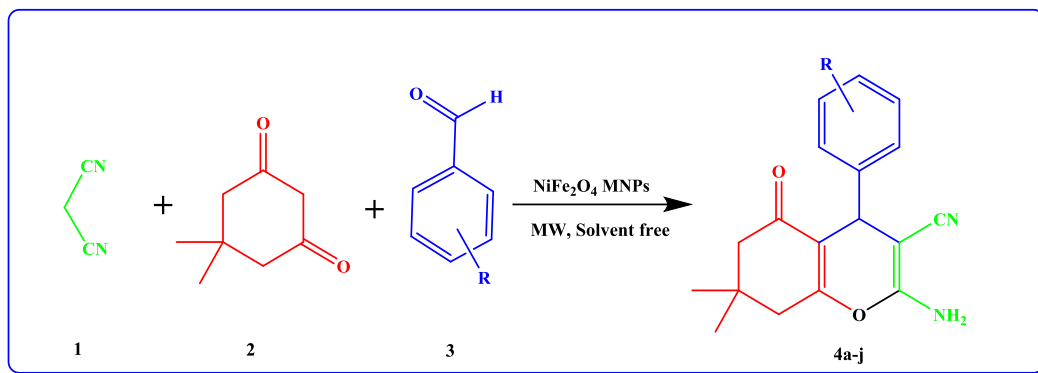
Keywords: 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans, NiFe₂O₄ MNPs, Three-component reaction, Microwave irradiation

Introduction

One of the most famous materials are magnetic spinel ferrite nanocrystals [1]. Nickel ferrite is known as one of the most important of these spinel ferrite nanocrystals that which has wide application in gas sensors [2], ferrofluids [3], catalysts [4], biomedicine [5] and so on [6-8] fields. For the synthesis of nickel ferrite nanoparticles there is different methods such as sol-gel [9], coprecipitation [10], combustion [11], micromulsion [12], hydrothermal [13], sonochemical [14] and etc. One-pot multi-component reactions than conventional linear-type syntheses have significant advantages which is due to virtue of their facile execution, convergence, productivity and high yields [15,16]. An effective and green method for synthesis of organic compounds is solvent-free reactions. In most cases solvent-free condensation lead to a remarkable decrease in reaction times, easier workup, increased yields, matches with green chemistry protocols [17-21].

Tetrahydrobenzo[*b*]pyrans and their derivatives have attracted strong interest due to their useful biological and pharmacological properties such as spasmolytic, diuretic, anticancer, anti-anaphylactic, anti-coagulant activity [22-24]. For synthesis of this materials used to variety of catalysts such as

hexadecyltrimethylammonium bromide (HTMAB) [25], MgO [26], tetrabutylammonium fluoride (TBAF) [27], hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTMAB) [25], (*s*)-proline [28], silica based sulphonic acid (SiO₂-Pr-SO₃H) [29], potassium phosphate [30] and K₃PO₄ [30] and etc. In this work, we have reported, nickel ferrite nanoparticles using TG by the sol-gel method. The catalytic activity of nickel ferrite nanoparticles has been evaluated for the synthesis of tetrahydrobenzo[*b*]pyran derivatives with a simple and low cost method under microwave irradiations and solvent free, as shown in Scheme 1.



Scheme 1. One-pot synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives

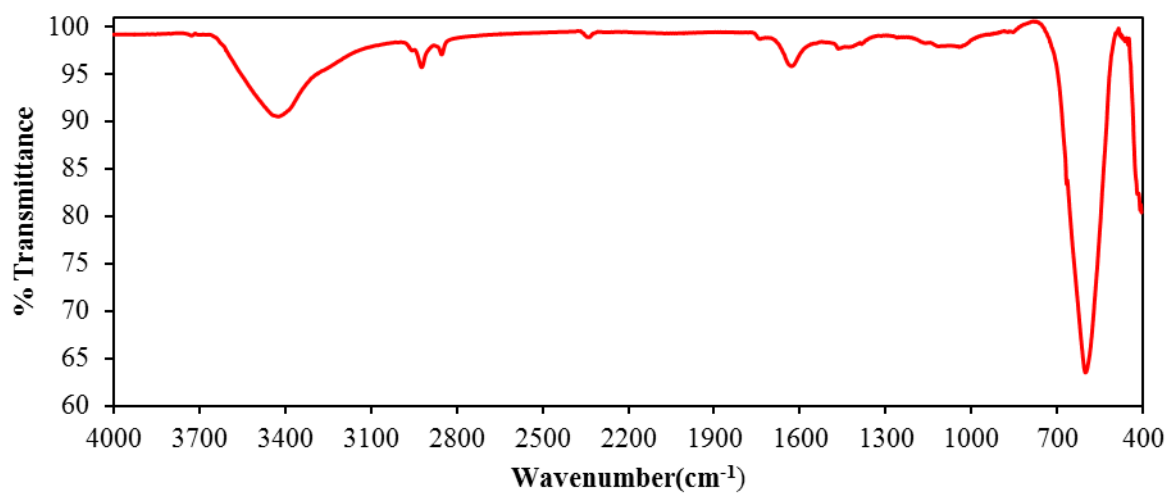


Figure 1 FT-IR spectrum of NiFe₂O₄ MNPs

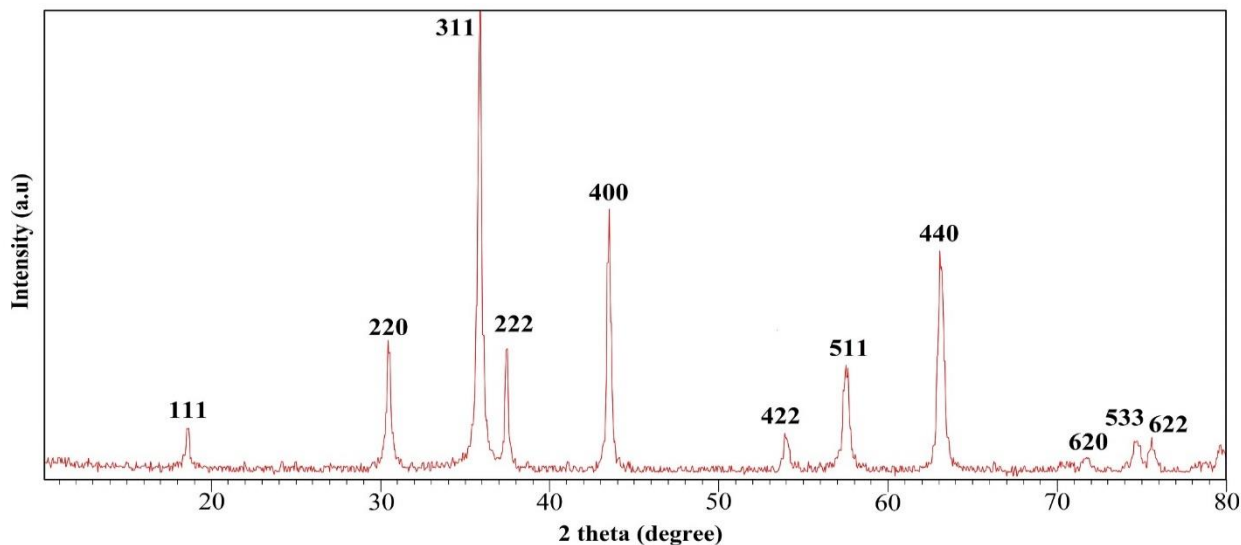


Figure 2. XRD pattern of NiFe₂O₄ MNPs

Experimental

General

All chemicals were purchased from Fluka AG, Merck, daijung (Darmstadt, Korea), Aldrich used without further purification. The progress of the reaction was monitored by TLC that carried out on pre-coated glass-backed plates Merck 60 HF254 (0.25 mm) under UV light. Microwave irradiation was carried out by a laboratory microwave oven (Milestone, 1600 W) under atmospheric pressure. Melting points were determined on a Electrothermal 9100 apparatus (LABEQUIP LTD., Markham, Ontario, Canada) and are uncorrected. The ¹H NMR and ¹³CNMR spectra were recorded on a Bruker DRX-250 NMR Spectrometer were run at 250 MHz in dimethyl sulphoxide (DMSO-d₆).

The structural properties of NiFe₂O₄ MNPs were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) with a X'PertPRO advanced diffractometer using Cu (K α) radiation (wavelength: 1.5406 Å), operated at 40 KV and 40 MA at room temperature in the range of 2 θ from 20 to 70. IR spectra were

recorded from KBr disk using a FT-IR Mattson (Unicam Ltd., Cambridge, UK) 1000 instrument.

General procedure for the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives

The mixture of the malononitrile 1 (1 mmol), dimedone 2 (1 mmol) aldehyde 3 (1 mmol) and NiFe₂O₄ (40 mg) were taken in a round bottom flask (50 ml) and irradiated in a microwave. The progress of the reaction was checked by TLC (petroleum ether: EtOAc, 4:6). After completion, the resulting product was heated in ethanol. The catalyst was magnetically removed from the mixture. In the next step, the residue was poured into crushed ice and stirred for several minutes. The solid product separate out was filtered to yield the corresponding crude products. The crude products were further purified by recrystallization with hot ethanol-water.

Results and discussion

Catalyst characterization

Figure 1, show FT-IR spectrum of NiFe₂O₄ MNPs that sample calcined at 600 °C for 4 h. Two peaks at 3424 cm⁻¹ and 602 cm⁻¹ indicate O-H stretching vibration and metaloxygen vibration, respectively [31]. Also, Peak at 1630 cm⁻¹ showed OH bending of the adsorbed molecular water on catalyst.

Figure 2 shows the X-ray diffraction patterns for NiFe₂O₄ MNPs synthesized by TG and calcined at 600 °C for 4 h. The results showed that peaks at (311), (111), (220), (400), (422), (511) and (440) matched well with the reflections of the nickel ferrite [32].

The catalytic activity of NiFe₂O₄ NPs in the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives were investigated under microwave irradiation in solvent-free conditions. The reaction conditions that were optimized include catalyst amount, microwave power, and reaction times. At first, for study efficiency and amount of the NiFe₂O₄ NPs catalyst we were investigated

in a model reaction of malononitrile **1** (1 mmol), dimedone **2** (1 mmol) aldehyde **3b** (1 mmol) for the synthesis of compound **4b** (Table 3, entry 4). According to the results obtained that indicate in the table 1, the optimum yield of the product was obtained when 40 mg of catalyst was used.

The effect of microwave power inputs from 300 to 600 W on the synthesis of compound **4d** (Table 3, entry 4) as a model reaction was evaluated (Table 2). The results indicate that the performance of the reaction has increased with increasing microwave power until 500 W but in 600 W a decrease in reaction performance was observed.

In the next step, we using this optimized condition, a wide range of aldehydes, dimedone, malononitrile were subjected to undergo three-component condensation in the presence of NiFe₂O₄ NPs under solvent free conditions (Table 2).

Table 1. Effect of the catalyst amount on the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives

Entry	Catalyst amount (mg)	Time (min)	Yield ^a (%)
1	20	40	64
2	30	35	85
3	40	15	98
4	50	15	98

^aIsolated yield.

Table 2. NiFe₂O₄ MNPs catalyzed the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives

R	Product	Time (min)	Yield ^a (%)	M.p. °C (Lit.)
C ₆ H ₅	4a	15	92	226-228 (228-230) [33]
4-ClC ₆ H ₄	4b	15	93	215-218 (215-218) [34]
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₄	4c	16	91	182-184 (180-182) [33]
4-BrC ₆ H ₄	4d	14	93	192-194 (196-198) [35]
4-CNC ₆ H ₄	4f	14	94	222-224 (225-228) [33]
4-OMeC ₆ H ₄	4g	15	90	198-200 (197-199) [36]
4-MeC ₆ H ₄	4h	15	91	209-211 (209-211) [36]
4-OHC ₆ H ₄	4i	17	89	204-206 (206-208) [33]
2-furyl	4j	17	85	218-220 (222-224) [37]

^aIsolated yield.

Conclusion

In summary, The efficiency of NiFe₂O₄ NPs has been evaluated for the synthesis of 2-amino-4H-tetrahydrobenzo-[b]-pyrans derivatives under microwave irradiation and solvent free. Some of salient features of the presented work including easy workup, short reaction times, mild reaction conditions, simple procedure, ease of separation of the catalyst, high yields of products.

References

- [1] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi and T. Tahmasebi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2010**, 322, 2929-2934.
- [2] L. Luo, Q. Li, Y. Xu, Y. Ding, X. Wang, D. Deng and Y. Xu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2010**, 145, 293-298.
- [3] M. SOUSA, *J. Magn. Magn. Mat.*, **2002**, 242, 575-574.
- [4] K. Sreekumar and S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 185, 259-268.
- [5] H.-M. Fan, J.-B. Yi, Y. Yang, K.-W. Kho, H.-R. Tan, Z.-X. Shen, J. Ding, X.-W. Sun, M.C. Olivo and Y.-P. Feng, *Acs Nano*, **2009**, 3, 2798-2808.

[6] C.R. Vestal and Z.J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9828-9833.

[7] J. Duque, E. Souza, C. Meneses and L. Kubota, *Physica B: Condensed Matter*, **2007**, 398, 287-290.

[8] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy and C. Muthamizhchelvan, *Mater. Lett.*, **2011**, 65, 1438-1440.

[9] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey and A. Materny, *J. Alloys Compd.*, **2009**, 481, 515-519.

[10] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy and C. Muthamizhchelvan, *Mater. Lett.*, **2011**, 65, 483-485.

[11] A. Alarifi, N. Deraz and S. Shaban, *J. Alloys Compd.*, **2009**, 486, 501-506.

[12] D. Zhang, Z. Tong, G. Xu, S. Li and J. Ma, *Solid State Sciences*, **2009**, 11, 113-117.

[13] H. Li, H.-z. Wu and G.-x. Xiao, *Powder Technol.*, **2010**, 198, 157-166.

[14] K.V. Shafi, Y. Koltypin, A. Gedanken, R. Prozorov, J. Balogh, J. Lendvai and I.

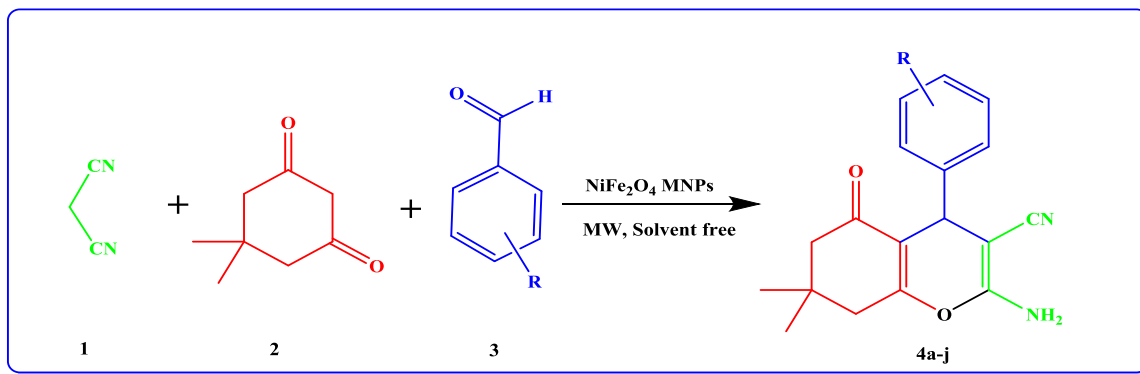


- Felner, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 6409-6414.
- [15] L. Weber, *Drug Discovery Today*, **2002**, *7*, 143-147.
- [16] A. Dömling, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, *6*, 306-313.
- [17] K. Tanaka, (Weinheim, 2004).
- [18] M.A. Zolfigol, A. Khazaei, A.R. Moosavi-Zare and A. Zare, *Org. Prep. Proced. Int.*, **2010**, *42*, 95-102.
- [19] A. Khazaei, M.A. Zolfigol, A.R. Moosavi-Zare, A. Zare, M. Khojasteh, Z. Asgari, V. Khakyzadeh and A. Khalafi-Nezhad, *Catal. Commun.*, **2012**, *20*, 54-57.
- [20] M.A. Zolfigol, A. Khazaei, A.R. Moosavi-Zare, A. Zare and V. Khakyzadeh, *Applied Catalysis A: General*, **2011**, *400*, 70-81.
- [21] G. Imanzadeh, A. Khalafi-Nezhad, A. Zare, A. Hasaninejad, A.M. Zare and A. Parhami, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2007**, *4*, 229-237.
- [22] L. Andreani and E. Lapi, *Boll. Chim. Farm*, **1960**, *99*, 583-586.
- [23] K. Singh, J. Singh and H. Singh, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 14273-14280.
- [24] L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci and A. Calignano, *Eur. J. Med. Chem.*, **1993**, *28*, 517-520.
- [25] T.-S. Jin, A.-Q. Wang, X. Wang, J.-S. Zhang and T.-S. Li, *Synlett*, **2004**, *2004*, 0871-0873.
- [26] M. Seifi and H. Sheibani, *Catal. Lett.*, **2008**, *126*, 275-279.
- [27] G. Shijay, H. Cheng, T. Chi and Y. Ching-Fa, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 9143.
- [28] L.-M. Wang, J.-H. Shao, H. Tian, Y.-H. Wang and B. Liu, *J. Fluorine Chem.*, **2006**, *127*, 97-100.
- [29] G.M. Ziarani, A. Abbasi, A. Badiei and Z. Aslani, *J. Chem.*, **2011**, *8*, 293-299.
- [30] D. Pore, K. Undale, B. Dongare and U. Desai, *Catal. Lett.*, **2009**, *132*, 104-108.
- [31] N. Mahmoodi, *Prog. Color Colorants Coat*, **2016**, *9*, 161-172.
- [32] J. Wang, F. Ren, B. Jia and X. Liu, *Solid State Communications*, **2010**, *150*, 1141-1144.
- [33] S. Balalaie, M. Sheikh-Ahmadi and M. Bararjanian, *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, 1724-1728.
- [34] G. Kaupp, M.R. Naimi-Jamal and J. Schmeyers, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 3753-3760.
- [35] S.-J. Tu, Y. Gao, C. Guo, D. Shi and Z. Lu, *Synth. Commun.*, **2002**, *32*, 2137-2141.
- [36] D. Kumar, V.B. Reddy, S. Sharad, U. Dube and S. Kapur, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, *44*, 3805-3809.
- [37] S. Banerjee, A. Horn, H. Khatri and G. Sereda, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 1878-1881.

Graphical Abstract

One-pot synthesis of 2-amino-4H-chromenes catalyzed by NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles

Saeid Taghavi Fardood*, Sajjad Moradi, Ali Ramazani





Efficient and green catalytic synthesis of dihydropyrimidinones derivatives using $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles in solvent-free conditions

Saeid Taghavi Fardood^{a,*}, Sajjad Moradi^a, Ali Ramazani^{a,b}

^a*Department of Chemistry, University of Zanjan, P O Box 45195-313, Zanjan, Iran*

^b*Research Institute of Modern Biological Techniques (RIMBT), P O Box 45195-313, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

*E-mail: saeidt64@gmail.com

Abstract

In this work $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles (MNPs) was synthesized using tragacanth gum by the novel sol-gel method. The sample was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), vibrating sample magnetometer (VSM) and scanning electron microscopy (SEM). The X-ray powder diffraction analysis revealed the formation of Cubic phase ferrite MNPs with average particle size of 19 nm. Then, application of this MNPs was investigated for the synthesis of dihydropyrimidinone derivatives via multi-component reactions under microwave irradiation. Mild reaction conditions, short reaction times, simple work-up, use of an economically convenient catalyst, and excellent product yields are the advantageous features of this method.

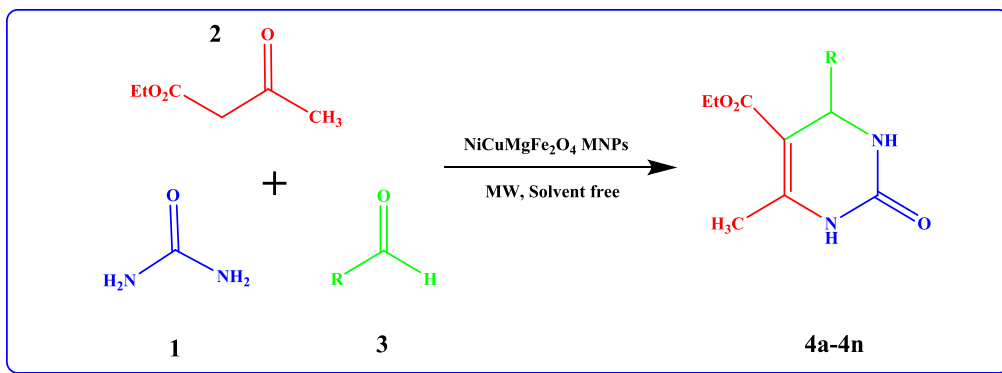
Keywords: magnetic nanocomposite, tragacanth gum, dihydropyrimidinone, Microwave irradiation.

Introduction

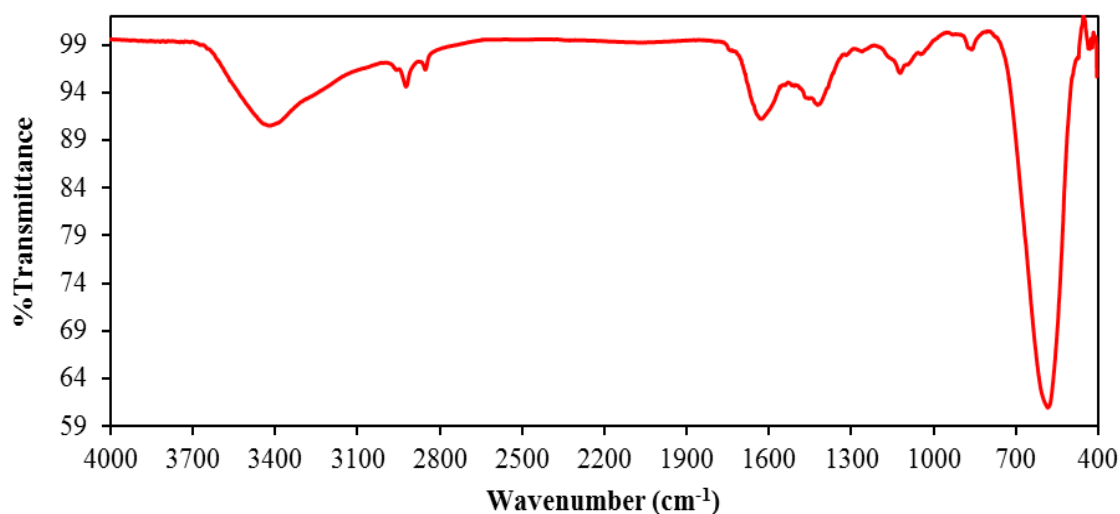
Different properties and features of the nanomaterial have attracted the attention of researchers. One of nanomaterial that nowadays more attention has been paid are magnetic nanoparticles. Use of magnetic nanoparticles as catalysts have advantages such as green, low-cost, efficient, magnetic properties, and reusable catalysts [1-3].

In organic and medicinal chemistry, multi-component reactions (MCRs) are of increasing importance, because the strategies of MCRs offer significant advantages over conventional linear-type syntheses [4,5]. Some of the advantages that MCRs have than conventional methods of organic synthesis, including good yields, milder reaction conditions, high-selectivity and simple work-up procedures [6]. Biginelli reaction is one of the most important multi-component reactions for the synthesis of dihydropyrimidinones. Acridines have biological activities such as anti-HIV [7], antifungal [8], antimalarials [9], antibacterial [10] agents. Different methods for synthesizing of DHPMs have been reported [11-17]. Use of sol-gel method for synthesis of catalyst with tragacanth gum (TG) as a natural substrate beside microwave

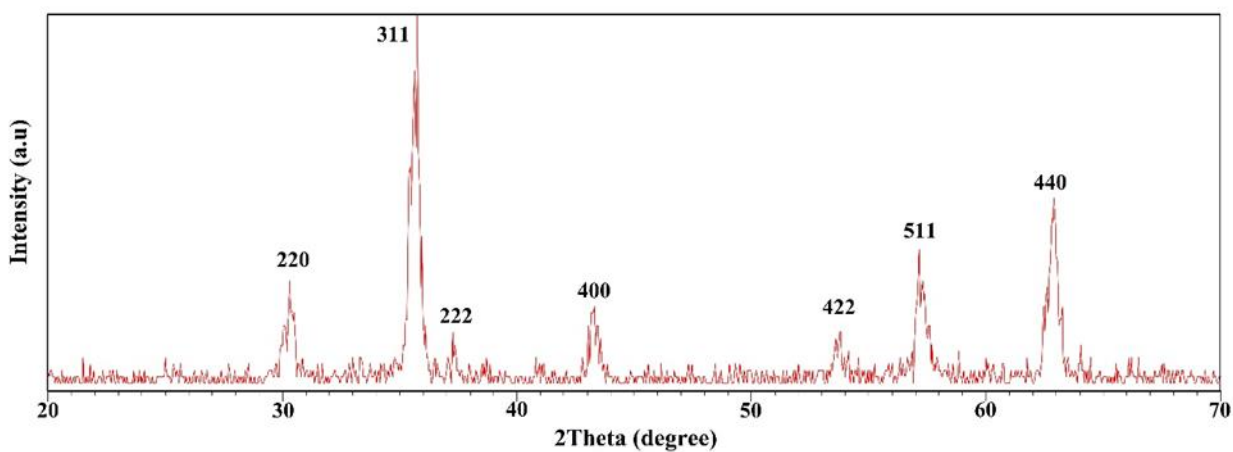
irradiation in condition solvent free are some of the advantages this work. In this work, we have reported $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs using TG by the sol-gel method. The catalytic activity of this catalyst has been evaluated for the synthesis of dihydropyrimidinones derivatives with a facility and appropriate method under eco-friendly conditions, as shown in Scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of dihydropyrimidinones derivatives in the presence of Ni–Cu–MgFe₂O₄ MNPs



Figures. 1 FT-IR spectrum of Ni–Cu–MgFe₂O₄ MNPs



Figures. 2 XRD pattern of Ni–Cu–MgFe₂O₄ MNPs

Experimental

General

The materials were purchased from Merck, Fluka AG, Aldrich and daijung (Darmstadt, Korea) companys and were used without any additional purification. Reactions were monitored by TLC (thin layer chromatography) that carried out on precoated glass-backed plates Merck 60 HF254 (0.25 mm) under UV light. The microwave-assisted procedures were performed in a Milestone microwave oven operating at 1600 W. ¹H (DMSO-d₆) and ¹³C NMR (DMSO-d₆) spectra were recorded on a Bruker DRX-250 Avance spectrometer at 250.13 and 62.90 MHz, respectively. Melting points were measured with an Electrothermal 9100 apparatus (LABEQUIP LTD, Markham, Ontario, Canada) and are uncorrected.

The IR spectra were measured on a Jasco 6300 FT-IR spectrometer (KBr disks). The structural properties of Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs were analyzed by X-ray powder diffraction with a X'PertPRO advanced diffractometer using Cu (K α) radiation (wavelength: 1.5406 Å), operated at 40 KV and 40 MA at room temperature in the range of 2 θ from 20 to 70. Morphology and particle size of the sample surfaces was studied by a scanning electron microscope (Zeiss EVO 18). The magnetic properties of sample was detected at room temperature using vibrating sample magnetometer (VSM, Meghnatis Kavir Kashan Co., Kashan, Iran).

General procedure for the synthesis of Ni_{0.35}Cu_{0.25}Mg_{0.4}Fe₂O₄ MNPs

First amount 0.2 g of the TG was dissolved in 40 ml of deionized water and stirred for 80 min at 70 °C to achieve a clear tragacanth gel (TG) solution. Than, amount the stoichiometric mixtures of the mentioned materials were added to the TG solution and the container was moved to a sand bath. The temperature of the sand bath was fixed at 75 °C and stirring was continued for 12 h to

obtain a brown color resin. The final product was calcined at 700 °C in air for 4 h to obtain Ni_{0.35}Cu_{0.25}Mg_{0.4}Fe₂O₄ MNPs.

General procedure for the synthesis of dihydropyrimidinones derivatives

A mixture of appropriate substituted aldehyde (1 mmol), urea (1.5 mmol), ethyl acetoacetate (1 mmol) and 10 mg Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs were taken in a round bottom flask (50 ml) and irradiated in a microwave. The completion of the reaction was monitored by TLC (petroleum ether: EtOAc, 7:3). After completion of the reaction, the product was dissolved in hot ethanol. Than The catalyst was magnetically removed from the mixture and the residue was poured into crushed ice and stirred for several minutes. At final the solid product was filtered and the pure product was obtained by recrystallization from hot ethanol-water.

Results and discussion

Catalyst characterization

FTIR analysis

Figure 1 shows the IR spectrum of the sample calcined at 700 °C for 4 h. According to Figure 1, the absorption band around 600 cm⁻¹ (ν_1) is attributed to stretching vibrations of tetrahedral complexes and the band around 400 cm⁻¹ (ν_2) is attributed to octahedral complexes [18]. Two strong absorption bands ν_1 and ν_2 are observed at 576 and 420 cm⁻¹ indicated the formation of spinel structure. Also bands at 3418 and 1634 cm⁻¹ are characteristic for hydroxyl group (O-H). The peaks at 1415 and 1017 cm⁻¹ may be ascribed to C-O and -C-O-C stretching modes [19].

XRD analysis

The crystal structure analysis was carried out by the X-ray diffraction, the obtained patterns are presented in Figure 2. XRD analysis showed a series of diffraction peaks

at 2θ of 30.37, 35.64, 37.22, 43.25, 53.65, 56.75, and 62.88 can be assigned to (220), (311), (222), (400), (422), (511), and (440) planes, respectively. All the diffraction peaks were readily indexed to a pure cubic structure ferrite (JSPDS Card no. 44-1485) with $a = b = c = 8.354 \text{ \AA}$. No diffraction peaks of other impurities were observed. The average particle size of ferrite nanoparticles was determined from the full width at half maximum (FWHM) of the XRD patterns using the well-known Scherrer formula: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$

Where D is the crystallite size (nm), β is the full width at half maximum of the peak, λ is the X-ray wavelength of Cu $K\alpha = 0.154 \text{ nm}$ and θ is the Bragg's angle [20]. Using the above method we obtained an average size of 19 nm for Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs.

SEM analysis

The surface morphological features of synthesized nanoparticles were studied by field emission scanning electron microscope. Figure 3 show SEM image of Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs that were calcinated at 700 °C for 4h. As you can see in the SEM image, the ferrite nanoparticles have fairly uniform spherical shape and narrow size distributions.

VSM analysis

The room temperature (25 °C) magnetic properties of the products were investigated by the VSM technique. The results of this analysis are shown in Figure 4, representative the specific saturation magnetization value was measured to be 27.85 emu/g for Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs. The amount of remanence magnetization (M_r) and coercivity (H_c) this NPs calcined

at 700 °C are 89.35 Oe and 3.32 emu/g, respectively.

The catalytic activity of Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs in in the synthesis of dihydropyrimidinones derivatives under microwave irradiation in solvent-free conditions. The reaction conditions that were optimized included catalyst amount, microwave power, and reaction times. Model reaction that efficiency and amount of the Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs catalyst were investigated including urea 1 (1.5 mmol), ethyl acetoacetate 2 (1 mmol) and 4-chlorobenzaldehyde (1 mmol). According to the results, the optimum yield of the product was obtained when 10 mg of catalyst was used. In the absence of a catalyst, the desired product 5d was obtained in 53% yield within 15 min (Table 1, entry 1).

In order to investigate the effect of microwave, power inputs from 200 to 500 W on the synthesis of compound 5 d (Table 3, entry 4) as a model reaction was evaluated (Table 2). According to the results the reaction yield increased with the microwave power at 400 W and in analogy to 200 and 300 W reduced reaction yield was observed.

Optimal conditions obtained in the three-component condensation that including urea 1, ethyl acetoacetate 2 (1 mmol) and Wide range of aromatic aldehydes in the presence of Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs under solvent free conditions (Table 3). As expected, the aldehydes with electron-donating groups reacted longer than in comparison to aldehydes with electron-withdrawing groups (Table 3).

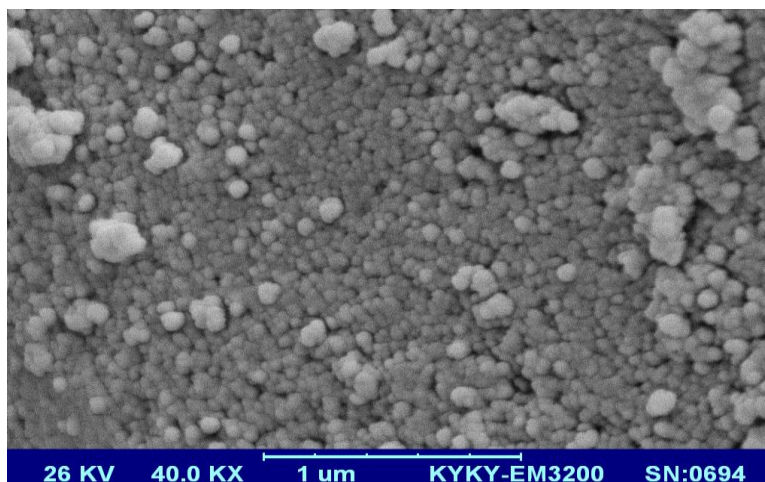


Figure 3. SEM micrograph of the $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs

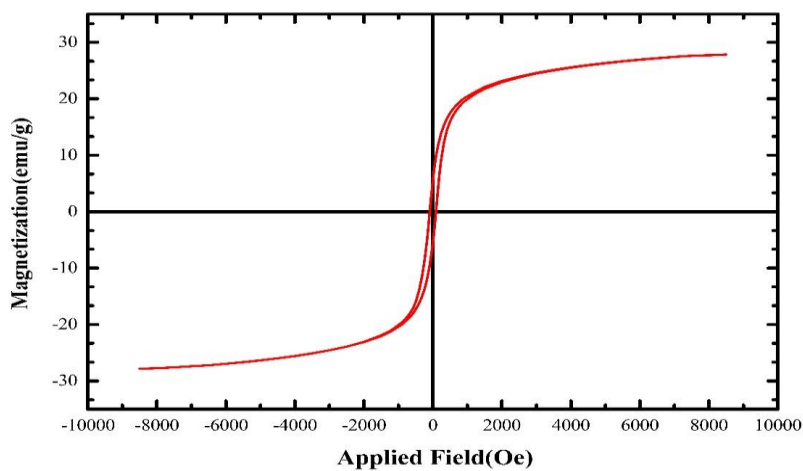


Figure 4. Magnetization curve of $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ MNPs.

Table 1. Effect of the catalyst amount on the synthesis of dihydropyrimidinones derivatives

Entry	Catalyst amount (mg)	Time (min)	Yield ^a (%)
1	5	40	64
2	7	35	85
3	10	15	98
4	15	15	98

^aIsolated yield.

Table 2. Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs catalyzed the synthesis of dihydropyrimidinones derivatives

R	Product	Time (min)	Yield ^a (%)	M.p. °C (Lit.)
C ₆ H ₅	4a	15	95	205-207 (203-206) [21]
4-ClC ₆ H ₄	4b	14	96	215-217 (213-215) [22]
2-ClC ₆ H ₄	4c	15	92	212-214 (216-218) [23]
4-HOC ₆ H ₄	4d	16	90	225-227 (227-228) [16]
2-HOC ₆ H ₄	4e	16	90	202-204 (200) [24]
4-MeOC ₆ H ₄	4e	14	95	202-204 (201-203) [22]
4-O ₂ NC ₆ H ₄	4g	14	94	205-208 (207-209) [25]
3-O ₂ NC ₆ H ₄	4h	14	92	228-210 (229-231) [26]
4-BrC ₆ H ₄	4i	14	96	215-217 (216-218) [27]
3-BrC ₆ H ₄	4j	15	93	184-186 (185-186) [28]
4-FC ₆ H ₄	4k	15	90	180-182 (183-185) [29]
2-Furyl	4l	16	86	206-208 (208-210) [30]
C ₆ H ₅ CH=CH	4m	17	85	226-228 (225-227) [26]
2-Naphthal	4n	17	84	198-110 (196-198) [31]

^aIsolated yield.

Conclusion

In this study, done the green synthesis of Ni_{0.35}Cu_{0.25}Mg_{0.4}Fe₂O₄ MNPs that was carried out by the sol-gel method in TG as a biopolymeric template. A single phase with a cubic spinel structure was formed after heat treatment at 700 °C for only 4 h. Many advantages that has synthesis of nanoparticles with this method and use of tragacanth gum including nontoxic, economic viability, ease to scale up, less time consuming, and environmentally friendly. The catalytic activity of Ni-Cu-MgFe₂O₄ MNPs has been evaluated for the synthesis of dihydropyrimidinones/thiones derivatives via a three-component without solvent under microwave irradiation. Advantages of the study, including easy and low cost synthesis of catalyst, mild reaction conditions, short reaction times, simple procedure, easy work-up, high yields of products and ease of separation of catalyst.

Acknowledgments

All acknowledgments should be typed in one paragraph directly preceding the reference section.

References

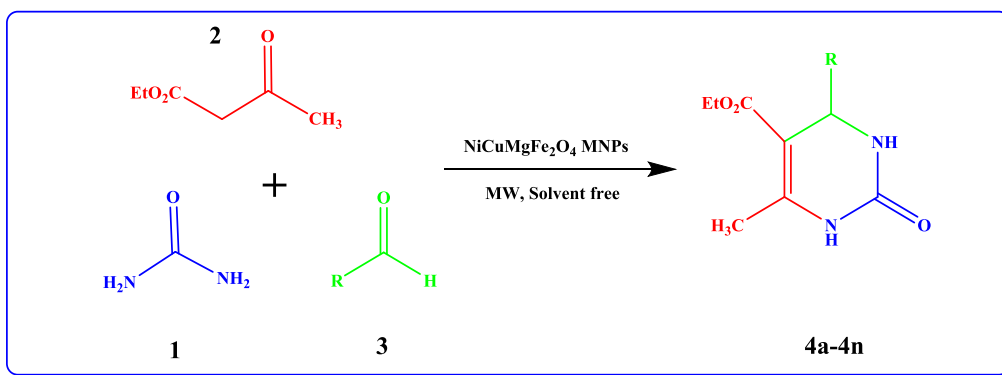
- [1] X. Cai, H. Wang, Q. Zhang and et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **69**, 33 (2014).
- [2] J. Tong, X. Cai, H. Wang and et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **66**, 452 (2013).
- [3] S. Moradi, S.T. Fardood, and A. Ramazani, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **29**, 14151 (2018).
- [4] A. Dömling, and I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3168 (2000).
- [5] S.T. Fardood, A. Ramazani, and S. Moradi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **82**, 432 (2017).
- [6] X.-M. Wang, H.-L. Ye, Z.-J. Qaun and et al., *Res. Chem. Intermed.* **39**, 2357 (2013).
- [7] F. Hamy, V. Brondani, A. Flörsheimer and et al., *Biochemistry* **37**, 5086 (1998).
- [8] A. Albert, *The Acridines: Their Preparation, Physical, Chemical, and Biological Properties and Uses*, St. Martin's Press, (1966).
- [9] C. Santelli-Rouvier, B. Pradines, M. Berthelot and et al., *Eur. J. Med. Chem.* **39**, 735 (2004).
- [10] M. Wainwright, *J. Antimicrob. Chemother.* **47**, 1 (2001).

- [11] C. Ramalingan, and Y.-W. Kwak, *Tetrahedron* **64**, 5023 (2008).
- [12] K. Bahrami, M. Mehdi Khodaei, and A. Farrokhi, *Synth. Commun.* **39**, 1801 (2009).
- [13] H. Khabazzadeh, K. Saidi, and H. Sheibani, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18**, 278 (2008).
- [14] M. Dabiri, M. Baghbanzadeh, and E. Arzroomchilar, *Catal. Commun.* **9**, 939 (2008).
- [15] S.-J. Tu, B. Jiang, R.-H. Jia and et al., *Org. Biomol. Chem.* **4**, 3664 (2006).
- [16] A. Debache, M. Amimour, A. Belfaitah and et al., *Tetrahedron Lett.* **49**, 6119 (2008).
- [17] B. Ahmed, R.A. Khan, and M. Keshari, *Tetrahedron Lett.* **50**, 2889 (2009).
- [18] M. Ishaque, M. Islam, M.A. Khan and et al., *Physica B: Condensed Matter* **405**, 1532 (2010).
- [19] S. Taghavi Fardood, A. Ramazani, and S. Moradi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **82**, 432 (2017).
- [20] K.M. Batoo, S. Kumar, and C.G. Lee, *Current Applied Physics* **9**, 826 (2009).
- [21] D. Elhamifar, and E. Nazari, *ChemPlusChem* **80**, 820 (2015).
- [22] E.H. Hu, D.R. Sidler, and U.-H. Dolling, *The Journal of Organic Chemistry* **63**, 3454 (1998).
- [23] A. Shaabani, A. Bazgir, and F. Teimouri, *Tetrahedron Lett.* **44**, 857 (2003).
- [24] F. Heidarizadeh, E.R. Nezhad, and S. Sajjadifar, *Sci. Iranica* **20**, 561 (2013).
- [25] Y. Ma, C. Qian, L. Wang and et al., *The Journal of organic chemistry* **65**, 3864 (2000).
- [26] N.-Y. Fu, Y.-F. Yuan, Z. Cao and et al., *Tetrahedron* **58**, 4801 (2002).
- [27] R. Sharma, and D. Rawat, *Inorg. Chem. Commun.* **17**, 58 (2012).
- [28] R. Ghosh, S. Maiti, and A. Chakraborty, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **217**, 47 (2004).
- [29] D.-Z. Xu, H. Li, and Y. Wang, *Tetrahedron* **68**, 7867 (2012).
- [30] E. Ramu, V. Kotra, N. Bansal and et al., *RAS AYAN Journal of Chemistry* **1**, 188 (2008).
- [31] H. Sharghi, and M. Jokar, *Synthetic Communications®* **39**, 958 (2009).

Graphical Abstract

Efficient and green catalytic synthesis of dihydropyrimidinones derivatives using $\text{Ni}_{0.35}\text{Cu}_{0.25}\text{Mg}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles in solvent-free conditions

Saeid Taghavi Fardood*, Sajjad Moradi, Ali Ramazani





Biogrout Production: Integration Potential and Research Challenges

Mahdi Maleki-Kakelar^{*1}, Mohammad Reza Yousefi¹

Department of Chemical Engineering, University of Zanjan, P.O. BOX 19395-4697 Zanjan, Iran

*Corresponding author Tel.: +98 (24) 33054026

*E-mail: mmaleki@znu.ac.ir

Abstract

The feasibility of using microbiological processes to improve the mechanical properties of soil by intact in-situ application has gained attention in the last decade. Microbial induced carbonate precipitation (MICP) by urea hydrolysis seems to be a promising technique to replace conventional nonsustainable soil improvements, but the commercial use of MICP remains hampered by the high costs related to substrates supply and removal of produced byproducts. As an alternative, a new innovative approach for soil improvement was introduced by using haloalkaliphilic anaerobic digestion integrated by chemical carbonate precipitation. Digesting the biomass anaerobically at high pH results in biogas that is enriched in methane, while the dissolved carbon dioxide together with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ are injected to the field where soil improvement is required.

Keywords: Microbial Induced Carbonate Precipitation, Biocatalysis, Urease, Process Integration

Introduction

Biogrout as a ground reinforcement method

As demand for soil improvement continues to increase, new and sustainable methods in an environment friendly and cost-effective manner are needed to modify the mechanical properties of soils [1]. Biogrout - a ground reinforcement method based on microbial induced precipitation of calcium carbonate (MICP) - presents the most promising novel a sustainable alternative for the field of geotechnical and geoenvironmental engineering applications. MICP is a natural biologically mediated method that creates in situ cementation, and improves the mechanical soil properties [2]. Many studies on MICP use microbially catalyzed hydrolysis of urea to produce carbonate. In the presence of a calcium source, the produced carbonate ions readily precipitate CaCO₃, which form cementing bridges between the existing sand grains.[3]. Current Limits to Biogrout Production by Urea Hydrolysis

There are however, several problems that could limit the commercial application of MICP by urea hydrolysis. The unsuitable application procedure is a major hurdle that avoids the MICP from practical application in building industry [4]. The efficiency of MICP are dependent on many factors of both a geotechnical and microbiological nature such as grain size distribution, activity of bacterial urease and concentration of cementation media injected into subsurface [5, 6]. Apart from the technical feasibility, the cost of required substrates (calcium chloride, urea and bacteria) will affect the commercial potential [4]. In order to gain economics of the large-scale biocement process, minimization of costs associated with nutritional supplements is necessary. Nutritional supplements for the growth and cultivation of the microorganisms range

between 10% to 60% of the total operating costs [7]. Therefore, one of the major concerns is to replace the existing research-grade lab chemicals with the commercially suitable nutrients prior to scale up [8]. In addition, ammonium, the unwanted by-product of this reaction is a dominant pollutant in sensitive ecosystems, which could cause eutrophication in the biodiversity of semi-natural ecosystems [9]. Another remaining issue in the MICP process includes the use of cultivated aerobic organisms with consequent decaying urease activity in time due to extremely low levels of oxygen in the subsurface [10].

To avoid these issues, new process is being proposed, which does not produce byproduct that requires subsequent removal, and potentially even use waste products of other industries as substrates.

Integration of Biogrout: State of the art and process design trends

A specialized group of extremophilic microorganisms growing under alkaline conditions in the presence of salt are referred as haloalkaliphiles. The unique features of haloalkaliphiles enable them to make important roles to a wide array of biotechnological applications [11]. Regarding the feasibility of the first part of the proposed process, microbial methanogenesis at extreme conditions of saline alkaline soda lakes, less is known but still some experimental evidence is available [12]. These extreme environments are characterized by high pH and salinity have considerable biotechnological potential [13]. In the alkaline soda lakes, degradation of organic carbon by methanogenic bacteria results in methane as the end product. Furthermore, the process operating at high pH enables to capture CO₂ molecules and subsequently stimulates the carbonation of the liquid. The approach developed in this

paper aims potentially reduce the operation costs for two crucial reasons. First, the microbial methanogenesis can be enhanced carbon dioxide absorption rates without intensive process control not requiring elevated pressure and temperature. Second, the dissolved inorganic carbon together with calcium salts and nutrients are injected to the

field where soil improvement is required. Accordingly, it could be reduce operational costs by improved carbon dioxide absorption rates and by the elimination of active phase separations in downstream processing.

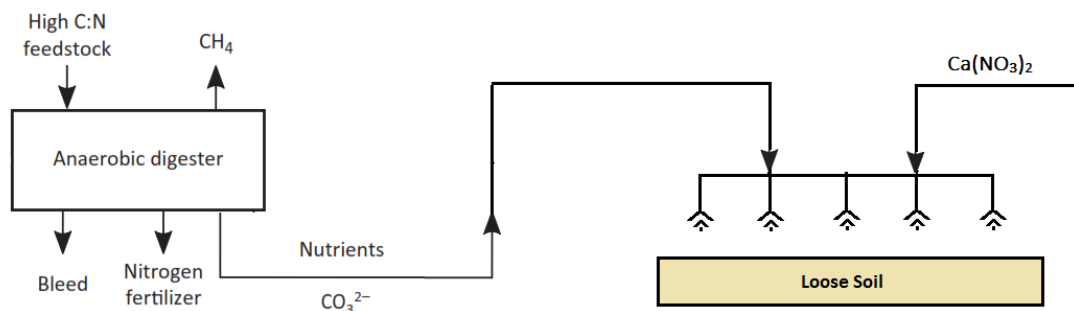


Figure 1. Scheme of the Proposed Process.

Results and discussion

Inorganic Carbon Solubility and Absorption Rate

The amount of carbon dioxide that can be dissolved under a given partial pressure remains essentially constant over the entire pH range, but given the chemical equilibria between the various inorganic carbon species the solubility of (bi)carbonate in equilibrium with a given carbon dioxide partial pressure and concentration increases exponentially with pH (Figure 2). Besides the increased solubility of bicarbonate, the high pH will also augment the absorption rate of atmospheric carbon dioxide, because all absorbed/hydrated carbon dioxide immediately reacts with OH^- to form (bi)carbonate [14]. Due to this reactive absorption, the carbon dioxide absorption kinetics will be much faster than at neutral pH. As a result, a significant share of the inorganic carbon could be met by atmospheric carbon dioxide.

Because of the high alkalinity in the anaerobic digester, the inorganic carbon remains dissolved and the biogas has a high methane concentration. The dissolved inorganic carbon together with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and/ or other calcium salts and nutrients are injected to the field where soil improvement is required. The high pH in the anaerobic digester causes an elevated concentration of ammonia, which can potentially be recovered as a fertilizer (absorption by using sulfuric acid). Biogas generation from denitrification process of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ by denitrifying bacteria in subsurface may enable long-term reduction in the degree of saturation of a soil. Reduction in the degree of saturation increases pore space compressibility, and may thereby reduce excess pore pressure build-up during cyclic loading, in some soils. Only such data as are essential for understanding the discussion and main conclusions emerging from the study should be included.

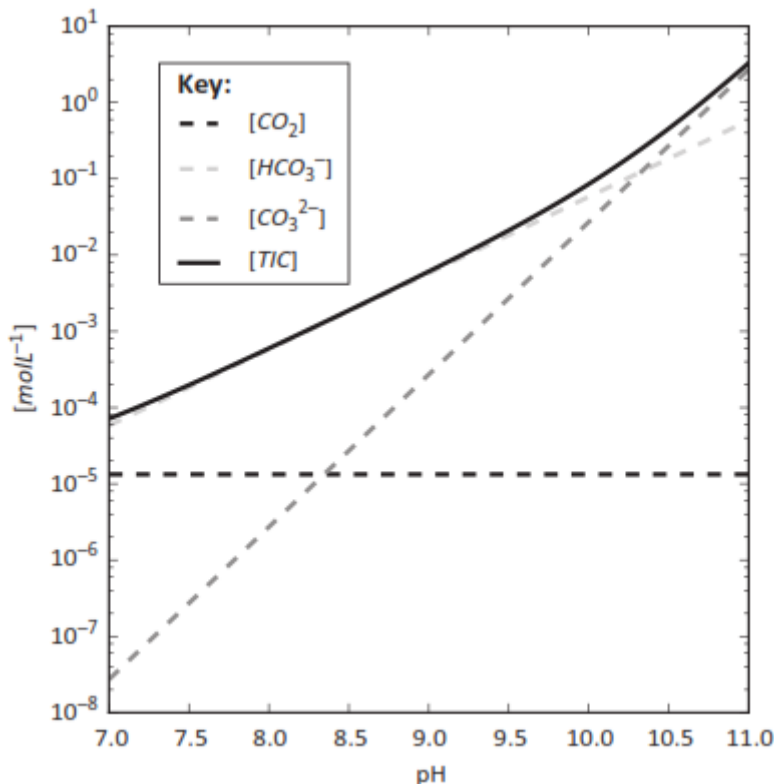


Figure 2. Concentrations of the Inorganic Carbon Species Carbon Dioxide (CO₂), Bicarbonate (HCO₃⁻), and Carbonate (CO₃²⁻) and Total Inorganic Carbon (TIC) as Functions of pH in Equilibrium with an Atmospheric Carbon Dioxide Concentration of 380 ppm.

Conclusion

Even though the robustness of the methodology proposed here requires experimental confirmation, the functional stability of environmental biotechnology processes in general has firmly been established. However, before a full-scale implementation of our proposal is realized, some technological challenges should be addressed besides the biological bottlenecks.

References

- [1] M. M. Kakelar, S. Ebrahimi, and M. Hosseini. *Asia- Pacific Journal of Chemical Engineering*, **2016**, 11(6), 930-938.
- [2] J. T. DeJong, B. M. Mortensen, B. C. Martinez, and D. C. Nelson, *Ecological Engineering*, **2010**, 36(2), 197-210.
- [3] V. S. Whiffin, L.A. van Paassen, and M. P. Harkes, *Geomicrobiology Journal*, **2007**, 24(5) 417-423.
- [4] S. Amidi, and J. Wang, *Construction and Building Materials*, **2015**, 80, 273-278.
- [5] A. Al Qabany, K. Soga, and C. Santamarina, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **2011**, 138(8), 992-1001.
- [6] B. Mortensen, M. J. Haber, J. T. DeJong, L. F. Caslake, and D. C. Nelson,

Journal of applied microbiology, **2011**, 111(2), 338-349.

[7] V. Achal, A. Mukherjee, P. C. Basu, and M. S. Reddy, *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, **2009**, 36(3), 433-438.

[8] V. S. Whiffin, Microbial CaCO₃ precipitation for the production of biocement. *Ph. D Thesis*, **2004**, Murdoch University.

[9] M. Sutton, S. Reis, and S. Baker, *Results of an expert workshop under the convention on long-range transboundary air pollution*. **2008**, Springer Science & Business Media.

[10] B. Zhao, Y. Yan, and S. Chen, *Canadian journal of microbiology*, **2014**, 60(11), 717-727.

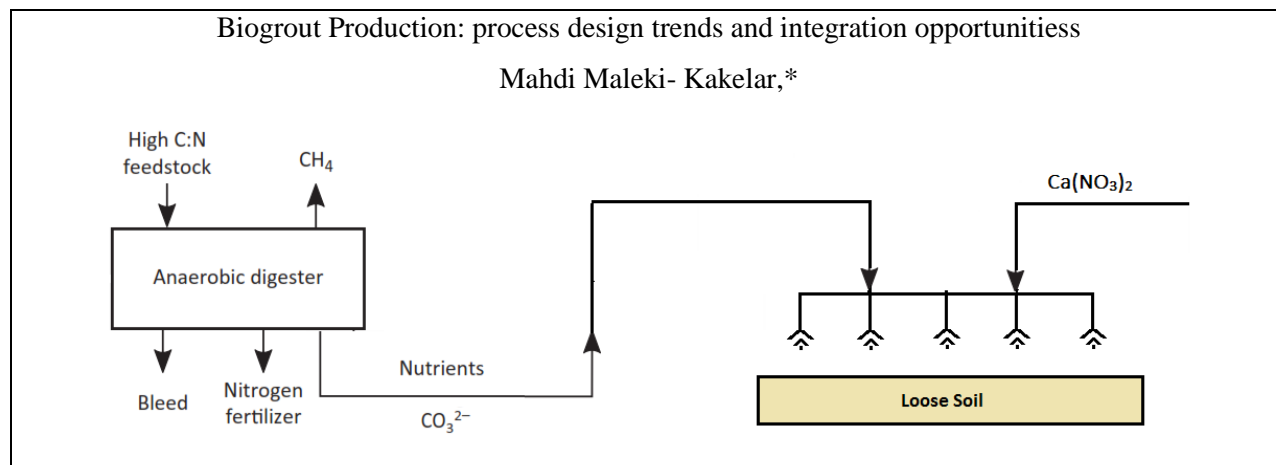
[11] D. Y. Sorokin, et al., *FEMS microbiology ecology*, **2015**, 91(4).

[12]. V. Nolla-Ardèvol, V. M. Strous, D. Y. Sorokin, A. Y. Merkel, and H. E. Tegetmeyer., *Journal of biotechnology*, **2012**, 161(2), 167-173.

[13] D. Y. Sorokin, , A.J. Janssen, and G. Muyzer, *Critical reviews in environmental science and technology*, **2012**, 42(8), 811-856.

[14] S. Ebrahimi, C. Picioreanu, R. Kleerebezem, J. J. Heijnen, and M. C. M. Van Loosdrecht. *Chemical engineering science*, **2003**, 58(16), 3589-3600.

Graphical Abstract





مقالات کامل فارسی

ارایه شده

به صورت پوستر

مطالعه و بررسی بر روی جایگزین کردن کربنات باریم با نمک های فلزی و تاثیر کاتالیست های هتروژن به روی آن به منظور سولفورزدایی اسید فسفریک در صنایع پتروشیمی

مجید حیدرپور^{۱*}، مرضیه کیانی^۲، دکتر هاله ثنایی شعار^۳، حمید حق پرستی^۴

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران
^۲دانشکده شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

Majid.heidarpour67@gmail.com

چکیده

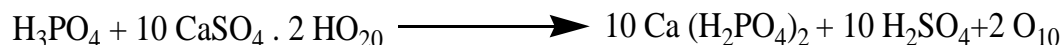
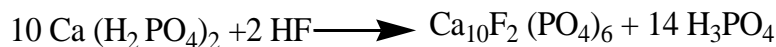
اسید فسفریک از افزایش اسید سولفوریک به خاک فسفات بدست می آید (روش مرطوب). با توجه به اینکه در خاک فسفات عناصر متفاوت و فراوان از قبیل، کلسیم، کلر، آهن و... و مقدار زیادی فسفات که ماده اصلی تولید اسید فسفریک می باشد، وجود دارد لذا درصد فسفات خاک، غلظت اسید فسفریک تولیدی را تعیین می کند. املاح موجود در خاک در اسید فسفریک تولیدی باقی می ماند که این املاح در صنعت در کاربرد اسید فسفریک مضرات زیاد دارند و اشکالات متعدد ایجاد می کنند. این قبیل ناخالصی ها اشکالات فرآیندی متفاوتی در صنایعی که در آنها اسید فسفریک به عنوان ماده اولیه مورد استفاده قرار می گیرد بوجود می آورند و سبب انتقال ناخالصی ها به محصولات می گردند، لذا با توجه به توضیحات فوق می توان دریافت که حذف یونها و عناصر مزاحم موجود در اسید فسفریک از جمله یونهای سولفات از اهمیت بالایی در صنایع برخوردار است. در این مقاله اسید فسفریک صنعتی که به روش مرطوب تولید می شود، مورد تحقیق قرار گرفت، و تاثیر نمک های فلزی بر روی آن جهت حذف سولفات و ناخالصی های دیگر موجود در اسید فسفریک مورد بررسی قرار گرفت. سپس تاثیر نانو کاتالیست Na_2CO_3 -nanoSiO₂ جدید، سبز و هتروژن بر روی آن جهت افزایش حذف سولفات و ناخالصی های دیگر مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله ی بعد خلوص اسید فسفریک و سپس انحلال پذیری نمک های فلزی در آن بررسی شد. همچنین پس از اختلاط با سود سوزآور، تاثیر حذف سولفات و ناخالصی های موجود و تاثیر رنگ بری اسید فسفریک با استفاده از کربن فعال، بر افزایش خلوص سدیم تری پلی فسفات بررسی شد.

واژه های کلیدی: اسید فسفریک، کاستیک، کربنات استرانسیوم، کربنات باریم، سدیم تری پلی فسفات

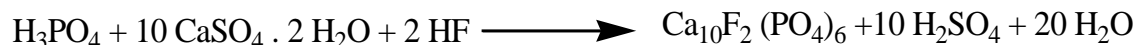
۱- مقدمه

اورتو فسفریک اسید، فسفریک اسید، و یا اسید فسفریک از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. اسید فسفریک به فرمول H₃PO₄ با ارزشترین اسید غیر آلی است که از نظر میزان مصرف بعد از اسید سولفوریک پرمصرف ترین اسید جهان می باشد. همانطوری که اشاره شد این اسید به دو روش مرطوب و روش کوره های الکتریکی تولید می گردد. در روش تر اسید فسفریک از فعل و انفعالات شیمیایی کنستانتره سنگ فسفات و اسید سولفوریک حاصل می شود.

واکنش نهایی تولید اسید فسفریک را می توان تاثیر اسید سولفوریک بر خاک فسفات، دانست:



واکنش نهایی عبارت است از:



در یک سیستم با فرایند تر، برای تولید اسید فسفریک واکنش مربوطه، واکنش آپاتیت شویی (سنگ فسفات) با اسید سولفوریک است که واکنش پیچیده ای به شمار می آید. سنگ فسفات، خشک و خرد شده و به طور پیوسته به همراه اسید سولفوریک به داخل راکتور تغذیه می شود. طی واکنش، کلسیم فسفات با اسید سولفوریک به شکل سولفات کلسیم ترکیب می شود که معمولاً با عنوان گچ از آن یاد می شود.

از خرد کردن سنگ فسفات در آسیاب به همراه مقداری اسید فسفریک رقیق شیرابه ای حاصل می گردد که شیرابه مذکور با عیار اسید فسفریک ۵۵ درصد به راکتور منتقل شده و در اثر مجاورت با اسید سولفوریک و با کمک همزن محصول خروجی که شامل گازهای متصاعد شده، اسید فسفریک و سولفات کلسیم است از دو بخش راکتور خارج می گردد. [۱].

شیرابه خروجی از قسمت دیگر راکتور از چند مرحله فیلتر خلا دورانی افقی عبور نموده و اسید فسفریک از سولفات کلسیم جدا می گردد. سولفات کلسیم یا گچ به دست آمده اصطلاحاً ژئوپس نامیده می شود. به منظور تغلیظ اسید فسفریک از اواپراتورهای تحت خلا استفاده می شود که غلظت از ۳۰ درصد به ۵۴ درصد می رسد.

۱-۱- مزایای تولیدی اسید فسفریک به روش تر

۱- قیمت تمام شده پایین (بعلت ظرفیت بالای تولید)

۲- مصرف اسید سولفوریک تولیدی داخل کشور

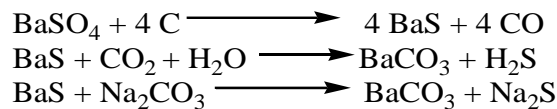
۳- قابلیت تولید در مقیاس های بسیار بالا

فسفریک اسید از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. به عنوان ماده افزودنی در نوشابه های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک کننده های صابونی و غیر صابونی، تصفیه آب، خوراک دام و داروسازی، مکملهای غذایی دام و

طیور(دی و منوکلسیم فسفات)، مواد فسفات شوینده ها، تصفیه پسابها، تولید کودهای فسفات (مهمترین کاربرد)، ضد حریق کردن برخی سطوح و عوامل بازدارنده اشتعال، و نیز جهت تمیز کردن و جرم گیری سطوح فلزی به کار می رود. فسفریک اسید خوراکی را از افزودن آب به P_4O_{10} می سازند. [۲].

۱-۲- روش تولید کربنات باریم

برای تولید کربنات باریم، ابتدا سولفات باریم توسط زغال سنگ در دمای ۱۲۰۰-۱۰۰۰ درجه ی سانتیگراد و در کوره ی دوار به سولفید باریم احیا می شود. سپس سولفید باریم به شکل محلول با دی اکسید کربن یا کربنات سدیم واکنش می دهد که در نتیجه کربنات باریم رسوب خواهد کرد.



۱-۳- کربنات استرانسیوم

کربنات استرانسیوم با فرمول شیمیایی SrCO_3 یک ترکیب شیمیایی با شناسه پابکم ۱۵۴۰۷ است. که جرم مولی آن ۱۴۷/۶۳ گرم بر مول می باشد. شکل ظاهری این ترکیب، پودر سفید یا خاکستری است. کربنات استرانسیوم کاربرد های مختلفی دارد که به مواردی از آن اشاره می شود. در شیشه برای جلوگیری از تابش اشعه X و بالابردن کیفیت شیشه تلویزیون از کربنات استرانسیوم استفاده می شود. (تلویزیون رنگی، کامپیوتر، اسکرین رادار و سونار، ابزارهای کنترل و راهنمایی). شیشه های تلویزیون ۸٪ وزنی اکسید استرانسیوم دارند. این ترکیب نسبت به باریم قدرت بیشتری در جمع آوری اشعه X داشته و مانند ترکیبات سرب شیشه را قهوه ای نمی کند.

در فریت ها از ترکیب کربنات استرانسیوم و اکسید آهن و بازدارنده های رشد بلور تکلیس در دمای ۱۱۰۰ تا ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد ماده ای حاصل می شود که بعد از آسیاب شدن، متراکم شدن و قالب ریزی، بلورهای ورقه ای آن با استفاده از میدان مغناطیسی در محلی رسوب داده می شود. این محصول یک فریت سخت و ناهمسان گرد با نیروی مغناطیسی بالا و مقاوم در برابر الکتریسیته و گرما است که به عنوان مغناطیس ثابت سرامیکی بکار می رود. کاربرد آن در موتورهای جریان مستقیم کوچک، مبدل ها،

پایانه‌ها و اتصالات مغناطیسی و بلندگوها است. این آهنربا با میدان‌های مغناطیسی خارجی قابل مغناطیس شدن مجدد نبوده و با جریان‌های الکتریکی و دماهای بالا به راحتی تأثیر نمی‌پذیرد.

در متالورژی کربنات استرانسیوم برای سرب زدایی هنگام تولید الکترلیتی روی بکار می‌رود، این ماده با سولفات سرب یک جفت نمک ایزومورف تشکیل داده که قابل جمع آوری است و به این ترتیب میزان سرب در مجموعه کم می‌شود. میانگین مصرف آن ۰/۵ تا ۲ کیلوگرم SrCO_2 در یک تن روی کاندی تولید شده است. استرانسیوم با آلومینیوم مذاب اضافه می‌شود تا برای قالب ریزی قابلیت بیشتری پیدا کند.

در پیروتکنیک از آنجا که استرانسیوم در هنگام سوختن با شعله قرمز رنگ و طول موج ثابت می‌سوزد. ترکیبات استرانسیوم مانند کربنات استرانسیوم در پیروتکنیک (مهمات رسام، تجهیزات نظامی، سیگنال‌های مخرب دریایی، وسایل هشدار دهنده آتش نشانی) بکار می‌رود.

پیروتکنیک‌ها اساساً بر اساس واکنش اکسایش - احیا عمل می‌کنند به این صورت که سوختی مانند یک پودر فلزی یا شکر با یک ماده اکسیدکننده حرارت‌زا کلرید یا نیترات واکنش می‌دهد، ماده اکسیدکننده رنگ شعله را مشخص می‌کند. تیتانات استرانسیم یک ضریب انکساری بالایی دارد و یک پراکنش نوری بزرگتری از الماس دارد و در انواع جاذب‌های نوری کاربرد دارد. در جواهرسازی تیتانات استرانسیم به عنوان جواهر نیز استفاده می‌شود اما بسیار نرم است و به آسانی خراشیده می‌شود.

۱-۴- سدیم تری پلی فسفات

تری پلی فسفات سدیم یک پلیمر معدنی چند وجهی است که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع شیمیایی دارد. این پلیمر سنتزی ماده اولیه بسیار مهم برای صنایع پاک کننده به حساب می‌آید. امروزه تمام پودرهای سنتتیک حاوی ۳۰ تا ۵۰ درصد STPP (سدیم تری پلی فسفات) می‌باشد که اجزای اصلی و اساسی آنها می‌باشد.

علاوه بر صنایع شوینده در کاشی سازی، صنعت، آب و تصفیه آن و نساجی و ... کاربرد زیادی دارد. سدیم تری پلی فسفات دارای فرمول مولکولی $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ با ساختمان خطی پلی فسفریک اسید می‌باشد.

STPP با تشکیل کمپلکس محلول یونهای Ca و Mg آبهای سخت را نرم می‌کند، همچنین رفتار قلیایی سدیم تری پلی فسفات باعث افزایش تمییز کردن پودر های شوینده میشود از لحاظ آلوتروپی این ماده به سه صورت یافت می شود. عبارتند از :

۱- فاز یک، ترمودینامیکی که در دمای بالا تولید می‌شود.

۲- فاز سینتیکی، که در دمای پایین بدست می‌آید در حرارت‌های بالا نا پایدار است.

۳- بلوری همراه با شش مولکول آب می باشد که از افزودن دو فاز ذکر شده به آب بدست می آید، این ترکیب در دمای محیط پایدار و در ۱۰۰ درجه سانتیگراد به پیروفسفات و فسفات تبدیل می شود.

STPP در حال حاضر به دو صورت پودر نرم با مش بین ۱۰۰ تا ۲۰۰، و گرانول در بازار یافت می شود، میزان سمیت STPP بسیار ناچیز بوده و در دمای عادی ۱۴/۵ گرم در لیتر حلالیت دارد. نسبت P_2O_5 به Na_2O در آن ۱/۶۷ است. STPP به عنوان نرم کننده در بویلر ها و کاهش سختی آن و جلوگیری از رسوب سختی آن در دیواره بویلر و عامل توقیف کننده و بازدارنده واکنش های شیمیایی در واکنش های آلی و معدنی استفاده می شود. در واکنش های خاص به عنوان یک عامل روان کننده و جلوگیری از لخته شدن مورد استفاده قرار می گیرد. در مواد غذایی به عنوان پایدار کننده به جای نیتريت های سمی استفاده می شود. در نساجی به عنوان یک عامل پایدار کننده و نرم کننده ثانوی کاربرد دارد ولی عمده مصرف آن در تولید شوینده های سنتتیک است که بین ۳۰ تا ۵۰ درصد در شوینده ها STPP است. در صنایع کاشی و سرامیک به عنوان روانساز استفاده می شود.

STPP یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی $Na_5P_3O_{10}$ می باشد. این ماده نمک پلی فسفات پنج آنیون است. و در مقیاس زیاد به عنوان یک جزء از محصولات خانگی و صنعتی ، به خصوص مواد شوینده، تولید می شود. این ماده در نرم کردن آب و جداسازی مواد به کار می رود و همچنین به عنوان عامل ضد لخته شدن کاربرد دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

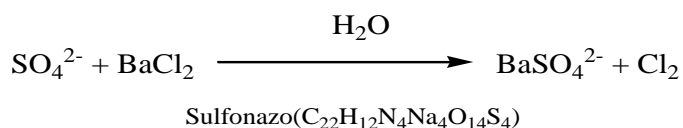
مواد اولیه اکثرا از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند، کلیه مواد استفاده شده شناخته شده می باشند. در اکثر آزمایشات از آب و استون بعنوان حلال استفاده شده است. عمده آزمایشات از طریق تیتراسیون انجام شد و جهت

انجام تست سولفات که در گذشته به صورت وزن سنجی که دستور کار آن از شرکت پرایون بلژیک انجام می شد اکنون به صورت تیتراسیون و با مصرف مواد اولیه کمتر و در زمان کوتاه تر و با دقت بیشتر انجام شد.

۱-۲-۱- روش کار

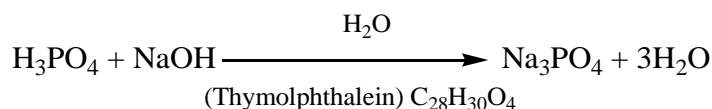
۱-۲-۱-۱ روش کلی اندازه گیری سولفات در اسید فسفریک

در ابتدا نمک فلزی در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک توسط مخلوط و سپس صاف گردید. در مرحله ی بعد، ۰/۵ گرم از محلول زیر صافی وزن گردید و جهت رقیق سازی ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد، پس از آن دو قطره معرف سولفونازو اضافه شود پس از افزایش سولفونازو در صورت وجود سولفات محلول بنفش رنگ می شود، ۲ میلی لیتر استون به عنوان حلال سولفونازو به روی آن اضافه و با باریم کلراید ۱ نرمال تیتراسیون تا رنگ مشاهده شده به رنگ آبی برسد.



۱-۲-۱-۲ نحوه ی بررسی خلوص اسید فسفریک

مقدار ۱ گرم اسید فسفریک برداشته، سپس جهت رقیق سازی مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه و در مرحله ی بعد به آن دو قطره معرف تیول فتالین جهت تغییر رنگ از بی رنگ به رنگ آبی اضافه شد و در یک بورت ۲۵ میلی لیتری سود ۱ نرمال ریخته شد و با اسید فسفریک تیتراسیون شد به محض تغییر رنگ و رسیدن آن به رنگ آبی تیتراسیون متوقف و مقدار سود مصرفی یادداشت شد. [۳].



۱-۲-۱-۳ روش کلی نحوه ی بررسی انحلال ناپذیری

ابتدا بوتله متخلخل G3 (بوتله ای با منافذ بسیار ریز که فقط مایعات از آن عبور می کند) به مدت ۶۰ دقیقه در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد گذاشته شد. مقدار ۱۰ گرم از نمک فلزی در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک توسط همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شد. پس از آن بوتله متخلخل وزن گردید و به روی پمپ خلاء گذاشته و نمونه به آرامی به روی آن صاف شد،

سپس بوته متخلخل مجدد در آون در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد پس از آن توسط ترازو وزن گردید. در نهایت اختلاف وزن ماده اولیه ای که با اسید فسفریک میکس شد با مقدار ماده ی که به روی بوته متخلخل باقی ماند بدست آمد.

۴-۱-۲-۱- روش تهیه و ساخت کاتالیست پرکلریک اسید در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{HClO}_4/\text{nano-SiO}_2$)

در ابتدا ۱/۸ گرم یا ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول پرکلریک اسید ۷۰ درصد را بر داشته و با ۲۳/۷ گرم از سوسپانسیون سیلیکاژل با مش بندی (۲۳۰-۴۰۰) در ۷۰ میلی لیتر اتر بوسيله ی همزن مغناطیسی مخلوط پس از تغلیظ شدن، مخلوط باقی مانده آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت تا رسیدن به پرکلریک-سیلیکاژل به اندازه ی ۰/۵ میلی مول بر گرم حرارت دید. [۴].

۵-۱-۲-۱- روش تهیه و ساخت کاتالیست کلرید آهن (۳) در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{FeCl}_3/\text{nano-SiO}_2$)

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲۵ گرم از ژل نانو سیلیکاژل با مقدار ۲ گرم از کلرید آهن (۳) ۶ آبه (۸ درصد وزن نانوسیلیکاژل) را توسط همزن مغناطیسی بدون حلال در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت مخلوط گردید. پس از آن ماده زرد رنگی تولید شد، این ماده ی زرد رنگ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد بمدت یک ساعت تا رسیدن به محصول $\text{FeCl}_3/\text{ nano-SiO}_2$ حرارت داده شد. [۵].

۶-۱-۲-۱- روش تهیه و ساخت کاتالیست پتاسیم فلورید در محیط نانو اکسید آلومینیوم ($\text{KF}/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$)

مقدار ۱ گرم از پتاسیم فلورید را در ۲۵ میلی لیتر آب حل کرده و پس از آن مقدار ۹ گرم نانوآلومینیوم اکسید خشک شده در آون به آن اضافه شد. سپس آن را توسط همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت مخلوط میکنیم. آب آن در دمای ۵۰ درجه تحت خلاء خارج می شود. جامد بدست آمده در دمای ۱۲۰ درجه به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد و جهت خنک شدن و حذف رطوبت در دیسیکاتور قرار داده شد و کاتالیست مورد نظر بدست آمد. [۵].

۷-۱-۲-۱- روش تهیه و ساخت کاتالیست کلرید روی (۲) در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{ZnCl}_2/\text{nano-SiO}_2$)

در ابتدا مقدار ۳ گرم از کلرید روی (۲) همراه با مقدار ۱۰ گرم نانوسیلیکاژل در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری توسط همزن مغناطیسی میکس شد، مقدار ۶۰ میلی لیتر سدیم تولوئن خشک به آن اضافه گردید و واکنش به مدت ۱۲ ساعت در حالت رفلکس قرار داده شد. در مرحله بعد محلول را تحت خلاء فیلتر کرده و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد جهت



خشک شدن، قرار داده شد و محصول کلرید روی (۲) در محیط نانو سیلیکاژل بدست آمد. سپس جهت خنک شدن و حذف رطوبت در دیسیکاتور قرار داده شد. [۷].

۱-۲-۱-۸- روش تهیه و ساخت کاتالیست استات آمونیوم در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{NH}_4\text{OAc}/\text{nano-SiO}_2$)

مقدار ۱ گرم از نانو سیلیکاژل را با ۰/۵ گرم استات آمونیوم بوسیله ی هاون در بوته در دمای محیط میکس کرده، سپس آن را در دیسیکاتور نگهداری می کنیم. [۸].

۱-۲-۱-۹- روش تهیه و ساخت کاتالیست کربنات سدیم در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{nano-SiO}_2$)

مقدار ۱۶/۸۲ گرم از نانوسیلیکاژل را به مقدار ۳/۱۸ گرم یا ۳۰ میلی مول محلول کربنات سدیم را در آب مقطر همراه با همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط کرده، آب آن در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت فشار بخار شد و سپس واکنش به مدت ۵ ساعت تحت خلاء در دمای اتاق قرار داده شد. [۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

۳-۱-۱- بررسی تاثیر انواع نمک های فلزی بر اسیدفسفریک جهت سولفورزدایی

در اسید فسفریک مقدار فرآوانی ناخالصی وجود دارد که جهت حذف سولفات موجود در اسید فسفریک می توان از نمک های فلزی متعددی استفاده کرد که در مطالعه اخیر از کربنات باریم، کربنات کلسیم، کلرید پتاسیم، کربنات استرانسیوم و کربنات سدیم استفاده شده است.

مقدار سولفات موجود در اسید فسفریک تولیدی اندازه گیری شد که مقادیر زیر بدست آمد:

$$SO_4^{2-} = \frac{V_{BaCl_2} \times 4.9}{M}$$

$$V_{BaCl_2} = 0.26 \text{ میلی لیتر}$$

$$M \text{ وزن اسید فسفریک} = 0.509 \text{ گرم}$$

$$SO_4^{2-} = \frac{0.26 \times 4.9}{0.509} = 2.5 \%$$

۱-۳-۱-۱- تبدیل درصد سولفات حذف شده به گرم

مقدار اسید فسفریک: ۱۰۰ میلی لیتر

دانسیته اسید فسفریک: 1.28 gr/cm^3

مقدار سولفات موجود در آن: ۲/۵ درصد

$$100 \text{ ml } H_3PO_4 \times 1.28 \text{ gr/ml} = 128 \text{ gr } H_3PO_4$$

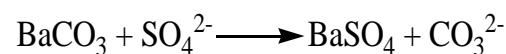
$$128 \text{ gr } H_3PO_4 \times 2/5 \div 100 = 3/2 \text{ gr } SO_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد که در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک حدود ۳/۲ گرم آن سولفات است.

۱-۳-۱-۲- کربنات باریم

در اولین مرحله جهت سولفورزدایی از نمک کربنات باریم استفاده شده است. در حالت کلی واکنش بصورت زیر می باشد، در

ادامه کربنات باریم با سولفات موجود در اسید فسفریک وارد واکنش شده و تشکیل رسوب سولفات باریم می دهد.



وزن مولکولی کربنات باریم : ۱۹۷ گرم

وزن مولکولی سولفات : ۹۶ گرم

$$1 \text{ gr BaCO}_3 \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{197 \text{ gr BaCO}_3} = 0/487 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد که ۱ گرم کربنات باریم می تواند حداکثر ۰/۴۸۷ گرم سولفات را حذف کند.

۱-۳-۱-۲-۱- تبدیل گرم سولفات حذف شده به درصد

اگر مقدار سولفات اولیه موجود در اسید فسفریک ۲/۵ درصد باشد که معادل ۳/۲ گرم است، ۱ گرم باریم کربنات می تواند حداکثر ۰/۴۸۷ گرم آن را جذب کند. که می توان از رابطه زیر مقدار درصد آن را بدست آورد:

$$0/487 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5\% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 0/38 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد کربنات باریم حداکثر ۰/۳۸ درصد مقدار سولفات را می تواند کاهش داده و به مقدار ۲/۱۲ درصد برساند

۱-۳-۱-۲-۲- بررسی تغییرات وزنی کربنات باریم بر سولفورزدایی

در ابتدا مقادیر مختلف کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد (از طریق آزمایش بر روی اسید فسفریک تولیدی بدست آمد) در مدت زمان ۵ دقیقه مخلوط شد، با افزایش مقدار کربنات باریم میزان حذف سولفات افزایش یافته تا جایی که میزان کربنات باریم به ۷/۵ گرم رسیده و سولفات موجود در اسید فسفریک بصورت کامل حذف می شود.

جدول ۱ : میکس مقادیر مختلف کربنات باریم با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک بامیزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کربنات باریم (گرم)
۲/۳۴	۱

۲/۱۸	۱/۵
۲/۰۱	۲
۱/۸۳	۲/۵
۱/۶۴	۳
۱/۴۵	۳/۵
۱/۲۶	۴
۱/۰۷	۴/۵
۰/۸۷	۵
۰/۷۰	۵/۵
۰/۳۸	۶
۰/۱۷	۶/۵
۰/۰۲	۷
۰/۰۰	۷/۵

۱-۳-۲-۳- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات باریم

سپس این آزمایش با ۱ گرم کربنات باریم و مقدار ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در زمان های مختلف میکس و سپس فیلتر شد. آنگاه مقدار سولفات آن مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است افزایش مدت زمان واکنش تا جایی تاثیر گذار است که کربنات باریم واکنش نداده و در مخلوط موجود باشد، به گونه ای که با گذشت زمان حذف سولفات افزایش یافته و پس از گذشت

زمان کافی به مدت ۶۵ دقیقه و با کاهش مقدار کربنات باریم موجود در مخلوط میزان حذف سولفات به مقدار ماکسیسم رسیده است.

جدول ۲: میکس ۱ گرم کربنات باریم با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۳۴	۵
۲/۲۹	۱۰
۲/۲۵	۱۵
۲/۲۲	۲۰
۲/۲۰	۲۵
۲/۱۹	۳۰
۲/۱۸	۳۵
۲/۱۷	۴۰
۲/۱۶	۴۵
۲/۱۵	۵۰
۲/۱۴	۵۵
۲/۱۳	۶۰
۲/۱۲	۶۵
۲/۱۲	۷۰

۱-۳-۱-۲-۴- بررسی تاثیر برخی کاتالیست های ناهمگن (هتروژن) بر کربنات باریم

در این مرحله تاثیر کاتالیست های ناهمگن که در اسید فسفریک نا محلول بوده و به راحتی از طریق صاف کردن خارج می شوند و موجب ناخالصی نمیگردند، جهت تسریع در سولفورزدایی استفاده شد و تاثیر آن مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار ۱ گرم از کاتالیست های هتروژن با ۱ گرم کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵

دقیقه میکس شد، جدول زیر نشان می دهد که کاتالیست های هتروژن تاثیر بسزایی در مقدار سولفوریزاسیون اسید فسفریک ندارند و فقط کربنات باریم در آن تاثیر گذار بوده است.

جدول ۳: میکس مقدار ۱ گرم از کاتالیست با مقدار ۱ گرم کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک

با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده(%)	کاتالیست
۲/۳۲	HClO ₄ -nanoSiO ₂
۲/۳۲	ZnCl ₂ - nanoSiO ₂
۲/۳۳	FeCl ₂ -nanoSiO ₂
۲/۳۱	NH ₄ OAc-nanoSiO ₂
۲/۳۴	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂
۲/۳۳	KF-nanoAl ₂ O ₃

۳-۱-۳-۱-۳- کربنات کلسیم

بر اساس جدول تناوبی و وزن مولکولی پایین تر کربنات کلسیم نسبت به کربنات باریم، تاثیر آن بر میزان سولفورزدایی مورد بررسی قرار گرفت و مقدار زیر طبق محاسبات بدست آمد:

$$1 \text{ gr CaCO}_3 \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{100 \text{ gr CaCO}_3} = 0/96 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

طبق محاسبات انجام شده کربنات کلسیم بسیار مقرون به صرفه می باشد.

محاسبه مقدار آن به درصد به صورت زیر می باشد:

$$0/96 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5 \% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 0/75 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

۳-۱-۳-۱-۳-۱- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات کلسیم



مقدار ۱ گرم کربنات کلسیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در زمان های مختلف میکس شد، سپس آن را صاف کرده، تست سولفات بروی آن انجام شد. جدول زیر نشان میدهد تاثیر کربنات کلسیم بر مقدار سولفورزاسیون بسیار بیشتر از تاثیر کربنات باریم می باشد که علت آن وزن مولکولی پایین تر کربنات کلسیم نسبت به کربنات باریم است.

جدول ۴: میکس مقدار ۱ گرم کربنات کلسیم با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۱۵	۵
۲/۰۹	۱۰
۲/۰۳	۱۵
۱/۹۸	۲۰
۱/۹۳	۲۵
۱/۹۰	۳۰
۱/۸۷	۳۵
۱/۸۵	۴۰
۱/۸۴	۴۵
۱/۸۳	۵۰
۱/۸۲	۵۵
۱/۸۱	۶۰
۱/۸۰	۶۵

۱-۳-۱-۳-۲- معایب استفاده از کربنات کلسیم

این روش دارای معایب بزرگی می باشد، این معایب شامل حل شدن کربنات کلسیم در اسید فسفریک است که باعث ایجاد ناخالصی می شود و تولید فوم فراوانی می کند که جهت رفع فوم باید از آنتی فوم استفاده کرد که آنتی فوم هم موجب ناخالصی شده و بسیار هزینه بر می باشد در نتیجه استفاده از کربنات کلسیم هم بصره نمی باشد و موجب افزایش ناخالصی می شود.

۱-۳-۱-۳-۳- بررسی تاثیرات کاتالیست بر کربنات کلسیم

در مرحله بعد تاثیر کاتالیست بر روی کربنات کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. ۱ گرم کاتالیست های مختلف با ۱ گرم کربنات کلسیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس شد و مشاهده گردید کاتالیست تاثیر بسزایی در حذف سولفات دارد و مقدار سولفات بسیار بیشتر از کربنات باریم کاهش می یابد. اما همچنان مشکل حل شدن کربنات کلسیم در اسید فسفریک پا برجا بود و موجب ناخالصی دیگری در اسید فسفریک می شد بنابراین استفاده از کربنات کلسیم به دلیل مشکل ذکر شده مردود می باشد.

جدول ۵: میکس مقدار ۱ گرم کاتالیست های مختلف همراه با ۱ گرم کربنات کلسیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد

در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کاتالیست
۱/۸۹	HClO ₄ -nanoSiO ₂
۱/۸۹	ZnCl ₂ - nanoSiO ₂
۲/۱۱	FeCl ₂ -nanoSiO ₂
۱/۸۵	NH ₄ OAc-nanoSiO ₂
۲/۱۵	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂
۱/۸۳	KF-nanoAl ₂ O ₃

۱-۳-۱-۴- پتاسیم کلرید

سپس تاثیر پتاسیم کلرید بر مقدار سولفورزاسیون مورد بررسی قرار گرفت که محاسبات آن بصورت زیر می باشد:

$$1 \text{ gr KCl} \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{74/5 \text{ gr KCl}} = 1/288 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

مقدار آن به درصد برابر است با:

$$1/288 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5 \% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 1 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

بنا بر محاسبات انجام شده مقدار سولفات باید از ۲/۵ درصد به ۱/۵ درصد کاهش یابد و حداکثر ۱ درصد سولفات جذب شود.

۱-۳-۱-۴-۱- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کلرید پتاسیم

پس از میکس کردن و صاف کردن نمونه مشاهده گردید این گونه نمک ها تاثیری بر مقدار سولفورزاسیون اسید فسفریک نداشته و مقدار سولفات آن هیچ تغییری نکرده است و طبق محاسبات انجام شده صورت نگرفته است. علت آنرا می توان اختلاف الکترونگاتیوی کمتر پتاسیم عنوان کرد زیرا پتاسیم نمی تواند سولفات را به خود جذب کند و پیوند بسیار ضعیفی با آن می دهد و پیوند خود را با کلرید حفظ می کند بنابراین بر مقدار سولفورزاسیون هیچ گونه تاثیری ندارد. جدول زیر بیان گر این موضوع می باشد مقدار سولفات باقیمانده از رابطه زیر بدست آمد.

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{V_{\text{BaCl}_2} \times 4.9}{M}$$

جدول ۶: میکس مقدار ۱ گرم پتاسیم کلرید در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با مقدار سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف



مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۵۰	۵
۲/۵۰	۱۰
۲/۵۰	۱۵
۲/۵۰	۲۰
۲/۵۰	۲۵
۲/۵۰	۳۰
۲/۵۰	۳۵
۲/۵۰	۴۰
۲/۵۰	۴۵
۲/۵۰	۵۰
۲/۵۰	۵۵
۲/۵۰	۶۰
۲/۵۰	۶۵
۲/۵۰	۷۰

مشاهده گردید اضافه کردن کاتالیزور هیچ گونه تاثیری بر میزان سولفورزاسیون اسید فسفریک نمی گذارد.

جدول ۷: میکس مقدار ۱ گرم کاتالیست همراه ۱ گرم پتاسیم کلرید در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵

درصد در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (/ .)	کاتالیست
۲/۵۰	HClO ₄ -nanoSiO ₂
۲/۵۰	ZnCl ₂ - nanoSiO ₂
۲/۵۰	FeCl ₂ -nanoSiO ₂
۲/۵۰	NH ₄ OAc-nanoSiO ₂
۲/۵۰	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂
۲/۵۰	KF-nanoAl ₂ O ₃

۱-۳-۱-۵- کربنات استرانسیوم

در این مرحله تاثیر کربنات استرانسیوم که دارای وزن مولکولی پایین تری نسبت به کربنات باریوم می باشد و درون کشور تولید می شود مورد بررسی قرار گرفت ، که محاسبات آن بصورت زیر می باشد.



$$1 \text{ gr SrCO}_3 \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{147/62 \text{ gr SrCO}_3} = 0/65 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

مقدار آن به درصد برابر است با :

$$0/65 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5 \% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 0/51 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

حداکثر سولفاتی که ۱ گرم کربنات استرانسیوم می تواند جذب کند برابر است با ۰/۶۵ گرم، که این مقدار از ۳/۲ گرم کل سولفات است. اگر مبنای سولفات موجود را ۲/۵ درصد قرار دهیم مقدار ۰/۵۱ درصد آن را جذب می کند که مقدار ۱/۹۹ درصد سولفات دیگر در اسید فسفریک باقی می ماند و در قالب مقایسه با کربنات باریم بسیار بهتر و به صرفه تر می باشد.

۱-۳-۱-۵-۱- بررسی تغییرات وزنی کربنات استرانسیوم بر سولفورزادایی

مقادیر متفاوت کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس و ۵ دقیقه به آن زمان داده شده است اما پس از آزمایش نشان داده شد در این مدت زمان به حداکثر میزان سولفورزاسیون نرسیده است و بیش از آن باید مقدار سولفات کاهش پیدا می کرد.

اما بطور کلی از جدول زیر می توان فهمید استفاده از کربنات استرانسیوم در مقایسه با کربنات باریم بسیار بصره تر است به طوری که در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با ۵/۵ گرم کربنات استرانسیوم مقدار سولفات آن به صفر رسیده است اما این مقدار برای کربنات باریم برابر ۷/۵ گرم است.

جدول ۸: میکس مقادیر مختلف کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در مدت زمان ۵ دقیقه با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (/)	کربنات استرانسیوم (گرم)
۲/۱۹	۱
۱/۹۵	۱/۵
۱/۷۰	۲
۱/۴۴	۲/۵
۱/۱۹	۳
۰/۹۳	۳/۵
۰/۶۷	۴
۰/۴۱	۴/۵
۰/۱۵	۵
۰/۰۰	۵/۵

۱-۳-۱-۲-۵- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات استرانسیوم

پس از میکس کردن در زمان های مختلف مشاهده شد با افزایش زمان مقدار حذف سولفات همچنان بیشتر می شود تا جاییکه پس از گذشت ۶۰ دقیقه به مقدار ثابتی خواهد رسید. اما این مقدار همچنان حداکثر مقدار سولفاتی نمی باشد که ۱ گرم کربنات استرانسیوم می تواند حذف کند. سپری کردن این مدت زمان در صنعت به علت متداول بودن واحد و در سرویس بودن آن، مصرف انرژی بیش از حد، روشن بودن پمپ همزن و روشن بودن دستگاه کنترل آن که به اتاق کنترل متصل می باشد. سپری کردن زمان بیش از حد که موجب توقف تولید می شود و موجب استفاده بیش از حد از نیروی انسانی می شود بنابراین استفاده از زمان طولانی بصرفه نمی باشد بنابراین از مقدار بیشتری کربنات استرانسیوم باید استفاده کرد که از لحاظ اقتصادی بصرفه نمی باشد. مقدار سولفورزاسیون را با کربنات استرانسیوم برحسب بازه ی زمانی مورد آزمایش قرار گرفت و جدول زیر بدست آمد:

جدول ۹: میکس مقدار ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های متفاوت

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۱۹	۵
۲/۱۶	۱۰
۲/۱۳	۱۵
۲/۱۱	۲۰
۲/۰۹	۲۵
۲/۰۸	۳۰
۲/۰۷	۳۵
۲/۰۶	۴۰
۲/۰۵	۴۵
۲/۰۴	۵۰
۲/۰۳	۵۵
۲/۰۲	۶۰
۲/۰۲	۶۵
۲/۰۲	۷۰

پس از بررسی مقدار سولفورزاسیون بر حسب زمان و مقرون به صرفه نبودن آن بر آن شدیم از یک کاتالیزور مناسب که موجب تسریع انجام واکنش شود استفاده کنیم.

جهت تسریع واکنش، کاتالیزورهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت، مهمترین قسمت حل نشدن کاتالیست و خروج آن از طریق صاف کردن بود، بنابراین از کاتالیزورهای هتروژن که موجب تسریع واکنش و به سهولت از طریق فیلتراسیون خارج می شوند و در اسید به هیچ عنوان حل نمی شوند استفاده شد.

سپس مشاهده شد که تنها کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ به روی آن بسیار تاثیر گذار بوده است به طوری که در مدت ۵ دقیقه مقدار حذف سولفات را تا بیشترین مقدار رسانده است به طوری که بدون کاتالیست در این مدت زمان مقدار خیلی کمتری سولفات را به خود جذب کرده بود که این عدد بدون کاتالیست ۲/۱۹ درصد بوده است اما با کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ در همین مدت زمان به ۲/۰۲ درصد رسیده است.

جدول ۱۰: میکس مقدار ۱ گرم کربنات استرانسیوم با ۱ گرم از کاتالیست های مختلف در مدت زمان ۵ دقیقه در ۱۰۰ میلی لیتر ۱

سیدفسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کاتالیست
۲/۱۹	$\text{HClO}_4\text{-nanoSiO}_2$
۲/۱۹	$\text{ZnCl}_2\text{- nanoSiO}_2$
۲/۱۸	$\text{FeCl}_2\text{-nanoSiO}_2$
۲/۱۸	$\text{NH}_4\text{OAc-nanoSiO}_2$
۲/۰۲	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{- nanoSiO}_2$
۲/۱۸	$\text{KF-nanoAl}_2\text{O}_3$

۱-۳-۱-۴-۵- بررسی تاثیرات زمانی نسبت ۱ به ۱۰ کاتالیست بر کربنات استرانسیوم

سپس این آزمایش با کاتالیستی که بر روی واکنش تاثیر گذار بود ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$) در زمان های مختلف و با نسبت ۱ به ۱۰ کاتالیست به کربنات استرانسیوم مورد آزمایش قرار گرفت تا تاثیر مقدار کاتالیست بر روی آن مورد بررسی قرار بگیرد. مشخص شد که مقدار ۱ به ۱۰ کاتالیست به کربنات استرانسیوم بسیار نسبت به واکنش بدون کاتالیست بهتر است و با افزایش زمان تا ۵۰ دقیقه به حداکثر مقدار می رسد که این زمان برای بدون کاتالیست بیش از ۷۰ دقیقه است و بدون کاتالیست به حداکثر سولفورزاسیون نمی رسد.

جدول ۱۱: میکس مقدار ۰/۱ گرم کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ با ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات

اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۱۱	۵
۲/۰۹	۱۰
۲/۰۷	۱۵
۲/۰۵	۲۰
۲/۰۴	۲۵
۲/۰۳	۳۰
۲/۰۲	۳۵
۲/۰۱	۴۰
۲/۰۰	۴۵
۱/۹۹	۵۰

۱-۳-۵-۵-۵- بررسی تاثیرات زمانی نسبت ۱ به ۱ کاتالیست بر کربنات استرانسیوم

سپس مقدار ۱ گرم کاتالیست و ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس گردید و مشخص شد هنگامیکه مقدار کاتالیست با کربنات استرانسیوم به صورت ۱ به ۱ است، سرعت واکنش بسیار بیشتر و زمان آن بسیار کمتر از زمان بدون کاتالیست است که این مدت زمان حدود ۱۰ الی ۱۵ دقیقه می باشد. این مدت زمان کم از لحاظ اقتصادی، مصرف انرژی و سرعت بخشیدن به تولید بسیار بصره تر است و می توان در زمان کم مقدار زیادی اسید را با مصرف کمتر کربنات استرانسیوم سولفورزدایی نمود، و مقدار سولفات بیشتری نسبت به مقدار مصرف مشابه با کربنات باریم حذف کرد. استفاده از کربنات استرانسیوم همراه با کاتالیست از لحاظ اقتصادی و مصرف انرژی بسیار بصره تر است.

جدول ۱۲: میکس مقدار ۱ گرم کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ با ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک

با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (٪)	زمان (دقیقه)
۲/۰۲	۵
۲/۰۰	۱۰
۱/۹۹	۱۵
۱/۹۹	۲۰
۱/۹۹	۲۵
۱/۹۹	۳۰

۱-۳-۱-۵-۶- بررسی تاثیرات وزنی کاتالیست بر کربنات استرانسیوم

سپس وزن های متفاوتی از کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت، بطوریکه مقدار متفاوت کاتالیزور همراه با ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر میکس شد و مورد آزمایش قرار گرفت. سپس مشخص گردید با افزایش هر ۰/۱ گرم کاتالیست مقدار ۰/۰۱ درصد سولفات در مدت زمان ۵ دقیقه کاهش می یابد تا جاییکه این مقدار به نسبت ۱ به ۱ می رسد و مقدار سولفات نسبت به مقدار ۱ به ۱۰ از ۲/۱۱ درصد به ۲/۰۲ درصد کاهش می یابد. در کل جدول زیر نشان می دهد که بهترین نسبت برای استفاده از کربنات

استرانسیوم و کاتالیست جهت حذف سولفات نسبت ۱ به ۱ و در مدت زمان حدود ۱۰ الی ۱۵ دقیقه می باشد که به حداکثر مقدار حذف سولفات می رسد.

جدول ۱۳: میکس مقادیر متفاوت از کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ با ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات

اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کاتالیست (گرم)
۲/۱۱	۰/۱
۲/۱۰	۰/۲
۲/۰۹	۰/۳
۲/۰۸	۰/۴
۲/۰۷	۰/۵
۲/۰۶	۰/۶
۲/۰۵	۰/۷
۲/۰۴	۰/۸
۲/۰۳	۰/۹
۲/۰۲	۱

۱-۳-۱-۶- کربنات سدیم

پس از آزمایش با کربنات استرانسیوم و تاثیر کاتالیست کربنات سدیم در پیشرفت حذف سولفات با احتمال اینکه کربنات سدیم موجب حذف سولفات شده باشد، این آزمایش با کربنات سدیم بدون کربنات استرانسیوم و به صورت نمک و نه به عنوان کاتالیست انجام داده شد.

۱-۳-۱-۶-۱- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات سدیم

پس از آزمایش مشخص شد که کربنات سدیم هیچ گونه تاثیری بر مقدار حذف سولفات ندارد و خود نیز در اسید حل می شود بنابراین کربنات سدیم هنگامی که بصورت کاتالیست هتروژن است تاثیر گذار بوده و موجب حذف سولفات می شود. علت اینکه کربنات سدیم بر حذف سولفات تاثیر گذار نمی باشد را می توان اختلاف الکترونگاتیوی کمتر سدیم عنوان کرد، زیرا سدیم نمی تواند سولفات را به خود جذب کرده و پیوند بسیار ضعیفی با آن می دهد و پیوند خود را با کربنات حفظ می کند، بنابراین بر مقدار سولفورزاسیون هیچ گونه تاثیری ندارد.

جدول ۱۴: میکس مقدار ۱ گرم کربنات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان

سولفات اولیه ۲/۵ درصد در زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده (%)	زمان (دقیقه)
۲/۵۰	۵
۲/۵۰	۱۰
۲/۵۰	۱۵
۲/۵۰	۲۰
۲/۵۰	۲۵
۲/۵۰	۳۰

۱-۳-۲- خلوص اسید فسفریک

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات قبل مشخص گردید که استفاده از کربنات استرانسیوم بصره تر از دیگر نمک های فلزی می باشد و بهترین جایگزین برای کربنات باریم می باشد و پس از بررسی تاثیر کاتالیست های هتروژن مشخص شد که $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ بیشترین تاثیر را بر زمان سولفورزدایی دارد. حذف سولفات موجب افزایش خلوص خواهد شد و خلوص اسید فسفریک پس از حذف سولفات با کربنات استرانسیوم و حذف سولفات با کربنات باریم و در نهایت حذف سولفات با کربنات استرانسیوم در حضور کاتالیست هتروژن در قالب مقایسه مورد بررسی قرار گرفت، به این گونه که ابتدا اسید فسفریک تولید شرکت

چه مقدار خلوص دارد سپس بترتیب پس از سولفورزاسیون با کربنات باریم و در مرحله بعد پس از سولفورزاسیون با کربنات استرانسیوم و در آخر با کربنات استرانسیوم همراه با کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ مورد بررسی قرار داده شد.

۱-۲-۳-۱- بررسی خلوص اسید فسفریک پس از واکنش با نمک های فلزی

پس از آزمایش درصد خلوص اسیدفسفریک تولیدی مشخص شد که خلوص آن ۳۶/۴٪ است که اگر این مقدار را ضربدر ۰/۷۲۴ کنیم مقدار فسفات آن هم بدست می آید، در مرحله ی بعد در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک مقدار ۳ گرم کربنات باریم میکس شد و سپس تست خلوص را انجام گرفت که مقدار خلوص آن به ۳۷/۷۰٪ رسید که مقدار ۰/۸۶ درصد آن بدلیل حذف سولفات و حدود ۰/۴۴ درصد دیگر آن بدلیل حذف مواد دیگر است، در مرحله بعد مقدار ۳ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس شد و پس از انجام تست خلوص متوجه شدیم مقدار آن به ۳۸/۲۵ رسیده است که مقدار ۱/۱۹ درصد آن به دلیل حذف سولفات و ۰/۶۶ درصد دیگر آن به دلیل حذف مواد دیگر در اسیدفسفریک است. در مرحله بعد مقدار ۳ گرم کربنات استرانسیوم همراه با ۳ گرم از کاتالیست $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-nanoSiO}_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس شد و پس از انجام تست خلوص مقدار آن به ۳۸/۹۰ رسید، که مقدار ۱/۵۲ درصد آن به دلیل حذف سولفات و ۰/۹۸ درصد دیگر آن به دلیل حذف مواد دیگر در اسیدفسفریک بوده است، با توجه به مقادیر مشاهده شده می توان فهمید استفاده از کربنات استرانسیوم همراه با کاتالیست به علت افزایش خلوص و حذف دیگر مواد موجود در اسید فسفریک بسیار بهتر است.

خلوص اسید فسفریک از رابطه زیر بدست آمده است.

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{V \times 4.9}{M}$$

$$9.5 \text{ میلی لیتر} = V_{\text{NaOH}}$$

$$1.27882 \text{ گرم} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{9.5 \times 4.9}{1.27882} = 36.40$$

جدول ۱۵: اندازه گیری خلوص اسیدفسفریک

درصد حذف مواد دیگر (%)	درصد حذف سولفات (%)	خلوص (%)	کاتالیست	اسید فسفریک همراه با نمک فلزی	آزمایش
—	—	۳۶/۴۰	—	—	۱
۰/۴۴	۰/۸۶	۳۷/۷۰	—	کربنات باریم	۲
۰/۶۰	۱/۳۱	۳۸/۳۱	—	کربنات استرانسیوم	۳
۰/۹۸	۱/۵۲	۳۸/۹۰	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂	کربنات استرانسیوم	۴

۳-۳-۱- انحلال ناپذیری نمک های فلزی در اسید فسفریک

با توجه به آزمایشات مشخص گردید بهترین نمک فلزی جهت سولفورزدایی و جایگزینی با کربنات باریم، کربنات استرانسیوم می باشد، بنابراین در قالب مقایسه انحلال پذیری این دو نمک را مورد بررسی قرار گرفت. انحلال ناپذیری دو نمک کربنات استرانسیوم و کربنات باریم و مقدار موادی که جذب شده است مقایسه شد تا مشخص گردد هر نمک چه مقدار در اسید حل شده و چه مقدار مواد دیگر را در خود جذب کرده است.

۱-۳-۳-۱- انحلال ناپذیری کربنات استرانسیوم

پس از میکس شدن اسید فسفریک با کربنات استرانسیوم و وزن کردن رسوب باقی مانده مشخص شد که وزن اولیه کربنات استرانسیوم از ۱۰ گرم به ۱۹/۶۴۹۴۵ گرم افزایش یافته است که اگر ۱۰ گرم اولیه را از آن کم کنیم مقدار معادل ۹/۶۴۸۴۵ گرم ماده دیگر جذب کرده است. همانطور که در بخش قبل محاسبه شده است در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۸ گرم سولفات موجود است که معادل ۶/۲۵ درصد می باشد و این مقدار پس از واکنش به ۱/۲۵ درصد کاهش یافته است، و معادل وزنی با ۶/۴۰۳۰۰ گرم می باشد که این مقدار سولفات جذب شده است و ۳/۲۴۵۴۵ گرم آن مواد دیگری می باشد که به خود جذب کرده است. این مواد جذب شده می تواند شامل آهن، کلسیم، منیزیم، فلئور، کلر و ... باشد.

وزن بوته خالی - وزن رسوب همراه با بوته = انحلال ناپذیری

$$\text{گرم} \quad ۱۹/۶۴۹۴۵ = ۵/۲۴۶۲۳ - ۲۴/۸۹۵۶۸ = \text{انحلال ناپذیری}$$

جدول ۱۶: انحلال ناپذیری کربنات استرانسیوم در اسید فسفریک.

وزن اولیه کربنات استرانسیوم (gr)	وزن نهایی (gr)	میزان سولفات جذب شده (gr)	میزان جذب مواد دیگر (gr)
۱۰/۰۰۱۰۰	۱۹/۶۴۹۴۵	۶/۴۰۳۰۰	۳/۲۴۵۴۵

۱-۳-۳-۲- انحلال ناپذیری کربنات باریم

پس از میکس شدن کربنات باریم با اسید فسفریک و وزن کردن مشخص گردید وزن اولیه کربنات باریم از ۱۰/۰۰۱۴۰ گرم به ۱۶/۶۳۵۶۹ گرم افزایش یافته است، که اگر ۱۰ گرم مقدار اولیه را از آن کم کنیم، مقدار معادل ۶/۶۳۴۲۹ گرم ماده به خود جذب کرده است. همانطور که در رابطه گفته شد در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۶/۲۵ درصد آن سولفات موجود است که این مقدار به ۳/۰۲ درصد کاهش یافته است و وزن آن برابر است با ۴/۱۳۴۴۰ گرم می باشد که این مقدار سولفات جذب شده است. ۲/۴۹۹۸۹ گرم آن مواد دیگری می باشد که کربنات باریم به خود جذب کرده است، این مواد می تواند شامل آهن، کلسیم، منیزیم، فلئور، کلر و ... باشد.

گرم $۱۶/۶۳۵۶۹ = ۵/۸۴۳۲۵ - ۲۲/۴۷۸۹۴ =$ انحلال ناپذیری

جدول ۱۷: انحلال ناپذیری کربنات باریم در اسید فسفریک.

وزن اولیه کربنات باریم (gr)	وزن نهایی (gr)	میزان سولفات جذب شده (gr)	میزان جذب مواد دیگر (gr)
۱۰/۰۰۱۴۰	۱۶/۶۳۵۶۹	۴/۱۳۴۴۰	۲/۴۹۹۸۹

۱-۳-۴- خلوص ماده ی تولیدی پس از مخلوط شدن با کربنات باریم و کربنات استرانسیوم :

در مرحله ی بعد مخلوط اسید و سود سوزآور پس از تنظیم نسبت آن به روی ۲ وارد مرحله فیلتر پرس می شود و رسوبی که از افزایش کربنات باریم یا کربنات استرانسیوم است گرفته می شود و محلول صاف آن وارد راکتور دیگر می شود و رسوب آن وارد محلی دیگر جهت تولید گچ می شود.

محلول صاف شده و عبور داده شده از فیلتر پرس از ورود به راکتور به آن زغال اکتیو جهت شفافیت رنگ آن و نیترات آمونیوم که به عنوان کاتالیزور واحد پلیمرزاسیون (واحدی با دمای بالا) استفاده می شود، اضافه می کنند و سپس جهت گرفتن زغال اکتیو و رنگ جذب شده به آن، ماده یک مرحله دیگر وارد فیلترپرس می شود و محلول صاف و شفافی بدست می آید که این محلول وارد مرحله تغلیظ می شود و دانسیته آن از $۱/۲۵ \text{ gr/cm}^3$ به وسیله بخاراتی که از واحد آب و بخار جهت گرم کردن فرستاده میشود و با استفاده از هیترهایی که در واحد تغلیظ به کار برده شده است آب آن بخار و دانسیته آن به $۱/۵۲ \text{ gr/cm}^3$ می رسد که با حذف آب غلظت ماده ی اولیه نیز افزایش و مقدار نمک ها ، هنگامی که با کربنات باریم است، نمک اول NaH_2PO_4 به $۱۲/۴۳$ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 به $۳۲/۲۵$ درصد می رسد و هنگامی که با کربنات استرانسیوم می باشد نمک اول NaH_2PO_4 به $۱۴/۷۸$ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 به $۳۶/۸۹$ درصد می رسد. در مرحله بعد این محلول وارد واحد گرماساز (درایر) با دمای ۴۲۰ درجه می شود و در داخل آن اسپری می شود. سپس پودر سفید رنگی حاصل می شود که پس از تولید آن در محیط آزمایشگاهی و آزمایش آن مشاهده گردید هنگامی که با کربنات استرانسیوم میکس شده است خلوص آن بیشتر از هنگامی می باشد که با کربنات باریم بوده است.

$$P_2O_5 = \frac{V_{NaOH} \times 3.6}{M}$$

$$Na_3P_5O_{10} = P_2O_5 \times 1/64$$

جدول ۱۸: میزان خلوص ماده ی تولیدی

نوع ماده اضافه شده	خلوص
کربنات باریوم	٪۹۲/۸۵
کربنات استرانسیوم	٪۹۴/۱۱

با توجه به جدول فوق می توان فهمید، نمونه ای که با کربنات استرانسیوم میکس شده است خلوص بیشتری نسبت به نمونه ای که با کربنات باریوم میکس شده است دارد. علت آن را میتوان افزایش غلظت اسید فسفریک و استفاده سود سوزآور بیشتر و در نتیجه افزایش مقدار دو نمک عنوان کرد، که با افزایش مقدار ۲ نمک خلوص ماده تولیدی که $Na_3P_5O_{10}$ یا همان STPP می باشد افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از نمکهای مختلف فلزی کربنات باریم، کربنات استرانسیوم، کربنات کلسیم، کربنات سدیم و پتاسیم کلرید استفاده گردید و مشاهده شد استفاده از کربنات استرانسیوم و کربنات کلسیم به جای کربنات باریم به دلیل وزن مولکولی پایین تر و مقدار استفاده کمتر و حذف ناخالصی های بیشتر بصرفه تر می باشد، اما به علت انحلال پذیری کربنات کلسیم در اسید فسفریک و ایجاد ناخالصی دیگر استفاده از آن مقرون به صرفه نمی باشد. بنابراین بهترین گزینه برای حذف سولفات استفاده کربنات استرانسیوم است، همچنین مشاهده گردید که استفاده از کاتالیزور Na_2CO_3 - nanoSiO_2 همراه با کربنات استرانسیوم موجب افزایش سرعت سولفورزایی میشود. بخشی از مزایای استفاده از کربنات استرانسیوم و کاتالیست هتروژن به شرح زیر می باشد:

- ۱- استفاده از کاتالیست غیر سمی ، هتروژن، پایدار نسبت به حرارت و اسید.
- ۲- استفاده از کربنات استرانسیوم به جای کربنات باریم که باعث افزایش راندمان سولفورزاسیون می شود.
- ۳- استفاده از کربنات استرانسیوم موجب حذف مواد دیگر موجود در اسیدفسفریک می شود.
- ۴- با افزایش راندمان حذف سولفات موجب افزایش خلوص اسیدفسفریک می شود.
- ۵- استفاده از کاتالیست موجب زمان کوتاه انجام واکنش و صرفه جویی در انرژی می شود.
- ۶- استفاده از کاتالیست هتروژن (Na_2CO_3 - nanoSiO_2) موجب افزایش راندمان سولفورزاسیون می شود.
- ۷- با افزایش خلوص، میزان دو نمک دی سدیم فسفات و مونو سدیم فسفات افزایش می یابد.
- ۸- با افزایش خلوص و نمک تولیدی راندمان و درصد خلوص ماده ی تولیدی (STPP) افزایش می یابد.



۵- مراجع

- [1] M. Becker, Tetrahedron, 2010, 2, 7976-8247.
- [2] L. Wang, Hydrometallurgy, 2010, 101, 41-47.
- [3] V. Bagotsky, Problems and Solutions, 13 February, 2012.
- [4] K. Srinivas, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 269, 53-57.
- [5] J. Safaei, Iranian Journal of Catalysis, 2009, 2, 27-30.
- [6] M. Naseema, Materials Today: Proceeding, 2018, 5, 6481-6488.
- [7] R. Gupta, Indian journal of chemistry, 2008, 47, 1739-1743.
- [8] R. Gupta, Korean Chem, 2009, 2419-2421.
- [9] T. Aoyama, Tetrahedron, 2007, 63, 11933-11937.

بررسی بهبود کیفیت در تولید سدیم تری پلی فسفات به منظور حذف فلزات سنگین و سولفورزدایی اسید فسفریک با استفاده از کاتالیست ها و نمکها

مجید حیدرپور^{۱*}، محمد ملکی^۲، دکتر هاله ثنایی شعار^۳

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

Majid.heidarpour67@gmail.com

چکیده

در تولید اسید فسفریک صنعتی از روش مرطوب استفاده میشود، در این روش از افزایش اسید سولفوریک غلیظ به دوغاب متشکل از خاک فسفات و آب، طی فرایندهایی اسید فسفریک بدست می آید، نکته حائز اهمیت این است که املاح و یونهای موجود در مواد اولیه عمدتاً و با درصدهای مختلف در اسید فسفریک و محصولات نهایی حاصل از اسید فسفریک، باقی می ماند. در خاک فسفات عناصر مختلفی از قبیل: کلسیم، کلر، آهن، آلومینیوم، سیلیسیوم و فلزات سنگین نظیر آرسنیک وجود دارد، در اسید سولفوریک نیز شاهد یونهای آهن، سرب و کلر می باشیم. در اسید فسفریک تولید شده نیز یونهای سولفات و اسید فائوریدرک حضور دارند، که اینها میتوانند در کاربرد اسید فسفریک در صنعت محدودیت ایجاد کرده و ضررهای جبران ناپذیر ایجاد کنند. برخی از این مشکلات به فرار ذیل می باشند: فرایند واحد را تحت تاثیر قرار میدهند. سبب انتقال ناخالصیها به محصولات تولیدی بالادستی میشوند. یونهای کلر و سولفات از طریق خوردگی تنش سبب ایجاد ترک و از کار افتادگی تجهیزات مکانیکی و ابزار دقیقی میشوند. سبب آف شدن محصولات میانی یا نهایی و ضرر و زیان بسیار زیاد مالی میگردد.

از نقطه نظر زیست محیطی نیز برخی از تاثیرات یون سولفات در چرخه محیط زیست شامل: تغییر اسیدیته و آلودگی آب و پساب، افزایش هزینه تصفیه خانه ها، ایجاد محدودیت در حذف نیترات از آب و پساب، آسیب رساندن به سازه های بتنی بخصوص لوله های بتنی در تصفیه خانه ها، ورود به محصولات کشاورزی و آسیب به سلامتی جامعه را میتوان نام برد.

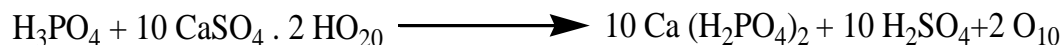
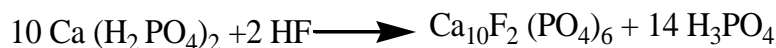
لذا با توجه به توضیحات فوق می توان دریافت که حذف یونها و عناصر مزاحم موجود در اسید فسفریک از جمله یونهای سولفات از اهمیت بالایی در بخشهای صنعتی و بازرگانی برخوردار است. در این مقاله تاثیر نمک های فلزی بخصوص کربنات کلسیم جهت حذف سولفات و ناخالصی های دیگر موجود در اسید فسفریک، همچنین تاثیر کاتالیست های مختلف از جمله مهمترین آنها که از ترکیبات مهم در شیمی آلی میباشد، تحت عنوان مایعات یونی، مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. و نتایج مربوطه در تاثیر این روش در افزایش حذف سولفات و ناخالصی های دیگر، کاهش هزینه ها، استفاده از محصولات ایرانی بجای مواد وارداتی و بخشی از تاثیرات زیست محیطی مرتبط با موضوع نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

۱- مقدمه

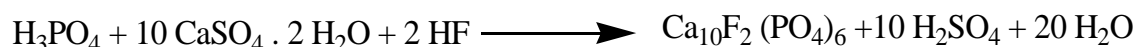
اورتو فسفریک اسید، فسفریک اسید، و یا اسید فسفریک از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. اسید فسفریک به فرمول H_3PO_4 با ارزشترین اسید غیر آلی است که از نظر میزان مصرف بعد از اسید سولفوریک پرمصرف ترین اسید جهان می باشد. همانطوری که اشاره شد این اسید به دو روش مرطوب و روش کوره های الکتریکی تولید می گردد.

در روش تر اسید فسفریک از فعل و انفعالات شیمیایی کنستانتره سنگ فسفات و اسید سولفوریک حاصل می شود.

واکنش نهایی تولید اسید فسفریک را می توان تاثیر اسید سولفوریک بر خاک فسفات، دانست:



واکنش نهایی عبارت است از:



در یک سیستم با فرایند تر، برای تولید اسید فسفریک واکنش مربوطه، واکنش آپاتیت شویی (سنگ فسفات) با اسید سولفوریک

است که واکنش پیچیده ای به شمار می آید. سنگ فسفات، خشک و خرد شده و به طور پیوسته به همراه اسید سولفوریک به داخل

راکتور تغذیه می شود. طی واکنش، کلسیم فسفات با اسید سولفوریک به شکل سولفات کلسیم ترکیب می شود که معمولاً با عنوان

گچ از آن یاد می شود.

از خرد کردن سنگ فسفات در آسیاب به همراه مقداری اسید فسفریک رقیق شیرابه ای حاصل می گردد که شیرابه مذکور با

عیار اسید فسفریک ۵۵ درصد به راکتور منتقل شده و در اثر مجاورت با اسید سولفوریک و با کمک همزن محصول خروجی که شامل

گازهای متصاعد شده، اسید فسفریک و سولفات کلسیم است از دو بخش راکتور خارج می گردد. [۱].

شیرابه خروجی از قسمت دیگر راکتور از چند مرحله فیلتر خلا دورانی افقی عبور نموده و اسید فسفریک از سولفات کلسیم جدا

می گردد. سولفات کلسیم یا گچ به دست آمده اصطلاحاً ژپیس نامیده می شود. به منظور تغلیظ اسید فسفریک از اوپراتورهای تحت

خلا استفاده می شود که غلظت از ۳۰ درصد به ۵۴ درصد می رسد.

۱-۱- مزایای تولیدی اسید فسفریک به روش تر

۱- قیمت تمام شده پایین (بعلت ظرفیت بالای تولید)

۲- مصرف اسید سولفوریک تولیدی داخل کشور

۳- قابلیت تولید در مقیاس های بسیار بالا

فسفریک اسید از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. به عنوان ماده افزودنی در نوشابه های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک کننده های صابونی و غیر صابونی، تصفیه آب، خوراک دام و داروسازی، مکملهای غذای دام و طیور (دی و منوکلسیم فسفات)، مواد فسفات شوینده ها، تصفیه پسابها، تولید کودهای فسفات (مهمترین کاربرد)، ضد حریق کردن برخی سطوح و عوامل بازدارنده اشتعال، و نیز جهت تمیز کردن و جرم گیری سطوح فلزی به کار می رود. فسفریک اسید خوراکی را از افزودن آب به P_4O_{10} می سازند. [۲].

۲-۱- کاتالیزور

کاتالیزورها موادی هستند که با کاهش انرژی فعال سازی واکنش، سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهند. همچنین در واکنش های تعادلی سرعت رسیدن به تعادل را افزایش می دهند، اگرچه موقعیت تعادل و نسبت مولی مواد اولیه و محصولات را دچار تغییر نمی کنند و پایداری نسبی ترمودینامیکی مواد اولیه و محصول را حفظ می کنند. کاتالیزورها در فرآیندهای شیمیایی مصرف نمی شوند و دست نخورده باقی می مانند، ولی جداسازی و بازیابی آنها غالباً ساده و سهل الوصول نیست. به همین دلیل طراحی کاتالیزورهایی که بازیافت آنها آسان باشد، هدفی ارزشمند برای دانشمندان بوده است و انگیزه لازم و کافی را برای ابداع و کشف کاتالیزورهای جدید ایجاد می نماید. در صنایع مختلف شیمیایی اعم از داروسازی، رنگ، پتروشیمی و ... استفاده از کاتالیزورها، هزینه انرژی و در نهایت تولید محصول را به شدت کاهش داده و تنوع محصولات را ممکن می سازند.

۲-۱-۱- انواع کاتالیزور

کاتالیزورها را می توان به دو دسته هموزن و هتروژن تقسیم بندی کرد:

در کاتالیزور هموزن ماده ای که بعنوان کاتالیزور کار می کند، با مواد واکنش دهنده در یک فازند، ولی در یک کاتالیزور هتروژن یا کاتالیزور سطحی، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در دو فاز مجزا کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می گیرد.

۲-۱-۱-۱- کاتالیزور هموزن

نمونه ای از کاتالیزور همگن در فاز گازی، اثر کلر در تجزیه دی‌نیترون اکسید است. گاز دی‌نیترون اکسید، در دمای اتاق، گاز نسبتاً بی‌اثری است. مطالعات سینتیک نشان می‌دهد که واکنش مذکور بر اثر برخورد بین دو ملکول کلر کاتالیز می‌شود، کاتالیزور همگن در محلول نیز ممکن است صورت گیرد. بسیاری از واکنشها بوسیله اسیدها و بازها کاتالیز می‌شوند، تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور پون یدید کاتالیز می‌شود.

۱-۲-۱- کاتالیزور هتروژن

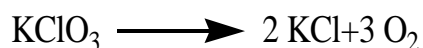
کاتالیزور ناهمگن عمدتاً از طریق جذب سطحی شیمیایی مواد واکنش دهنده بر سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد. جذب سطحی فرآیندی است که در جریان آن مولکولها به سطح جسمی جامد می‌چسبند. مثلاً در ماسکهای گازی، زغال به عنوان یک ماده جاذب برای گازهای زیان آور بکار می‌رود. [۳].

در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکولها، بوسیله نیروهای و اندروالسی به سطح ماده جاذب، گیر می‌کنند. بنابراین مولکولهایی از گاز که جذب سطحی شده‌اند، تا همان حد تحت تاثیر قرار گرفته‌اند که گویی مایع شده باشند.

در جذب سطحی شیمیایی، مولکولهای جذب شده، با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوندهای شیمیایی است، به سطح ماده کاتالیزور نگه داشته می‌شوند. در فرایند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکولهایی که بطور شیمیایی جذب شده‌اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند. پیوندهای درون بعضی از مولکولهای کشیده و ضعیف و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می‌شوند. مثلاً هیدروژن بصورت اتمی بر سطح پلاتین جذب می‌شود. بنابراین تعدادی از ملکولها که بطور شیمیایی جذب سطحی شده‌اند، به صورت کمپلکس فعال شده یک واکنشی که در سطح کاتالیزور شده، عمل می‌کند.

۱-۲-۲- چگونگی عمل کاتالیزور

تجربه نشان داده است که واکنش با کاتالیزور در دمای کمتری صورت می‌گیرد و همچنین کاتالیزور، انرژی فعالسازی را پائین می‌آورد یا کاهش می‌دهد یا باعث می‌شود مولکولهای درشت به مولکولهای کوچکتر، قطعه‌قطعه یا شکسته شوند. کاتالیزور واکنش را می‌توان بدون تغییر در پایان واکنش بدست آورد. مثلاً سرعت تجزیه KClO_3 را با مقدار کمی MnO_2 می‌توان فوق‌العاده زیاد کرد.



۱-۲-۳- مکانیسم واکنش کاتالیزور دار

کاتالیزور نمی‌تواند موجب وقوع واکنش‌هایی شود که از نظر ترمودینامیک امکان وقوع ندارند. بعلاوه صرفاً حضور کاتالیزور نیست که (احتمالاً بعنوان یک بخش فعال‌کننده) موجب اثر بر سرعت واکنش می‌شود. در یک واکنش کاتالیزوردار، کاتالیزور در یک مرحله عملاً مصرف می‌شود و در مرحله بعدی بار دیگر تولید می‌گردد و این عمل بارها تکرار می‌گردد، بدون آنکه کاتالیزور دچار تغییر دائمی شود.

بنابراین کار کاتالیزور آن است که راه تازه‌ای برای پیشرفت واکنش می‌گشاید. بدین ترتیب مکانیسم کاتالیزوردار با یک واکنش بی‌کاتالیزور تفاوت دارد. انرژی فعال‌سازی راهی که واکنش به کمک کاتالیزور طی می‌کند، کمتر از انرژی فعال‌سازی راهی است که همان واکنش بدون کاتالیزور می‌پیماید.

این واقعیتی است که علت سریع‌تر شدن واکنش را توجیه می‌کند. وقتی کاتالیزور بکار برده می‌شود، مولکولهای نسبتاً بیشتری انرژی لازم برای یک برخورد موفق پیدا می‌کنند. بدین ترتیب عده کل برخوردهای موثر در واحد زمان، که موجب انجام واکنش می‌شوند، افزایش می‌یابد.

در توضیح فوق به دو نکته پی می‌بریم، نخست آنکه تغییرات انرژی برای واکنش کاتالیزوردار و واکنش بی‌کاتالیزور یکسان است، دیگر آنکه انرژی فعال‌سازی واکنش معکوس نیز به هنگام استفاده از کاتالیزور کاهش می‌یابد و مقدار کاهش آن درست برابر کم شدن انرژی فعال‌سازی واکنش کاتالیزوردار اصلی است. این بدان معنی است که کاتالیزور بر یک واکنشی و واکنش معکوس آن اثر یکسان دارد. اگر یک کاتالیزور سرعت یک واکنش را دو برابر کند، همان کاتالیزور سرعت واکنش معکوس آن را نیز دو برابر خواهد کرد.

۴-۲-۱- مایعات یونی- (آیون لیکوئیدها)

شاخه جدید در شیمی آلی با کاربرد فراوان که میتواند نقش کاتالیزور را به خوبی ایفا کند. به دلیل سبزی بودن مایعات یونی در طی چندین سال گذشته پژوهش‌های بسیاری جهت جایگزینی آنها به جای حلال‌های آلی در واکنش‌های شیمیایی صورت گرفته است. این ترکیبات معمولاً نمک‌های آلی هستند که دمای ذوب نسبتاً کمتری در مقایسه با نمک‌های معدنی دارند. ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف است. معمولاً نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) بازی می‌کند اما آنیون‌ها از لحاظ حجم بسیار کوچک‌تر از کاتیون‌ها هستند (با بار منفی) و ساختار آنها معدنی است. به عنوان مثال بسیاری از این ترکیبات در دمای محیط به صورت سیال وجود دارند، که با نام مایعات یونی دمای محیط معروف هستند. در واقع در تعریف دقیق‌تر، مایعات یونی نمک‌های آلی با دمای ذوب کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد هستند. یکی از دلایل کاربرد وسیع این ترکیبات

به خاطر امکان تشکیل این نمک ها با استفاده از ترکیب آنیون-کاتیونی مختلف میباشد که احتمال ترکیب شدن این آنیونها و کاتیونها 10^{18} مرتبه می باشد، که این امر امکان تشکیل مایعات یونی فراوانی را مهیا می سازد. علاوه براین، مایعات یونی خواص فیزیکی و شیمیایی جالب توجهی را از خود نشان داده اند، که میتوان به هدایت الکتریکی بالا، میزان حلالیت قابل تنظیم، فشار بخار کم، دارا بودن خواص قابل تعدیل، در دسترس بودن و همچنین ویسکوزیته متفاوت اشاره کرد. در نتیجه شیمیست های آلی و معدنی کاربردهای متفاوتی از مایعات یونی را از جمله کاربرد آنها به عنوان حلال، کاتالیست و همچنین استفاده از آنها در ساخت مواد مختلف را مورد بررسی قرار داده اند. در سال ۱۹۸۶ بوون و همکارانش اولین کسانی بودند که خواص کاتالیستی و حلالیت را برای مایعات یونی به اثبات رساندند. بررسی های زیادی نشان داده که شیمیست ها از مایعات یونی در ساخت ترکیباتی استفاده کردند که تهیه آنها از روشهای سنتزی قبلی به سختی انجام می گرفت به عنوان مثال از مایعات یونی برای تمپلیتی (قالب) برای بهبود مورفولوژی ترکیبات استفاده شده است. [۴].

۱-۲-۴-۱- مایعات یونی کاتیونی

این نوع از مایعات یونی، ترکیبات آلی هستند که تقارن کمی دارند. غالباً مرکز کاتیونی دارای نیتروژن و یا فسفر با بار مثبت هستند، که همگی بر پایه کاتیون های آمونیوم، سولفونیوم، فسفونیوم، ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیکولینیوم، پیرولیدینیوم، تiazولیوم، اکسازولیوم و یا پیرازولیوم میباشدند. اکثر تحقیقات اخیر بر یون مایع های بدون تقارن دی آلکیل ایمیدازولیوم با آنیون های متفاوت تمرکز یافته است. با تغییر کاتیون ها، میتوان خصوصیات سیال، دمای ذوب، ویسکوزیته و حلالیت مایعات یونی را تغییر داد. مایعات یونی را از نظر کاتیونی می توان به پنج زیر گروه تقسیم کرد: (۱) کاتیون های هتروسیکل پنج عضوی (۲) کاتیون های هتروسیکل شش عضوی و کاتیون های هتروسیکل جوش خورده-بنزو (۳) کاتیون های آمونیومی، فوسفونیومی و سولفونیومی (۴) کاتیون های ایمیدازولیوم عامل دار شده (۵) کاتیون های کایرال

۱-۲-۴-۲- مایعات یونی آنیونی

آنیون هایی که مایعات یونی مایع در دمای محیط ایجاد می کنند، معمولاً بازهای ضعیف آلی یا معدنی هستند که دارای بار منفی پخش یا محافظت شده هستند. مایعات یونی آنیونی به شش زیر گروه تقسیم می شوند:

(۱) مایعات یونی بر پایه AlCl_3 و نمک های آلی

(۲) مایعات یونی که آنیون های مشابه این ترکیبات را دارا باشند: PF_6^- ، BF_4^- و SbF_6^-

(۳) مایعات یونی که آنیون های مشابه آنیون های آمید و متانید را دارا هستند.

(۴) مایعات یونی که آنیون های مشابه آلکیل سولفات ها، آلکیل سولفونات ها، آلکیل فسفات ها، آلکیل فسفینات ها و آلکیل فسفونات ها دارند.

(۵) مایعات یونی که آنیون های مشابه مسیلات، توسیلات، و تری فلئورو استات دارند.

(۶) مایعات یونی که آنیون هایی مانند بورات ها و کربوران دارند.

۱-۲-۴-۳- مزایای و ویژگی های مایعات یونی

مهمترین مزیت های مایعات یونی شامل موارد زیر است:

۱- این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند. در نتیجه بر خلاف حلال های آلی معمول موادی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

۲- تعداد مایعات یونی که امروزه می توان ساخت مشتمل بر ۱۰۶ عدد است (تنوع بسیار بالا و خصوصیات متفاوت). در حالی که تعداد کل حلال های مولکولی از ۶۰۰ عدد تجاوز نمی کند.

۳- مایعات یونی بسیار بیش از ترکیبات آلی رسانا بوده (کاربردهای الکترونیکی و الکتروشیمیایی) و آنزیم های مختلف در آنها به راحتی محلول هستند (کاربردهای بیوتکنولوژی).

۴- این مواد قادر به تشکیل یک سیستم دوفازی مناسب برای جداسازی (Separation Techniques) هستند. در واکنش های دوفازی پس از اتمام واکنش با دوفاز شدن مخلوط واکنش، فاز آلی و فاز آبی حاوی مایع یونی (که معمولاً در نقش کاتالیست یا بستر کاتالیست عمل می کند) از هم جدا شده و عمل جداسازی با سهولت و با بازده بالا انجام می شود.

۵- به راحتی تشکیل پلیمر و ژل می دهند و انواع مختلفی واکنش آلی و معدنی در آنها انجام پذیر است.
۶- اگر از مایع یونی به عنوان کاتالیست استفاده شود، امکان استفاده مجدد و جداسازی کاتالیست از محصولات ساده است.
۷- مایعات یونی قادر هستند ترکیبات مختلف اعم از نمک ها، چربی ها، پروتئین ها، آمینواسیدها، قندها و پلی ساکاریدها را در خود حل کنند. همچنین مولکول های آلی مانند نفت خام، جوهرها، پلاستیک ها و حتی DNA به راحتی در مایعات یونی مختلف محلول هستند.

۸- می توان با تغییر کاتیون یا آنیون، مایع یونی ساخت که خواص فیزیکی تشدید شده مثل حلالیت، ویسکوزیته و ...نسبت به مایعات یونی متداول داشته باشد .

۹- با انتخاب کاتیون یا آنیون خاص می توان کاربری مایعات یونی تهیه شده برای کاتالیز کردن یک واکنش یا استخراج گونه های فلزی را اختصاصی (Specific) کرد. اینگونه ترکیبات را مایعات یونی با کاربری خاص می گویند.

از جمله مزیت های مایعات یونی نسبت به حلال های معمول مثل حلال های کلردار (Chlorinated Solvent) و آروماتیک را می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و فلز-آلی (Organometallic) هستند.

۲- به شدت قطبی هستند.

۳- فشار بخار ناچیز دارند و غیر فرار هستند.

۴- در مقابل حرارت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد عموماً پایدار و مقاوم هستند.

۵- در گستره وسیعی از دما یعنی تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع روان هستند.

۶- هدایت الکتریکی این ترکیبات بسیار بالا است.

۷- این ترکیبات با بسیاری از حلال های معمول آلی غیر قابل امتزاج هستند.

۱-۳- سدیم تری پلی فسفات

تری پلی فسفات سدیم یک پلیمر معدنی چند وجهی است که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع شیمیایی دارد. این پلیمر سنتزی

ماده اولیه بسیار مهم برای صنایع پاک کننده به حساب می آید. امروزه تمام پودرهای سنتتیک حاوی ۳۰ تا ۵۰ درصد STPP

(سدیم تری پلی فسفات) می باشد که اجزای اصلی و اساسی آنها می باشد.

علاوه بر صنایع شوینده در کاشی سازی، صنعت، آب و تصفیه آن و نساجی و ... کاربرد زیادی دارد. سدیم تری پلی فسفات

دارای فرمول مولکولی $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ با ساختمان خطی پلی فسفونیک اسید میباشد.

STPP با تشکیل کمپلکس محلول یونهای Ca و Mg آبهای سخت را نرم میکند، همچنین رفتار قلیایی سدیم تری پلی فسفات باعث افزایش تمییز کردن پودر های شوینده میشود از لحاظ آلوتروپی این ماده به سه صورت یافت میشود . عبارتند از :

- ۱- فاز یک، ترمودینامیکی که در دمای بالا تولید می شود.
- ۲- فاز سینتیکی، که در دمای پایین بدست می آید در حرارتهای بالا نا پایدار است.
- ۳- بلوری همراه با شش مولکول آب می باشد که از افزودن دو فاز ذکر شده به آب بدست می آید، این ترکیب در دمای محیط پایدار و در ۱۰۰ درجه سانتیگراد به پیروفسفات و فسفات تبدیل می شود.

STPP در حال حاضر به دو صورت پودر نرم با مش بین ۱۰۰ تا ۲۰۰، و گرانول در بازار یافت می شود، میزان سمیت STPP بسیار ناچیز بوده و در دمای عادی ۱۴/۵ گرم در لیتر حلالیت دارد. نسبت P_2O_5 به Na_2O در آن ۱/۶۷ است. STPP به عنوان نرم کننده در بویلر ها و کاهش سختی آن و جلوگیری از رسوب سختی آن در دیواره بویلر و عامل توقیف کننده و بازدارنده واکنش های شیمیایی در واکنش های آلی و معدنی استفاده می شود. در واکنش های خاص بعنوان یک عامل روان کننده و جلوگیری از لخته شدن مورد استفاده قرار می گیرد. در مواد غذایی به عنوان پایدار کننده به جای نیتريت های سمی استفاده می شود.

در نساجی به عنوان یک عامل پایدار کننده و نرم کننده ثانوی کاربرد دارد ولی عمده مصرف آن در تولید شوینده های سنتتیک است که بین ۳۰ تا ۵۰ درصد در شوینده ها STPP است. در صنایع کاشی و سرامیک به عنوان روانساز استفاده میشود.

STPP یک ترکیب معدنی با فرمول شیمیایی $Na_5P_3O_{10}$ می باشد. این ماده نمک پلی فسفات پنج آنیون است. و در مقیاس زیاد به عنوان یک جزء از محصولات خانگی و صنعتی ، به خصوص مواد شوینده، تولید می شود.

این ماده در نرم کردن آب و جداسازی مواد به کار می رود و همچنین به عنوان عامل ضد لخته شدن کاربرد دارد.

۲- بخش تجربی

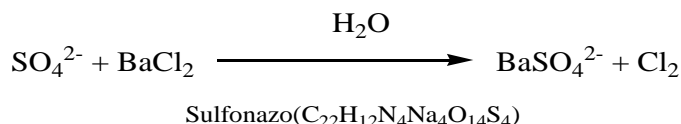
۲-۱- مواد

مواد اولیه اکثراً از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند، کلیه مواد استفاده شده شناخته شده می باشند. در اکثر آزمایشات از آب و استون بعنوان حلال استفاده شده است. عمده آزمایشات از طریق تیتراسیون انجام شد و جهت انجام تست سولفات که در گذشته به صورت وزن سنجی که دستور کار آن از شرکت پرایون بلژیک انجام میشد اکنون به صورت تیتراسیون و با مصرف مواد اولیه کمتر و در زمان کوتاه تر و با دقت بیشتر انجام شد.

۲-۱-۱- روش کار

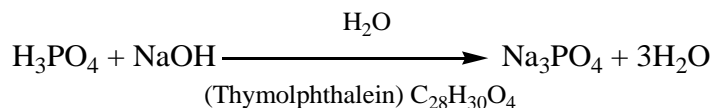
۱-۲-۱-۱ اندازه گیری سولفات در اسید فسفریک

در ابتدا نمک فلزی در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد و سپس توسط کاغذ صافی صاف گردید. در مرحله ی بعد، ۰/۵ گرم از محلول زیر صافی وزن گردید و جهت رقیق سازی ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد، پس از آن دو قطره معرف سولفونازو (جهت تشخیص سولفات فقط از معرف سولفونازو استفاده می شود) پس از افزایش سولفونازو در صورت وجود سولفات محلول بنفش رنگ می شود، ۲ میلی لیتر استون به عنوان حلال سولفونازو به روی آن اضافه و با باریم کلراید ۱ نرمال تیتراسیون تا رنگ مشاهده شده به رنگ آبی برسد.



۱-۲-۱-۲ نحوه ی بررسی خلوص اسید فسفریک

مقدار ۱ گرم اسید فسفریک برداشته شد، سپس وزن دقیق آن یادداشت گردید ، سپس جهت رقیق سازی مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد، در مرحله ی بعد به آن دو قطره معرف تیول فتالین (جهت تشخیص دقیق درصد هر اسیدی فقط از معرف تیمول فتالین استفاده می شود) جهت تغییر رنگ از بی رنگ به رنگ آبی اضافه شد و در یک بورت ۲۵ میلی لیتری سود نرمال ریخته شد و با اسید فسفریک تیتراسیون شد به محض تغییر رنگ و رسیدن آن به رنگ آبی تیتراسیون متوقف و مقدار سود مصرفی یادداشت شد. [۵].



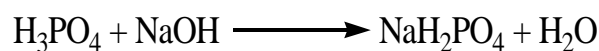
۱-۲-۳- روش کلی نحوه ی بررسی انحلال ناپذیری

ابتدا بوته متخلخل G3 (بوته ای با منافذ بسیار ریز که فقط مایعات از آن عبور می کند) به مدت ۶۰ دقیقه در آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد گذاشته شد. سپس جهت سرد شدن آن در دیسیکاتور قرار داده شد، مقدار ۱۰ گرم از نمک فلزی در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک توسط همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شد. پس از آن بوته متخلخل وزن گردید و به روی پمپ خلاء گذاشته شد و نمونه به آرامی به روی آن صاف شد، سپس بوته متخلخل مجدد در آون در دمای ۱۱۰ درجه به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد پس از آن جهت خنک شدن در دیسیکاتور گذاشته شد و سپس توسط ترازو وزن گردید. در نهایت اختلاف وزن ماده اولیه ای که با اسید فسفریک میکس شد با مقدار ماده ی که به روی بوته متخلخل باقی ماند بدست آمد.

۱-۲-۴- روش کلی نحوه ی بررسی نسبت سود سوزآور به اسید و نحوه ی بررسی دی سدیم فسفات و مونو سدیم

فسفات

ابتدا سود سوزآور با اسید فسفریک توسط همزن مغناطیسی میکس شد. لازم به ذکر است واکنش بسیار گرمازا بود. مدت انجام واکنش پس از بررسی های فراوان (آزمایشات متعدد به روی یک نمونه و بدست آوردن عدد ثابت) به مدت دو ساعت به طول انجامید. پس از اتمام واکنش جهت پایین آوردن دانسیته ، آب مقطر به آن اضافه شد و سپس مخلوط واکنش توسط بوته متخلخل و توسط پمپ خلاء صاف شد ، از محلول صاف شده ۴ میلی لیتر برداشته شد و در دو ارلن هرکدام ۲ میلی لیتر ریخته شد. جهت رقیق سازی مقدار ۲۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به یک ارلن دو قطره معرف تیمول فتالین (جهت تست اسید) جهت تغییر رنگ اضافه شد و سپس توسط سود ۰,۱ نرمال تا رسیدن به رنگ آبی تیترا شد. سپس حجم مصرفی یادداشت شد. به ارلن دیگر دو قطره معرف بروموکروزول سبز جهت تغییر رنگ اضافه شد، سپس با اسید کلریدریک ۰,۳۳ نرمال تا رسیدن به رنگ سبز تیترا شد و سپس حجم اسید کلریدریک مصرفی یادداشت شد.



واکنش تولید دی سدیم فسفات و مونوسدیم فسفات

۱-۲-۵- روش تهیه و ساخت کاتالیست پرکلریک اسید در محیط نانوسیلیکاژل (HClO₄/nano-SiO₂)

در ابتدا ۱/۸ گرم یا ۱۲/۵ میلی لیتر از محلول پرکلریک اسید ۷۰ درصد را بر داشته و با ۲۳/۷ گرم از سوسپانسیون سیلیکاژل با مش بندی (۲۳۰-۴۰۰) در ۷۰ میلی لیتر اتر بوسیله ی همزن مغناطیسی مخلوط میکنیم. پس از تغلیظ شدن، مخلوط باقی مانده آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت تا رسیدن به پرکلریک-سیلیکاژل به اندازه ی ۰/۵ میلی مول بر گرم حرارت دید. [۶].

۱-۲-۱-۶- روش تهیه و ساخت کاتالیست کلرید آهن (۳) در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{FeCl}_3/\text{nano-SiO}_2$)

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲۵ گرم از ژل نانو سیلیکاژل با مقدار ۲ گرم از کلرید آهن (۳) ۶ آبه (۸ درصد وزن نانو سیلیکاژل) را توسط همزن مغناطیسی بدون حلال در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت مخلوط گردید. پس از آن ماده زرد رنگی تولید شد، این ماده ی زرد رنگ در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد بمدت یک ساعت تا رسیدن به محصول $\text{FeCl}_3/\text{ nano-SiO}_2$ حرارت داده شد. [۷].

۱-۲-۱-۷- روش تهیه و ساخت کاتالیست کلرید روی (۲) در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{ZnCl}_2/\text{nano-SiO}_2$)

در ابتدا مقدار ۳ گرم از کلرید روی (۲) همراه با مقدار ۱۰ گرم نانوسیلیکاژل در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری توسط همزن مغناطیسی میکس شد، پس از آن مقدار ۶۰ میلی لیتر سدیم تولوئن خشک به آن اضافه گردید و واکنش به مدت ۱۲ ساعت در حالت رفلکس قرار داده شد. در مرحله بعد محلول را تحت خلاء فیلتر کرده و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد جهت خشک شدن، قرار داده شد و محصول کلرید روی (۲) در محیط نانو سیلیکاژل بدست آمد. سپس جهت خنک شدن و حذف رطوبت در دیسیکاتور قرار داده شد. [۸].

۱-۲-۱-۸- روش تهیه و ساخت کاتالیست پتاسیم فلورید در محیط نانوآکسید آلومینیوم ($\text{KF}/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$)

مقدار ۱ گرم از پتاسیم فلورید را در ۲۵ میلی لیتر آب حل کرده و پس از آن مقدار ۹ گرم نانوآلومینیوم اکسید خشک شده در آون به آن اضافه شد. سپس آن را توسط همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت مخلوط میکنیم. آب

آن در دمای ۵۰ درجه تحت خلاء خارج می شود. جامد بدست آمده در دمای ۱۲۰ درجه به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد و جهت خنک شدن و حذف رطوبت در دیسیکاتور قرار داده شد و کاتالیست مورد نظر بدست آمد. [۹].

۱-۱-۲-۹- روش تهیه و ساخت مایعات یونی

اکثر مایعات یونی از واکنش هالید یا نمک های کاتیون مورد نظر تهیه می شوند. این واکنش از نظر حلالیت در آب مایعات یونی سنتز شده به دو دسته تقسیم می شود: الف) مایعات یونی نامحلول در آب : واکنش با اسید آزاد یا فلزات گروه اول / نمک های آمونیوم و ب) مایعات یونی محلول در آب : نمک های نقره. هر کدام از این دو دسته به زیر گروه های دیگر تقسیم می شوند که به علت وسیع بودن این مبحث اشاره جزئی به سنتز این ماده میشود.

سه روش کارآمد برای تهیه نانوذرات در مایع یونی وجود دارد. در هر کدام از روشها از یکی از خصوصیات مایع یونی استفاده شده است. روشهای استفاده از مایع یونی برای تهیه نانو ذرات شامل روش رسوب بخار فیزیکی، روش ریزموج، روش امواج فراصوت می باشد. [۱۰].

۱-۱-۲-۱۰- روش تهیه و ساخت کربنات کلسیم در محیط سیلیکاژل $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$

مقدار ۱,۵ گرم از سیلیکاژل را با ۵ گرم کربنات کلسیم بوسيله ی هاون در بوتله در دمای محیط میکس کرده، سپس آن را در دیسیکاتور نگهداری می کنیم. [۱۱].

۱-۱-۲-۱۱- روش تهیه و ساخت کاتالیست استات آمونیوم در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{NH}_4\text{OAc/nano-SiO}_2$)

مقدار ۱ گرم از نانو سیلیکاژل را با ۰/۵ گرم استات آمونیوم بوسيله ی هاون در بوتله در دمای محیط میکس کرده، سپس آن را در دیسیکاتور نگهداری می کنیم. [۱۱].

۱-۱-۲-۱۲- روش تهیه و ساخت کاتالیست کربنات سدیم در محیط نانوسیلیکاژل ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{/nano-SiO}_2$)



مقدار ۱۶/۸۲ گرم از نانوسیلیکاژل را به مقدار ۳/۱۸ گرم یا ۳۰ میلی مول محلول کربنات سدیم را در آب مقطر همراه با همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط کرده، آب آن در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت فشار بخار شد و سپس واکنش به مدت ۵ ساعت تحت خلاء در دمای اتاق قرار داده شد. [۱۲].

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

۳-۱-۱- بررسی تاثیر انواع نمک های فلزی بر اسیدفسفریک جهت سولفورزدایی

در اسید فسفریک مقدار فرآوانی ناخالصی وجود دارد که جهت حذف سولفات موجود در اسید فسفریک می توان از نمک های فلزی متعددی استفاده کرد که در مطالعه اخیر از کربنات باریم، کربنات کلسیم، کلرید پتاسیم، کربنات سدیم استفاده شده است. مقدار سولفات موجود در اسید فسفریک تولیدی اندازه گیری شد که مقادیر زیر بدست آمد:

$$SO_4^{2-} = \frac{V_{BaCl_2} \times 4.9}{M}$$

$$V_{BaCl_2} = 0.26 \text{ میلی لیتر}$$

$$M = \text{وزن اسیدفسفریک} = 0.509 \text{ گرم}$$

$$SO_4^{2-} = \frac{0.26 \times 4.9}{0.509} = 2.5 \%$$

۳-۱-۱-۱- تبدیل درصد سولفات حذف شده به گرم

مقدار اسید فسفریک: ۱۰۰ میلی لیتر

دانسیته اسید فسفریک: $1/28 \text{ gr/cm}^3$

مقدار سولفات موجود در آن: ۲/۵ درصد

$$100\text{ml H}_3\text{PO}_4 \times 1/28 \text{ gr/ml} = 128 \text{ gr H}_3\text{PO}_4$$

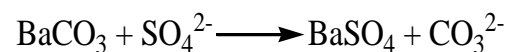
$$128\text{gr H}_3\text{PO}_4 \times 2/5 \div 100 = 3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد که در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک حدود ۳/۲ گرم آن سولفات است.

۳-۱-۲- کربنات باریم

در اولین مرحله جهت سولفورزدایی از نمک کربنات باریم استفاده شده است. در حالت کلی واکنش بصورت زیر می باشد، در

ادامه کربنات باریم با سولفات موجود در اسید فسفریک وارد واکنش شده و تشکیل رسوب سولفات باریم می دهد.



وزن مولکولی کربنات باریم : ۱۹۷ گرم

وزن مولکولی سولفات : ۹۶ گرم

$$1 \text{ gr BaCO}_3 \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{197 \text{ gr BaCO}_3} = 0/487 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد که ۱ گرم کربنات باریم می تواند حداکثر ۰/۴۸۷ گرم سولفات را حذف کند.

۱-۳-۱-۲-۱- تبدیل گرم سولفات حذف شده به درصد

اگر مقدار سولفات اولیه موجود در اسید فسفریک ۲/۵ درصد باشد که معادل ۳/۲ گرم است، ۱ گرم باریم کربنات می تواند

حداکثر ۰/۴۸۷ گرم آن را جذب کند. که می توان از رابطه زیر مقدار درصد آن را بدست آورد:

$$0/487 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5\% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 0/38 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد کربنات باریم حداکثر ۰/۳۸ درصد مقدار سولفات را می تواند کاهش داده و به مقدار ۲/۱۲ درصد برساند

۱-۳-۱-۲-۲- بررسی تغییرات وزنی کربنات باریم بر سولفورزدایی

در ابتدا مقادیر مختلف کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد (از طریق آزمایش

برروی اسید فسفریک تولیدی بدست آمد) در مدت زمان ۵ دقیقه مخلوط شد، با افزایش مقدار کربنات باریم میزان حذف سولفات

افزایش یافته تا جایی که میزان کربنات باریم به ۷/۵ گرم رسیده و سولفات موجود در اسید فسفریک بصورت کامل حذف می شود.

جدول ۱ : میکس مقادیر مختلف کربنات باریم با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کربنات باریوم (گرم)
۲/۳۴	۱
۲/۱۸	۱/۵
۲/۰۱	۲
۱/۸۳	۲/۵
۱/۶۴	۳
۱/۴۵	۳/۵
۱/۲۶	۴
۱/۰۷	۴/۵
۰/۸۷	۵
۰/۷۰	۵/۵
۰/۳۸	۶
۰/۱۷	۶/۵
۰/۰۲	۷
۰/۰۰	۷/۵

۱-۳-۲-۳- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزداپی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات باریوم

سپس این آزمایش با ۱ گرم کربنات باریوم و مقدار ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در زمان های مختلف میکس و سپس فیلتر شد. آنگاه مقدار سولفات آن مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است افزایش مدت واکنش تا جایی تاثیر گذار است که کربنات باریوم واکنش نداده و در مخلوط موجود باشد، به گونه ای که با گذشت زمان حذف سولفات افزایش یافته و پس از گذشت زمان کافی به مدت ۶۵ دقیقه و با کاهش مقدار کربنات باریوم موجود در مخلوط میزان حذف سولفات به مقدار ماکسیسم رسیده است.

جدول ۲: میکس ۱ گرم کربنات باریوم با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۳۴	۵
۲/۲۹	۱۰
۲/۲۵	۱۵
۲/۲۲	۲۰
۲/۲۰	۲۵
۲/۱۹	۳۰
۲/۱۸	۳۵
۲/۱۷	۴۰
۲/۱۶	۴۵
۲/۱۵	۵۰
۲/۱۴	۵۵
۲/۱۳	۶۰
۲/۱۲	۶۵
۲/۱۲	۷۰

۱-۳-۱-۲-۴- بررسی تاثیر برخی کاتالیست های ناهمگن (هتروژن) بر کربنات باریم

در این مرحله تاثیر کاتالیست های ناهمگن که در اسید فسفریک نامحلول بوده و به راحتی از طریق صاف کردن خارج می شوند و موجب ناخالصی نمیگردند، جهت تسریع در سولفورزدایی استفاده شد و تاثیر آن مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار ۱ گرم از کاتالیست های هتروژن با ۱ گرم کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵ دقیقه میکس شد، جدول زیر نشان می دهد که کاتالیست های هتروژن تاثیر بسزایی در مقدار سولفوریزاسیون اسید فسفریک ندارند و فقط کربنات باریم در آن تاثیر گذار بوده است.

جدول ۳: میکس مقدار ۱ گرم از کاتالیست با مقدار ۱ گرم کربنات باریم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵

دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده (%)	کاتالیست
۲/۳۲	HClO ₄ -nanoSiO ₂
۲/۳۲	ZnCl ₂ - nanoSiO ₂
۲/۳۳	FeCl ₂ -nanoSiO ₂
۲/۳۱	NH ₄ OAc-nanoSiO ₂
۲/۳۴	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂
۲/۳۳	KF-nanoAl ₂ O ₃

۱-۳-۱-۳- کربنات کلسیم

بر اساس جدول تناوبی و وزن مولکولی پایین تر کربنات کلسیم نسبت به کربنات باریم، تاثیر آن بر میزان سولفورزدایی مورد

بررسی قرار گرفت و مقدار زیر طبق محاسبات بدست آمد:

$$1 \text{ gr CaCO}_3 \times \frac{96 \text{ gr SO}_4^{2-}}{100 \text{ gr CaCO}_3} = 0.96 \text{ gr SO}_4^{2-}$$

رابطه فوق نشان می دهد که ۱ گرم کربنات کلسیم می تواند حداکثر ۰/۹۶ گرم سولفات را حذف کند که در مقایسه با کربنات باریم که ۰/۴۸۷ گرم سولفات را در شرایط مشابه حذف میکرد بازده بسیار خوبی دارد. و مطابق قیمت روز مواد شیمیایی قیمت کربنات کلسیم تقریباً نصف قیمت کربنات باریم میباشد، علاوه بر این کربنات کلسیم تولید داخل ایران بوده و کربنات باریم از خارج وارد می شود و مشکلات زیست محیطی کربنات کلسیم نیز بسیار کمتر از کربنات باریم میباشد.

محاسبه مقدار آن به درصد به صورت زیر می باشد: اگر مقدار سولفات اولیه موجود در اسید فسفریک ۲/۵ درصد باشد که

معادل ۳/۲ گرم است، ۱ گرم کلسیم کربنات می تواند حداکثر ۰/۹۶ گرم آن را جذب کند پس:

$$0/96 \text{ gr SO}_4^{2-} \times \frac{2/5 \% \text{ SO}_4^{2-}}{3/2 \text{ gr SO}_4^{2-}} = 0/75 \% \text{ SO}_4^{2-}$$

مقدار ۰/۷۵ درصد سولفات جذب شده است، یعنی از ۲/۵ درصد حداکثر به ۱/۷۵ درصد می رسد. لیکن مشکل این روش حل شدن بخشی از کربنات کلسیم در اسید فسفریک می باشد که در جدول ۴ نشان داده شده است. محاسبه میزان حلالیت کربنات کلسیم در اسید فسفریک علاوه بر اسید تابع متغیرهای فراوان دیگری نظیر غلظت یونهای: کربنات، بی کربنات، هیدروکسی، هیدروژن و کلسیم میباشد که جهت محاسبه آن گاهی نیاز به حل معادله درجه هفت میباشد. جدول حلالیت کربنات کلسیم در اسید فسفریک به قرار زیر می باشد:

جدول ۴: میزان حلالیت کربنات کلسیم در اسید فسفریک در غلظت های مختلف اسید. استخراج شده از ویکیپدیا

[A]mg/L	1	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	10-7	10-10
Initial pH	1.08	1.62	2.25	3.05	4.01	5.00	5.97	6.74	7.00
Final pH	6.71	7.17	7.63	8.06	8.24	8.26	8.26	8.26	8.27
DIS.CaCO3 gr/L ACID	62.0	7.39	0.874	0.123	0.0536	0.0477	0.0471	0.0471	0.0470

در شرایطی که مطابق جدول میزان حلالیت کربنات کلسیم در اسید زیاد باشد - در PH های یک و کمتر از یک برای جلوگیری از حل شدن کربنات کلسیم در محیط اسیدی بر اساس تحقیقات صورت گرفته که در فصل دو بدان اشاره گردید. از اختلاط کربنات کلسیم و پودر سیلیکا به نسبت هفت به سه استفاده شد که نتیجه بسیار رضایت بخش بود. از اینرو در مباحث پیش رو از مخلوط کربنات کلسیم/سیلیکا استفاده میشود. در ۱,۴۲۸ گرم مخلوط کربنات کلسیم/سیلیکا یک گرم کربنات کلسیم خالص قرار دارد که در محاسبات و مباحث پیش رو صرفاً وزن کربنات کلسیم مورد نظر می باشد و از نوشتن وزن کلی خودداری می گردد.

۱-۳-۱-۳-۱- بررسی تغییرات زمان بر سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله مخلوط کربنات کلسیم/سیلیکا

مقدار ۱ گرم مخلوط کربنات کلسیم/ سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک در زمان های مختلف اضافه شد، سپس آن را صاف کرده، تست سولفات بروی آن انجام گردید. جدول ۴-۵ نشان میدهد تاثیر کربنات کلسیم/ سیلیکا بر مقدار سولفورزاسیون بسیار بیشتر از تاثیر کربنات باریم می باشد که علت آن وزن مولکولی پایین تر کربنات کلسیم نسبت به کربنات باریم است.

جدول ۵: میکس مقدار ۱ گرم $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ با ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۱۸	۵
۲/۱۳	۱۰
۲/۰۸	۱۵
۲,۰۱	۲۰
۱/۹۵	۲۵
۱/۹۲	۳۰
۱/۹۰	۳۵
۱,۸۸	۴۰
۱/۸۶	۴۵
۱/۸۵	۵۰
۱/۸۴	۵۵
۱/۸۳	۶۰
۱/۸۳	۶۵
۱/۸۳	۷۰

در مرحله بعد تاثیر کاتالیست بر روی مخلوط کربنات کلسیم/ سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. ۰,۱ گرم کاتالیست های مختلف غیر آلی و ۰,۰۲ گرم کاتالیست آلی ۱ L، با یک گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در صد میلی لیتر اسید فسفریک اضافه گردید و عملکرد کاتالیزورهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت، مهمترین مسئله علاوه بر تاثیر در عملکرد، حل نشدن کاتالیست و خروج آن از طریق صاف کردن بود، بنابراین از کاتالیزورهایی که موجب تسریع در واکنش و سهولت در فیلتراسیون بوده و در اسید به هیچ عنوان حل نمی شوند استفاده شد.

سپس مشاهده شد که به ترتیب کاتالیست آلی ۱ L و کاتالیست غیر آلی KF-nanoAl₂O₃ به روی آن بسیار تاثیر گذار بوده و در مدت پنج دقیقه مقدار حذف سولفات را تا بیشترین مقدار رسانده اند. این عدد بدون کاتالیست ۲/۱۸ درصد بوده است اما با کاتالیست آلی ۱ L در همین مدت زمان به 1.79 درصد رسیده است. این در حالیست که مقدار کاتالیست آلی ۱ L یک پنجم کاتالیستهای دیگر بوده است. کاتالیست KF-nanoAl₂O₃ در همین مدت زمان، حذف سولفات را به ۱/۸۳ رسانده است.

جدول ۶: میکس مقدار ۰,۱ گرم کاتالیست های مختلف همراه با ۱ گرم کربنات کلسیم/ سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان ۵ دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	کاتالیست
۱/۸۹	HClO ₄ -nanoSiO ₂
۱/۸۹	ZnCl ₂ - nanoSiO ₂
۲/۱۱	FeCl ₂ -nanoSiO ₂
۱/۸۵	NH ₄ OAc-nanoSiO ₂
۲/۱۵	Na ₂ CO ₃ - nanoSiO ₂
۱/۸۳	KF-nanoAl ₂ O ₃
۱,۷۹	1 L(0.02gr)

حال به مقایسه عملکرد بهترین کاتالیست غیر آلی و کاتالیست آلی مورد استفاده می پردازیم:

مقدار ۰,۰۲ گرم کاتالیست و ۱ گرم کربنات کلسیم/ سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس گردید و مشخص شد هنگامیکه مقدار کاتالیست با کربنات کلسیم به صورت ۰,۰۲ به ۱ است، سرعت واکنش بسیار بیشتر و زمان آن بسیار کمتر از زمان بدون کاتالیست است که این مدت زمان حدود ۹ دقیقه می باشد. این مدت زمان کم از لحاظ اقتصادی، مصرف انرژی و سرعت بخشیدن به تولید بسیار بصره تر است و می توان در زمان کم مقدار زیادی اسید را با مصرف مقدار کمتر کربنات کلسیم سولفورزدایی نمود، و مقدار سولفات بیشتری نسبت به مقدار مصرف مشابه با کربنات باریم حذف کرد. استفاده از کربنات کلسیم/ سیلیکا همراه با کاتالیست از لحاظ اقتصادی و مصرف انرژی بسیار بصره تر است.

جدول ۸: میکس مقدار ۰,۰۲ گرم از کاتالیست II با ۱ گرم کربنات کلسیم/ سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در

مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۱,۷۹	۵
۱,۷۸	۶
۱,۷۷	۷
۱,۷۶	۸
۱/۷۵	۹
۱/۷۵	۱۰
۱/۷۵	۱۱

۱-۳-۱-۳-۴- بررسی تاثیرات وزنی کاتالیست (II) بر کربنات کلسیم/سیلیکا در مدت زمان ۵ دقیقه

سپس وزن های متفاوتی از کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت، بطوریکه مقدار متفاوت کاتالیزور همراه با ۱ گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید میکس شد و مورد آزمایش قرار گرفت و مشخص گردید با افزایش هر ۰/۰۰۱ گرم کاتالیست مقدار سولفات در مدت زمان ۵ دقیقه کاهش می یابد تا جاییکه این مقدار به نسبت ۰,۰۲ به ۱ می رسد و مقدار سولفات بسیار



کاهش می یابد. در کل جدول زیر نشان می دهد که بهترین نسبت برای استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا و کاتالیست جهت حذف سولفات نسبت ۰,۰۲ به ۱ و در مدت زمان حدود ۹ دقیقه می باشد که به حداکثر مقدار حذف سولفات می رسد.

جدول ۹: میکس مقادیر متفاوت از کاتالیست (IL) با ۱ گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان پنج دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (/)	کاتالیست (گرم)
۱/۹۶	۰/۰۱۰
۱/۹۳	۰/۰۱۱
۱/۹۰	۰/۰۱۲
۱/۸۸	۰/۰۱۳
۱/۸۶	۰/۰۱۴
۱/۸۴	۰/۰۱۵
۱/۸۳	۰/۰۱۶
۱/۸۲	۰/۰۱۷
۱/۸۱	۰/۰۱۸
۱/۸۰	۰/۰۱۹
۱/۷۹	۰/۰۲۰

۱-۳-۱-۳-۱-۵-۱- بررسی تاثیرات زمانی نسبت ۱ به ۱۰ کاتالیست KF-nanoAl₂O₃ بر کربنات کلسیم/سیلیکا

این آزمایش با کاتالیستی که بر روی واکنش تاثیر گذار بود (KF-nanoAl₂O₃) در زمان های مختلف و با نسبت وزنی ۱ به ۱۰ کاتالیست به کربنات کلسیم مورد آزمایش قرار گرفت تا تاثیر مقدار کاتالیست بر روی آن مورد بررسی قرار بگیرد. مشخص شد که مقدار ۱ به ۱۰ کاتالیست به کربنات کلسیم بسیار نسبت به واکنش بدون کاتالیست بهتر است و با افزایش زمان تا ۴۰ دقیقه به حداکثر مقدار می رسد که این زمان برای بدون کاتالیست بیش از ۷۰ دقیقه است و بدون کاتالیست به حداکثر سولفورزاسیون نمی رسد.

جدول ۱۰: میکس مقدار ۰/۱ گرم کاتالیست KF-nanoAl₂O₃ با ۱ گرم کربنات کلسیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵

درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۲/۰۸	۵
۲/۰۲	۱۰
۱/۹۷	۱۵
۱/۹۲	۲۰
۱/۸۹	۲۵
۱/۸۷	۳۰
۱/۸۵	۳۵
۱/۸۳	۴۰

۱-۳-۱-۳-۱-۵-۲- بررسی تاثیرات وزنی کاتالیست KF-nanoAl₂O₃ بر کربنات کلسیم/سیلیکا در زمان ثابت

وزن های متفاوتی از کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت، بطوریکه مقدار متفاوت کاتالیزور همراه با ۱ گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید میکس شد و مورد آزمایش قرار گرفت. سپس مشخص گردید با افزایش هر ۰/۱ گرم کاتالیست مقدار سولفات در مدت زمان ۵ دقیقه کاهش می یابد تا جاییکه این مقدار به نسبت ۱ به ۱ می رسد و مقدار سولفات نسبت به مقدار ۱ به ۱۰ از ۲/۰۸ درصد به ۱/۸۵ درصد کاهش می یابد. در کل جدول زیر نشان می دهد که بهترین نسبت برای استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا و کاتالیست جهت حذف سولفات نسبت ۱ به ۱ و در مدت زمان حدود ۱۰الی ۱۵ دقیقه می باشد که به حداکثر مقدار حذف سولفات می رسد.

جدول ۱۱: میکس مقادیر متفاوت از کاتالیست $\text{KF-nanoAl}_2\text{O}_3$ بهترین کاتالیست غیر آلی با ۱ گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید

فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در مدت زمان پنج دقیقه

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (/ .)	کاتالیست (گرم)
۲/۰۸	۰,۱
۲/۰۵	۰,۲
۲/۰۲	۰,۳
۱/۹۹	۰,۴
۱/۹۶	۰,۵
۱/۹۳	۰,۶
۱/۹۱	۰,۷
۱/۸۹	۰,۸
۱/۸۷	۰,۹
۱/۸۵	۱

۱-۳-۱-۳-۵-۳- بررسی تاثیرات زمانی نسبت ۱ به ۱ کاتالیست $\text{KF-nanoAl}_2\text{O}_3$ بر کربنات کلسیم

سپس مقدار ۱ گرم کاتالیست و ۱ گرم کربنات کلسیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس گردید و مشخص شد هنگامیکه مقدار کاتالیست با کربنات کلسیم به صورت ۱ به ۱ است، سرعت واکنش بسیار بیشتر و زمان آن بسیار کمتر از زمان بدون کاتالیست است که این مدت زمان حدود ۱۰ الی ۱۵ دقیقه می باشد. این مدت زمان کم از لحاظ اقتصادی، مصرف انرژی و سرعت بخشیدن به تولید بصره است.

جدول ۱۲. میکس مقدار ۱ گرم کاتالیست $KF-nanoAl_2O_3$ با ۱ گرم کربنات استرانسیوم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵

درصد در مدت زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده در اسید فسفریک (%)	زمان (دقیقه)
۱,۸۵	۵
۱,۷۹	۱۰
۱,۷۵	۱۵
۱,۷۵	۲۰
۱,۷۵	۲۵
۱,۷۵	۳۰

جدول ۱۳: مقایسه عملکرد کربنات کلسیم/سیلیکا با و بدون کاتالیست با کربنات باریم در حذف سولفات از اسید فسفریک با % ۲,۵ سولفات

کربنات باریم روش موجود	کربنات کلسیم/سیلیکا در حضور کاتالیست پتاسیم فلوراید/آلومینا به نسبت وزنی ۱ به ۱	کربنات کلسیم/سیلیکا در حضور کاتالیست مایع یونی به نسبت وزنی دو به صد	کربنات کلسیم/سیلیکا	زمان به دقیقه
۲,۳۴	۱,۸۵	۱,۷۹	۲,۱۸	۵
۲,۲۹	۱,۷۹	۱,۷۵	۲,۱۳	۱۰
۲,۲۵	۱,۷۵	۱,۷۵	۲,۰۸	۱۵
۲,۲۲	۱,۷۵	۱,۷۵	۲,۰۱	۲۰
۲,۱۹	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۹۵	۲۵
۲,۱۸	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۹۲	۳۰
۲,۱۷	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۹۰	۴۰
۲,۱۵	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۸۵	۵۰
۲,۱۳	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۸۳	۶۰
۲,۱۲	۱,۷۵	۱,۷۵	۱,۸۳	۷۰

۱-۳-۴-۱- کربنات سدیم

پس از آزمایش با کربنات استرانسیوم و تاثیر کاتالیست کربنات سدیم در پیشرفت حذف سولفات با احتمال اینکه کربنات سدیم موجب حذف سولفات شده باشد، این آزمایش با کربنات سدیم بدون کربنات استرانسیوم و به صورت نمک و نه به عنوان کاتالیست انجام داده شد.

۱-۳-۴-۱- بررسی تغییرات زمان بر میزان سولفورزدایی (اسیدفسفریک) بوسیله کربنات سدیم

پس از آزمایش مشخص شد که کربنات سدیم هیچ گونه تاثیری بر مقدار حذف سولفات ندارد و خود نیز در اسید حل می شود بنابراین کربنات سدیم هنگامی که بصورت کاتالیست هتروژن است تاثیر گذار بوده و موجب حذف سولفات می شود. علت اینکه کربنات سدیم بر حذف سولفات تاثیر گذار نمی باشد را می توان اختلاف الکترونگاتیوی کمتر سدیم عنوان کرد، زیرا سدیم نمی تواند سولفات را به خود جذب کرده و پیوند بسیار ضعیفی با آن می دهد و پیوند خود را با کربنات حفظ می کند، بنابراین بر مقدار سولفورزاسیون هیچ گونه تاثیری ندارد.

جدول ۱۴: میکس مقدار ۱ گرم کربنات سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک با میزان سولفات اولیه ۲/۵ درصد در زمان های مختلف

مقدار سولفات باقیمانده(%)	زمان (دقیقه)
۲/۵۰	۵
۲/۵۰	۱۰
۲/۵۰	۱۵
۲/۵۰	۲۰
۲/۵۰	۲۵
۲/۵۰	۳۰

۱-۳-۲- خلوص اسید فسفریک

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات قبل مشخص گردید که استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا بسیار مطلوبتر و بصره تر از دیگر نمک های فلزی می باشد و بهترین جایگزین برای کربنات باریم می باشد و پس از بررسی تاثیر کاتالیست ها، مشخص شد که بهترین کاتالیست مورد استفاده کاتالیست آلی آیون لیکوئید بوده و پس از آن کاتالیست هتروژن $\text{KF-nanoAl}_2\text{O}_3$ بیشترین تاثیر را بر زمان سولفورزایی داشته است. حذف سولفات موجب افزایش خلوص خواهد شد و خلوص اسید فسفریک پس از حذف سولفات با کربنات استرانسیوم و حذف سولفات با کربنات باریم و در نهایت حذف سولفات با کربنات کلسیم/سیلیکا و کربنات کلسیم/سیلیکا در حضور کاتالیست آیون لیکوئید در قالب مقایسه مورد بررسی قرار گرفت، به این گونه که ابتدا اسید فسفریک تولید شرکت چه مقدار خلوص دارد سپس بترتیب پس از سولفورزاسیون با کربنات باریم و در مرحله بعد پس از سولفورزاسیون با کربنات

استرانسیوم و در آخر با کربنات کلسیم/سیلیکا و کربنات کلسیم/سیلیکا همراه با کاتالیست آلی آیون لیکوئید مورد بررسی قرار داده شد.

۱-۳-۲-۱- بررسی خلوص اسید فسفریک پس از واکنش با نمک های فلزی

پس از آزمایش درصد خلوص اسیدفسفریک تولیدی مشخص شد که خلوص آن ۳۶/۴٪ است که اگر این مقدار را ضربدر ۰/۷۲۴ کنیم مقدار فسفات آن هم بدست می آید. در مرحله ی بعد در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک مقدار ۳ گرم کربنات باریم میکس شد و سپس تست خلوص را انجام گرفت که مقدار خلوص آن به ۳۷/۷۰٪ رسید که مقدار ۰/۸۶ درصد آن بدلیل حذف سولفات و حدود ۰/۴۴ درصد دیگر آن بدلیل حذف مواد دیگر است، در مرحله بعد مقدار ۳ گرم کربنات کلسیم/سیلیکا در ۱۰۰ میلی لیتر اسید فسفریک میکس شد و پس از انجام تست خلوص مقدار آن به ۳۹/۱۰ رسید، که مقدار ۱/۹۰ درصد آن به دلیل حذف سولفات و ۰/۸ درصد دیگر آن به دلیل حذف مواد دیگر در اسیدفسفریک بوده است سپس این آزمایش همراه با کاتالیست انجام شد و مشخص گردید خلوص اسید فسفریک تولیدی به ۳۹,۹ رسیده است که ۲,۲۵ درصد آن به علت حذف سولفات و ۱,۲۵ درصد آن ناخالصی های دیگر است، با توجه به مقادیر مشاهده شده می توان فهمید استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا همراه با کاتالیست آلی به علت افزایش خلوص و حذف دیگر مواد موجود در اسید فسفریک بسیار بهتر است

خلوص اسید فسفریک از رابطه زیر بدست آمده است.

$$H_3PO_4 = \frac{V \times 4.9}{M}$$

$$V_{NaOH} = 9.5 \text{ میلی لیتر}$$

$$M_{H_3PO_4} = 1.27882 \text{ گرم}$$

$$H_3PO_4 = \frac{9.5 \times 4.9}{1.27882} = 36.40$$

جدول ۱۵: اندازه گیری خلوص اسیدفسفریک

آزمایش	اسید فسفریک همراه با نمک فلزی	کاتالیست	خلوص (%)	درصد حذف سولفات (%)	درصد حذف مواد دیگر (%)
۱	-	-	۳۶/۴۰	-	-
۲	کربنات باریوم	-	۳۷/۷۰	۰/۸۶	۰/۴۴
۴	کربنات کلسیم/سیلیکا	-	۳۹/۱۰	۱/۹۰	۰/۸۰
۵	کربنات کلسیم/سیلیکا	IL	۳۹,۹۰	۲,۲۵	۱,۲۵

۱-۳-۲-۲- انحلال ناپذیری نمک های فلزی در اسید فسفریک

با توجه به آزمایشات مشخص گردید بهترین نمک فلزی جهت سولفورزدایی و جایگزینی با کربنات باریوم، کربنات کلسیم/سیلیکا می باشد، بنابراین در قالب مقایسه انحلال پذیری این دو نمک را مورد بررسی قرار گرفت. انحلال ناپذیری دو نمک کربنات کلسیم/سیلیکا و کربنات باریوم و مقدار موادی که جذب شده است مقایسه شد تا مشخص گردد هر نمک چه مقدار در اسید حل شده و چه مقدار مواد دیگر را در خود جذب کرده است.

۱-۳-۲-۳- انحلال ناپذیری کربنات کلسیم/سیلیکا

پس از میکس شدن اسید فسفریک با کربنات کلسیم/سیلیکا و وزن کردن رسوب باقی مانده مشخص شد که وزن اولیه کربنات کلسیم/سیلیکا از ۱۰,۰۰۱۸۱ گرم به ۲۱/۱۸۵۳۱ گرم افزایش یافته است که اگر ۱۰ گرم اولیه را از آن کم کنیم مقدار معادل ۱۱,۱۸۳۵ گرم ماده دیگر جذب کرده است. همانطور که در بخش اول محاسبه شده است در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۸ گرم سولفات موجود است که معادل ۶/۲۵ درصد می باشد و این مقدار پس از واکنش به ۱/۲۵ درصد کاهش یافته است، و معادل وزنی با ۷/۰۳۷۸۱ گرم می باشد که این مقدار سولفات جذب شده است و ۴/۱۴۵۶۹ گرم آن مواد دیگری می باشد که به خود جذب کرده است. این مواد جذب شده می تواند شامل آهن، کلسیم، منیزیم، فلئور، کلر و ... باشد.

وزن بوتله خالی - وزن رسوب همراه با بوتله = انحلال ناپذیری

$$\text{گرم} \text{ انحلال ناپذیری} = ۲۴/۸۹۵۶۸ - ۵/۲۴۶۲۳ = ۱۹/۶۴۹۴۵$$

جدول ۱۶: انحلال ناپذیری کربنات کلسیم/سیلیکا در اسید فسفریک.

وزن اولیه کربنات کلسیم (gr)	وزن نهایی (gr)	میزان سولفات جذب شده (gr)	میزان جذب مواد دیگر (gr)
۱۰/۰۰۱۸۱	۲۱/۱۸۵۳۱	۷/۰۳۷۸۱	۴/۱۴۵۶۹

۱-۴-۲-۳- انحلال ناپذیری کربنات باریم

پس از میکس شدن کربنات باریم با اسید فسفریک و وزن کردن مشخص گردید وزن اولیه کربنات باریم از ۱۰/۰۰۱۴۰ گرم به ۱۶/۶۳۵۶۹ گرم افزایش یافته است، که اگر ۱۰ گرم مقدار اولیه را از آن کم کنیم، مقدار معادل ۶/۶۳۴۲۹ گرم ماده به خود جذب کرده است. همانطور که در رابطه اول بخش گفته شد در ۲۵۰ میلی لیتر اسید فسفریک ۶/۲۵ درصد آن سولفات موجود است، که این مقدار به ۳/۰۲ درصد کاهش یافته است و وزن آن برابر است با ۴/۱۳۴۴۰ گرم می باشد که این مقدار سولفات جذب شده است. ۲/۴۹۹۸۹ گرم آن مواد دیگری می باشد که کربنات باریم به خود جذب کرده است، این مواد عمدتاً شامل ناخالصی های آلی، فلزات سنگین همراه مواد اولیه، آهن، و باشد.

گرم $۱۶/۶۳۵۶۹ = ۲۲/۴۷۸۹۴ - ۵/۸۴۳۲۵ =$ انحلال ناپذیری

جدول ۱۷. انحلال ناپذیری کربنات باریم در اسید فسفریک.

وزن اولیه کربنات باریم (gr)	وزن نهایی (gr)	میزان سولفات جذب شده (gr)	میزان جذب مواد دیگر (gr)
۱۰/۰۰۱۴۰	۱۶/۶۳۵۶۹	۴/۱۳۴۴۰	۲/۴۹۹۸۹

۱-۳-۲-۵- واکنش اسید فسفریک و سود سوزآور

در مرحله بعد اسید فسفریک سولفورزدایی شده وارد راکتور و با سودسوزآور میکس می شود که تولید دو نمک می کند که واکنش آن به صورت زیر است.



۱-۳-۲-۵-۱ مقدار دو نمک در واکنش با کربنات باریم

هنگامی که این آزمایش را با اسید فسفریکی که با کربنات باریم میکس و سپس وارد واکنش با سود سوزآور شده مورد بررسی قرار گرفت. در یک ظرف مقدار یک لیتر اسیدفسفریک و ۵۰ گرم کربنات باریم و در یک ظرف دیگر مقدار یک لیتر اسید فسفریک و ۵۰ گرم کربنات استرانسیوم اضافه شد و سپس در مدت زمان نیم ساعت میکس شده و مورد آزمایش قرار گرفت. بدین ترتیب که اسید فسفریکی که با کربنات باریم میکس شده بود و پس از تنظیم مقدارنسبت باز به اسید بروی ۲ ، مقدار حجم مصرفی برای اسیدکلریدریک برابر با ۱۰ و برای سود ۰/۱ نرمال برابر با ۱۶/۵ بود و مقدار دانسیته آن برابر با ۱/۲۵ که پس از قرار دادن در رابطه مقدار نمک اول NaH_2PO_4 برابر با ۷/۹۲ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 برابر با ۱۸/۷۴ درصد بود که نتایج زیر بدست آمد. مقدار ۲ نمک از رابطه زیر بدست آمد.

$$K = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}$$

$$K = \frac{0.33 \times V_{\text{HCl}}}{0.1 \times V_{\text{NaOH}}}$$

K : نسبت سود سوزآور به اسید

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{0.33 \times \frac{142}{1000} \times V_{\text{HCl}}}{2 \times \text{density}} \times 100$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{0.1 \times \frac{120}{1000} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times \text{density}} \times 100$$

جدول ۱۸. میکس اسید و سود سوزآور و اندازه گیری ۲ نمک تولیدی

ماده ی مورد استفاده	Na ₂ HPO ₄ %	NaH ₂ PO ₄
کربنات باریم	٪۱۸/۷۴	٪۷/۹۲

۱-۳-۲-۵-۲- مقدار دو نمک در واکنش با کربنات کلسیم/سیلیکا

سپس این آزمایش با کربنات کلسیم/سیلیکا انجام گرفت و مقدار باز به اسید را به ۲ رسانده شد. محلول را صاف کرده و مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار حجم مصرفی برای اسید کلریدریک به ۱/۳ رسید که نسبت به کربنات باریم افزایش یافته و مقدار حجم مصرفی برای سود ۰/۱ نرمال به ۱۸/۶ رسید که حجم سود هم افزایش داشته و مقدار دانسیته همانند مورد قبلی ۱/۲۵ بوده است، پس از قرار دادن در رابطه مورد نظر مقدار نمک اول NaH₂PO₄ برابر با ۸/۹۲ درصد و مقدار نمک دوم Na₂HPO₄ برابر با ۲۰/۱۱ درصد بوده است، که با توجه به افزایش این دو نمک، نمک سوم هم افزایش پیدا می کند که علت افزایش نمک ها هنگامیکه اسید فسفریک با کربنات استرانسیوم واکنش داده است را می توان افزایش خلوص اسید فسفریک نام برد و بنابراین برای تنظیم مقدار باز به اسید روی ۲ حجم بیشتری سود سوزآور مصرف می شود و خلوص آن بالاتر می رود، بنابراین با افزایش خلوص مقدار ۲ نمک نیز افزایش می یابد، با افزایش نمک ها میزان ماده تولیدی که STPP یا همان Na₃P₃O₁₀ است نیز افزایش می یابد. مقدار ۲ نمک از رابطه زیر بدست آمد.

$$K = \frac{0.33 \times V_{\text{HCl}}}{0.1 \times V_{\text{NaOH}}}$$

K : نسبت سود سوزآور به اسید

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \% = \frac{0.33 \times \frac{142}{1000} \times V_{\text{HCl}}}{2 \times \text{density}} \times 100$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \% = \frac{0.1 \times \frac{120}{1000} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times \text{density}} \times 100$$

جدول ۱۹. میکس اسید و سود سوزآور و اندازه گیری ۲ نمک تولیدی

ماده ی مورد استفاده	Na ₂ HPO ₄ %	NaH ₂ PO ₄
کربنات کلسیم	۲۰/۱۱	۸/۹۲

۱-۳-۲-۶- بررسی سفیدی محصول تولیدی :

پس از تولید محصول سفیدی آن مد نظر قرار داده شد و مشخص گردید محصولی که با کربنات کلسیم میکس شده است به

علت حذف بیشتر ناخالصی ها سفید تر بوده است.

جدول ۲۰. بررسی میزان سفیدی محصول تولیدی

سفیدی محصول (%)	نمک فلزی
۸۱,۹۳	کربنات باریوم
۸۶,۳۵	کربنات کلسیم

۱-۳-۲-۷- بررسی pH محصول تولیدی :

سپس در مرحله بعد pH محصول مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که با استفاده از کربنات کلسیم به بازی ترین مقدار

خواهد رسید.

جدول ۲۱. بررسی pH محصول تولیدی

محصول pH	نمک فلزی
۹,۱۳	کربنات باریم
۹,۴۳	کربنات کلسیم/سیلیکا

۱-۳-۲-۸- بررسی Fe اسید فسفریک :

در مرحله بعد واکنش نمک های فلزی با فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل گردید.

جدول ۲۲. بررسی Fe اسید فسفریک

میزان Fe باقی مانده در اسید فسفریک (ppm)	نمک فلزی
۱,۵	اسید فسفریک
۰,۹۶	کربنات باریم
۰,۵۷	کربنات کلسیم/سیلیکا

۱-۳-۲-۹- بررسی Mg اسید فسفریک :

جدول ۲۳. بررسی Mg اسید فسفریک

میزان Mg باقی مانده در اسید فسفریک (ppm)	نمک فلزی
۰,۵	اسید فسفریک
۰,۴۷	کربنات باریوم
۰,۳۴	کربنات کلسیم/سیلیکا

۱-۳-۲-۱۰- بررسی K اسید فسفریک :

جدول ۲۴. بررسی K اسید فسفریک

میزان K باقی مانده در اسید فسفریک (ppm)	نمک فلزی
۰,۵۱	اسید فسفریک
۰,۵۱	کربنات باریوم
۰,۴۶	کربنات کلسیم

۱-۳-۲-۱۱- خلوص ماده ی تولیدی پس از مخلوط شدن با نمک های فلزی :

در مرحله ی بعد مخلوط اسید و سود سوزآور پس از تنظیم نسبت آن به روی ۲ وارد مرحله فیلتر پرس می شود و رسوبی که از افزایش نمک فلزی است گرفته می شود و محلول صاف آن وارد راکتور دیگر می شود و رسوب آن وارد محلی دیگر جهت تولید گچ می شود. محلول صاف شده و عبور داده شده از فیلتر پس از ورود به راکتور به آن زغال اکتیو جهت شفافیت رنگ آن و نیترات آمونیوم که به عنوان کاتالیزور واحد پلیمرزاسیون (واحدی با دمای بالا) استفاده می شود، اضافه می کنند و سپس جهت گرفتن زغال

اکتیو و رنگ جذب شده به آن، ماده یک مرحله دیگر وارد فیلترپرس می شود و محلول صاف و شفاف بدست می آید که این محلول وارد مرحله تغل یظ می شود و دانسیته آن از $1/25 \text{ gr/cm}^3$ به وسیله بخاراتی که از واحد آب و بخار جهت گرم کردن فرستاده میشود و با استفاده از هیترهایی که در واحد تغلیظ به کار برده شده است آب آن بخار و دانسیته آن به $1/52 \text{ gr/cm}^3$ می رسد که با حذف آب غلظت ماده ی اولیه نیز افزایش و مقدار نمک ها ، هنگامی که با کربنات باریم است، نمک اول NaH_2PO_4 به $12/43$ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 به $32/25$ درصد می رسد و هنگامی که با کربنات استرانسیوم می باشد نمک اول NaH_2PO_4 به $14/78$ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 به $36/89$ درصد می رسد و هنگامی که با کربنات کلسیم می باشد نمک اول NaH_2PO_4 به $15/59$ درصد و مقدار نمک دوم Na_2HPO_4 به $38/71$ درصد می رسد. در مرحله بعد این محلول وارد واحد گرمازا (درایر) با دمای 420 درجه می شود و در داخل آن اسپری می شود. سپس پودر سفید رنگی حاصل می شود که پس از تولید آن در محیط آزمایشگاهی و آزمایش آن مشاهده گردید هنگامی که با کربنات کلسیم/سیلیکا میکس شده است خلوص آن بیشتر از هنگامی می باشد که با کربنات باریم بوده است.

$$P_2O_5 = \frac{V_{\text{NaOH}} \times 3.6}{M}$$

$$\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10} = P_2\text{O}_5 \times 1/64$$

جدول ۲۵. میزان خلوص ماده ی تولیدی

نوع ماده اضافه شده	خلوص
کربنات باریم	٪۹۲/۸۵
کربنات کلسیم	٪۹۶/۰۴

با توجه به جدول فوق می توان فهمید، نمونه ای که با کربنات کلسیم/سیلیکا میکس شده است خلوص بیشتری نسبت به نمونه ای که با کربنات باریم میکس شده است دارد. علت آن را میتوان افزایش غلظت اسید فسفریک و استفاده سود سوزآور بیشتر و در نتیجه افزایش مقدار دو نمک عنوان کرد، که با افزایش مقدار ۲ نمک خلوص ماده تولیدی که $\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10}$ یا همان STPP می باشد افزایش می یابد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از نمکهای مختلف فلزی کربنات باریم، کربنات کلسیم، کربنات سدیم و پتاسیم کلرید استفاده گردید و مشاهده شد استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا همراه با استفاده از کاتالیزور آیون لیکوئید بدلیل ذیل بسیار بهتر از استفاده از کربنات باریم می باشد:

۱- کربنات کلسیم به دلیل وزن مولکولی پایین تر از کربنات باریم مقدار بیشتری سولفات را در شرایط برابر حذف میکند. که این مسئله کاهش حدود پنجاه درصدی در حجم خرید نمک فلزی را در بر دارد.

۲- استفاده از کاتالیزور مایع یونی همراه با کربنات کلسیم/سیلیکا موجب افزایش سرعت سولفورزدایی میشود زمان سولفور زدایی از دقیقه به دقیقه رسیده است که علاوه بر کاهش انرژی مصرفی و کاهش نفر ساعت نیروی کار، سبب افزایش تولید نیز میگردد.

۳- کربنات کلسیم/سیلیکا مقدار سولفات بیشتری را نسبت به کربنات باریم حذف میکند که این باعث افزایش کیفیت محصولات و آلاینده‌گی کمتر محیط زیست میشود.

۴- قیمت کربنات باریم در حال حاضر به ازای هر کیلوگرم ریال میباشد این در حالیست که قیمت کربنات کلسیم به ازای هر کیلو گرم ریال و قیمت سیلیکای همراه نیز به ازای هر کیلوگرم میباشد که با توجه به وزن مصرفی دو نمک استفاده از کربنات کلسیم/سیلیکا ارزانتر است.

۵- کربنات باریم کالای وارداتی بوده در حالی که کربنات کلسیم محصول داخلی و تحت پوشش قیمت گذاری داخلی میباشد.

۶- استفاده از کاتالیزور غیر سمی، قابل بازیافت و پایدار نسبت به حرارت و اسید.

۷- استفاده از کربنات کلسیم موجب حذف مواد دیگر موجود در اسیدفسفریک می شود.

۸- حذف سولفات باعث کاهش آلودگی های زیست محیطی در بخشهای مختلف صنعتی، کشاورزی، خانگی و تاسیسات شهری میگردد.



- [1] M. Becker, Tetrahedron, 2010, 2, 7976-8247.
- [2] L. Wang, Hydrometallurgy, 2010, 101, 41-47.
- [3] P. Cong, Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38, 483-488.
- [4] A. Hamideh, Separation and Purification Technology, 2018, 196, 132-139.
- [5] V. Bagotsky, Problems and Solutions, 13 February, 2012.
- [6] K. Srinivas, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 269, 53-57.
- [7] J. Safaei, Iranian Journal of Catalysis, 2009, 2, 27-30.
- [8] R. Gupta, Indian journal of chemistry, 2008, 47, 1739-1743.
- [9] M. Naseema, Materials Today: Proceeding, 2018, 5, 6481-6488.
- [10] A. Hamideh, Separation and Purification Technology, 2018, 196, 132-139.
- [11] R. Gupta, Korean Chem, 2009, 2419-2421.
- [12] T. Aoyama, Tetrahedron, 2007, 63, 11933-11937.

اکسیداسیون کاتالیستی کامل پروپان با استفاده از اکسید مخلوط فلزی نیکل - منگنز

محسن کیوان پورا^۱، امیرحسین شهبازی کوتنائی^{۱*}، سارا مقصودی^۱

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

*E-mail: kootena@gmail.com

چکیده

از آنجایی که تولید ترکیبات آلی فرار که سلامتی انسان را به خطر می‌اندازند با گسترش شهرنشینی و رو به افزایش بودن منابع صنعتی بیشتر می‌شود، هدف به دست آوردن کاتالیستی مناسب و مقرون به صرفه و در عین حال با فعالیت بالا برای حذف این ترکیبات آلی فرار طی فرایند اکسایش کاتالیستی است. در این تحقیق، اکسید فلزی مخلوط شامل منگنز و نیکل به روش سل-ژل سنتز و در دمای 400°C به مدت ۴ ساعت کلسینه می‌شود و برای اکسیداسیون کامل پروپان با غلظت 4000 ppm استفاده می‌شود. نتایج نشان داد حضور Ni در کنار نمونه MnO_x می‌تواند فعالیت کاتالیستی را در مقایسه با اکسیدهای NiO_x و MnO_x بهبود ببخشد و وقتی که نسبت مولار Ni/Mn برابر $0/2$ (کاتالیست $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$) باشد، بهترین فعالیت کاتالیستی حاصل می‌شود. این کاتالیست دارای تخلخل بالا و مساحت سطح ویژه برابر با $71\text{ m}^2/\text{g}$ است. با کاتالیست $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$ دمای واکنش تبدیل 90% (T_{90}) و 50% (T_{50}) پروپان به ترتیب برابر با 230°C و 205°C به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون، کاتالیست، اکسید فلزی، سل-ژل، پروپان.

۱ - مقدمه

انتشار ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds) در اتمسفر منجر به مشکلات زیست محیطی جدی در سال‌های اخیر شده است [۱]. ثابت شده است که این ترکیبات آلی فرار باعث تغییرات ژنتیکی شده و عامل انواع مختلف سرطان‌هایی مانند سرطان خون هستند. بعضی از این ترکیبات موجب جلوگیری از رشد طبیعی گیاهان شده و گروهی دیگر از آنها موجب تشکیل باران‌های اسیدی و مه دود، تغییرات اقلیمی، تشکیل ازن تروپوسفری و همچنین باعث نازک شدن لایه ازن می‌گردند [۲]. تأثیر ترکیبات آلی فرار بر جو به ماهیت VOCها، غلظت آنها و منابع انتشار آنها بستگی دارد. VOCها را می‌توان مواد شیمیایی پایه کربنی با فشار بخار نسبتاً بالا در دمای اتاق در نظر گرفت. ترکیبات آلی فرار در بسیاری از فرآیندهای صنایع شیمیایی و فعالیتهای روزمره تولید و منتشر می‌شوند. عمده منابع داخلی VOCها شامل محصولات مصرفی مانند محصولات معطر که استفاده زیاد آنها می‌تواند آلاینده‌های ثانویه مانند فرمالدئید تولید کنند، و مصالح ساختمانی مانند مواد چوبی مهندسی، فرش‌ها و رنگ‌ها که می‌توانند مقدار قابل توجهی از VOCها از جمله بنزن، تولوئن و فرمالدئید را منتشر کنند، می‌شود [۳]. منابع بیرونی شامل صنایع شیمیایی، تولید کاغذ، خشک کردن رنگ‌ها، حمل‌ونقل، پالایشگاه‌های نفت، تولیدکنندگان خوردرو، صنایع نساجی، حلال‌ها و ... هستند [۴]. هیدروکربن‌های هالوژنی، الکل‌ها، آلدهیدها، آروماتیک‌ها، کتون‌ها، الفین‌ها، اترها، استرها، پارافین‌ها و هیدروکربن‌های گوگردی نمونه‌های از VOCها هستند. LPG که عمدتاً حاوی بوتان و پروپان است به عنوان سوخت جایگزین در خودروها، نیز منشأ عظیمی برای ترکیبات آلی فرار است [۵ و ۶].

حذف و کنترل ترکیبات آلی فرار موجود در هوای آلوده، جزء مهمترین اهداف محققان در مبحث آلودگی قرار گرفته است. طی فرآیند اکسایش کاتالیستی به منظور حذف این ترکیبات، هدف به دست آوردن کاتالیستی مناسب و مقرون به صرفه و در عین حال با فعالیت بالا است. به طور کلی ۷۵٪ از کاتالیست‌های مورد استفاده برای تخریب VOCs کاتالیست‌هایی متشکل از فلزات نوبل هستند. حتی در دماهای نسبتاً پایین، پالادیم و پلاتین فعالیتهای کاتالیستی بالایی دارند. این دسته از کاتالیست‌ها معایبی مانند تف‌جوشی سریع، تبخیرپذیری، مسمومیت در حضور بخار آب یا ترکیبات گوگرددار و از همه مهم‌تر گرانی را دارا هستند. لذا تلاش‌های بسیاری برای استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر اکسیدهای فلزات واسطه صورت گرفته است. این اکسیدهای فلزی دارای قیمت کم‌تر، مقاومت بیشتر در برابر مسمومیت و در موارد خاص، آنها فعالیت کاتالیستی قابل مقایسه‌ای با کاتالیست‌های فلزات نوبل نشان می‌دهند [۷]. اکسیدهای منگنز سازگار با محیط زیست و یکی از کارآمدترین کاتالیست‌ها در احتراق کاتالیستی گزارش شده است [۸]. فعالیت و پایداری کاتالیستی پلی‌مورف‌های مختلف از MnO_2 و Mn_3O_4 برای اکسیداسیون کاتالیستی برخی از ترکیبات آلی در مقایسه با کاتالیست‌های تک جزئی گزارش شده است. مخلوط اکسیدهای اصلاح شده MnO_x با دیگر اکسیدهای فلزی فعالیت کاتالیستی بالاتری برای برخی واکنش‌های احتراقی نشان می‌دهد، که ممکن است به ظرفیت ذخیره سازی بالای اکسیژن نسبت داده شود [۹].

در این تحقیق، کاتالیست‌های اکسید فلزی شامل منگنز و نیکل به روش سل-ژل در نسبت‌های مختلف نیکل/منگنز سنتز و توسط آنالیزهای مختلف مانند XRD، BET و SEM تعیین مشخصات می‌شود. سپس فعالیت این کاتالیست‌ها برای اکسیداسیون کامل غلظت مشخصی از پروپان در دماهای مختلف بررسی می‌شود.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- آماده‌سازی کاتالیست

برای تهیه کاتالیست‌های اکسید فلزی مخلوط شامل منگنز و نیکل به روش سل-ژل از نمک نیترات فلزی عناصر مربوطه استفاده شد. بدین منظور از نیترات نیکل $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات منگنز $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، اتیلن‌گلیکول و اسید سیتریک برای سنتز کاتالیست‌ها استفاده شد. نسبت مولی اسید سیتریک به نیترات نیکل برابر ۵ و نسبت مولی اتیلن‌گلیکول به اسید سیتریک برابر ۱ در نظر گرفته شد. مقدار مورد نیاز از نمک‌های نیترات فلزی و اتیلن‌گلیکول و یک میلی‌لیتر آب مقطر درون یک بشر یا بوتله سرامیکی ریخته شد و تا تشکیل سل تحت همزدن قرار گرفت. در این مرحله مقدار اسید سیتریک توزین شده به محلول اضافه شد و محلول در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد همزده شد. بعد از تشکیل ژل، به مدت حدود ۲۰ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا ژل خشک شود. کاتالیست حاصل برای حذف ناخالصی‌های موجود، در کوره در جو هوا به مدت ۴ ساعت در معرض دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۲- تعیین مشخصات

ساختار بلوری کاتالیست‌ها با آنالیز پراش اشعه X (XRD) به وسیله دستگاه دیفرکتومتر مدل PW1800 از شرکت Philips با اشعه‌ی $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) در ۴۰ kV و ۴۰ mA ثبت شده است. اندازه کریستال‌ها، شکل کریستالی و مورفولوژی کاتالیست‌ها با آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) توسط دستگاهی با مدل TESCAN Vega Model تعیین گردید. مساحت سطح ویژه کاتالیست‌ها توسط جذب نیتروژن در دمای -196°C توسط دستگاهی با مدل Nova Station A و ساخت شرکت Quantachrome Nova Win2 انجام و با استفاده از روش BET محاسبه شد.

۳-۲- تست عملکرد کاتالیستی

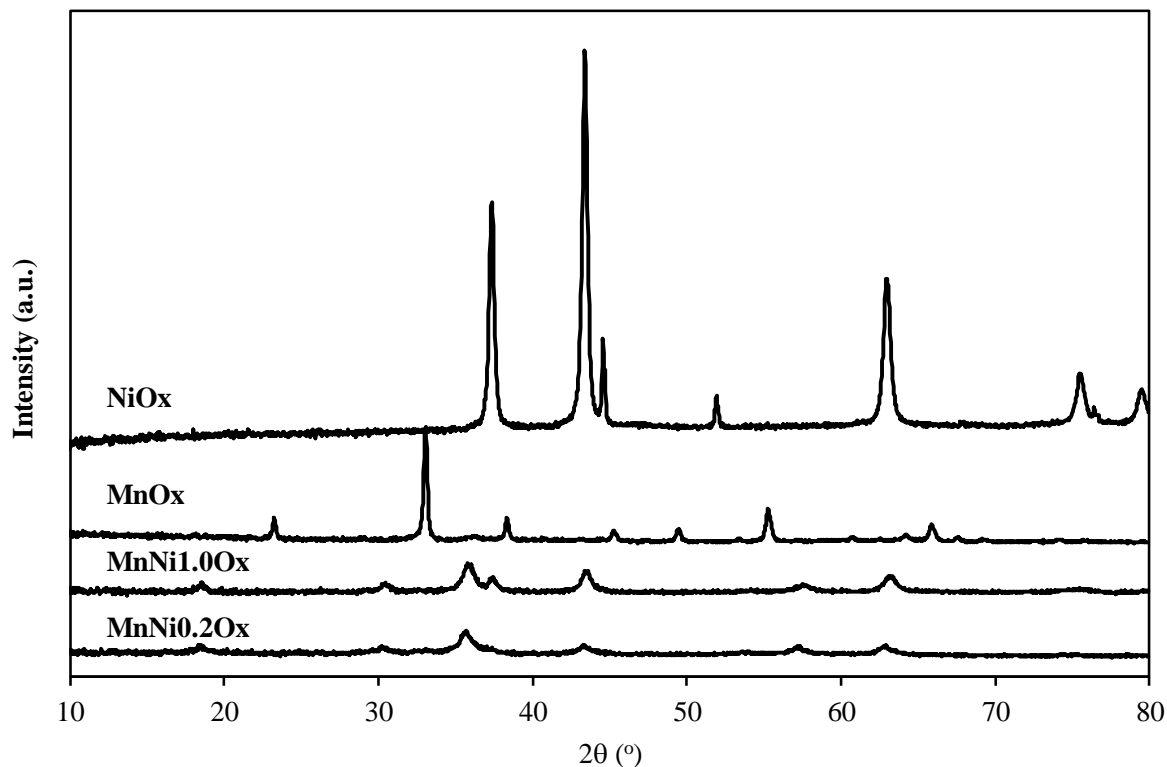
راکتور مورد استفاده در این سامانه، از جنس کوارتز به طول ۸۰ cm، قطر داخلی ۷ mm و قطر خارجی ۹ mm ساخته شده است. کاتالیست مورد نظر در نقطه مرکزی راکتور و بر روی قطعه‌ای از پشم کوارتز اسید شویی شده قرار داده شد. کوره‌ای الکتریکی برای گرمایش راکتور و حول آن استفاده شده است. در هر آزمایش مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا کاتالیست تحت جریان مشخصی از هوا (دبی ۵۰ sccm) و نرخ گرمادهی ۱۰°C/min از دمای محیط تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهی شد. سپس تحت جریان پروپان با دبی ۵۰ sccm و غلظت ۴۰۰۰ ppm در مقاطع دمایی مشخص قرار گرفته و پس از برقراری شرایط پایدار در هر دما مقادیر گازهای خروجی از راکتور توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به FID به صورت آنلاین آنالیز شد. با انجام آزمایش مزبور میزان تبدیل پروپان در هر دما با استفاده از اختلاف غلظت پروپان در ورودی و خروجی نسبت به غلظت ورودی محاسبه شده (رابطه ۱) و در قالب نمودارهای بررسی فعالیت کاتالیست گزارش می‌گردد.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{[\text{VOC}]_{\text{in}} - [\text{VOC}]_{\text{out}}}{[\text{VOC}]_{\text{in}}} \times 100 \quad [1]$$

۳- نتایج و تحلیل

۳-۱- آنالیز XRD

به منظور بررسی ساختار کریستالی، از کاتالیست‌های سنتز شده MnNi_x ، NiO_x ، MnO_x و $\text{MnNi}_{1.0}\text{O}_x$ و $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$ طیف XRD گرفته شد که در شکل ۱ آورده شده‌اند. طیف‌های حاصل با مقایسه با داده‌های موجود در Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) شناسایی شده‌اند و برای تفسیر طیف‌ها از نرم‌افزار X'Pert HighScore استفاده شد. در نمونه MnO_x پیک‌ها مطابق JCPDS 01-071-0635 به اکسید منگنز نسبت داده می‌شود. همچنین فاز اکسید معدنی Bixbyite مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود منگنز با درجات اکسایش مختلف در نمونه است. در نمونه NiO_x نیز فاز اکسید نیکل و Bunsenite مشاهده شده است که بیانگر وجود مخلوط‌های اکسید نیکل در نمونه است. با توجه به الگوهای پراش دو کاتالیست اکسید منگنز و اکسید نیکل، در الگوی پراش $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$ می‌توان پس از اضافه کردن مقداری نیکل به اکسید منگنز، پیک‌های اکسید نیکل را مشاهده کرد. با اضافه کردن نیکل، فازهای جدید Ni_6MnO_8 (JCPDS 83-1186) و MnNi_2O_4 (JCPDS 36-0083) مشاهده می‌شوند. الگوهای پراش $\text{MnNi}_{1.0}\text{O}_x$ نیز مشابه $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$ است. در این کاتالیست علاوه بر فاز Ni_6MnO_8 ، فاز NiMn_2O_4 (JCPDS 01-1110) نیز مشاهده شده است. Ni_6MnO_8 حاوی گونه‌ی Mn^{4+} است که می‌تواند جای خالی اکسیژن را فراهم کند. بنابراین، انتظار می‌رود کاتالیست‌های اکسید نیکل منگنز (MnNiO_x) با مقادیر مناسب نیکل، به دلیل تشکیل محلول جامد Mn-Ni-O (به عنوان مثال: Ni_6MnO_8) حاوی جای خالی اکسیژن بیشتر باشند. [۹]



شکل ۱- نمودار XRD کاتالیست‌های $\text{MnNi}_{1.0}\text{O}_x$ و $\text{MnNi}_{0.2}\text{O}_x$ ، NiO_x ، MnO_x

اندازه متوسط کریستال‌های سنتز شده (d_{XRD})، توسط رابطه‌ی شرر (Scherrer equation) محاسبه و در جدول ۱ نمایش داده شده است:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad [2]$$

که در این رابطه β عرض پیک شاخص در نصف ارتفاع پیک، k ضریب شکل بلور (معمولاً 0.9 در نظر گرفته می‌شود)، λ طول موج

اشعه‌ی x ، θ زاویه میان پرتوهای پراش شده و ورودی و d_{XRD} اندازه کریستال‌ها بر حسب نانومتر می‌باشد.

جدول ۱. اندازه متوسط کریستال‌ها (d_{XRD}) با استفاده از رابطه‌ی شرر برای کاتالیست‌های اکسید فلزی شامل منگنز و نیکل سنتز شده به روش سل-ژل

نمونه	d_{XRD} (nm)
MnO _x	۳۷/۱۴
NiO _x	۲۶/۲۱
MnNi _{0.2} O _x	۸/۶۰
MnNi _{1.0} O _x	۱۰/۵۶

همان طور که از جدول ۱ مشخص است، اندازه متوسط کریستال‌های سنتز شده تقریباً در محدوده‌ی ۸ تا ۳۷ نانومتر می‌باشد. در تحقیق Begona Puertolas و همکارانش [۱۰] اندازه‌ی متوسط کریستال کاتالیست‌های اکسید کبالت و اکسید منگنز سنتز شده به روش احتراق با استفاده از رابطه شرر به ترتیب برابر با ۲۹ و ۱۱ نانومتر حاصل شده است. در صورتی که اکسید منگنز سنتز شده به روش سل ژل در این تحقیق اندازه کریستال برابر با ۳۷ نانومتر داشته است. همچنین در تحقیق Weidong Zhang [۱۲] اندازه متوسط کریستال اکسید کبالت سنتز شده به روش پراکندگی- رسوبی با استفاده از رابطه شرر ۱۲ نانومتر حاصل شده است.

۳-۲- آنالیز BET

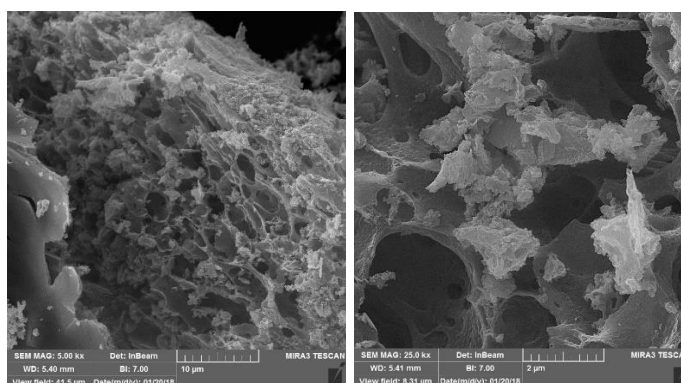
مقادیر سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده با کمک آنالیز BET محاسبه و نتایج مربوط به آن در جدول ۲ مشاهده می‌گردد. همان گونه که از اعداد مربوط در این جدول مشخص است مقادیر سطح ویژه کاتالیست‌های سنتز شده در حدود ۱۲-۷۱ m²/g قرار دارد. بیشترین سطح ویژه مربوط به کاتالیست MnNi_{0.2}O_x و برابر با ۷۱ m²/g می‌باشد و کمترین آن مربوط به کاتالیست MnNi_{1.0}O_x و برابر با ۱۲ m²/g می‌باشد. به طور کلی برای یک کاتالیست جامد، سطح ویژه‌ی بالا می‌تواند سایت‌های فعال بیشتری را پشتیبانی کند و فعالیت کاتالیستی را بهبود دهد. اما مساحت سطح ویژه فقط یکی از فاکتورهای است که فعالیت کاتالیستی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و ممکن است تأثیر سایر فاکتورها از جمله تحرک پذیری اکسیژن بیشتر باشد.

جدول ۲. سطح ویژه‌ی کاتالیست‌های اکسید فلزی شامل منگنز و نیکل سنتز شده به روش سل-ژل

نمونه	سطح ویژه BET (m ² /g)
MnO _x	۳۰/۲
NiO _x	۲۱/۵
MnNi _{0.2} O _x	۷۱/۳
MnNi _{1.0} O _x	۱۲/۳

۳-۳- آنالیز SEM

برای نمونه مورفولوژی کاتالیست $MnNi_{0.2}O_x$ سنتز شده به روش سل ژل توسط آنالیز SEM بررسی شد که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد. تصاویر نشان می‌دهند که کاتالیست سنتز شده ساختار کاملاً اسفنجی و متخلخل دارد. کلوخه شدن و به هم چسبندگی ذرات یکی از دلایلی است که سطح ویژه کاتالیست‌ها را تحت تأثیر قرار داده و آن را کاهش می‌دهد که در نمونه‌ی سنتز شده چنین موردی دیده نشده است.



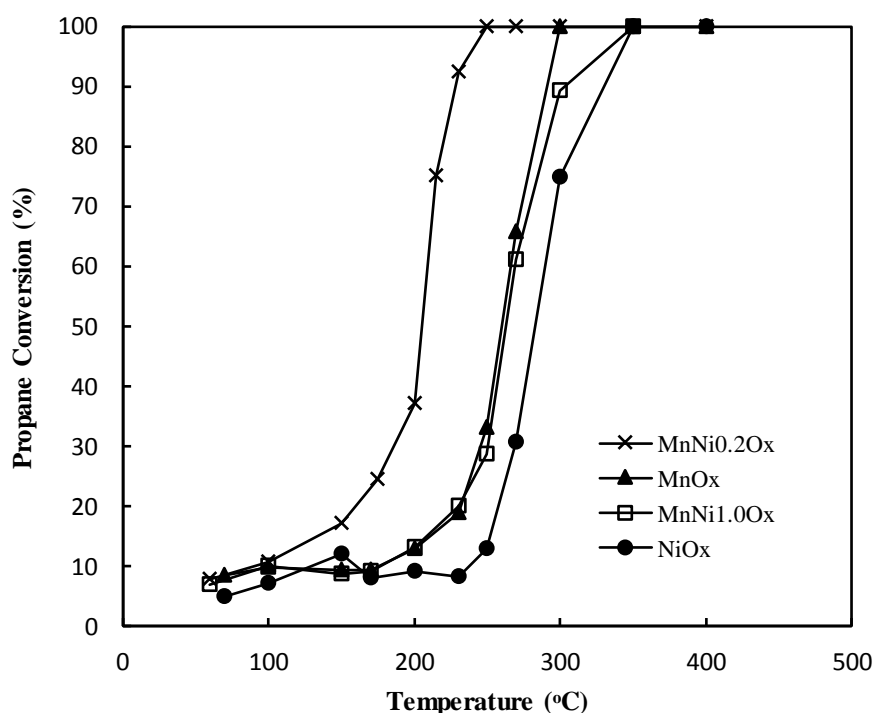
شکل ۲- تصاویر SEM کاتالیست $MnNi_{0.2}O_x$ سنتز شده به روش سل ژل

۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیست‌ها

فعالیت کاتالیست‌های اکسید فلزی MnO_x و NiO_x و همچنین کاتالیست‌های مخلوط $MnNiO_x$ با نسبت مولی Ni/Mn برابر با ۰/۲ و ۱/۰ کلسینه شده در $400^\circ C$ برای اکسیداسیون پروپان با غلظت ۴۰۰۰ ppm در هوا در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که در این شکل مشخص است، حضور Ni می‌تواند فعالیت کاتالیستی را در مقایسه با اکسیدهای MnO_x و NiO_x بهبود ببخشد و وقتی که نسبت مولار Ni/Mn برابر ۰/۲ باشد، کاتالیست $MnNi_{0.2}O_x$ بهترین فعالیت کاتالیستی را از خود نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان بیان کرد که نسبت مولی Ni/Mn فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های $MnNiO_x$ را تحت تأثیر قرار می‌دهد و ترتیب فعالیت کاتالیستی به این صورت است: $MnNi_{0.2}O_x > MnO_x > MnNi_{1.0}O_x > NiO_x$. از آنجایی که در تمام آزمایشات فعالیت کاتالیستی توسط دستگاه GC هیچ گونه ماده‌ای جدیدی شناسایی نشد، می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست‌های اکسید فلزی منگنز و نیکل گزینش‌پذیری بسیار خوبی برای اکسیداسیون کامل پروپان داشته است.

بالاترین فعالیت کاتالیستی $MnNi_{0.2}O_x$ در میان نمونه‌های $MnNiO_x$ تا حدودی به سطح ویژه بالای آن نسبت داده می‌شود. با این حال، سطح ویژه‌ی کاتالیست $MnNi_{1.0}O_x$ در مقایسه با NiO_x مقدار کمتری دارد، اما فعالیت $MnNi_{1.0}O_x$ بالاتر از NiO_x است که نشان

می دهد مساحت ویژه فقط یکی از فاکتورهای است که فعالیت کاتالیستی را تحت تاثیر قرار می دهد. به عبارت دیگر، حضور Ni در $MnNiO_x$ نه تنها مساحت سطح MnO_x ، بلکه ماهیت سایت های فعال، خواص گونه های اکسیژن سطح (مانند جای خالی اکسیژن و تحرک اکسیژن) و غلظت Mn^{4+} سطح را نیز تغییر می دهد. ترکیبی از این عوامل منجر به بهبود کارایی کاتالیست می شود [۹].



شکل ۳- اکسیداسیون کامل پروپان با غلظت ۴۰۰۰ ppm در هوا با استفاده از کاتالیست های اکسید فلزی منگنز و نیکل کلسینه شده در ۴۰۰°C.

T_{90} و T_{50} ، تعریف شده به عنوان دمای لازم برای تبدیل ۵۰٪ و ۹۰٪ پروپان، در جدول ۳ نشان داده شده است. دمای T_{90} و T_{50} برای کاتالیست بهینه $MnNi_{0.2}O_x$ به ترتیب برابر با ۲۰۵ و ۲۳۰ درجه سانتی گراد است که در مقایسه با کاتالیست MnO_x به میزان ۵۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد بهبود پیدا کرده است. در تحقیقات گذشته گزارش شده است که T_{90} اکسیداسیون پروپان با استفاده از کاتالیست Co_3O_4 سنتز شده با استفاده از روش احتراق مرطوب ۲۳۵°C است [۱۰]. کاتالیست اکسید مخلوط فلزی $CuMgAlO$ سنتز شده با روش هم رسوبی دارای T_{90} برابر ۴۹۸°C بوده است [۱۱]. همچنین با استفاده از کاتالیست مخلوط $CuMn$ ، پروپان در دمایی بالاتر از ۳۰۰°C به طور کامل اکسید می شود. در مقایسه با کاتالیست های فلزات نوبل مانند کاتالیست های ساخته شده توسط Pd و Pt ، فعالیت کاتالیست $MnNi_{0.2}O_x$ کاملاً نزدیک یا حتی بهتر است [۹].

جدول ۳. دمای ۵۰ و ۹۰ درصد تبدیل پروپان با غلظت ۴۰۰۰ ppm در هوا توسط کاتالیست‌های اکسید فلزی شامل منگنز و نیکل سنتز شده به روش سل-

ژل

نمونه	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
MnO _x	۲۶۰	۲۹۰
NiO _x	۲۸۵	۳۳۰
MnNi _{0.2} O _x	۲۰۵	۲۳۰
MnNi _{1.0} O _x	۲۶۰	۳۰۰

تبدیل پروپان به عنوان یک تابع از زمان واکنش طی ۸ ساعت در دمای ۲۳۰°C برای کاتالیست MnNi_{0.2}O_x بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که این کاتالیست دارای پایداری قابل قبولی می‌باشد.

در تحقیق Begona Puertolas و همکارانش [۱۰] در T₉₀ اکسیداسیون کامل پروپان برای کاتالیست اکسید منگنز سنتز شده به روش احتراقی و سل-ژل به ترتیب برابر ۲۶۵ و ۲۹۰°C گزارش شده است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق کاتالیست‌های MnO_x، NiO_x، MnNi_{0.2}O_x و MnNi_{1.0}O_x سنتز شده توسط روش سل-ژل برای اکسیداسیون کامل پروپان بررسی شده است. طیف‌های XRD گرفته شده ساختار اکسید فلزی بودن کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰°C را نشان می‌دهد.

تصاویر SEM نشان می‌دهند که کاتالیست‌های سنتز شده ساختار کاملاً اسفنجی و متخلخل دارند. این امر یکی از دلایلی است که باعث افزایش سطح ویژه کاتالیست می‌شود. نتایج آنالیز BET نشان داد که بیشترین سطح ویژه مربوط به کاتالیست MnNi_{0.2}O_x و برابر با ۷۱ m²/g می‌باشد. کاتالیست مخلوط اکسید فلزی MnNiO_x فعالیت بالایی نشان داده است. اضافه کردن Ni به اکسید منگنز MnO_x، فعالیت کاتالیستی را افزایش داده و بهترین نسبت مولی Ni/Mn برابر ۰/۲ بود. با استفاده از کاتالیست بهینه MnNi_{0.2}O_x دمای واکنش تبدیل ۹۰٪ و ۵۰٪ پروپان به ترتیب برابر با ۲۳۰ و ۲۰۵°C به دست آمد. این کاتالیست پایداری قابل قبولی طی ۸ ساعت آزمایش در تبدیل پروپان داشت. فعالیت بالای کاتالیستی MnNi_{0.2}O_x در میان نمونه‌های سنتز شده تا حدودی به تخلخل و سطح ویژه بالای آن نسبت داده می‌شود.

مراجع



- [1] T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Applied Catalysis A*, 234, 1-23 (2002).
- [2] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tade, *Environment International*, 33, 694-705 (2007).
- [3] N.B. Goodman, A. Steinemann, A.J. Wheeler, P.J. Paevere, M. Cheng, S.K. Brown, *Building and Environment*, 122, 116-125 (2017).
- [4] M.S. Kamal, S.A. Razzak, M.M. Hossain, *Atmospheric Environment*, 140, 117-134 (2016).
- [5] Z.Jiang, T.Xiao, V.L. Kuznetsov, P.P. Edwards, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368, 3343-3364 (2010).
- [6] V.R. Choudhary, S. Banerjee, S.G. Pataskar, *Applied Catalysis A*, 253, 65-74 (2003).
- [7] L.F. Liotta, *Applied Catalysis B*, 100, 403-412 (2010).
- [8] L.F. Liotta, G.D. Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, *Applied Catalysis B*, 66, 217-227 (2006).
- [9] Y. Xie, Y. Guo, L.Wang, W. Zhan, Y. Wong, X. Gong, G. Lu, *RSC Advances*, 6, 50228-50237 (2016).
- [10] B. Puertolas, A. Smith, I. Vazquez, A. Dejoz, A. Moragues, T. Garcia, *Chemical Engineering*, 229, 547-558 (2013).
- [11] S. Tanasoi, G. Mitran, N. Tanchoux, T. Cacciaguerra, F. Fajula, I. Sandulescu, D. Tichit, I.C. Marcu, *Applied Catalysis A*, 395, 78-86 (2011).
- [12] W. Zhang, F. Wu, J. Li, Z. You, *Applied Surface Science*, 411, 136-143 (2017).

تخریب فتوکاتالیستی رودامین ب در محیط آبی با هیبرید جدیدی از فسفو مولیبدیک اسید- آمین- نیکل تحت تابش نور خورشید

مهدی تقدیری^{۱،۲}، فرزانه قانعی^۱، سیدحسین بنی طباطبائی^{۱،۲}

لگروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵ تهران، ایران

مرکز پژوهشی شیمی محیط زیست، دانشگاه پیام نور، اردکان، یزد، ایران

Email: f.ghanei1370@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش عملیات تخریب و حذف رودامین ب با هیبرید جدیدی از فسفومولیبدیک اسید- آمین تحت نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت رنگ، میزان فتوکاتالیست و pH مختلف بر روی میزان رنگ زدایی بررسی شد و نتایج نشان داد که این ذرات به طور موثری رودامین ب را جذب سطحی کرده و در اثر تابش تخریب می کنند. نتایج حاکی از این است که این هیبرید به طور موثری رودامین ب را در اثر تابش نور خورشید تخریب می کند و بیشترین تخریب رنگی در محیط اسیدی است و همچنین این اثر با افزایش عامل الککل ها تشدید می گردد.

واژگان کلیدی: تخریب فتوکاتالیستی ، رودامین ب، هیبرید فسفومولیبدیک اسید- آمین- نیکل

۱- مقدمه:

پیشرفت چشم گیر در صنعت شیمیایی و پیدایش کاتالیست های مختلف به عنوان تسریع کننده در واکنش های شیمیایی نگرانی زیادی برای عموم مردم و جامعه اقتصادی به وجود آورده است. و همچنین صنعت شیمیایی به دلیل ورود مواد شیمیایی خطر ناک در محیط که خطری جدی برای سلامتی تمام موجودات زنده بود را فراهم آورد. در گذشته حذف این آلودگی ها به طبیعت واگذار می گردید اما امروزه با توجه به پیشرفت چشمگیر صنعت و با توجه به کیفیت و کمیت این آلودگی های صنعتی یافتن راه حل هایی به منظور کاهش آلودگی محیط زیست ضروری می باشد. حذف آلودگی ها از جمله رنگ ها به دلیل وجود ترکیبات آروماتیک در ساختار برخی رنگ ها و پساب های مربوط به فاضلاب های خروجی نساجی ها و دیگر فرآیندهای صنعتی که حاوی رنگ های آلی می باشد و به دلیل مقاوم بودن این فاضلاب ها در مقابل تجزیه میکروبی خطرات جدی برای سلامتی تمام موجودات زنده تلقی می شود.

۲- شرح آزمایش:

مواد مورد استفاده در این آزمایش فسفو مولیبدیک اسید، رودامین ب، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، هگزامین، نیکل نترات و اتانول می باشد.

به منظور تهیه فتوکاتالیست ابتدا ۰/۰۱ گرم هگزامین (HMT) در ۵ میلی لیتر اتانول به طور کامل حل شد (محلول ۱)، سپس ۰/۲۰۶۶ گرم نیکل نترات ۶ به $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۵ میلی لیتر آب حل شد (محلول ۲) و قطره قطره به مدت ۱۰ دقیقه در حال همزدن به محلول (۱) اضافه شد (محلول ۳). سپس ۱/۰۳ گرم فسفومولیبدیک اسید (PMA) در ۵ میلی لیتر اتانول حل شد (محلول ۴). سپس محلول شماره ۴ قطره قطره به محلول شماره ۳ به مدت ۱۰ دقیقه طی هم زدن با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی اضافه شد. محلول نهایی (شماره ۴) به مدت ۳ ساعت در همین شرایط تحت همزدن قرار گرفت. سپس رسوب حاصله را به وسیله سانتریفوژ از محلول جدا نموده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در آون الکتریکی قرار داده شد تا خشک شود. سپس رسوب را وزن کرده و راندمان (بازده) را محاسبه می کنیم.

۱۰۰* (نظری/ تجربی) : محاسبه بازده ی کاتالیست

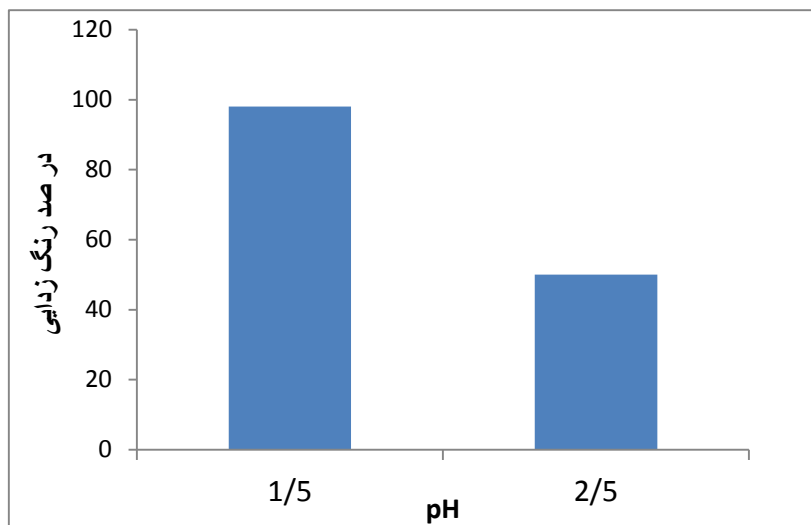
در این آزمایش فتوکاتالیستی، محلولی از رودامین ب با غلظت مورد نظر تهیه و پس از تنظیم PH محلول، مقدار مورد نیازی از کاتالیست به آن منتقل شد (PH محلول در مقادیر مورد نظر با استفاده از محلول های رقیق شده ی هیدرو کلریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد). سپس محلول مورد نظر به طور مستقیم در زیر نور خورشید قرار گرفته و در بازه های زمانی معین (۲۰ دقیقه) طیف آن را می گیریم و پس از پایان رسیدن مدت واکنش، غلظت رودامین ب در محلول نهایی از طریق روش اسپکتروسکوپی اندازه گیری شد. و در پایان درجه رنگ زدایی فتوکاتالیستی محاسبه می شود.

۳- نتایج و بحث:

الف) تعیین pH مناسب در کارایی حذف رودامین ب:

آزمایش تعیین pH بهینه فرایند فتوکاتالیستی در pH های مختلف و غلظت های یکسان از رودامین ب و زمان

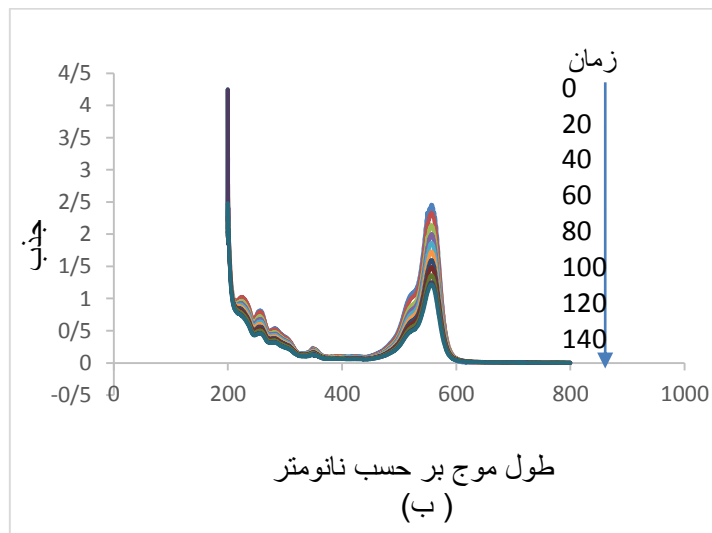
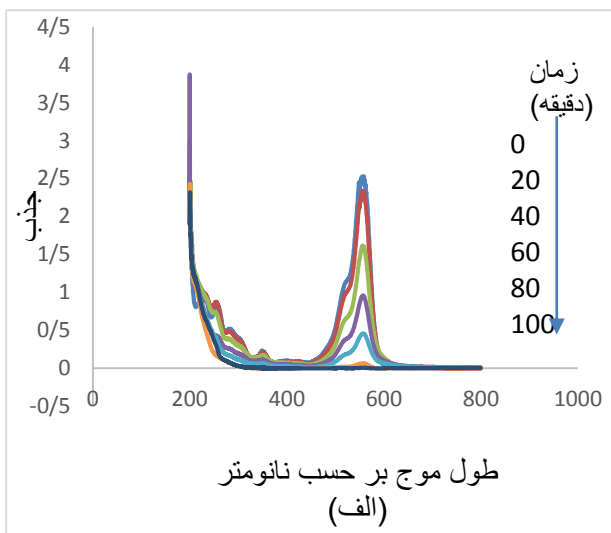
تماس ۱۲۰ دقیقه تحت نور خورشید انجام گرفت. نتایج در نمودار (۱) نشان داده شده است. در pH برابر ۱/۵ بالاترین میزان رنگ زدایی تحت نور خورشید حاصل شد.



نمودار ۱: درصد رنگ زدایی رودامین ب در pH های مختلف در نور خورشید

(ب) تاثیر مقدار کاتالیست در رنگ زدایی:

نتایج آزمایش فرایند رنگ زدایی با غلظت ۱۰۰ میلی لیتر در مقادیر ۰/۰۱ و ۰/۰۲۵ گرم تحت نور خورشید در نمودار شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. با افزایش مقدار کاتالیست مقدار رنگ زدایی و تخریب افزایش می یابد.



نمودار ۲: تاثیر مقدار کاتالیست بر رنگ زدایی تحت نور خورشید (الف) ۰/۰۱ گرم (ب) ۰/۰۲۵ گرم



۴- نتیجه گیری :

هیبرید جدید تهیه شده از فسفو مولیبدیک اسید- آمین قابلیت تخریب رنگ های آلی را در حضور نور خورشید دارد. با افزایش مقدار کاتالیست میزان رنگ زدایی و تخریب افزایش می یابد. همچنین تخریب رودامین ب در حضور نور خورشید سریع انجام می شود.

۵- مراجع :

- [1]. Moore s.b., Ausly L.w.j. Cleanprod. 2004 (12) 585-609
- [2]. Sylwia M., Maria T., Antoni w. Desolination 2005(185) 449-456.
- [3]. A . Troupis, A. Hiskia, E, Papaconstantinou, Angew. Chem., Int .Ed. 41(2002) 1911-1912
- [4]. You, Y., Gao, S., Yang, Z., Cao, M., Cao, R. Journal of Colloid and Interface Science. 2012 (365) 198-203

روش های محافظت از آلدهیدها و تبدیل آلدهیدها به استال ها در حضور کاتالیست های جامد اسیدی

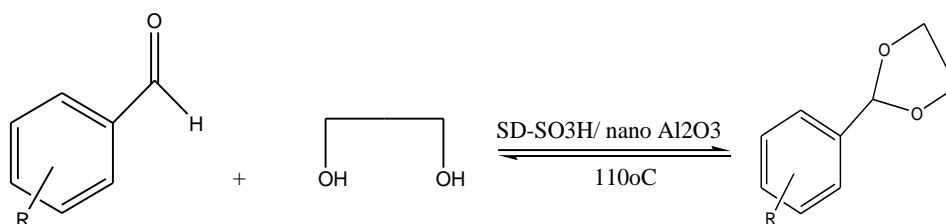
مجید حیدرپور^{1*}، مرضیه کیانی¹، دکتر الهام طحان پسر¹

¹دانشکده شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

Majid.heidarpour67@gmail.com

چکیده

در این پروژه حفاظت از آلدهیدهای آروماتیک به وسیله ی اتیلن گلیکول در حضور کاتالیست اسید جامد مورد بررسی قرار گرفته است. بر طبق نتایج حاصله واکنش های حفاظت در دمای 110 درجه سانتی گراد و بدون حلال انجام شد و محصولات استالی با راندمان های بالا حاصل گردید. کاتالیست اسید جامد که در این پروژه به کار رفته، خاک اره ی اسیدی نشانده شده بر بستر نانو آلومینا می باشد، این کاتالیزور به راحتی از محیط واکنش قابل جدا شدن است. در این تحقیق پارامترهای متنوعی مانند اثر دما، زمان، نسبت مولی مواد واکنش دهنده و مقدار کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفت که محصولات مورد نظر با راندمان 18.5٪ حاصل گردید.



واژه های کلیدی: آلدهید آروماتیک ، حلال ، استال ، خاک اره ، کاتالیست

۱- مقدمه

آلدهیدها و کتون ها ترکیبات چند کاربردی قوی، برای سنتز ترکیبات آلی می باشند. به عنوان الکترون دوست در واکنش های افزایشی هسته دوستی و به عنوان هسته دوست در واکنش های انول- انولات عمل می کنند. به خاطر این چندگانگی فعالیت، در سنتزهای متوالی که مولکول های چندعاملی را در بر می گیرد، لازم است گروه کربونیل حفاظت شود. تا از واکنش های غیردلخواه

جانبی جلوگیری شود. متداول ترین گروه حفاظت کننده برای آلدئیدها و کتون‌ها، اتیل استال، یا اتیلن کتال (مشتقات ۱،۳ دی اکسولان) می باشد که به آسانی از ترکیبات کربونیل دار با اتیل گلیکول در حضور کاتالیست اسیدی تهیه می شود.

تشکیل استال تحت شرایط اسیدی برگشت پذیر می باشد. به شرط دور کردن آب از محیط واکنش تعادل به سمت استال جا به جا می شود. اتیلن استال ها به راحتی به کمک محلول رقیق آب و اسید هیدرولیز اسیدی شده و مجدد آلدئیدها یا کتون اولیه و اتیلن گلیکول حاصل خواهد شد (حفاظت زدایی).

۱-۱- گروه های محافظت کننده

گروه محافظت کننده، گروهی است که در اثر واکنش با گروه عاملی آن را به مشتقی از گروه مربوط تبدیل نموده که به راحتی قابل برداشتن است، ضمن این که به مولکول اجازه می دهد مراحل سنتزی را بدون دخالت گروه عاملی محافظت شده انجام دهد.

سه شرط برای این که یک گروه محافظت کننده^۱ خوب انتخاب گردد، بایستی مدنظر قرار گیرد:

- ۱) ماهیت گروهی که نیاز به محافظت دارد.
- ۲) شرایط واکنشی که گروه محافظت شده باید در آن مقاوم باشد.
- ۳) شرایطی که نیاز است تا گروه محافظ قرار داده و یا برداشته شود. در هر صورت گروه محافظ هم بایستی به سهولت قرار داده شود و هم به سهولت بتوان آن را برداشت.

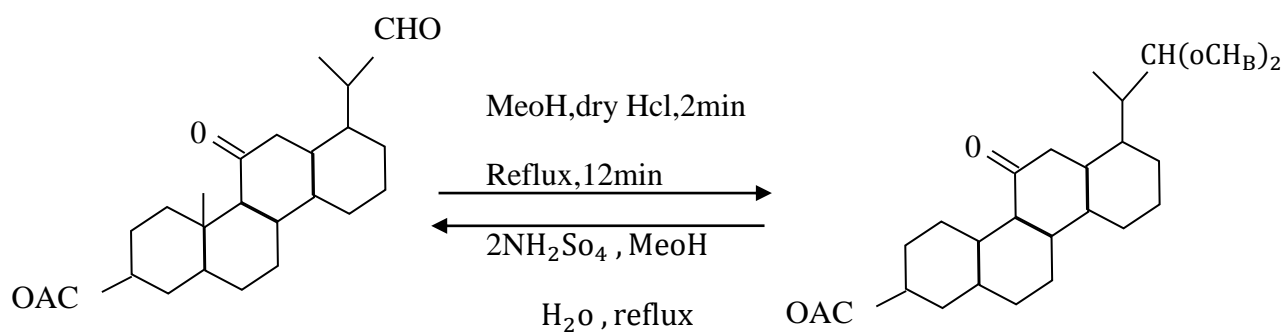
۲-۱-۱- نقش گروه های محافظتی در سنتز ترکیبات آلی

وقتی یک واکنش شیمیایی به طور انتخابی در یک قسمت فعال ترکیب چند عاملی صورت می گیرد، قسمت های فعال دیگر می بایست موقتاً محاصره و غیر فعال شوند. اکثر گروه های محافظتی نیز برای رسیدن به این هدف توسعه یافته اند. یک گروه محافظتی می بایست نیازهای مورد نظر را برآورده کند به طور انتخابی و یا راندمان بالا واکنش دهنده و نیز محصول محافظت شده ی پایدار ایجاد کند. هم چنین از سری خصوصیات دیگر یک گروه محافظتی این است که به طور انتخابی بوسیله واکنشگر های در دسترس (ترجیحاً غیر رسمی) جدا شود، به گونه ای که گروه عاملی مورد نظر مورد هجوم قرار نگیرد. گروه محافظتی می بایست بدون تولید مراکز فضایی جدید، مشتقی را ایجاد نماید که بتواند به راحتی آن را از محصولات جانبی ایجاد شده جدا نمود. هم چنین باید حداقل

خصوصیات مربوط را داشته باشد تا از واکنش‌های جانبی جلوگیری بعمل آورد. با تمام این تفصیلات هیچ یک از گروه‌های محافظتی بهترین نمی‌باشد. در حال حاضر، علوم سنتز ترکیبات آلی- برخلاف نظریات برخی‌ها - راه زیادی را باید طی کند تا بتوان گفت مقررات تعریف شده و کامل را برای استفاده از گروه‌های محافظتی در مولکول چند عاملی مشخص نمود. [۱].

۳-۱-۱- محافظت گروه کربونیل به صورت استال وکتال

یکی از مناسب‌ترین راه‌های حفاظتی برای گروه کربونیل تشکیل استالها و کتالها می‌باشد. گروه کربونیل در حضور یک اسید با الکل با دی ال واکنش داده، تشکیل استال یاکتال مربوطه را می‌دهد. استال یاکتال حاصله در محیط اسیدی آبی مجدداً به حالت اولیه تبدیل می‌شود. واکنش زیر مثالی از محافظت گروه کربونیل به صورت استال وکتال غیر حلقوی و محافظت زدایی مجدد از این گروه‌ها می‌باشد.



شمای ۱. محافظت گروه کربونیل به صورت استال وکتال غیر حلقوی و محافظت زدایی مجدد

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد اولیه اکثراً از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند، کلیه مواد استفاده شده شناخته شده می باشند. در این مقاله ضمن اشاره به دستگاه ها و مواد استفاده، مراحل تهیه کاتالیزور و استفاده از آن در تهیه مشتقات آلدهید بررسی شده است. راندمان واکنشها براساس محصولات جداسازی شده تعیین شد. محصولات بدست آمده توسط مقایسه با داده های طیفی و نقطه ذوب شناسایی شدند.

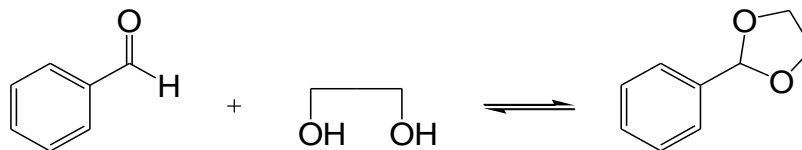
۲-۱-۱- روش کار

۱-۲-۱-۱- اسیدی کردن خاک اره توسط کلروسولفونیک اسید

به منظور اسیدیته کردن خاک اره، ابتدا مقدار ۰/۲ گرم خاک اره به همراه ۵ میلی لیتر کلروفرم را درون یک ارلن با دهانه جانبی ریخته تا سوسپانسیونی حاصل شود و ۰/۱ میلی لیتر کلروسولفونیک اسید به همراه ۵ میلی لیتر دی کلرو متان را درون یک دکانتور قرار داده سپس سیستمی مطابق شکل (۱) بسته و به خلاء متصل گردید آنگاه اسید به آرامی به سوسپانسیون اضافه شد، گاز HCl حاصل از واکنش به منظور خنثی سازی به ظرف محتوی آب هدایت شده، جهت سرعت بخشیدن واکنش و اطمینان از خروج کامل گاز HCl، سیستم به پمپ خلا متصل شده پس از خارج شدن کامل گاز HCl، جامد سبز رنگ حاصل را با کلروفرم شسته و آن را به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط گذاشته تا کاملاً خشک گردد، در نهایت اسید جامد حاصله (SD-SO₃H) آماده استفاده می باشد. جهت افزایش مقاومت حرارتی و همچنین افزایش سطح تماس کاتالیزور، اسید جامد حاصله بر روی بستر نانو آلومینا تثبیت گردید. به این منظور خاک اره سولفونیک اسید تهیه شده با نسبت وزنی ۱ : ۱ با نانو آلومینا مخلوط گردید. [۲].

۱-۲-۱-۲- تهیه بنزآلدهید اتیلن استال

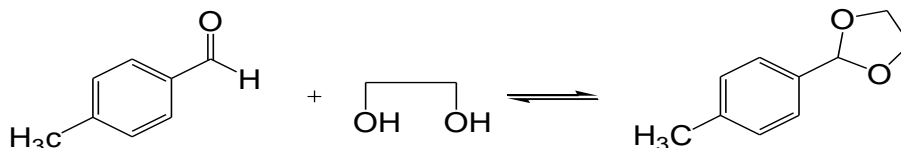
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول بنزآلدهید (۰/۱۰۶ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۰/۰۵ گرم کاتالیزور خاک اره در دمای ۱۱۰ °C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۸ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصول با بازده ۹۵ درصد بدست آمد که با گرفتن نقطه جوش شناسایی شد، نقطه جوش به دست آمده ۸۱ °C (نقطه جوش مرجع ۸۰ °C) می باشد که در شکل زیر نشان داده شده است. [۳].



شمای (۲): تهیه بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۱-۲-۳-تهیه ۴-متیل-بنزآلدهید اتیلن استال

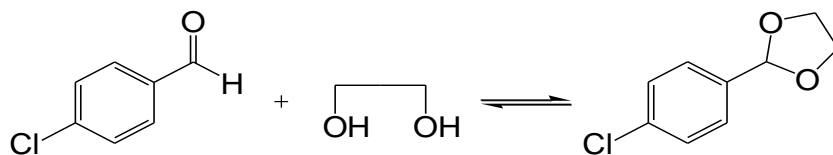
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۴-متیل بنزآلدهید (۰/۱۲۰ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای 110°C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۸ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۹۰ درصد بدست آمد که با طیف IR و همچنین گرفتن نقطه ذوب شناسایی شد، نقطه جوش به دست آمده 127°C (نقطه جوش مرجع 125°C) می باشد که در شمای (۳) نشان داده شده است. [۴].



شمای (۳): تهیه ۴-متیل-بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۱-۲-۴-تهیه ۴-کلرو-بنزآلدهید اتیلن استال

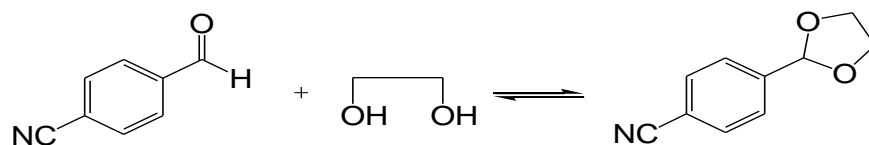
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۴-کلرو بنزآلدهید (۰/۱۴۰ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای 110°C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۱۰ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۹۴ درصد بدست آمد که با طیف IR و همچنین گرفتن نقطه ذوب شناسایی شد، نقطه ذوب به دست آمده 267°C (نقطه ذوب مرجع 267°C) می باشد که در شمای (۴) نشان داده شده است. [۵].



شمای (۴): تهیه ۴- کلرو - بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۲-۵- تهیه ۴- سیانو- بنزآلدهید اتیلن استال

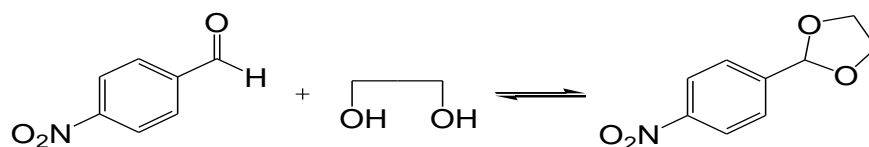
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۴- سیانو بنزآلدهید (۰/۱۳۱ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای ۱۱۰ °C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۱۰ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۹۰ درصد بدست آمد که با طیف IR شناسایی شد، که در شمای (۵) نشان داده شده است. [۶].



شمای (۵): تهیه ۴- سیانو- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۲-۶- تهیه ۴- نیترو- بنزآلدهید اتیلن استال

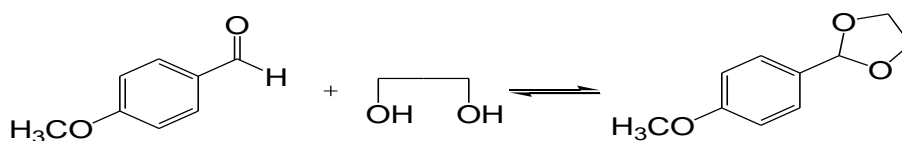
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۴- نیترو بنزآلدهید (۰/۱۵۱ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای ۱۱۰ °C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۱۵ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۹۰ درصد بدست آمد که با طیف IR و همچنین گرفتن نقطه ذوب شناسایی شد، نقطه ذوب به دست آمده ۱۲۴-۱۲۶ °C (نقطه ذوب مرجع °C ۱۲۴-۱۲۳) می باشد که در شمای (۶) نشان داده شده است. [۷].



شمای (۶): تهیه ۴- نیترو- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۱-۲-۷- تهیه ۴- متوکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

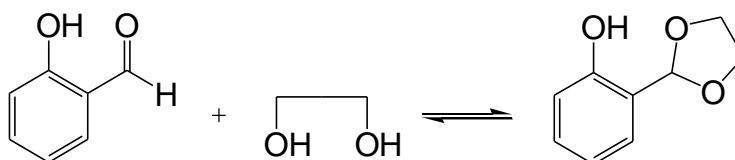
در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۴- متوکسی بنزآلدهید (۰/۱۳۶ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای ۱۱۰ °C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۶ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۹۲ درصد بدست آمد که با طیف IR شناسایی شد، که در شمای (۷) نشان داده شده است. [۸].



شمای (۷): تهیه ۴- متوکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۱-۲-۸- تهیه ۲- هیدروکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

در یک لوله رفلکس آزمایش مقدار یک میلی مول ۲- هیدروکسی بنزآلدهید (۰/۱۳۶ گرم)، ۱/۵ میلی مول اتیلن گلیکول (۰/۰۹۳ گرم) به همراه ۵۰ میلی گرم کاتالیزور خاک اره در دمای ۱۱۰ °C با هم مخلوط گردید، واکنش پس از ۱۵ دقیقه اتمام یافت که صحت این مهم از طریق کاغذ TLC قابل اثبات است. پس از جدا سازی و خالص سازی، محصولی با بازده ۸۵ درصد بدست آمد، که در شمای (۸) نشان داده شده است. [۹].



شمای (۸): تهیه ۲- هیدروکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

۱-۳-۱- محافظ گروه های عاملی

گاهی اوقات ضروری به نظر می رسد که گروه و یا گروه های عاملی که امکان دارد در یک مرحله از واکنش دخالت کنند، محافظت شوند. گروه های محافظت کننده امکان غلبه بر مشکلات ساده گزینشی را نیز فراهم می کند. گروه کربونیل، مهم ترین گروه عاملی در واکنش های سنتزی می باشد. با توجه به فعالیت بالای این گروه و شرکت در واکنش های مختلف، محافظت این گروه در برخی شرایط ضروری می باشند. گروه کربونیل به دلیل قطبیت پیوند کربن-اکسیژن و همچنین هیبریداسیون sp^2 آرایش مسطح خود، مورد حمله نوکلئوفیل ها و عوامل احیای کننده قرار می گیرد. محافظت گروه کربونیل عمدتاً در مورد آلدهیدها و کتون ها صورت می گیرد، زیرا در این ترکیبات گروه کربونیل وارد واکنش های افزایشی شده و فعالیت گروه کربونیل در این ترکیبات بالا می باشد. آلدهیدها به دلیل ازحام کمتر، در واکنش های افزایشی هسته دوستی واکنش پذیرتر از کتون ها هستند پس دسترسی هسته دوست های حمله کننده به آلدهیدها آسان تر است.

۱-۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها

۱-۳-۲-۱- بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها در حلال ها و دماهای مختلف

جهت بهینه سازی واکنش محافظت از آلدهیدها، بنزآلدهید (۱ میلی مول)، اتیلن گلیکول (۱ میلی مول)، در یک سری حلال شامل حلال های قطبی و غیر قطبی معمول در شرایط رفلاکس و در دماهای مختلف بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت و سپس محصول هر واکنش جداسازی و خالص سازی گردید. نتایج به دست آمده در جدول (۱) آورده شده است.

ردیف	حلال	زمان (min)	دما (°C)	راندمان (%)
۱	بدون حلال	-	r.t	-
۲	بدون حلال	۳۵	۷۰	۶۵
۳	بدون حلال	۱۵	۹۰	۷۰
۴	بدون حلال	۱۵	۱۱۰	۸۰
۵	بدون حلال	۲۰	۱۲۰	۸۰
۶	کلروفرم	۲۰	رفلاکس	۷۰
۷	اتیل استات	۱۵	رفلاکس	۶۰

۸	ان-هگزان	۲۵	رفلاکس	۷۵
---	----------	----	--------	----

جدول (۱): بررسی تاثیر حلال ها و دماهای مختلف جهت بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها

طبق نتایج به دست آمده از جدول (۱) زمانی که واکنش تحت شرایط بدون حلال انجام شد راندمان بیشتری مشاهده شد که بیشترین راندمان مربوط به شرایط بدون حلال در دمای 110°C می باشد. استفاده از حلال های به کار گرفته شده منجر به تشکیل محصول مورد نظر با راندمان های کمتری شده است.

۱-۳-۲-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیزور با استفاده از مقادیر مولی یکسان از واگنشکرها

جهت بهینه سازی واکنش محافظت کردن از آلدهیدها، بنزآلدهید (۱ میلی مول)، اتیلن گلیکول (۱/۵ میلی مول) بدون حلال به عنوان واکنش استاندارد انتخاب شد واکنش در مقادیرهای متفاوت کاتالیست اسید جامد و در دمای 110°C طبق جدول (۲) گزارش شده است.

ردیف	مقدار کاتالیست (mgr)	زمان (min)	راندمان (%)
۱	۲۵	۱۵	۶۵
۲	۵۰	۵	۸۵
۳	۱۰۰	۱۵	۸۰
۴	۱۵۰	۲۰	۷۰

جدول (۲): بررسی تاثیر مقدار کاتالیزور جهت بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها

با توجه به نتایج حاصله، با کاهش مقدار کاتالیزور، زمان انجام واکنش کاهش و زمان و راندمان محصول افزایش می یابد، بنابراین مطلوب ترین مقدار کاتالیست برای انجام واکنش ۵۰ میلی گرم می باشد.

۱-۳-۲-۳- اثر نسبت مولی در بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها

جهت بهینه سازی نسبت مولی واکنش محافظت از آلدهیدها، واکنش بنزآلدهید و اتیلن گلیکول در حضور ۵۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد، مشاهده می شود که نسبت مولی ۱:۱/۵ (به ترتیب اتیلن گلیکول: بنزآلدهید) بالاترین راندمان را داده است، نتایج در جدول (۳) مشاهده می شود.

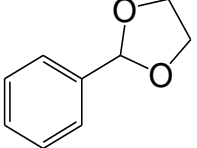
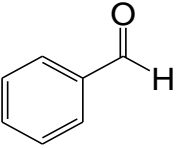
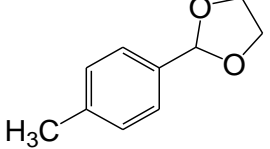
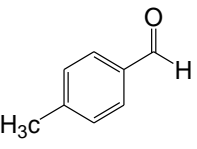
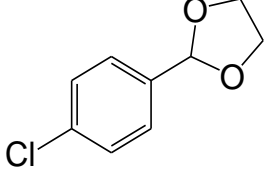
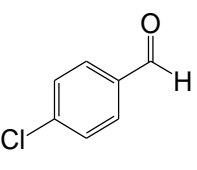
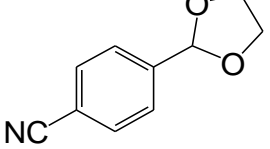
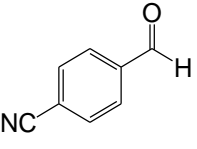
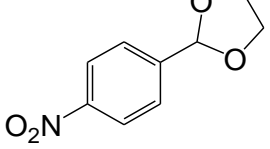
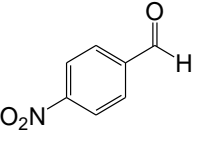
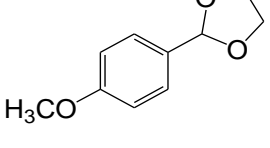
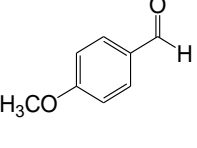
ردیف	نسبت مولی	راندمان(%)
۱	۱:۱	۸۵
۲	۱:۱/۲	۹۰
۳	۱:۱/۵	۹۵
۴	۱:۲	۹۰

جدول (۳): بررسی تاثیر نسبت مولی جهت بهینه سازی شرایط واکنش محافظت از آلدهیدها

۱-۳-۳- محافظت از آلدهیدها با استفاده از شرایط بهینه

پس از بهینه سازی شرایط واکنش، برای بررسی کارائی این روش، واکنش آلدهیدها و مشتقات آن با اتیل گلیکول در حضور ۵۰ میلی گرم خاک اره اسیدی شده در دمای ۱۱۰ °C انجام شد که در جدول (۴) نشان داده شده است، محصولات مورد نظر با راندمان ۹۴-۸۵ تشکیل شدند.

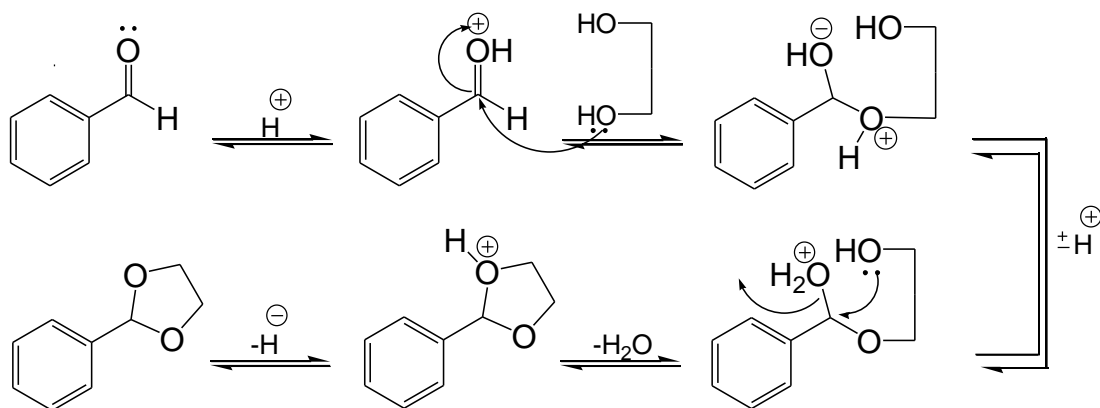
--	--	--	--	--

راندمان (%)	زمان (min)	محصول	آلدهید	ردیف
۹۵	۸			۱
۹۰	۸			۲
۹۴	۱۰			۳
۹۰	۱۰			۴
۹۰	۱۵			۵
۹۲	۶			۶

جدول (۴): نتایج واکنش آلدهیدها و مشتقات آن با اتیل گلیکول

۱-۳-۴- مکانیسم واکنش

محافظت گروه کربونیل در آلدهیدها در محیط بازی انجام نمی‌گیرد، زیرا در محیط بازی همی‌استال تشکیل می‌گردد و تبدیل همی‌استال به استال در این محیط انجام نمی‌شود به دلیل اینکه پروتون گروه هیدروکسی همی‌استال در محیط بازی گرفته می‌شود و اکسیژن منفی تشکیل شده که ترک‌کننده خیلی ضعیفی می‌باشد و اما در محیط اسیدی گروه کربونیل آلدهید به عنوان یک نوکلئوفیل به هیدروژن محیط اسیدی حمله کرده و آن را جذب می‌کند مطابق با مراحل مکانیسم و تشکیل همی‌استال، گروه هیدروکسی همی‌استال با جذب پروتون به ترک‌کننده خیلی خوب تبدیل می‌شود، و به صورت آب خارج می‌شود و استال تشکیل می‌شود. برای محافظت این گروه باید از الکل‌ها یا تیول‌ها در حضور اسید استفاده نمود و استال یا تیواستال را تهیه کرد، همان گونه که در شمای (۹) مشاهده می‌شود.

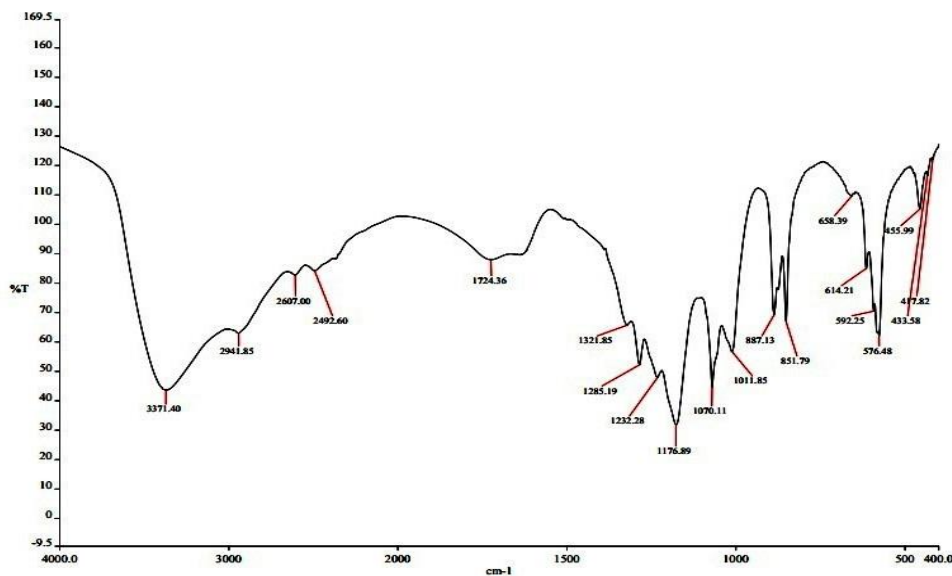


شمای (۹): مکانیسم واکنش

۱-۳-۵- بررسی طیف IR خاک اره

۱-۳-۵-۱- بررسی طیف IR خاک اره اسیدی

با توجه به اینکه گروه های هیدروکسی موجود در خاک اره در حضور کلروسولفونیک اسید به عامل های سولفونیک اسید تبدیل شدند، در این طیف جذب کششی نامتقارن و متقارن S=O به ترتیب در ناحیه 1232.28 cm^{-1} ، 1285.19 cm^{-1} و 1176.89 cm^{-1} مشاهده شد. جذب در ناحیه 658.39 cm^{-1} نیز مربوط به S-O کششی می باشد. همچنین پیک قوی مربوط به نوار کششی گروه عاملی O-H در ناحیه 3371.40 cm^{-1} به وضوح قابل مشاهده می باشد، پیوست شکل (۱).

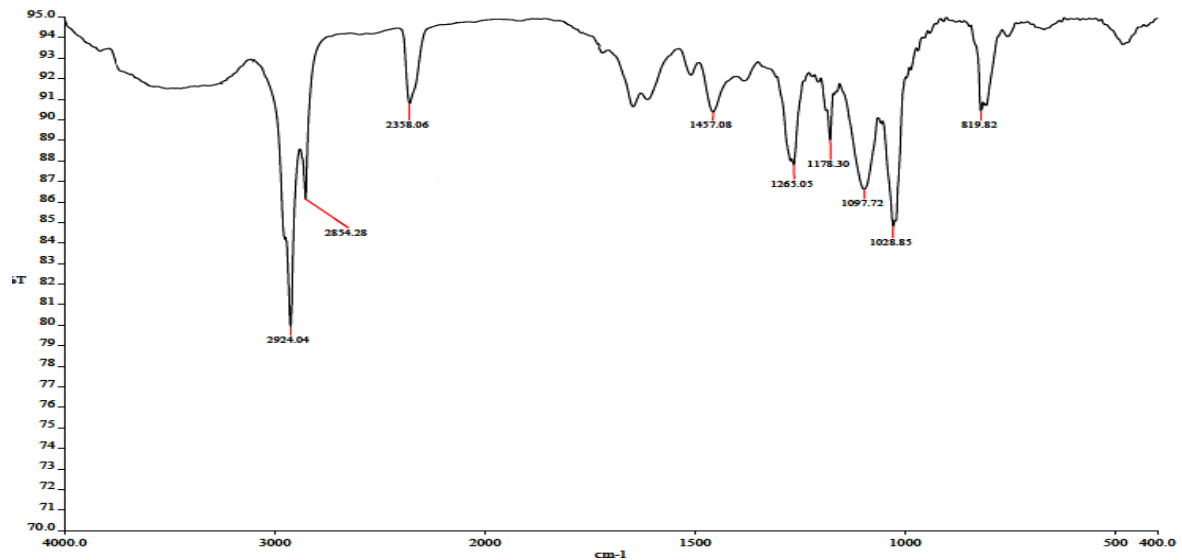


شکل (۱): طیف IR خاک اره اسیدی

۱-۳-۶- بررسی طیف های محصولات

۱-۳-۶-۱- بررسی طیف IR ۴- متیل - بنزالدهید اتیلن استال

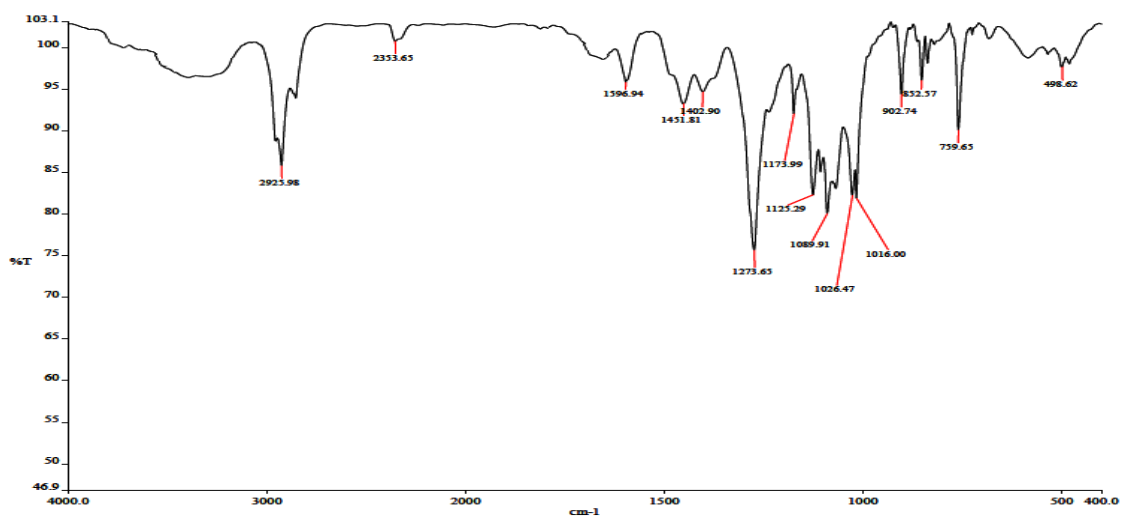
در طیف IR این ترکیب، پیک های موجود در ناحیه های 2955 cm^{-1} و 1457 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=C حلقه آروماتیک، پیک موجود در 2854 cm^{-1} مربوط به گروه CH_3 و چندین پیک قوی در محدوده $1200-1020\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عامل استالی مولکولی مشاهده شد.



شکل (۲): طیف IR ۴-متیل - بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۳-۶-۲- بررسی طیف IR ۴- کلرو- بنزآلدهید اتیلن استال

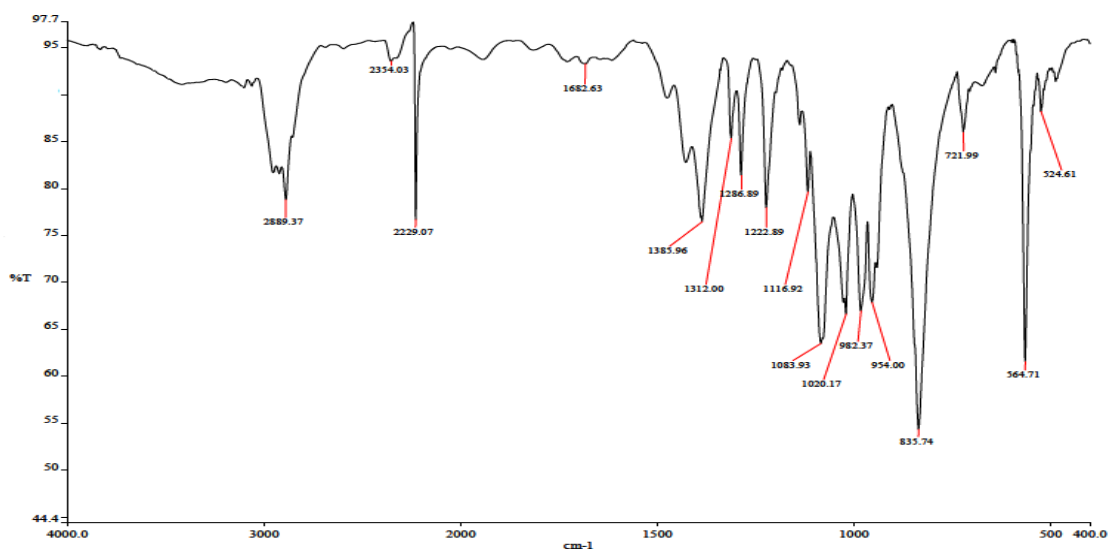
در طیف IR این ترکیب، پیک های موجود در ناحیه های 2925 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=C حلقه آروماتیک، پیک قوی موجود در ناحیه 759 cm^{-1} مربوط به گروه Cl متصل به حلقه آروماتیک و چندین پیک قوی در محدوده $1200-1020$ مربوط به گروه عامل استالی مولکولی مشاهده شد.



شکل (۳): طیف IR ۴-کلرو- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۳-۶-۳- بررسی طیف IR ۴-سیانو- بنزالدهید اتیلن استال

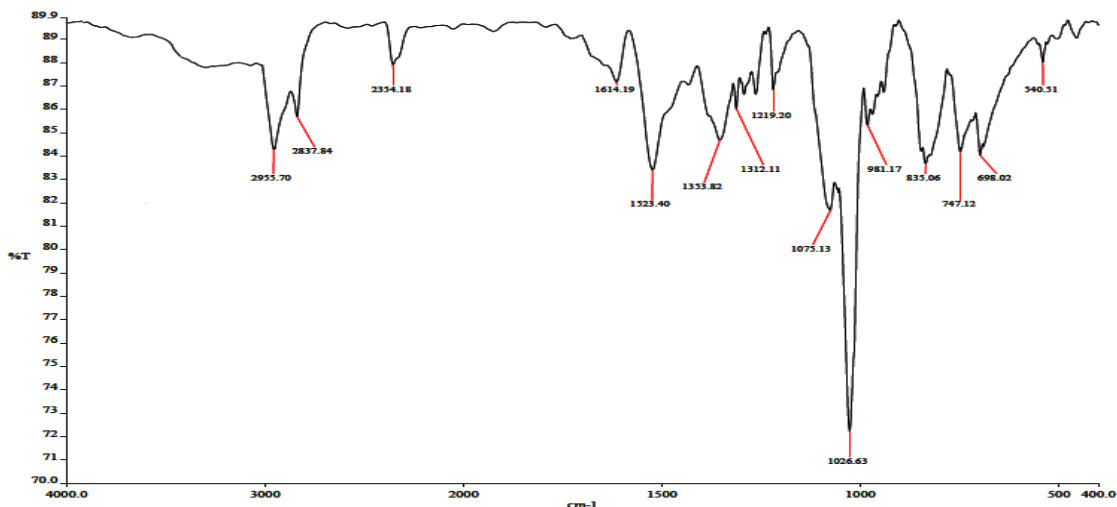
در طیف IR این ترکیب، پیک های موجود در ناحیه های 2889 cm^{-1} و 1628 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=C حلقه آروماتیک، پیک قوی موجود در ناحیه ی 2229 cm^{-1} مربوط به گروه CN متصل به حلقه آروماتیک و چندین پیک قوی در محدوده $1020-1200$ مربوط به گروه عامل استالی مولکولی مشاهده شد.



شکل (۴): طیف IR ۴-سیانو- بنزالدهید اتیلن استال

۱-۳-۶-۴- بررسی طیف IR ۴-نیترو- بنزالدهید اتیلن استال

در طیف IR این ترکیب، پیک های موجود در ناحیه های 2955 cm^{-1} و 1614 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=C حلقه آروماتیک، دو پیک قوی موجود تقریباً یکسان در ناحیه ی 1353 cm^{-1} و 1523 cm^{-1} مربوط به گروه NO_2 متصل به حلقه آروماتیک و چندین پیک قوی در محدوده $1020-1200$ مربوط به گروه عامل استالی مولکولی مشاهده شد.

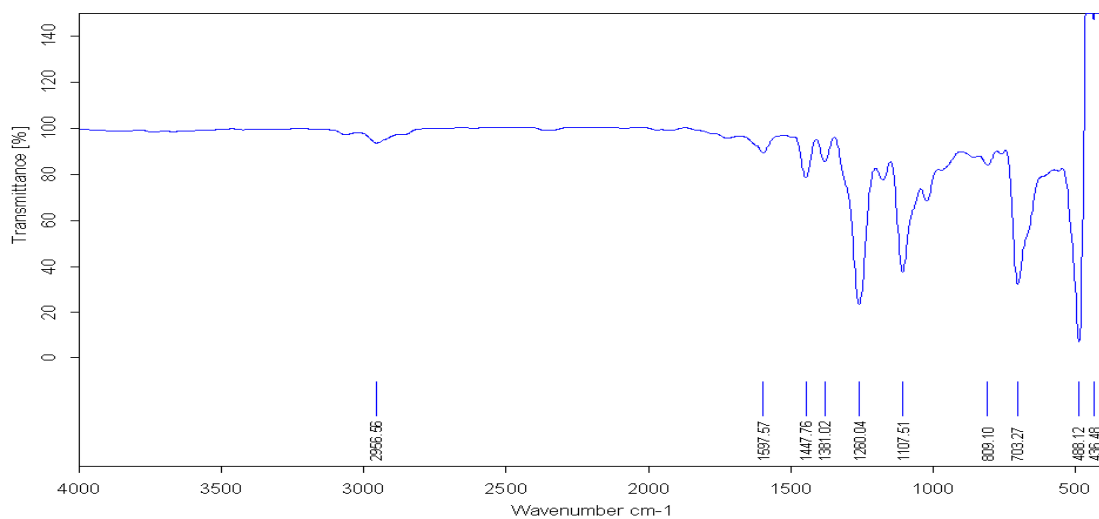


شکل (۵): طیف IR ۴-نیترو- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۳-۶-۵- بررسی طیف IR ۴- متوکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

در طیف IR این ترکیب، پیک های موجود در ناحیه های 2956 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=C حلقه

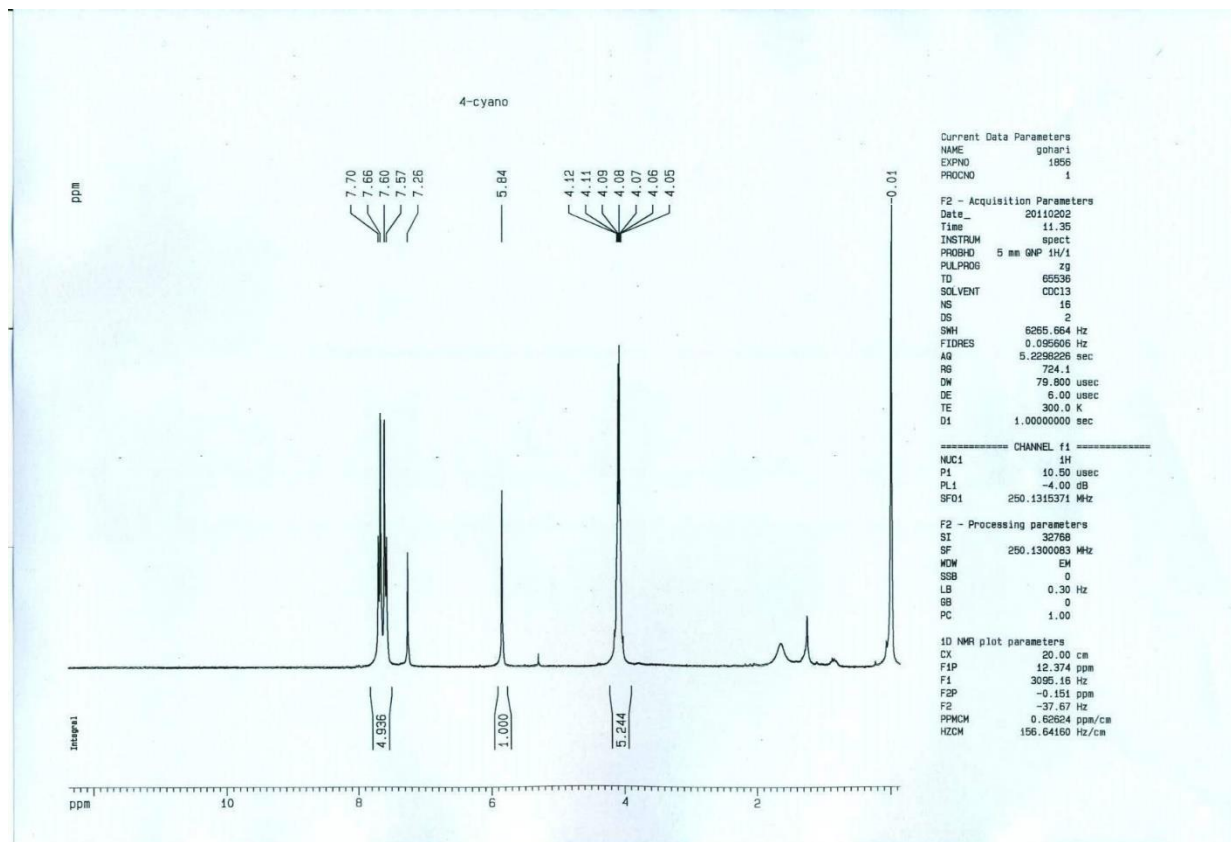
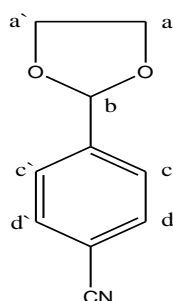
آروماتیک و چندین پیک قوی در محدوده $1200-1020\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه عامل استالی مولکولی مشاهده شد.



شکل (۶): طیف IR ۴-متوکسی- بنزآلدهید اتیلن استال

۱-۳-۶-۶- بررسی طیف HNMR ۴-سیانو- بنزالدهید اتیلن استال

طیف HNMR ۴-سیانو- بنزالدهید اتیلن استال هیدروژن های حلقه ی آروماتیک در محدوده ی ۷,۵ تا ۷,۷ ظاهر گشته اند. در بررسی طیف HNMR طرح چهار شاخه ای در این محدوده برای پروتون های حلقه ی آروماتیک می بینیم که مشخصه ی یک حلقه ی دو استخلافی- پارا است. رزونانس در محدوده ی رزونانس در محدوده ی ۵/۸ ppm مربوط به هیدروژن کربن شماره b می باشد که به دلیل وجود اکسیژن ناپوشیده شده و در میدان ضعیف قرار می گیرد، این هیدروژن به صورت تک شاخه ظاهر می شود. هیدروژن های a و a` به دلیل اتصال به اکسیژن در محدوده ی ۴/۰۶ ppm تا ۴/۱۰ ppm ظاهر می شوند.



شکل (۷): طیف HNMR ۴- سیانو- بنزالدهید اتیلن استال

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده می توان به اثر تسریع کنندگی خاک اره اسیدی پی برد به گونه ای که واکنش در شرایط بدون حلال و در حضور خاک اره اسیدی نشانده شده بر بستر نانوالومینا انجام پذیر بوده و محصولات با راندمان بالا را ایجاد می کند با توجه به موارد فوق و نتایج حاصل شده می توان این روش را به مجموعه روش های موجود در منابع کتابخانه ای اضافه نمود.

۵- مراجع

- [1] C. Carfagna, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 289, 67-74.
- [2] C. Grandquist, Journal of applied physic, 1996, 5, 2200-2219.
- [3] T. Green, John wiley Sons, 1999, 4, 2419-2421.
- [4] Y. Jin, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 63, 167-171.
- [5] A. Kamel, Synlett, 2002, 3, 474-476.
- [6] R. Karagedo, Tetrahedron Letters, 2003, 3, 210-215.
- [7] M. Ozacar, Process Biochemistry, 2005, 40, 565-572.
- [8] B. Wang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 233, 121-126.
- [9] H. Yang, Tetrahedron Letters, 2004, 45, 4963-4965.

مطالعه و بررسی Au بارگذاری شده بر روی نانو ذرات Cu₂O در فرآیند تصفیه پساب واحد پتروشیمی به کمک طراحی باکس-بنکن

نرگس علمی فرد^{۱*}، رضا فضایی^۲

^۱ باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲ دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
ایمیل نویسنده مسئول: nargeselmi@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق، نانو ذرات اکسید مس (Cu₂O) (I) با استفاده از استات مس به عنوان پیش ساز به روش فوق اشباع سنتز شد. به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی Au بر روی نانو ذرات Cu₂O به روش تلقیح مرطوب بارگذاری شد و با استفاده از تکنیک های SEM, XRD و EDXA مورد مشخصه یابی قرار گرفت. تخریب فوتوکاتالیستی پساب متانول توسط Au/Cu₂O تحت تابش نور UV-C مورد بررسی قرار گرفت. از روش سطح پاسخ و طرح باکس-بنکن به منظور بررسی تاثیر درصد وزنی طلا، زمان و جرم کاتالیست بر راندمان کاهش COD پساب متانول و بهینه سازی فرآیند بهره گرفته شد. بر اساس آزمایش های انجام شده شرایط بهینه کاهش COD پساب متانول با راندمان ۷۸/۴۸٪ با درصد وزنی طلا ۱/۷۸٪، زمان ۱۵۱/۸۸ دقیقه و ۰/۲۳ جرم کاتالیست تعیین گردید.

واژگان کلیدی: کاتالیست، Au/Cu₂O، متانول، روش سطح پاسخ

۱- مقدمه

امروزه نقش کلیدی صنعت پتروشیمی در توسعه ی اقتصادی کشورهای مختلف جهان بر کسی پوشیده نیست و نیاز روز افزون جوامع بشری به محصولات تولیدی آن، توجه کشورها را به ایجاد کارخانه های تولیدی معطوف داشته است. از طرف دیگر بطور بالقوه، صنایع پتروشیمی به عنوان یکی از بزرگترین منابع آلاینده ی محیط زیست محسوب می شوند. به همین منظور کنترل و کاهش اثرات آلودگی حاصل از صنایع پتروشیمی جهت حفاظت از محیط زیست به عنوان یکی از مهم ترین مسائل و دغدغه های ملل جهان قرار گرفته است. مشکلات زیست محیطی عمده این صنایع بویژه در شرایط عدم رعایت ضوابط و استانداردهای زیست محیطی، پیامدهای مخاطره آمیز را به همراه داشته و طبیعت زیستی جوامع انسانی و نیز حیات آبریان را دچار اختلال می نماید. این صنایع با توجه به ماهیت فعالیت ها و فرایندهای انجام گرفته و نیز بواسطه تولید پساب، انتشار گازهای آلاینده و پسماندهای خطرناک از پتانسیل ایجاد آثار سوء بر محیط زیست برخوردار می باشند. همچنین تخلیه ی پساب های صنایع پتروشیمی با توجه به ماهیت ترکیبات آن ها به منابع آبی پذیرنده، قابلیت تخریب بخش قابل توجهی از عناصر زیستی را دارا می باشند. به طوری که به صورت مستقیم و غیر مستقیم زمینه حذف تدریجی گونه های آبی اعم از جانوری و گیاهی را فراهم می سازد و بدین ترتیب با

کاهش تعداد و تنوع گونه ها موجب ساده تر شدن شبکه غذایی گردیده و منبع آبی را بخصوص در سواحل به یک منبع آبی مرده تبدیل می نماید [۱-۵]. تاکنون روشهای گوناگونی برای حذف گونه های آلی موجود در پساب های پتروشیمی به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان لخته سازی، جذب سطحی و اکسایش پیشرفته را نام برد. اکسایش، فرایندی تخریبی است که اجزای آلی را به کمک افزایش اکسنده های قوی، اکسید کرده و از محیط حذف می کند. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) بر پایه تولید گونه های ابر فعال از قبیل رادیکال OH و آنیون رادیکال سوپر اکسید که به هنگام جذب تابش توسط یک کاتالیست نیمه رسانا در محیط دارای آب و اکسیژن ایجاد می شوند، استوار می باشند [۶-۱۰]. فوتوکاتالیستی ناهمگن یکی از رویکردهای قابل اعتماد در این زمینه می باشد. بر اساس این روش برانگیزش نوری یک فوتوکاتالیست نیمه رسانا به کمک جذب تابشی با انرژی معادل یا بزرگتر از انرژی نوار نیمه رسانا انجام می شود. استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی با توجه به ویژگی های یگانه آن ها مانند تجزیه کامل آلاینده به مواد معدنی مانند آب و کربن دی اکسید، سادگی اجرا و نیاز نداشتن به تجهیزهای پیچیده و قابلیت بالا در حذف انواع آلاینده در مدت زمان کوتاه، مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است. در سال های اخیر، اکسید های نیمه رسانای یک بعدی به دلیل کاربردهای بالقوه در قطعات اپتوالکترونیک بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. نانو ذرات اکسید مس به عنوان پوشش های سطحی مقاوم در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژی کاربرد دارند و مقاومت زیادی در برابر خوردگی، سایش و فرسایش از خود نشان می دهد. CuO یک اکسید فلز واسطه مهم است با گپ نواری باریک ($E_g = 1/2\text{eV}$) اساس تعداد زیادی از فوق هادی های دمای بالا را تشکیل می دهد. Cu₂O که یک نیمه رسانای نوع P است با گپ نواری باریک ($E_g = 2/1\text{eV}$) با خواص مغناطیسی و نوری مخصوص، کاربردهای زیاد در سنسورهای گازی، کاتالیزورها، تبدیل انرژی خورشیدی و ... دارد [۱۱]. مهمترین کاربرد نانو ذرات اکسید مس در حذف آلاینده های زیست محیطی، تصفیه آب و هوا و نیز ساخت سنسورهای گاز و آشکارسازهای هیدروژن است. در این تحقیق نانو ذرات Cu₂O سنتز شدند سپس به منظور ارتقای خاصیت آن طلا بر روی آن بارگذاری شد. تخریب فوتوکاتالیستی پساب متانول واحد پتروشیمی تحت تابش نور UV-C مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند درصد وزنی طلا، جرم کاتالیست، و زمان بر روی میزان بازدهی فرایند تخریب مورد بررسی قرار گرفت.

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد

استات مس ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اسکوربیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)، کلرو آریک اسید (HAuCl_4)، تری سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، اتانول خالص ۹۹٪ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) و آب اکسیژنه ۳۵٪ (H_2O_2) تهیه شده از شرکت مرک آلمان.

۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- سنتز نانو ذرات Cu_2O :

۰/۰۵ گرم استات مس را به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی قرار داده تا صاف و یکنواخت گردد (محلول ۱). ۰/۲ گرم سدیم هیدروکسید را به ۲۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم (محلول ۲). سپس محلول ۱ و ۲ را با هم مخلوط کرده و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم. محصول به دست آمده $\text{Cu}(\text{OH})_2$ می باشد. در مرحله بعد ۰/۳۹ گرم اسکوربیک اسید را به ۲۵ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی قرار داده تا صاف و یکنواخت گردد. (محلول ۳). سپس محلول ۳ را به محلول $\text{Cu}(\text{OH})_2$ اضافه کرده و به مدت دو ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار می دهیم. مخلوط از صافی عبور داده و چندین بار با آب مقطر دیونیزه شستشو داده شد. در مرحله آخر رسوب حاصل را به مدت ۴ ساعت در آون تحت خلا در دمای 80°C قرار می دهیم.

۲-۲-۲-۲- سنتز نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی نانو ذرات Cu_2O

نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O به روش تلقیح مرطوب تهیه شد. به این ترتیب که ۱ گرم از نانو ذرات Cu_2O سنتز شده به ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ اضافه شد و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت (محلول ۱). ۰/۳۵ گرم کلرو آریک اسید به ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ اضافه گردید و بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۰/۱ گرم تری سدیم سیترات را در ۱۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ اضافه کرده به خوبی همزده و به محلول کلرو آریک اسید اضافه می کنیم (محلول ۲). در نهایت محلول ۲ به محلول ۱ اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس مخلوط را از صافی رد کرده و با آب مقطر دیونیزه شستشو داده شد. رسوب حاصل جمع آوری شد و در کوره تحت یک برنامه ریزی دمایی به صورت ۳ مرحله ای با تنظیم زمان و دما، مرحله اول یک ساعت در دمای 150°C ، مرحله دوم دو ساعت در دمای 250°C و مرحله سوم دو ساعت در دمای 300°C حرارت داده شد.

۲-۲-۲-۳- فرایند فوتوکاتالیستی

فرایند حذف پساب متانول با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. کاتالیست های سنتز شده به همراه پساب متانول شبیه سازی شده و اکسیدانت کمکی درون سل کوارتزی ریخته شد و تحت تابش نور UV-C ۳۲ وات قرار گرفت.

۲-۲-۴- طراحی آزمایش و تحلیل آماری به روش سطح پاسخ (RSM)

RSM مجموعه ای از تکنیک های آماری است که در بهینه سازی فرآیندهایی به کار می رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار می گیرد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها، قابل برآورد هستند. در این مطالعه از روش سطح پاسخ مدل Box-Behnken با سه متغیر برای بررسی ارتباط بین پاسخ های به دست آمده و متغیر های فرایند و بهینه سازی ترکیب ها با نرم افزار Design-Expert استفاده شد. در این مطالعه اثر متغیرهای مستقل شامل X_1 (درصد وزنی طلا)، X_2 (زمان) و X_3 (جرم کاتالیست) در ۳ سطح مورد ارزیابی قرار گرفت که در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ثابت نمایش متغیرهای مستقل فرآیند و مقادیر آن ها

مقادیر			متغیر های مستقل
+۱	۰	-۱	
۳	۱/۵	۰	درصد وزنی طلا (wt%)
۱۸۰	۱۲۰	۶۰	زمان (min)
۰/۳	۰/۲	۰/۱	جرم کاتالیست (g)

معادله کلی سطح پاسخ به صورت زیر تعریف می شود.

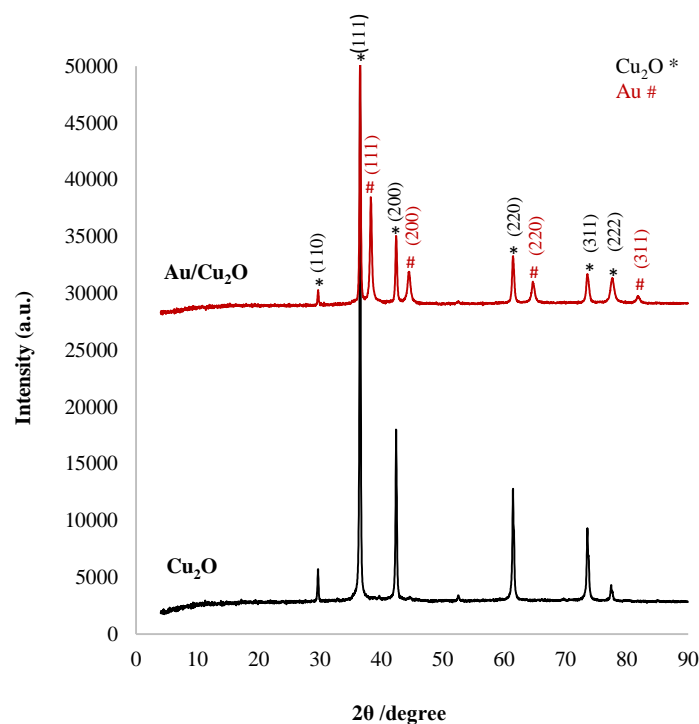
$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \sum_{i=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + e_i \quad (1)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

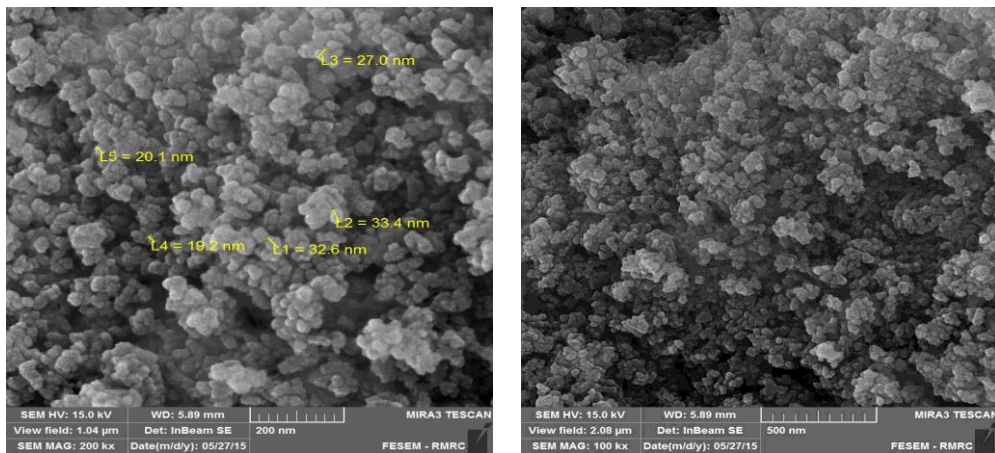
الگوی پراش پرتو X نانو ذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی های انجام شده در طیف پراش اشعه X، حضور فاز اکسید مس (I) را تایید می کند. الگوی پراش پرتو X نانو ذرات Cu_2O در 20 برابر با ۲۹/۶، ۳۶/۵، ۴۲/۴، ۶۱/۶ و ۷۳/۸ به ترتیب منطبق بر صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) می

باشد که بیانگر ساختار مکعبی می باشد. الگوی پراش پرتو X فلز Au در 2θ برابر با $38/2$ ، $44/4$ ، $64/6$ و $77/7$ به ترتیب منطبق بر صفحات (111) ، (200) ، (220) و (311) می باشد. شماره فایل های JCPDS به ترتیب برای Cu_2O و Au $03-065-0784$ و $03-065-0784$ می باشد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ی ایکس نانو ذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O

به منظور شناسایی و بررسی مورفولوژی سطح نانو ذرات Cu_2O و Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که نتایج آن به ترتیب در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. در شکل ۲ نانوذرات Cu_2O در مقیاس 200 و 500 نانومتر به صورت خوشه ای و کروی شکل به حالت تقریباً یکنواخت در کنار هم قرار گرفته اند. لازم به ذکر است قطر برخی نانو ذرات Cu_2O در مقیاس نانو و به صورت تصادفی در تصویر گزارش شده است.

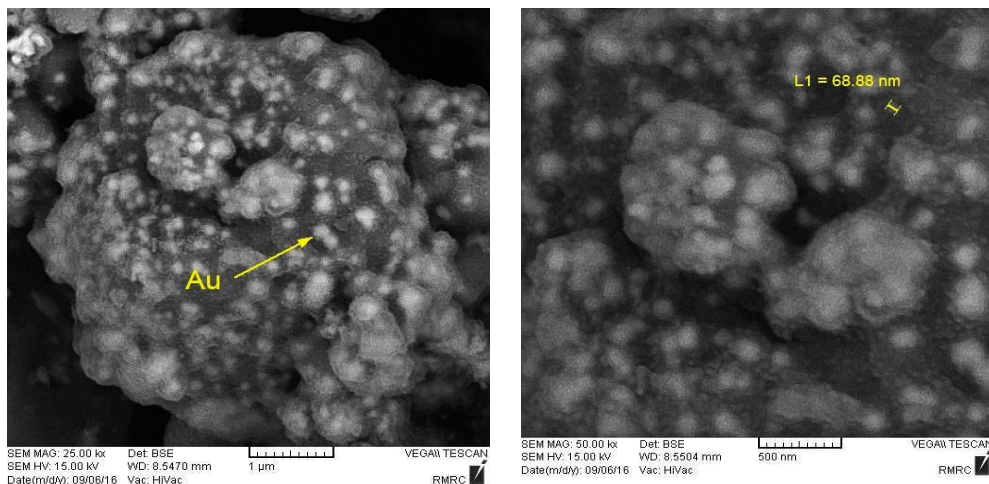


(a)

(b)

شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات Cu₂O a) بزرگنمایی ۲۰۰nm، b) بزرگنمایی ۵۰۰nm

در شکل ۳ نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu₂O در مقیاس میکرو و نانو نشان داده شده است. در تصاویر مشاهده می شود ذرات طلا به صورت کروی و یکنواخت بر روی سطح Cu₂O پخش شده اند. نقاط روشن مربوط به فلز طلا می باشد که نشان دهنده ی آن است که به خوبی بر روی سطح Cu₂O بارگذاری شده است.

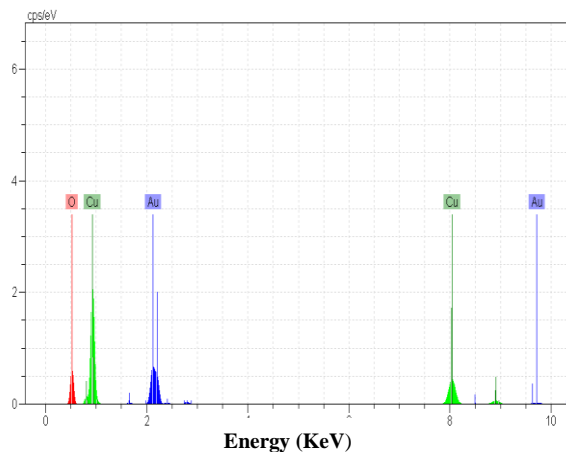


(a)

(b)

شکل ۳- تصویر SEM ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu₂O a) بزرگنمایی ۱ μm، b) بزرگنمایی ۵۰۰ nm

به کمک تکنیک EDXA در نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu₂O، وجود عناصر Cu، O و Au اثبات شد. درصد های وزنی Au ۲۳.۸۶٪، Cu ۶۳.۷۲٪ و O ۹.۲۷٪ مشخص شد که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- طیف سنجی پاشندگی انرژی اشعه ایکس نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O

۳-۲- درصد کاهش COD پساب متانول در فوتوراکتور

در جدول ۲ درصد کاهش COD توسط کاتالیست Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O تحت تابش UV-C نشان داده شده

است.

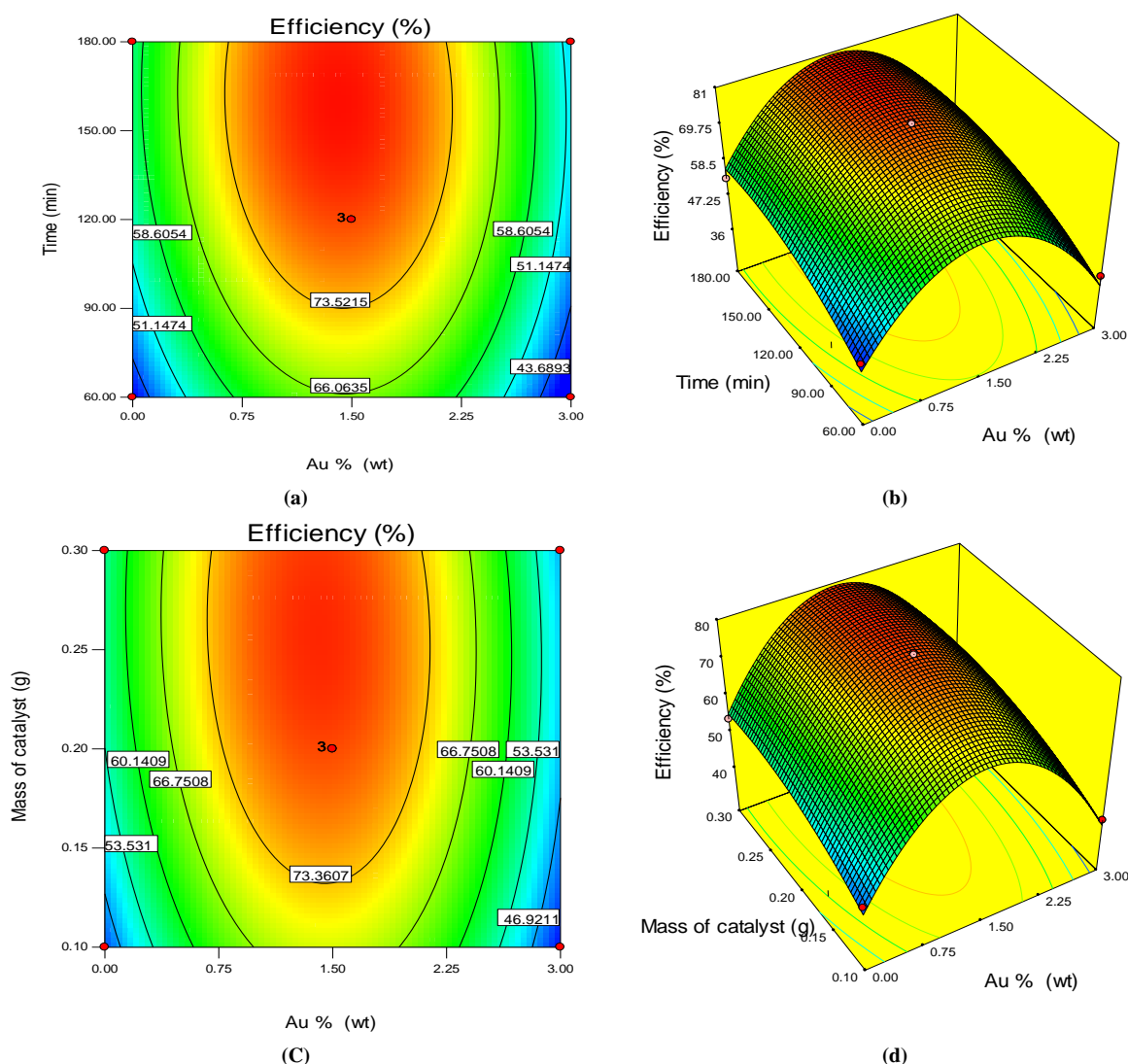
جدول ۲- درصد کاهش COD توسط کاتالیست Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O

شماره آزمایش	درصد وزنی طلا (wt)	زمان (min)	جرم کاتالیست (g)	درصد کاهش COD (%)
۱	۰	۱۲۰	۰/۱	۴۵/۴۳
۲	۰	۱۲۰	۰/۳	۵۳/۸۷
۳	۰	۶۰	۰/۲	۴۲/۳۰
۴	۳	۶۰	۰/۲	۳۹/۳۷
۵	۳	۱۲۰	۰/۱	۴۱/۷۶
۶	۱/۵	۶۰	۰/۱	۴۸/۲۲
۷	۳	۱۲۰	۰/۳	۴۵/۴۵
۸	۰	۱۸۰	۰/۲	۵۳/۰۶
۹	۱/۵	۱۸۰	۰/۳	۸۱/۴۹
۱۰	۳	۱۸۰	۰/۲	۴۶/۳۲
۱۱	۱/۵	۶۰	۰/۳	۶۹/۲۱
۱۲	۱/۵	۱۲۰	۰/۲	۷۸/۶۵
۱۳	۱/۵	۱۲۰	۰/۲	۷۸/۲۳
۱۴	۱/۵	۱۲۰	۰/۲	۷۸/۵۶
۱۵	۱/۵	۱۸۰	۰/۱	۷۶/۳۴

با توجه به شرایط آزمایشی که نرم افزار در اختیار ما قرار می دهد بالاترین درصد کاهش COD توسط نانو ذرات Au بارگذاری شده بر روی Cu_2O ۸۱/۴۹٪ به دست آمد.

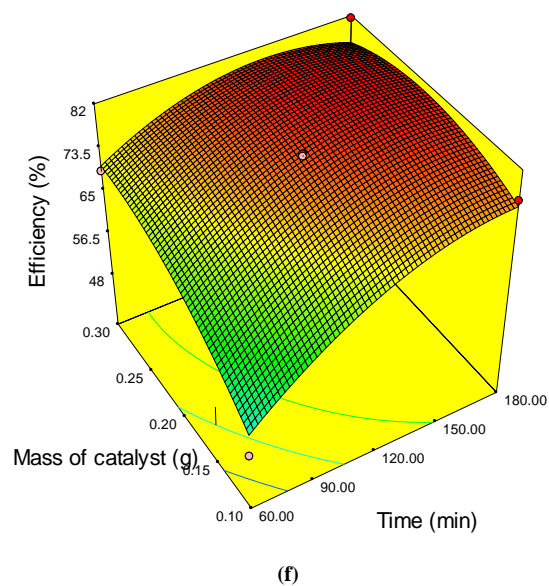
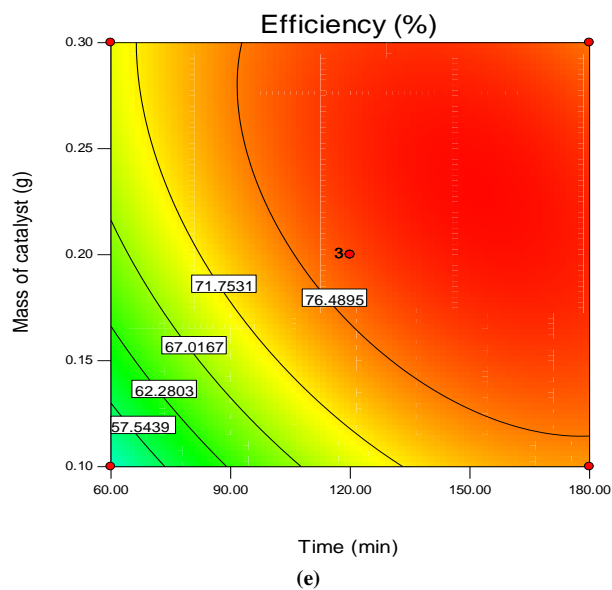
۳-۳- بررسی پارامترهای مختلف در نمودارهای ۲ و ۳ بعدی

شکل ۵ تغییرات مقدار COD نسبت به درصد وزنی طلا و زمان (a) و (b)، تغییرات مقدار COD نسبت به درصد وزنی طلا و جرم کاتالیست (c) و (d) و تغییرات مقدار COD نسبت به جرم کاتالیست و زمان (e) و (f) به ترتیب به صورت ۲ بعدی ۳ بعدی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی پساب متانول نشان می دهد.



شکل ۵- تغییرات مقدار COD نسبت به درصد وزنی طلا و زمان (a) بعدی ۲ (b) بعدی ۳، تغییرات مقدار COD نسبت به درصد وزنی طلا و جرم کاتالیست (c) بعدی ۲ (d) بعدی ۳، تغییرات مقدار COD نسبت به جرم کاتالیست و زمان (e) بعدی ۲ (f) بعدی ۳

شرایط بهینه با درصد وزنی طلا ۱/۷۸٪، زمان ۱۵۱/۸۸ دقیقه و جرم کاتالیست ۰/۲۳ گرم می باشد که دارای درصد



حذف ۷۸/۴۸٪ از پساب متانول می باشد.

شکل ۶- شرایط بهینه کاهش بار COD توسط کاتالیست Au بر روی Cu_2O

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، نانو ذرات اکسید مس (I) (Cu_2O) با استفاده از استات مس به عنوان پیش ساز به روش فوق اشباع سنتز شد. به منظور افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی Au بر روی نانو ذرات Cu_2O به روش تلقیح مرطوب بارگذاری شد و با استفاده از تکنیک های SEM, XRD و EDXA مورد مشخصه یابی قرار گرفت. تخریب فوتوکاتالیستی پساب شبیه سازی شده متانول توسط نانو ذرات Au/ Cu_2O تحت تابش نور UV-C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق نشانگر کارایی بالای نانو ذرات Au/ Cu_2O در حذف پساب متانول تحت تابش نور UV-C می باشد. اثر پارامترهای مختلف نظیر درصد وزنی طلای بارگذاری شده، زمان و جرم کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه با طلا ۱/۷۸٪، زمان ۱۵۱/۸۸ دقیقه و جرم کاتالیست ۰/۲۳ گرم، راندمان کاهش COD ۷۸/۴۸٪ به دست آمد.

۵- مراجع

- [1] P. Borker, and A.V. Salker, *Materials Science and Engineering: B*, **2006**, 133, 55-60.
- [2] I.K. Konstantinou, and T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 49(1), 1-14.
- [3] A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, and L.L. Costa. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 82, 219-224.
- [4] N.M. Mahmoodi, M. and Arami, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, 182, 60-66.
- [5] Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., and Rabbani, M. *Chemical Engineering Journal*. **2007**, 127, 167-176.
- [6] V. Golob, A. Ojstršek A. *Dye and Pigments*, **2005**, 64, 57-6.
- [7] A. Rostami-Vartoonia, M. Nasrollahzadeh, M. Salavati-Niasari, M. Atarod, *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 689, 15-20.
- [8] B. Krishnakumar, T. Imaea, J. Miras, J. Esquena, “. *Journal of Separation and Purification Technology*, **2014**, 132, 281-288.
- [9] L. Karimi, S. Zohoorib, M.E. Yazdanshenas, *Journal of Saudi Chemical Society*. **2014**, 18, 581-588.
- [10] H. Eskandarloo, A. Badiei, Ch., Haug, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2014**, 27, 240-253.
- [11] Arshadi-Rastabi, Sh., Moghaddam, J., Eskandarian, M R., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2015**, 22, 34-40.

نانوذرات نیکل تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلیمر به عنوان یک کاتالیست شبه ناهمگن کارآمد برای احیاء ترکیبات نیترو

سید جمال طباطبائی رضائی*، شیما اصغری، حسین خرم آبادی، آذین شمس الدین

دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: slt.rezaei@znu.ac.ir

چکیده

یک بستر شبه ناهمگن جدید بر پایه نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده با پلی سیتریک اسید و پلی اتیلن گلیکول (PCA-b-PEG) تهیه شد. به دلیل اینکه سطح نانو ذرات Fe_3O_4 با پلیمر های چند شاخه ای و آبدوست اصلاح شده است، این مواد هیبریدی توانایی به دام انداختن یون های Ni^{2+} از طریق تشکیل کمپلکس گروه های کربوکسیل آزاد دندریمر پلی سیتریک اسید با یون های فلزی را دارا می باشند. گروه های نیترو در ترکیبات آروماتیک شامل استخلاف های مختلف قابل احیاء مانند کربوکسیلیک اسید، کتون، آلدهید و هالوژن در حلال سبز آب و در حضور $NaBH_4$ و کاتالیزور $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ به آمین های مربوطه احیا گردید. علاوه بر این، کاتالیزور تهیه شده را می توان با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از مخلوط واکنش جداسازی نمود و بدون کاهش محسوس در فعالیت تا حداقل شش بار قابل استفاده مجدد قرار داد.

کلمات کلیدی: نانوذرات نیکل، نانوذرات مغناطیسی، کاتالیست شبه ناهمگن، احیاء ترکیبات نیترو

۱- مقدمه

تکنولوژی کاتالیزوری یکی از بهترین گزینه ها برای دستیابی به یک فرآیند ملایم برای تبدیلات شیمیایی است و نقش بسیار مهمی در مدیریت منابع انرژی و حفاظت از محیط زیست و سلامت انسان دارد [۱-۳]. آمین ها یکی از مهم ترین سازه های ساختمانی شیمیایی داروها، رنگ ها، سورفکتانت ها، مهار کننده های خوردگی، پلیمرها و مواد شیمیایی کشاورزی هستند [۴-۸]. با این وجود، اگرچه روش های مختلفی برای تهیه آمین های آروماتیک وجود دارد، اکثر آن ها مناسب نیستند، چون که آن ها مواد شیمیایی زائد را تشکیل می دهند که برای محیط زیست و سلامت انسان مضر هستند [۹]. کاهش ترکیبات نیترو با کاتالیزورهای کمپلکس فلزی (یا پودر فلزی) دارای معایب عملی متنوع هستند (مثلا تشکیل زباله مضر مواد شیمیایی و مشکل در استفاده مجدد از کاتالیزور) [۱۰-۱۱]. کاهش گروه های نیترو با $LiAlH_4$ و $NaBH_4$ اغلب منجر به تولید ترکیبی از آمین های نوع I، II و III می شود [۱۲-۱۳]. از این رو، از نظر صنعتی و محیط زیست، توسعه سیستم های کاتالیزوری سبز و کارآمد، حائز اهمیت بسیار بالایی باشد. همچنین، سیستم های کاتالیزوری طراحی شده باید عملکرد انتخابی داشته باشند تا از کاهش سایر گروه های قابل احیاء همراه با گروه نیترو جلوگیری شود. برای این منظور، سیستم های کاتالیزوری فلزی تثبیت شده بر روی بستر برای کاهش ترکیبات نیترو مورد استفاده قرار گرفته است (به عنوان مثال Pt/CNTs، Pt/C، Pt@Gn- NiPd، NiPد، گرافن و P4VP/Cu) [۱۴-۱۹]. چندین تیم تحقیقاتی از کاتالیست های همگن متنوع، به ویژه بر پایه فلزات مانند Ni، Cu، Zn، Pd، Pt، Cr و Ru استفاده کرده اند [۲۰-۲۲]. اگر چه سیستم های کاتالیزوری همگن فعالیت کاتالیزوری و

انتخابی بالاتر از کاتالیزورهای ناهمگن دارد، جداسازی آنها از محصولات، بازیابی و قابلیت استفاده دوباره به چالش می کشد، این نه تنها منجر به از دست رفتن فلزات گرانبها و لیگاندها می شود، بلکه به آلودگی محصول نهایی توسط فلز نشتی می شود که باعث می شود کاتالیزورهای همگن به ویژه برای تولید صنعتی در مقیاس بزرگ نامناسب باشند.

هدف از مطالعه حاضر، به دست آوردن یک کاتالیزور شبه ناهمگن کارآمد برای هیدروژناسیون انتخابی گروه‌های نیترو در ترکیب‌های آروماتیک با استفاده از یک فرآیند سبز است. برای دستیابی به این هدف، ما در این مطالعه با ترکیب خواص پلیمر-های آبدوست PCA-b-PEG برای تثبیت نانو ذرات نیکل در شرایط آبی، با خواص مغناطیسی نانو ذرات Fe_3O_4 برای جداسازی آسان و بازگردانی راحت، یک سیستم شبه ناهمگن ($Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$) به منظور هیدروژناسیون انتخابی ترکیب‌های نیترو دارای استخلاف‌های مختلف مانند کربوکسیلیک‌اسید، کتون، آلدهید و هالوژن به آمین‌های مربوطه در شرایط سبز و ملایم طراحی کردیم.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد و تجهیزات

آهن (II) سولفات ۷ آبه، آهن (III) کلراید بدون آب، اتانول، دی‌کلرومتان، سیتریک اسید مونو هیدرات، پلی اتیلن گلیکول، دی سیکلو هگزیل‌دای ایمید، دی متیل آمینو پیریدین، سدیم بور هیدرید، تری اتیل آمین، N,N-دی متیل فرمامید، تتراهیدروفوران، اتیل استات، و ترکیبات نیترو آروماتیک از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریچ خریداری شده اند. مواد دیگر از جمله تولوئن، محلول آبی آمونیاک ۲۵٪ از مجتمع صنایع شیمیایی دکتر مجلی خریداری شده اند.

آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به وسیله میکروسکوپ الکترونی LEO 912AB بررسی شدند. طیف IR بر روی دستگاه اسپکترو فوتومتر Jasco 6300 FT-IR ثبت گردید. اطلاعات پراش اشعه X بر روی دستگاه پراش سنج XD-3A و با استفاده از پرتوی $Cu K\alpha$ جمع آوری شد. خواص مغناطیسی نمونه ها در دمای اتاق و با استفاده از مگنتومتر نمونه ارتعاشی (VSM شرکت کوپر مغناطیس، کاشان، ایران) و در دمای اتاق ثبت شد.

۲-۲-روش کار

۲-۲-۱-تهیه نانوذرات Fe_3O_4

برای ساخت این نانو ذره ابتدا در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتر مخلوطی ۰/۹ گرم ($3/2\text{mmol}$) آهن(II)سولفات هفت‌آبه و ۰/۹۸ گرم ($0/6\text{mmol}$) آهن (III) کلراید بدون آب(موجودی انبار) میریزیم و در حمام پارافین با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد

قرار می‌دهیم. بعد از اضافه کردن ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن، سیستم را تحت جو نیتروژن قرار داده و به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه اجازه هم خوردن به مخلوط می‌دهیم. سپس ۱۲۰ میلی لیتر محلول آبی آمونیاک ۲۵٪ در حضور جو نیتروژن قطره قطره در طول ۳۰ دقیقه به مخلوط واکنش اضافه می‌کنیم. سپس مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد قرار می‌دهیم. بعد از خنک شدن مخلوط واکنش آن را با آب مقطر شستشو داده و تحت خلاء خشک می‌کنیم.

۲-۲-۲ پلیمریزاسیون سیتریک اسید بر روی سطح نانوذرات مگنتیت

دندبرم‌هایی که به عنوان پوشش Fe_3O_4 به کار می‌روند از جنس سیتریک اسیدها هستند. ابتدا در هاون ۲ گرم از نانو ذره ای که ساختیم را کاملاً به صورت پودر درآورده و ۲۰ گرم سیتریک اسید را به آن اضافه می‌کنیم. وقتی کاملاً به صورت پودر درآمد، آن را در بالن تحت خلاء می‌ریزیم. بعد در مرحله اول بالن حاوی مخلوط را به مدت ۳۰ دقیقه در حمام پارافین با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم. در مرحله دوم به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و در مرحله سوم به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم. بعد از اتمام سه مرحله مخلوط را با تتراهیدرو فوران و اتیل استات و اتانول و آب شستشو می‌دهیم و زیر هود می‌گذاریم تا خشک شود.

۲-۲-۲ PEG۳-۲-۲ دار کردن بستر $Fe_3O_4@PCA$

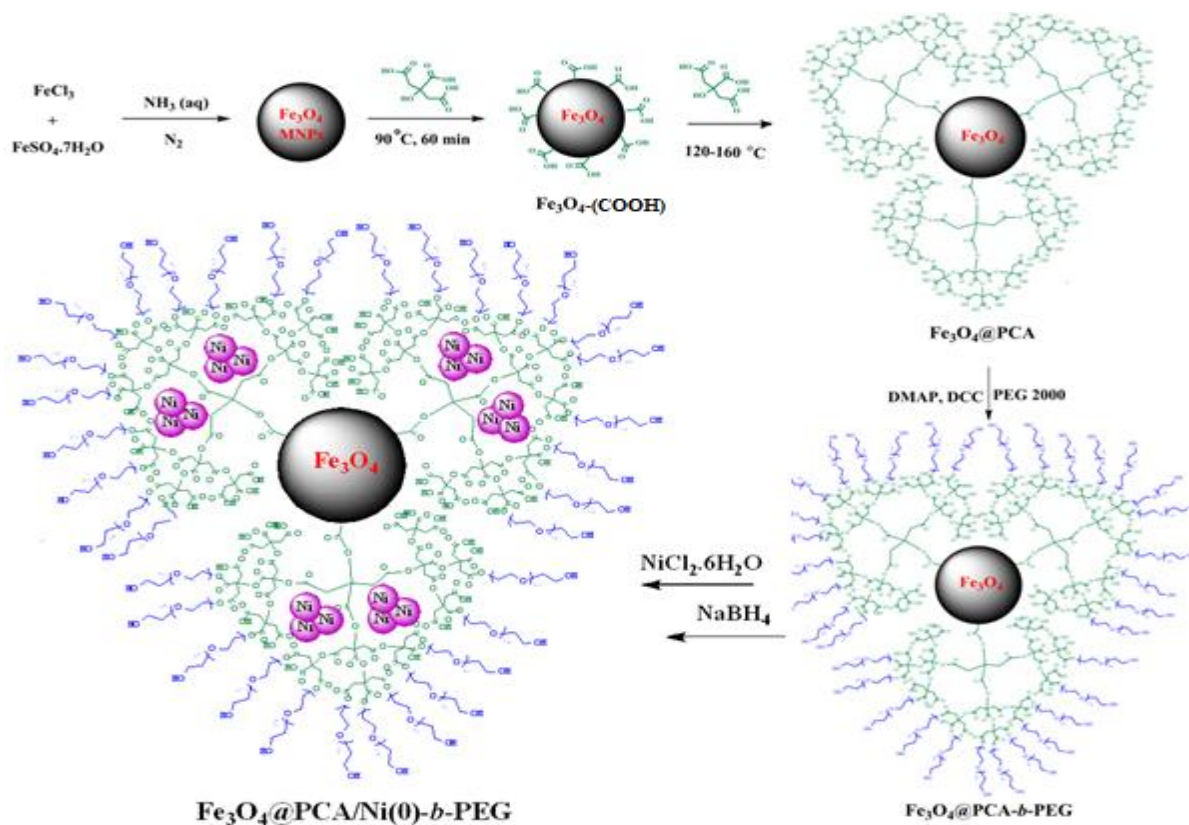
در بالن ۵۰۰ سی سی مقدار ۱/۸۸۱ گرم از بستر $(Fe_3O_4@PCA)$ را به ۸/۴۶ میلی مول پلی اتیلن گلیکول اضافه کردیم. سپس ۹/۸۷۵ میلی مول دی متیل آمینو پریدین (DMAP) به آنها اضافه کردیم. بعد از آن ۱۵۰ میلی لیتر دی کلرو متان خشک اضافه کردیم و در حمام یخ قرار دادیم. سپس مخلوط دی کلرو متان خشک (۵۰ میلی لیتر) را با $DCC(۸/۴۶)$ میلی مول) به صورت قطره قطره در زمان یک ساعت به مخلوط بالن اضافه شد و بعد از آن به مدت یک ساعت در حمام یخ هم زده شد. بعد از اتمام یک ساعت مخلوط درون بالن به مدت سه روز در دمای اتاق در حالت استیرر (چرخش) قرار گرفت. در مرحله آخر مخلوط را با اتانول و آب شستشو و سپس زیر هود می‌گذاریم تا خشک شود.

۲-۲-۲ نیکل دار کردن بستر $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$

ابتدا ۰/۵ گرم از بستر را در ۶-۷ میلی لیتر آب پراکنده می‌کنیم. سپس ۳۰٪ وزنی از نمک نیکل را در ۳-۴ میلی لیتر آب پراکنده می‌کنیم و هر دو را به مدت ۱۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار می‌دهیم. سپس بهم اضافه نموده و به مدت ۲۴ ساعت به کمک همزن مکانیکی مخلوط را هم می‌زنیم. بعد به اندازه ۰/۱ میلی لیتر به آن سدیم بورهیدرید ۰/۱ مولار اضافه می‌کنیم و بعد باید به مدت ۲ ساعت مخلوط هم بخورد. در پایان آن را با آب و اتانول شستشو می‌دهیم و خشک می‌کنیم.

۵-۲-۲ روش کلی برای احیاء ترکیبات نیترو با استفاده از کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$

۱ mmol از ترکیبات نیترو و ۰/۰۰۴ g از $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$ (۱ mmol $\text{Ni}(0)$) و ۳ میلی لیتر آب و ۱ mmol از NaBH_4 در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت هم زده شد. بعد از اتمام واکنش کاتالیزور مغناطیسی به کمک یک میدان مغناطیسی از مخلوط واکنش جدا گردید و بعد از شستشو مناسب با آب و اتانول در زیر هود خشک شد و به طور مستقیم در مراحل بعدی بدون نیاز به خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. بعد از جدا سازی کاتالیزور، محصول با استفاده از دی کلرومتان استخراج گردید. با استفاده از MgSO_4 آب موجود در فاز آلی حذف شد و بعد از جدا سازی تحت خلاء خشک شد. سپس محصول به کمک کریستاله کردن خالص سازی گردید. همهی نمونه ها با طیف های NMR شناسایی شدند.



شکل ۱- روش سنتز به کار رفته برای آماده سازی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

۳-۱-۱ سنتز بستر کاتالیزوری

نانوذرات Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی به دست آمدند. سطح نانوذرات Fe_3O_4 با گروه‌های $COOH$ سیتریک اسید در دمای $90^\circ C$ درجه سانتی‌گراد عامل دار گردید. هم نانوذرات عامل دار شده و هم سیتریک اسید دارای گروه عاملی OH الکلی و اسیدی می‌باشند. بنابراین سیتریک اسید به راحتی روی نانوذرات مغناطیسی از طریق واکنش پلیمریزاسیون تراکمی، پلیمریزه می‌شوند. در اثر واکنش پلیمریزاسیون پلی سیتریک اسید به صورت دندریمر بر روی نانوذرات مغناطیسی رشد می‌کند (شکل ۳-۱). به منظور بالا بردن حلالیت نانوکامپوزیت‌ها در محیط آب، لایه بیرونی نانوذرات $Fe_3O_4@PCA$ را با پلی اتیلن گلیکول (PEG) اصلاح می‌کنیم. برای این منظور از واکنش استری در حضور کاتالیزورهای DMAP و DCC استفاده کردیم. PEG آبدوست است و در آب به خوبی حلال‌های آلی حل می‌شود. در مرحله آخر یون‌های Ni^{+2} به دام افتاده در حفرات نانومتری پلیمرهای دندریمری $PCA-b-PEG$ در سطح Fe_3O_4 توسط سدیم بورهیدرید احیا می‌شوند تا نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ به دست آید.

۳-۱-۲ پراکندگی نانوذرات در حلال

شکل ۲ تصاویری از نانوذرات $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ و $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ پراکنده شده در آب را بعد از یک هفته ماندگاری در یک جا را نشان می‌دهد. در طول آماده‌سازی Fe_3O_4 به محض اضافه کردن محلول آبی فوراً رسوب سیاه رنگی ظاهر شد، که حتی بعد از ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار دادن بلافاصله بعد چند دقیقه کاملاً ته نشین شد. در مقایسه با Fe_3O_4 ، محلول آبی قهوه‌ای تیره نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ و $Fe_3O_4@PCA/Ni(0)$ ، پایداری بالای از خود نشان می‌دهند و هیچ تغییر خاصی (ته‌نشست) بعد از یک هفته یا بیشتر در این محلول‌ها مشاهده نشد. بنابراین اصلاح سطح نانوذرات Fe_3O_4 با پلیمرهای چند شاخه و آبدوست $PCA-b-PEG$ تاثیر خوبی بر پایداری پراکندگی آن‌ها داشته است.

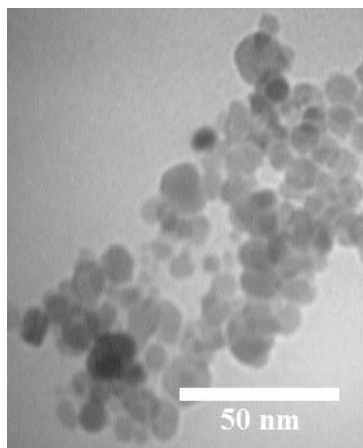


شکل ۲- تصاویر نانوذرات $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ (C) و $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ (B) و $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ پراکنده شده در حلال آب بعد از یک

هفته سکون.

۳-۱-۳ بررسی اندازه نانوذرات با تکنیک TEM

در شکل ۳ تصویر TEM نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$ با متوسط قطر ۱۵ نانومتر به طور واضح مشخص است. تصاویر TEM نشان می‌دهد نانوذرات نیکل در ماتریکس پلیمرهای چند شاخه ای موجود در سطح Fe_3O_4 پراکنده شده اند. این به خاطر وجود تعداد زیادی هترو اتم اکسیژن به عنوان سایت‌های نگه دارنده در سطح نانو کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$ می‌باشد (شکل ۳).

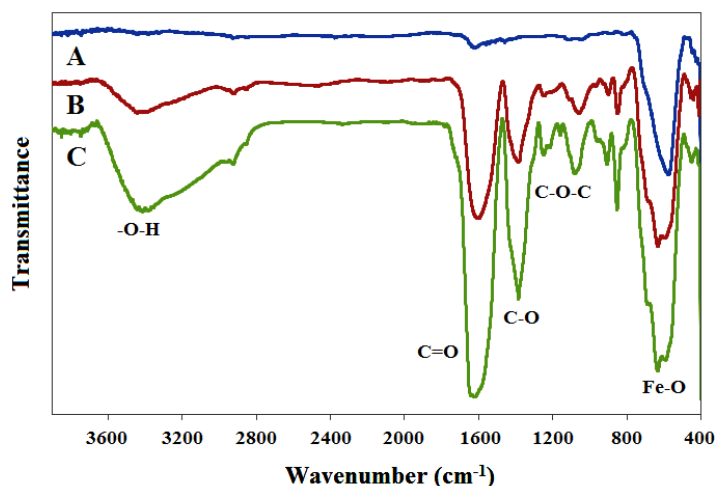


شکل ۳- تصاویر TEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$

به منظور بررسی بیشتر، ویژگی‌های ساختاری نانوذرات مغناطیسی آماده شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$ به روش‌های FT-IR ، XRD و VSM شناسایی شدند.

۳-۱-۴ بررسی ساختار نانوذرات ساخته شده با تکنیک FT-IR

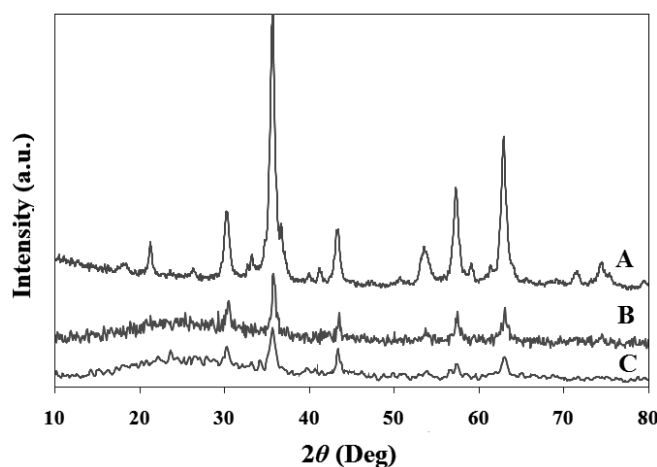
شکل ۴ طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/\text{Ni}(0)$ را نشان می‌دهد. در همه طیف‌های باند جذبی مشخصه Fe_3O_4 در ناحیه $656-585 \text{ cm}^{-1}$ آشکار شده است. در شکل B و C پیک‌هایی که در $3050-3630 \text{ cm}^{-1}$ دیده شده مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل PCA می‌باشد. در این طیف‌ها باند جذبی گروه کربونیل پلی سیتریک اسید در ناحیه $1502-1722 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود و پیک‌هایی که در ناحیه $1255-1443 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود مربوط به C-O می‌باشد. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه $1075-1150 \text{ cm}^{-1}$ برای گروه عاملی اتری C-O-C تکرار شونده در PEG می‌باشد.



شکل ۴- طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی (A) $Fe_3O_4@PCA$ (B) و (C) $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$.

۳-۱-۵ آنالیز XRD

شکل ۵ الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ و $Fe_3O_4@PCA/Ni(0)-b-PEG$ را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، الگوی XRD ترکیبات Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ و $Fe_3O_4@PCA/Ni(0)-b-PEG$ همه پیک‌های اصلی مربوط به Fe_3O_4 را به دلیل شباهت ترکیبات نشان می‌دهد.



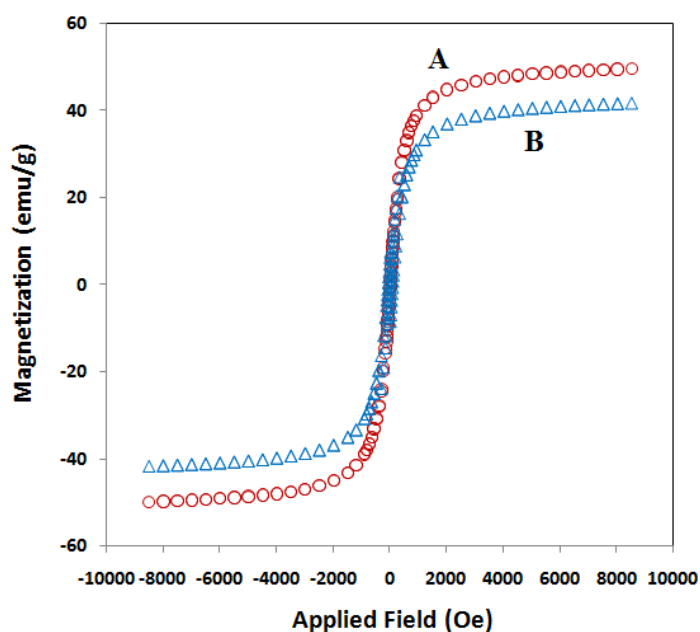
شکل ۵- الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی (A) $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ (B) و (C) $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$.

۳-۱-۶ محاسبه وزنی نیکل لود شده روی بستر $Fe_3O_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$

روش AAS برای محاسبه درصد وزنی نیکل در کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت. جذب محاسبه شده مقدار نیکل لود شده بر روی بستر $Fe_3O_4@PCA-b-PEG$ را ۳۰٪ وزنی نشان می‌دهد.

۳-۱-۷ بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات با آنالیز VSM

خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 خالص و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ به وسیله VSM مورد بررسی قرار گرفت و منحنی‌های مغناطیسی مربوطه در شکل شماره ۶ به تصویر کشیده شده‌اند و مشخص شد که نانوذرات در دمای اتاق رفتار سوپر پارامغناطیس دارند. عدد مغناطیس اشباع نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ به ترتیب $49/7 \text{ emu/g}$ و $41/5$ مشخص شد که به کاتالیزور اجازه می‌دهند که به طور کامل با یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شود (شکل ۶). کاهش اندک مغناطیس اشباع نانوذرات اصلاح شده ممکن است به خاطر اثر دانسیته بالای پلیمر در سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ باشد.



شکل ۶- منحنی مغناطیسی Fe_3O_4 (A) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ (B)

۳-۲ بررسی فعالیت کاتالیزور در واکنش‌های احیا ترکیب‌های نیترو در حضور حلال آب

۲-۱-۱ شرایط واکنش برای کاهش ترکیب‌های نیترو

پس از شناسایی کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@PCA-b-PEG/Ni(0)$ ما تلاش کردیم فعالیت کاتالیزوری آن‌ها را برای کاهش ترکیب‌های نیترو ارزیابی کنیم. به منظور بررسی فعالیت کاتالیزور در هیدروژنه کردن ترکیب‌های نیترو و برای به دست آوردن شرایط بهینه ابتدا ۴-نیتروآنیلین را به عنوان یک ترکیب مدل مورد استفاده قرار گرفت. برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور، واکنش مدل با مقادیر مختلف کاتالیزور در آب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد (جدول ۱، تست ۱-۴). در طی دو ساعت و با یک مول درصد نیکل، تولید ۹۰ درصد پارافنیل‌دی‌آمین به دست آمد (جدول ۱، تست ۸). در مقابل، افزایش مقدار

کاتالیزور به ۱/۵ مول درصد، تغییر قابل توجه را نشان نمی‌دهد (جدول ۱، تست ۴). با این حال، در صورت عدم وجود کاتالیزور، واکنش رخ نداد (جدول ۱، تست ۱). با انجام واکنش مدل در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و بهترین عملکرد در دو ساعت به دست آمد (جدول ۱، تست ۱۰-۵).

ما واکنش کاتالیزوری را در ۴۰ درجه سانتی‌گراد در حلال‌های مختلف از جمله آب، آب/اتانول (۲/۱)، اتانول، تولوئن، THF، DMSO بررسی کردیم و آب را به عنوان بهترین حلال برای تبدیل ۴-نیتروانیلین به پارافنیل‌دی‌آمین مورد بررسی قرار دادیم. ماهیت آب‌گریز فضای خالی داخلی دندریمرها، فضایی را به وجود می‌آورد که واکنش دهنده‌ها در آن مناطق به جای حلال آب جمع شوند. از آنجایی که Ni(0) به عنوان کاتالیزور نیز در این فضاها وجود دارد، انتظار می‌رود واکنش کاتالیزوری کارآمدی رخ دهد.

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش برای کاهش ۴-نیتروانیلین با نانوکاتالیزور Fe₃O₄@PCA-b-PEG/Ni(0)

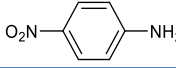
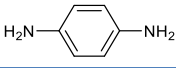
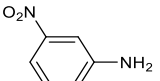
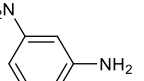
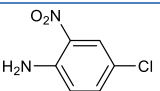
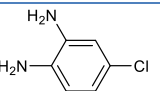
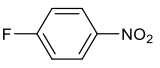
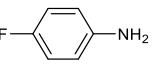
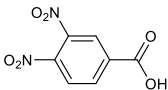
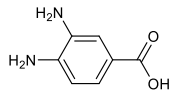
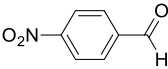
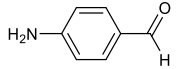
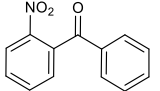
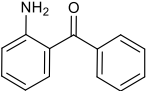
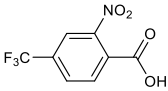
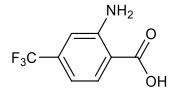
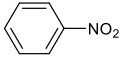
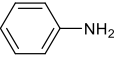
ورودی	حلال	مقدار کاتالیزور (Ni(0) content, mol%)	زمان (h)	دما (°C)	بازده ^b (%)
۱	H ₂ O	-	۲	۴۰	-
۲	H ₂ O	۰/۱	۲	۴۰	۳۸
۳	H ₂ O	۰/۵	۲	۴۰	۷۸
۴	H ₂ O	۱/۵	۲	۴۰	۹۲
۵	H ₂ O	۱	۰/۵	۴۰	۴۷
۶	H ₂ O	۱	۱	۴۰	۷۳
۷	H ₂ O	۱	۳	۴۰	۹۲
۸	H ₂ O	۱	۲	۴۰	۹۰
۹	H ₂ O	۱	۲	۳۰	۸۸
۱۰	H ₂ O	۱	۲	۲۵	۷۵
۱۱	H ₂ O/EtOH (1/2)	۱	۲	۴۰	۸۴
۱۲	EtOH	۱	۲	۴۰	۵۳
۱۳	Toluene	۱	۲	۴۰	۳۲
۱۴	THF	۱	۲	۴۰	۴۴
۱۵	DMSO	۱	۲	۴۰	۶۵

^a شرایط واکنش: ۱ میلی مول ۴-نیتروانیلین و ۱ میلی مول NaBH₄

^b راندمان

در شرایط واکنش کاتالیزوری مطلوب، ما کاهش ترکیبات مختلف نیترو را به آمین‌های مربوطه بررسی کردیم (جدول ۲). بعضی از این آمین‌ها، مانند آنیلین‌های با استخلاف کلر، از لحاظ صنعتی و بیولوژیکی مهم هستند. متا و پارا نیتروآنیلین به طور کامل به آنیلین‌های مربوطه کاهش می‌یابد (جدول ۲، تست ۱-۲). نیترو آن‌های دارای کلرو و فلئور (جدول ۲، تست ۳-۴) به صورت انتخابی به آمین‌های هالو آروماتیک مربوطه بدون هیچ گونه تجزیه که اغلب با روش‌های متعددی مانند هیدروژناسیون مواجه می‌شود، تبدیل شد [۲۳-۲۶]. تجزیه و تحلیل نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که بهترین راندمان حاصل شده با ترکیبات حاوی گروه‌های الکترون کشنده به دست آمده است. کتون، کربوکسیلیک‌اسید و آلدهید موجود در حلقه آروماتیک نیز در طول کاهش نیتروبنزن‌های مربوطه با این روش تحت تأثیر قرار نگرفت که نشان دهنده عملکرد گزینشی کاتالیزور می‌باشد (جدول ۲، تست ۵-۸).

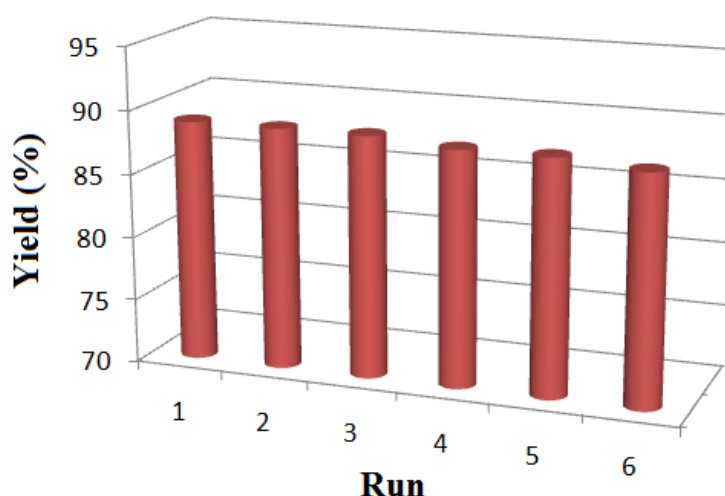
جدول ۲. واکنش کاهش ترکیب‌های نیترو با نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PCA-b-PEG}/\text{Ni}(0)^a$

ورودی	ترکیب نیتریل	محصول	بازده (%) ^b
۱			۹۰
۲			۸۹
۳			۸۶
۴			۸۸
۵			۹۲
۶			۹۳
۷			۹۱
۸			۹۲
۹			۸۸

^a شرایط واکنش: ۱ میلی مول ترکیب نیترو، ۱ میلی مول NaBH_4 ، ۳ میلی لیتر H_2O ، ۱ مول درصد کاتالیست در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد برای ۲h
^b راندمان

۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیزور بازیافت شده

ثبات و قابلیت بازیافت کاتالیزورهای شبه ناهمگن برای کاربردهای عملی، به ویژه در صنعت، اهمیت زیادی دارد. به همین علت، ثبات و تکرارپذیری کاتالیزورهای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-b-PEG}/\text{Ni}(0)$ نیز با نظارت بر فعالیت کاتالیزوری در طی واکنش-های پی‌درپی واکنش‌های ترکیب نیترو مورد مطالعه قرار گرفت؛ بنابراین واکنش کاهش ۴-نیترو آنیلین در شرایط بهینه تا شش چرخه انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، کاتالیزورهای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-b-PEG}/\text{Ni}(0)$ هنوز با فعالیت متوسط شیمیایی ۸۸/۵٪ پس از شش مرتبه استفاده مجدد بسیار فعال بودند که به‌وضوح نشان دهنده پایداری بالا و قابل استفاده مجدد بسیار خوب کاتالیزور می‌باشد.



شکل ۷- فعالیت کاتالیزور بازیافت شده برای شش واکنش پی‌درپی احیاء ۴-نیتروآنیلین

۴- نتیجه گیری

در این کار، ما سیستم کاتالیزگری $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PCA-b-PEG}/\text{Ni}(0)$ که قابل استفاده مجدد و جدید می‌باشد برای احیاء انتخابی گروه نیترو در ترکیبات آروماتیک شامل استخلاف‌های مختلف قابل احیاء مانند کربوکسیلیک‌اسید، کتون، آلدهید و هالوژن به آمین‌های مربوطه، در حلال سازگار با محیط زیست تحت شرایط بدون لیگاند ارائه کردیم. اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با پلیمرهای دوگانه دوست و پر شاخه (PCA-b-PEG) صورت گرفت. این کار برای افزایش پراکندگی نانوذرات مغناطیسی در حلال‌های قطبی و پایداری نانوذرات نیکل به کمک کوئوردیناسیون با گروه کربوکسیل دندریمرهای PCA انجام شد. پایداری بالا و قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزگر، زمان کوتاه واکنش و خالص سازی آسان از ویژگی‌های این روش کاتالیزوری است.

۵- مراجع

- [1] Rezaei, S. J. T.; Bide, Y.; Nabid, M. R. *An efficient ultrasoundpromotedone pot synthesis of spiroacenaphthylene-pyrazolotriazoleandpyrazolophthalazine derivatives*. *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 5123–5126.
- [2] La Sorella, G.; Strukul, G.; Scarso, A. *Recent advances incatalysis in micellar media*. *GreenChem.* 2015, 17, 644–683.
- [3] Wen, C.; Yin, A.; Dai, W.-L. *Recent advances in silver-based heterogeneouscatalysts for green chemistry processes*. *Appl. Catal., B* 2014, 160-161, 730–741.
- [4] Lawrence, S. A. *Amines: Synthesis, Properties and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- [5] Ono, N., *The nitro-aldol (Henry) reaction. The nitro group in organic synthesis*; Wiley-VCH: New York, 2001; p 30.
- [6] Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. *Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline*. *Prog. Polym. Sci.* 1998, 23, 1443–1484.
- [7] MacDiarmid, A. G. *Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?* *Synth. Met.* 1997, 84, 27–34.
- [8] Rezaei, S. J. T.; Bide, Y.; Nabid, M. R. *A new approach for the synthesis of polyaniline microstructures with a unique tetragonal star-like morphology*. *Synth. Met.* 2011, 161, 1414–1419.
- [9] Ullmann, F.; Gerhartz, W.; Yamamoto, Y. S.; Campbell, F. T.; Pfefferkorn, R.; Rounsaville, J. F. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; VCH: Weinheim, 1988.
- [10] Wienhofer, G.; Baseda-Kru"ger, M.; Ziebart, C.; Westerhaus, F. A.; Baumann, W.; Jackstell, R.; Junge, K.; Beller, M. *Hydrogenation of nitroarenes using defined iron γ -phosphine catalysts*. *Chem. Commun.* 2013, 49, 9089–9091.
- [11] Wienhofer, G.; Sorribes, I.; Boddien, A.; Westerhaus, F.; Junge, K.; Junge, H.; Llusar, R.; Beller, M. *General and selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of nitroarenes without base*. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12875–12879.
- [12] Liu, P. S. *Total synthesis of 2, 6-dideoxy-2, 6-imino-7-O-(. beta.-D-glucopyranosyl)-D-glycero-L-gulo-heptitol hydrochloride. A potent inhibitor of. alpha.-glucosidases*. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4717–4721.
- [13] Shawe, T. T.; Sheils, C. J.; Gray, S. M.; Conard, J. L. *Iterative Reductive Alkylation Approach to Alkaloids: A Synthesis of (. +.-)-Monomorine I and Its C-3 Epimer*. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 5841– 5842.
- [14] Du, Y.; Zhang, W.; Wang, X.; Yang, P. *Preparation of Platinum Core γ -polyaryl Ether Aminediacetic Acid Dendrimer Shell Nanocomposite for Catalytic Hydrogenation of Phenyl Aldehydes*. *Catal. Lett.* 2006, 107, 177–183.
- [15] Go"ksu, H.; Ho, S. F.; Metin, O" ; Korkmaz, K.; Mendoza Garcia, A.; Gu"ltekin, M. S.; Sun, S. *Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/ Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-Supported NiPd Alloy Nanoparticles*. *ACS Catal.* 2014, 4, 1777–1782.
- [16] Li, C.-H.; Yu, Z.- X.; Yao, K.-F.; Ji, S.-f.; Liang, J. *Nitrobenzene hydrogenation with carbon nanotube-supported platinum catalyst under mild conditions*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 226, 101–105.
- [17] Rai, R. K.; Mahata, A.; Mukhopadhyay, S.; Gupta, S.; Li, P.-Z.; Nguyen, K. T.; Zhao, Y.; Pathak, B.; Singh, S. K. *Room-Temperature Chemoselective Reduction of Nitro Groups Using Non-noble Metal Nanocatalysts in Water*. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 2904–2909.
- [18] Ya'nez, J. E.; Rivas, A. B.; Alvarez, J.; Ortega, M. C.; Pardey, A. J.; Longo, C.; Feazell, R. P. *Reduction of nitrobenzene catalyzed by immobilized copper catalyst under carbon monoxide and water*. *J. Coord. Chem.* 2006, 59, 1719– 1728.
- [19] Zhao, F.; Ikushima, Y.; Arai, M. *Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide: effects of pressure, solvent, and metal particle size*. *J. Catal.* 2004, 224, 479–483.



- [20] Han, H.-S.; Jiang, S.-N.; Huang, M.-Y.; Jiang, Y.-Y. *Catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds by non-noble metal complexes of chitosan*. *Polym. Adv. Technol.* 1996, 7, 704–706.
- [21] L'Eplattenier, F.; Matthys, P.; Calderazzo, F. *Homogeneous ruthenium-catalyzed reduction of nitrobenzene*. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 342–345.
- [22] TabatabaeiRezaei, S.J., H. Khoramabadi, et al., *Chemoselective Reduction of Nitro and Nitrile Compounds with Magnetic Carbon Nanotubes-Supported Pt (II) Catalyst under Mild Conditions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(43): p. 12256-12266.
- [23] Tafesh, A.M. and J. Weiguny, *A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines, isocyanates, carbamates, and ureas using CO*. *Chem. Rev.*, 1996. 96(6): p. 2035-2052.
- [24] Yu, C., B. Liu, and L. Hu, *Samarium (0) and 1, 1'-dioctyl-4, 4'-bipyridinium dibromide: a novel electron-transfer system for the chemoselective reduction of aromatic nitro groups*. *The J. Org. Chem.*, 2001. 66(3): p. 919-924.
- [25] Mohapatra, S.K., et al., *Regio- and chemoselective catalytic transfer hydrogenation of aromatic nitro and carbonyl as well as reductive cleavage of azo compounds over novel mesoporous NiMCM-41 molecular sieves*. *Org. Lett.*, 2002. 4(24): p. 4297-4300.
- [26] Chen, B., et al., *New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals*. *Appl. Catal., A*, 2005. 280(1): p. 17-46.
- [27] COLLINS, C., et al., *Aminoborohydrides. Part 9. Selective Reductions of Aldehydes, Ketones, Esters, and Epoxides in the Presence of a Nitrile Using Lithium N, N'-Dialkylaminoborohydrides*. *Chem. In. form*, 1997. 28(17).

نقش جیبرلیک اسید بعنوان کاتالیست بر شاخص های رشد و مولفه های جوانه زنی بذر خردل وحشی (*Sinapis arvensis*)

حسین رضوانی^۱، سید محمدرضا احتشامی^۲

^۱عضو هیأت علمی مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی گلستان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، گرگان، ایران

^۲عضو هیأت علمی دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

ایمیل نویسنده مسئول: [Email: hosinrezvani@yahoo.com](mailto:hosinrezvani@yahoo.com)

چکیده

به منظور بررسی نقش جیبرلیک اسید بعنوان کاتالیست در شکستن خواب بذر خردل وحشی و تاثیر آن بر شاخص های رشد و مولفه های جوانه زنی بذر آزمایشی با استفاده از بذور خردل وحشی، در آزمایشگاه مرکز تحقیقات کشاورزی گرگان در سال ۱۳۹۰ انجام شد. بذور به سه قسمت تقسیم شدند، دو قسمت از آن به ترتیب به مدت دو هفته و چهار هفته در دمای ۴ درجه سانتی گراد در شرایط مرطوب نگهداری گردیدند (سرمادهی مرطوب) و یک قسمت از بذور در شرایط آزمایشگاه و در دمای معمولی نگهداری شدند. بذرها در تمامی طول دوره سرمادهی بطور یکنواخت مرطوب نگه داشته شدند. سپس نه تیمار خراش دهی مکانیکی و شیمیایی بر هر یک از این سه قسمت بذرا اعمال و اجزای (سرعت، یکنواختی و درصد) جوانه زنی آنها بررسی شد. همچنین به منظور تعیین تاثیر تیمارها بر نفوذپذیری پوسته بذر به آب، روند زمانی جذب آب بذور پس از اعمال تیمارها مطالعه گردید. نتایج تجزیه واریانس حاکی از تاثیر معنی دار تیمارهای پیش سرمادهی و خراش دهی و اثر متقابل آنها بر اجزای جوانه زنی در سطح ۵٪ بوده است. بر اساس نتایج بدست آمده برای شرایط عدم سرمادهی مرطوب و دو هفته سرمادهی مرطوب، مؤثرترین تیمارها، تیمار قرار دادن بذور در جیبرلیک اسید با غلظت ۱۵۰۰ و $p.p.m$ ۲۰۰۰ به مدت ۲۴ ساعت و به دنبال آنها تیمار ۲ دقیقه خراش دهی مکانیکی بودند. در شرایط چهار هفته سرمادهی بذور در هیچ یک از تیمارها جوانه زنی قابل قبولی نداشتند. بدون استفاده از تیمار پیش سرمادهی درصد جوانه زنی در تیمارهای ۲۴ ساعت غوطه وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰، $p.p.m$ ۲۰۰۰ و دو دقیقه خراش دهی مکانیکی به ترتیب ۵۸/۵، ۵۶ و ۴۷/۵ درصد می باشد. با وجود دو هفته سرمادهی مرطوب درصد جوانه زنی این تیمارها با مقداری افزایش در حدود ۷۷/۲۵، ۷۶/۵ و ۵۳/۵۲ درصد شده است. در حالیکه در شرایط چهار هفته سرمادهی مرطوب درصد جوانه زنی در تیمارهای فوق به ترتیب حدود ۲۱/۲۵، ۱۲/۱۲ و ۱۵ درصد شد که تقریباً حدود ۷۷، ۶۵ و ۶۶ درصد کاهش نشان می دهد.

واژه های کلیدی: آللوپاتی، خردل وحشی، جیبرلیک اسید، خراش دهی، سرمادهی، جوانه زنی.

۱- مقدمه

خردل وحشی گیاهی، یک ساله و از خانواده شب بو (*Brassicaceae*) بوده که فقط توسط بذر تکثیر می یابد. حدود ۲/۵ تا ۳ ماه طول میکشد تا از یک بذر، گیاه کامل به وجود آید (Warwic et al., 2002). رکود (Dormancy) بذر یک ویژگی سازگارکننده در بعضی بذور به ویژه بذور علف های هرز برای بهینه سازی توزیع جوانه زنی در طول زمان است (بوولی ۲۰۰۳) و پایداری گیاهان را در محیط های همیشه در حال تغییر، مانند زمین های زراعی، افزایش می دهد (بورسلا و همکاران ۲۰۰۰، بنج و همکاران، ۲۰۰۰). برای مطالعه اثر عوامل مختلف بر ویژگی های جوانه زنی بذر نیاز است که رکود بذر به صورت مصنوعی و در آزمایشگاه با روش های ساده، کم هزینه، سریع و اثربخش از بین برود. به عبارت دیگر برای بدست

آوردن درصد بالایی از جوانه زنی در یک دوره زمانی کوتاه، اعمال پیش تیمار های به خصوص ضروری است. فواید پیش تیمار باید نسبت به هزینه ها و مشکلاتی که برای اجرای تیمار وجود دارد، موازنه شود (Barbosa et al., 2002). علت رکود بذر خردل وحشی ماده باز دارنده رشدی است که در غلظت های کم اکسیژن، در جنین تولید می شود. لایه ای از موسیلاژ ها و فنل ها در پوسته بذر خردل وحشی از طریق جلوگیری از انتشار اکسیژن به جنین، زمینه تشکیل این ماده را فراهم می نماید (Leon and Owen., 2004). برای مطالعه اثر عوامل مختلف بر ویژگی های جوانه زنی بذر نیاز است که رکود بذر به صورت مصنوعی و در آزمایشگاه با روش های ساده، کم هزینه، سریع و اثربخش از بین برود (Asghari et al., 2002). خراش دهی مکانیکی تکنیکی متداول برای غلبه بر نفوذ ناپذیری پوشش بذر به رطوبت و گازها به شمار می رود. سخت بذری در بسیاری از علف های هرز مانند گاو پنجه (*Abutilon theophrasti*) و خردل وحشی متداول می باشد (Foley et al., 2004). هنگامی که پوسته بذر نفوذ پذیر شود رکود بذر کاهش می یابد اگر شرایط محیطی (دما و رطوبت و اکسیژن) مناسب باشد بذر جوانه خواهد زد در حالی که بعد از دو سال انبارداری، بالاترین درصد جوانه زنی با استفاده از تیمار قرار دادن در اسید سولفوریک به مدت یک دقیقه به دست آمد (Warwick et al., 2005). در زمینه تاثیر تیمارهای پیش سرمادهی و خراش دهی مکانیکی و شیمیایی بر بذر محصولات کشاورزی و برخی از گیاهان زینتی اطلاعات زیاد وجود دارد در حالی که در مورد علف های هرز، حتی علف های هرز مهم کشور از جمله خردل وحشی اطلاعات کاربردی چندانی وجود ندارد. بنابراین، با توجه به گسترش روزافزون تمایل محققین کشور به مطالعه بذور گیاهان هرز از جنبه های مختلف این آزمایش به منظور یافتن روش های قابل اجرا ساده، کم هزینه، سریع و در عین حال کارآمد برای شکستن رکود بذر خردل وحشی و مطالعه تاثیر تیمارهای مختلف پیش سرمادهی و خراش دهی شیمیایی بر ویژگی های جوانه زنی بذر این گیاه هرز انجام می شود. در همین راستا تحقیق حاضر جهت بررسی نقش جیبرلیک اسید بعنوان کاتالیست بر شکستن رکود بذر خردل وحشی و تاثیر آن بر مولفه های جوانه زنی آن طراحی و اجرا شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- مواد

این آزمایش در آزمایشگاه مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی گرگان در سال ۸۹ انجام شد. جمعیت بذری به سه قسمت تقسیم شدند، دو قسمت از آن به ترتیب به مدت دو هفته و چهار هفته در دمای ۴ درجه سانتی گراد در شرایط مرطوب نگهداری شدند (سرمادهی مرطوب) و یک قسمت از بذور در شرایط آزمایشگاه و در دمای معمولی نگهداری گردیدند. در آزمایشات و بررسی های اولیه تیمارهای متعددی برای شکستن رکود بذر مورد استفاده قرار گرفتند که از میان آنها نه

تیمار که موثرتر به نظر می رسیدند انتخاب شدند. این تیمارها عبارتند از: قرار دادن در جیبرلیک اسید با سه غلظت p.p.m ۵۰۰، ۱۵۰۰ p.p.m و ۲۰۰۰ p.p.m به مدت ۲۴ ساعت و قرار دادن در اسید سولفوریک غلیظ (۹۸ درصد) به مدت یک، دو و چهار دقیقه و استفاده از کاغذ سنباده به مدت یک، دو و سه دقیقه. برای اعمال هر یک از نه تیمار خراش دهی در هر یک از سه گروه جمعیت بذری، ۲۰۰ عدد بذر سالم به طور تصادفی انتخاب ۲۰۰ عدد بذر نیز بعنوان شاهد بدون اعمال تیمار، از هر یک از سه قسمت جمعیت بذری انتخاب شدند. سپس بذور به صورت ۳ تکرار ۵۰ تایی در پتری دیش هایی که کف آنها یک نمایه کاغذ صافی قرار داده شده بود، به صورت تصادفی قرار گرفتند و سپس یک لایه کاغذ صافی نیز روی بذور قرار داده شد و در تمام مراحل آزمایش کاغذ صافی ها، مرطوب نگه داشته شدند.

۲-۱-۲- روش کار

برای اجرای تیمار جیبرلیک اسید نیز برای هر یک از تیمارها ۲۰۰ عدد بذر را جدا کرده و در سه غلظت (۵۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ p.p.m) به مدت ۲۴ ساعت قرار داده و بعد از آن بذرها از ظرف حاوی اسید جیبرلیک خارج و با آب شسته شدند. در مورد تیمار اسید سولفوریک غلیظ ابتدا برای هر یک از تیمارها ۲۰۰ عدد بذر را جدا کرده و سپس به مدت زمان مورد نظر (۱، ۲، ۴ دقیقه) در داخل یک ظرف شیشه ای محتوی اسید سولفوریک غلیظ (با خلوص حدود ۹۸ درصد) قرار دادیم و پس از پایان مدت زمان لازم، بذرها از ظرف حاوی اسید سولفوریک خارج و بلافاصله با آب فراوان شستشو می شوند تا باقی مانده اسید سولفوریک به طور کامل زدوده شد. در مورد تیمار سنباده به دلیل در دسترس نبودن دستگاه اسکاریفایر بذور با استفاده از کاغذ سنباده به مدت یک و دو دقیقه خراش دهی شدند. ۲۰۰ عدد بذر نیز به عنوان شاهد بدون اعمال تیمار، از هر قسمت از جمعیت بذری انتخاب شدند. شمارش بذور جوانه زده هر روز در ساعت معین انجام شد. بذوری جوانه زده محسوب می شوند که طول ریشه چه آنها حدود ۲ میلی متر یا بیشتر باشد. در انتهای آزمایش، بعد از دو هفته، بذور جوانه زده، برای ارزیابی قدرت زیست بذور، تحت آزمون تترازالیوم قرار گرفتند. به منظور اندازه گیری سرعت جوانه زنی بذور از روش ماکویر (Maquer) استفاده شد (Dhima et al., 2003).

$$Rs = \sum_{i=1}^n \frac{Si}{Di} \quad \text{معادله (۱)}$$

که در آن Rs سرعت جوانه زنی بذور و Si تعداد بذور جوانه زده در شمارش i ام و Di تعداد روز تا شمارش i ام می باشد. تجزیه آماری داده ها به وسیله نرم افزارهای SAS و مقایسه میانگین داده ها به روش LSD و در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد انجام شد. رسم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel و Sigma plot انجام گرفت (Soltani et al., 2006).

نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

نتایج تجزیه واریانس (جدول ۱)، گویای آن است که تأثیر تیمارهای خراش‌دهی، پیش‌سرمادهی و نیز اثرات متقابل آنها بر اجزای جوانه‌زنی و درصد بذور مرده (DSP) معنی‌دار گردیده است ($P=0.05$) (جدول ۱). همچنین مقایسه میانگین‌ها (جداول نشان داده نشده اند)، حاکی از آن است که تأثیر تیمارها بر این چهار مولفه یکسان نبوده است. از آنجاییکه بین دو فاکتور آزمایش (تیمارهای خراش‌دهی و پیش‌سرمادهی) اثر متقابل معنی‌داری از لحاظ درصد نهایی جوانه‌زنی، یکنواختی جوانه‌زنی، سرعت جوانه‌زنی و درصد بذور مرده وجود دارد. با توجه به جدول مقایسه میانگین (جداول نشان داده نشده اند)، در دو شرایط عدم سرمادهی و دو هفته سرمادهی، تیمارهای دو دقیقه سنباده و همچنین تیمار ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m، باعث بهبود درصد جوانه‌زنی شده‌اند. در شرایط عدم سرمادهی درصد جوانه‌زنی تیمارهای ۲ دقیقه خراش‌دهی مکانیکی (کاغذ سنباده) و همچنین تیمار ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m، نسبت به شاهد (عدم اعمال هر گونه تیماری) به ترتیب ۸۳، ۸۶ و ۸۵ درصد افزایش داشته است. در حالی که بقیه تیمارها بهبود کمتری را در جوانه‌زنی باعث شده‌اند. اما با قرار گرفتن به مدت دو هفته در شرایط سرد و مرطوب، این اختلاف کمتر شده است. به طوریکه بهبود درصد جوانه‌زنی در تیمارهای ۲ دقیقه خراش‌دهی مکانیکی (کاغذ سنباده) و همچنین تیمار ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m، نسبت به شاهد به ترتیب ۷۰، ۷۹ و ۷۹ درصد می‌باشد. این امر در اثر افزایش درصد جوانه‌زنی تیمار شاهد به علت قرار گرفتن دو هفته‌ای در شرایط سرد و مرطوب بوده است. بعضی از تیمارها شامل غوطه‌ورسازی بذور در آب یا دیگر مایعات و قرار دادن بذور برای مدت مشخص در شرایط مرطوب، تأثیر تجمعی بر روی نرم شدن پوسته بذر دانه‌های سخت و نشست مواد بازدارنده رشد موجود در روی پوسته دارند (Voig *et al.*, 2006). در مطالعه روند جذب آب توسط بذور خردل وحشی، در هر یک از سه سطح پیش‌سرمادهی، تیمارها به سه گروه (تیمارهای دارای جذب آب زیاد، کم و متوسط) تقسیم و برای هر گروه از تیمارها فقط یک نمودار رسم شد. در شرایط عدم سرمادهی، بالاترین درصد جذب آب مربوط به تیمارهای دو دقیقه سنباده و همچنین تیمار ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m (گروه یک) و کمترین آن به تیمار شاهد تعلق دارد (گروه سه). بقیه تیمارها در بین این دو قرار گرفته‌اند (گروه دو) که تفاوت چندانی با هم نداشتند. با دو هفته قرار گرفتن در شرایط سرد و مرطوب میزان جذب آب در تیمار دو دقیقه سنباده و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسید جیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m افزایش داشته است؛ بهمین خاطر در گروه یک قرار می‌گیرند. کمترین درصد جذب مربوط به تیمار شاهد و ۴ دقیقه قرار گرفتن در اسید سولفوریک می‌باشد که این امر شاید به خاطر افزایش بذور مرده در این دو تیمار باشد. بنابراین در دو هفته پیش‌سرمادهی این دو تیمار در گروه سه قرار گرفتند. در اغلب مطالعات استفاده از اسید سولفوریک به عنوان روشی ساده و مؤثر جهت شکستن رکود بذوری با پوسته سخت، معرفی شده است (Dhima *et al.*, 2006). تیسچر و

همکاران (۲۰۰۴) دریافتند که تیمار اسید سولفوریک مؤثرترین تیمار در افزایش جوانه‌زنی کل بذور ارزن ۱ می‌باشد و نیز بیشترین سرعت جوانه‌زنی را دارا است. اما باید توجه داشت که کار با این تیمار به خاطر خطرناک بودن این ماده شیمیایی نیاز به مهارت و دقت لازم دارد و همچنین احتمال آسیب رسیدن به جنین زیاد می‌باشد. تیمارهای باقیمانده بین این دو گروه قرار داده شدند (گروه دو). در شرایط چهار هفته پیش سرمادهی بالاترین درصد جذب آب متعلق به تیمار شاهد و تیمار جیبرلیک اسید با غلظت ۵۰۰ p.p.m است که در گروه یک قرار گرفتند. اما چهار هفته قرار گرفتن در شرایط سرد و مرطوب باعث شده که میزان جذب آب آنها نسبت به گروه یک دو هفته سرمادهی مرطوب تنزل پیدا کند. علت این امر را می‌توان افزایش بذور مرده در شرایط چهار هفته سرمادهی دانست. در این شرایط دمایی تنها بذور مرده آب جذب می‌کنند. در شرایط دو هفته سرمادهی، بذرهایی که رکود آنها شکسته شده است، دارای جذب آب می‌باشند و تعداد بذور از بین رفته آنها بسیار کم است. این امر باعث افزایش سرعت و میزان جذب آب می‌شود. در شرایط سرمایی چهار هفته ای، بقیه تیمارها در گروه دو قرار گرفتند. مراجعه به نمودارها نشان‌دهنده بالا بودن میزان جذب نسبت به گروه‌های سه، در دو شرایط دمایی دیگر می‌باشد. باز هم علت آنرا می‌توان در افزایش بذور مرده پیدا کرد. در دو شرایط دمایی بالا، تیمارهایی که تأثیر کمتری در شکستن رکود داشتند در گروه سه قرار گرفتند. حال آنکه درصد بذور از بین رفته آنها نیز کم بود. بنابراین اکثر بذرهایی این گروهها، بذور دارای رکود می‌باشند. در حالی که در تیمارهای قرار گرفته در گروه دو در شرایط چهار هفته پیش سرمادهی، درصد بذور از بین رفته بسیار بالا رفته و همانطور که می‌دانیم این بذور نیز تا حدی دارای توانایی جذب آب می‌باشند. جداول همبستگی رابطه معنی‌دار و مثبتی را بین درصد نهایی جوانه‌زنی و حداکثر جذب آب نشان می‌دهند (جدول ۲). این موضوع بیانگر آن است که با افزایش درصد جوانه‌زنی یا به عبارتی با کاهش رکود بذرها، درصد جذب آب افزایش می‌یابد.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس واکنش مولفه‌های جوانه‌زنی و درصد بذور مرده در سه دوره سرمایی به تیمارهای مختلف خراش‌دهی

منبع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات		
		درصد نهایی جوانه زنی	سرعت جوانه زنی	یکنواختی جوانه زنی
پیش سرمادهی	۲	۳۲۵۱۴/۲۶**	۱/۸۹*	۹۲/۴۲**
خراش دهی	۵	۲۰۶۱۴/۲۶**	۰/۶۵۲**	۷۱/۶۱**
پیش سرمادهی×خراش دهی	۱۰	۱۱۰۹۷/۲۶**	۰/۹۱*	۱۲۶/۲۴**
خطا	۳۶	۶۷۲۲/۲۷	۷/۳۵۱	۱۴۳/۳۰

F:معنی‌دار در سطح احتمال پنج درصد **F:معنی‌دار در سطح احتمال یک درصد F:n.s: غیر معنی‌دار

جدول ۲- ضرایب همبستگی بین اجزای جوانه‌زنی، درصد بذور مرده و درصد جذب آب

صفت	حداکثر جوانه‌زنی	یکنواختی جوانه‌زنی	سرعت جوانه‌زنی	درصد جذب آب	درصد بذور از بین رفته
حداکثر جوانه‌زنی	۱				

¹ - *panicum virgatum* L.

			۱	۰/۴۶*	یکنواختی جوانه‌زنی
		۱	-۰/۶۸**	-۰/۱۷ ^{n.s}	سرعت جوانه‌زنی
	۱	۰/۰۳ ^{n.s}	-۰/۰۷ ^{n.s}	۰/۸۲**	درصد جذب آب
۱	-۰/۳۹**	۰/۱۴ n.s	-۰/۲۳ n.s	-۰/۷۹**	درصد بذور از بین رفته

۳- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر با توجه به نتایج به دست آمده بهترین تیمارها جهت کاهش رکود بذر خردل وحشی و بهبود جوانه‌زنی، تیمارهای ۲۴ ساعت غوطه‌وری در اسیدجیبرلیک با غلظت ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ p.p.m می‌باشد. به‌طور کلی می‌توان گفت تیمارهایی با درصد بالای جوانه‌زنی میزان جذب آب بیشتری نیز دارند و رابطه مثبتی بین آنها وجود دارد. غوطه‌وری در اسید جیبرلیک برای مدت یک روز یا کمتر، به طور معنی‌داری جذب را افزایش داده است. از آنجاییکه بهترین پاسخ به جوانه‌زنی در تیمارهای اعمال شده بر روی بذور قرار گرفته به مدت دو هفته در شرایط سرد و مرطوب مشاهده شد، اما همین تیمارها نه تنها بهبود جوانه‌زنی را در شرایط چهار هفته نشان ندادند؛ بلکه باعث از بین رفتن چشمگیر بذور در این شرایط شدند. بنابراین یافتن بهترین تیمار پیش سرمادهی که بین این دو تیمار (دو هفته و چهار هفته مرطوب) قرار می‌گیرد و همچنین انجام آزمایشاتی برای درک علت از بین رفتن بذرها در شرایط چهار هفته، لازم به نظر می‌رسد.

۴- مراجع

1. Asghari, J., Amir moradi, S., Kamkar, B. 2002. Weed physiology (No.1), reproduction and ecophysiology (Translation). University of Guilan Publications.
2. Barbosa, D., Gealdo, M. O., Alvarenga, M., Matovani, E., and Sants, F. D. 2005. Effect of acid scarification and different temperatures on physiological quality of *Strelitzia reginase* seeds. *Rev. Bras. Sementes*. 27:71-77.
3. Benech-Arnold, R. L., Sanchez, R. A., Forcella, F., Kruk, B. C., and Ghera, C. M. 1974 Environmental control of dormancy in weed seed banks in soil. *Field Crops Research*. 67:105-122.
4. Bewley, J. D. 2003. Seed Germination and Dormancy. *The Plant Cell*, 9: 1055-1066.
5. Dhima, K. V., I. B. Vasilakoglou, I. G. Eleftherohorinos, and A. S. Lithourgidis. 2006. Allelopathic potential of winter cereals and their cover crop mulch effect on grass weed suppression and corn development. *Crop Sci*. 46:345-352.
6. Foley, M. E. 2004. Review article: seed dormancy: an update on terminology, physiological, genetics, and quantitative trait loci regulating germinability. *Weed Sci*. 49: 305-317.
7. Leon, R. G., and Owen, M. D. K. 2003. Regulation of weed seed dormancy through light and temperature interaction. *Weed Sci*, 51:752-758.
8. LiBerman, M., and Davis, A.S. 2000. Integration of Soil, crop and weed management in low external input farming system. *weed Sci* 40, 27-47.



9. Soltani, A., Robertson, M.J., Rahemi-Karizaki, A., Poorreze, J., and Zarei, H. 2006. Modeling biomass accumulation and partitioning in chickpea (*cicerarietinum* L.). *J. Agron. Crop sci.* 192: 379-389
10. Tischler, C. R., Young, B. A., and Sanderson, M. A. 2004. Techniques for reducing seed dormancy in switchgrass. *Seed Sci & Technol*, 22:19-26.
11. Voigt, P. W., Tischler, C. R., and Poverence, M. M. 2006. Seed dormancy and its alleviation in lovegrass hybrids. *Crop Sci*, 36:1699-1705.
12. Warwick, S. I., Beckie, H. J., Thomas, A. G., and McDonald, T. 2005. The biology of Canadian Weeds. 8. *Sinapis arvensis*. L. (updated). *Canadian Journal of Plant Science*. 55: 171-183.

نقش پلی اتیلن گلایکول (PEG6000) بعنوان کاتالیست در ارزیابی توان آللوپاتیک ارقام گندم

حسین رضوانی^۱، جعفر اصغری^۲

^۱ عضو هیأت علمی مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی گلستان، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، گرگان، ایران

^۲ عضو هیأت علمی دانشکده علوم کشاورزی دانشگاه گیلان

ایمیل نویسنده مسئول: [Email: hosinrezvani@yahoo.com](mailto:hosinrezvani@yahoo.com)

چکیده

به منظور بررسی نقش پلی اتیلن گلایکول ۶۰۰۰ (PEG6000) بعنوان کاتالیست در ارزیابی توان آللوپاتیک ارقام گندم روی خصوصیات رشدی بذر علف هرز خردل وحشی، آزمایشی در محیط پتری دیش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار در آزمایشگاه فیزیولوژی مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی گرگان در سال ۱۳۹۱ انجام شد. تیمارهای آزمایش شامل عصاره آبی اندام های هوایی و زیرزمینی ارقام گندم شامل مروارید، مغان، تجن و آرتا در سه سطح ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد به همراه تیمار شاهد (آب مقطر) بود. برای تفکیک اثرات اسمتیک از اثر آللوپاتیک عصاره آبی ارقام گندم از پلی اتیلن گلایکول ۶۰۰۰ استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت عصاره درصد جوانه زنی، سرعت جوانه زنی، طول ریشه چه، طول ساقه چه، وزن خشک ساقه چه و وزن خشک کاهش یافت، به گونه ای که در بالاترین غلظت عصاره، رقم مروارید بیشترین میزان تاثیرپذیری و آرتا کمترین میزان تاثیرپذیری را نشان دادند. همچنین مشخص شد، با افزایش غلظت پلی اتیلن گلایکول (PEG) شاخص های رشد گیاهچه خردل کاهش یافت، ولی این کاهش معنی داری نبود. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین میزان بازدارندگی مربوط به عصاره اندام هوایی ارقام گندم است و میزان بازدارندگی ریشه در برابر صفات مورد بررسی کمتر از اندام هوایی بود.

واژه های کلیدی: آللوپاتی، غلظت عصاره، آلوکمیکال، پلی اتیلن گلایکول

۱- مقدمه

آللوپاتی معمولاً با برهمکنش بین گیاهان زنده همراه است و برای قرن ها در زمین های کشاورزی دیده شده است. با توجه به اهمیت سلامت عمومی و حفاظت محیط زیست، راه هایی برای کاهش مصرف علف کش ها و استفاده از تکنولوژی های سازگار با محیط زیست و ایمن موضوع اصلی پیشروی پژوهشگران علف های هرز بوده است. توانایی برخی ترکیبات طبیعی گیاهی که به صورت مؤثر از رشد علف های هرز جلوگیری می کند، افق جدیدی را در تحقیقات آینده در این زمینه باز کرده است (Huang and Lin., 2005). کنترل بیولوژیک علف های هرز بدون استفاده از ترکیبات شیمیایی علف کش برای مدت ها است که مورد توجه متخصصان علف های هرز و گیاهان زراعی قرار گرفته است. استفاده از آللوپاتی یا ترشحات گیاهی که دارای پتانسیل بازدارندگی در برابر علف های هرز باشد یکی از روش های بیولوژیک کنترل علف های هرز است (An et al., 2003). گندم از مهمترین گیاهان زراعی تأمین کننده غذای انسان است و کنترل علف های هرز گندم بخش قابل توجهی از فعالیت های تولیدی

آن را شامل می‌شود. مطالعات آللوپاتی گندم شامل بررسی آللوپاتی گندم در مقابل دیگر گیاهان زراعی، علف‌های هرز، آفات و بیماری‌ها، جداسازی و شناسایی ترکیبات آللوپاتیک، اثرات سمیت گندم روی خود گیاه (Autotoxicity) و مدیریت بقایای گندم می‌باشد (Wu *et al.*, 2003). مقایسه و جدا سازی ارقام گندم برای پتانسیل آللوپاتیک متفاوت به منظور استفاده از آن در مدیریت علف‌های هرز از جمله زمینه‌های مطالعه آللوپاتیک گندم است. مشاهده شد اختلاف ژنتیکی قابل توجهی از نظر پتانسیل آللوپاتیک بین ارقام گندم وجود دارد (Zuo *et al.*, 2007). همچنین مشخص شد، که عصاره آبی بقایای گندم برای تعدادی از علف‌های هرز خاصیت آللوپاتیک داشته و به طور قابل توجهی ظهور و رشد علف‌های هرز را کاهش می‌دهد. علاوه بر این ریزوی و همکاران (2000) مشاهده کردند که ترکیبات آللوپاتیک متفاوتی در ارقام مختلف گندم وجود دارد. مطالعات نشان داد که عصاره آبی گیاهچه‌ها و بقایای گندم اثر آللوپاتیک بر رشد تعدادی از علف‌های هرز دارند (Wu *et al.*, 2003). همچنین آللوپاتی گندم با کاهش شدت آفات و بیماری‌های همراه بوده است (Wu *et al.*, 2007). زو و همکاران (۲۰۰۷) پتانسیل ژنتیکی آللوپاتی در ۱۵ رقم مورد کشت در مناطق خشک چین را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که اختلاف ژنتیکی معنی داری بین ارقام مختلف از نظر آللوپاتی وجود داشت. علف‌هرز خردل وحشی از علف‌های هرز مشکل‌ساز در کشور و به ویژه استان گلستان می‌باشند که کنترل شیمیایی آن در برخی شرایط به دلیل نبود علفکش‌های انتخابی مناسب یا نژادهای مقاوم به علف‌کش با مشکل مواجه می‌شود. تحقیق حاضر به منظور بررسی نقش پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ بعنوان کاتالیست در ارزیابی توان آللوپاتیک ارقام گندم جهت استفاده از آن ارقام در سیستم مدیریت تلفیقی علف‌های هرز و در راستای کاربرد علف‌کش‌های بیولوژیک طراحی و اجرا شده است.

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش

۲-۱-۱- مواد

جهت بررسی اثرات آللوپاتیک اندام‌های هوایی و زیرزمینی ارقام گندم بر علف هرز خردل وحشی، آزمایشی در محیط پتريدیش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی درسه تکرار در سال ۱۳۹۱ در آزمایشگاه فیزیولوژی مرکز تحقیقات کشاورزی گرگان انجام شد. تیمارها شامل غلظت‌های ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ درصد عصاره آبی اندام‌های هوایی و زیرزمینی خردل وحشی به همراه تیمار پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ و چهار رقم گندم (شامل مروارید، مغان، تجن و آرتا) بود. اندام‌های خردل وحشی از مزرعه ایستگاه تحقیقات کشاورزی گرگان وابسته به مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان گلستان با موقعیت جغرافیایی ۵۴ درجه و ۲۵ دقیقه طول شرقی و ۳۶ درجه و ۴۵ دقیقه عرض شمالی در اوایل فروردین سال ۱۳۹۱ در مرحله گل‌دهی جمع آوری و با آب فراوان شسته شده و سپس اندام هوایی و زیرزمینی از یکدیگر جدا گردیدند. اندام‌های تفکیک شده گیاه خردل وحشی به دور از نور خورشید و در دمای اتاق خشک شد و سپس توسط آسیاب برقی پودر گردیدند.

برای تهیه محلول ۱۰۰ درصد، ۱۰ گرم از پودر مذکور در ۱۰۰ میلی لیتر آب ریخته و به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر قرار داده شد و پس از عبور از کاغذ صافی محلول‌های با غلظت مورد نظر تهیه گردید.

۲-۱-۲- روش کار

محیط کشت در این آزمایش ظروف پتری دیش به قطر ۹ سانتی‌متر بود که در کف آن‌ها یک عدد کاغذ صافی واتمن شماره یک استریل شده قرار گرفت. بذور جهت ضد عفونی به مدت ۳۰ ثانیه در محلول هیپوکلرید ۱۰ درصد غوطه‌ور و بلافاصله با آب مقطر شستشو شدند. سپس در هر ظرف و در هر تکرار تعداد ۲۵ عدد بذر سالم ضد عفونی شده ارقام گندم شمارش و در هر یک از پتری دیش‌ها به طور یکنواخت بر روی کاغذ صافی قرار گرفت و به هر یک از آنها ۶ میلی لیتر عصاره آبی تهیه شده از اندام‌های خردل وحشی اضافه شد، به گونه‌ای که کاغذ صافی به محلول عصاره کاملاً آغشته گردید. سپس مجموع آن‌ها به ژرمیناتور با رطوبت نسبی ۶۰ درصد و درجه حرارت ۲۰/۲۵°C روزانه/شبانه با طول روشنایی ۱۲ ساعت منتقل شدند. شمارش بذور جوانه‌زده خردل وحشی به منظور تعیین سرعت جوانه زنی به صورت روزانه انجام گردید. معیار جوانه‌زنی خروج ریشه چه ۲ میلی‌متری از بذر می‌بود. شمارش تا زمانی که تعداد بذور جوانه زده در دو روز متوالی در هر نمونه ثابت بماند، ادامه یافت. به منظور اندازه‌گیری سرعت جوانه زنی بذور از روش ماکویر (Maquer) استفاده شد (Hartmann *et al.*, 1990).

$$RS = \sum_{i=1}^n \frac{Si}{Di} \quad \text{(معادله ۱)}$$

که در آن RS سرعت جوانه‌زنی بذور و Si تعداد بذور جوانه‌زده در شمارش i ام و Di تعداد روز تا شمارش i ام می‌باشد. زمان رسیدن به ۵۰ درصد حداکثر جوانه‌زنی بذور توسط برنامه Germin محاسبه شد. همچنین به منظور ارزیابی پتانسیل آللوپاتیک اندام‌های ارقام گندم در کاهش درصد جوانه زنی خردل وحشی، از مدل لجستیک سه پارامتری استفاده شد.

$$Y = a / [1 + (X/X50)^b] \quad \text{(معادله ۲)}$$

که در آن Y درصد جوانه‌زنی در غلظت عصاره آبی X، a حداکثر درصد جوانه زنی، X50 غلظت عصاره آبی لازم جهت ۵۰ درصد بازدارندگی حداکثر جوانه زنی و b نشانگر شیب کاهش جوانه زنی در اثر افزایش غلظت عصاره آبی می‌باشد (چوهان و همکاران، ۲۰۰۶). همچنین برای تفکیک اثرات پتانسیل اسمزی غلظت‌های مختلف عصاره آبی ارقام گندم از اثرات مواد آللوکمیکال از پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ به روش میشل (Michel, 1972) استفاده شد.

$$\varphi_s = -(1118 \times 10^{-2})c - (1118 \times 10^{-4})c^2 + \quad \text{(معادله ۳)}$$

$$(2/67 \times 10^{-4})ct - (8/39 \times 10^{-7})c^2$$

در این رابطه ϕ_s پتانسیل اسمزی بر حسب بار، C مقدار پلی اتیلن گلیکول بر حسب گرم بر لیتر و T دما بر حسب درجه سانتی گراد می باشند. در پایان آزمایش با استفاده از ده نمونه تصادفی از هر تیمار وزن خشک ریشه چه، وزن خشک ساقه چه، وزن خشک گیاهچه، طول ریشه چه و طول ساقه چه اندازه گیری شدند. تجزیه آماری داده ها به وسیله نرم افزارهای SAS و مقایسه میانگین داده ها به روش LSD و در سطح احتمال ۱ و ۵ درصد انجام شد. رسم نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel و Sigma plot انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

نتایج تجزیه و تحلیل داده ها (جدول ۱ و ۲) نشان داد که بطور کلی اثر عصاره آبی اندام های هوایی و زیرزمینی ارقام گندم و اثر متقابل آنها تاثیر معنی داری بر شاخص های رشد و مولفه های جوانه زنی خردل وحشی داشتند. همچنین غلظت های مختلف پلی اتیلن گلیکول (PEG 6000) اثر معنی داری بر صفات مذکور نشان نداد، که این موضوع موید آن است که پتانسیل اسمزی غلظت عصاره در تشدید اثر آلوکمیkal ها دخیل نبوده و احتمال اثر اسمزی ضعیف به نظر می رسد.

اثر عصاره اندام هوایی و زیرزمینی ارقام گندم بر شاخص های رشد خردل وحشی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد عصاره آبی اندام هوایی و زیرزمینی ارقام گندم باعث کاهش معنی دار کلیه صفات اندازه گیری شده در خردل وحشی شد (جدول ۲). مقایسه میانگین صفات (جدول ۳) نشان داد که در غلظت های پائین بین شاهد و غلظت ۲/۵ درصد اختلاف معنی داری از نظر آماری در کلیه صفات مشاهده نشد اما با افزایش غلظت عصاره اندام زیرزمینی و هوایی ارقام گندم از ۲/۵ به ۷/۵ درصد میزان بازدارندگی آن در صفات اندازه گیری شده افزایش نشان داد. این روند کاهش رشد در ارقام مختلف گندم متفاوت بوده است، بطوری که بیشترین کاهش طول ریشه چه خردل وحشی مربوط به رقم مغان و کمترین آن مربوط به رقم آرتا بود. نتایج بدست آمده با مشاهدات تاوا و ترک (2003) روی جو همخوانی دارد. همچنین در میان ارقام مورد مطالعه عصاره اندام هوایی رقم آرتا با افزایش غلظت عصاره به ۷/۵ درصد نسبت به شاهد باعث ۴۷ درصد کاهش وزن خشک ریشه چه و ۲۹ درصد کاهش وزن خشک ساقه چه خردل وحشی شدند و رقم مغان در همان غلظت ۷/۵ درصد سبب ۶۸ درصد کاهش وزن خشک ریشه چه و ۴۱ درصد وزن خشک ساقه چه گردیدند (جدول ۳). به گزارش، تاوا و ترک (۲۰۰۳) وزن خشک تاج خروس تیمار شده با عصاره گندم، ۷۲ درصد کاهش یافت که با نتایج این آزمایش همخوانی دارد.

اثر عصاره اندام هوایی و زیرزمینی ارقام گندم بر مولفه‌های جوانه‌زنی خردل وحشی

اثر عصاره اندام هوایی ارقام گندم بر درصد جوانه‌زنی خردل وحشی در سطح یک درصد معنی دار بود. نتایج نشان داد که بین ارقام مختلف از نظر تأثیر بر درصد جوانه‌زنی اختلاف قابل توجهی وجود داشت (جدول ۲) به طوری که ارقام رقیب گندم (مغان و مروارید) بیشترین تأثیرپذیری و ارقام غیررقیب (تجن و آرتا)، کمترین تأثیرپذیری را بر درصد جوانه‌زنی علف‌هرز خردل وحشی نشان دادند. با افزایش غلظت عصاره اندام هوایی درصد جوانه‌زنی خردل وحشی در ارقام مختلف کاهش یافت (جدول ۳). به طوری که جوانه زنی خردل وحشی در بالاترین غلظت عصاره ارقام رقیب ۴۷ درصد و ارقام غیررقیب ۶۷ درصد در مقایسه با شاهد آب مقطر کاهش یافت. در میان ارقام مورد مطالعه کمترین اثر آللوپاتیک در رقم تجن و بیشترین اثر آللوپاتیک در رقم مروارید مشاهده گردید. همچنین تأثیر عصاره اندام زیرزمینی ارقام گندم بر درصد جوانه‌زنی خردل وحشی در سطح یک درصد معنی‌دار بود (جدول ۲). بین ارقام مختلف از نظر این صفت اختلاف معنی‌دار در سطح یک درصد وجود داشت، و بیشترین کاهش درصد جوانه زنی از ۳۱ درصد در رقم تجن تا ۵۳ درصد در رقم مروارید متفاوت بود. وو و همکاران (2007) با بررسی پتانسیل آللوپاتی ارقام گندم بر روی چچم مشاهده کردند عصاره گندم باعث کاهش معنی‌دار درصد جوانه زنی علف هرز چچم گردید. چونگ و همکاران (2006) نیز اختلاف بین ارقام یونجه از نظر توانایی تولید مواد آللوپاتیک و تأثیر بر جلوگیری از رشد گیاهان همجوار یا در تناوب را گزارش کردند. آنها نشان دادند واکنش گیاهان مورد مطالعه نسبت به ارقام نخود به لحاظ درصد جوانه‌زنی کاملاً متفاوت بود.

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر عصاره آبی اندام‌های مختلف ارقام گندم بر جوانه‌زنی و رشد گیاهچه خردل وحشی

میانگین مربعات						
منبع تغییرات	درجه آزادی	درصد جوانه‌زنی	سرعت جوانه‌زنی	طول ریشه‌چه	طول ساقه‌چه	وزن خشک گیاهچه
تکرار	۲	ns/۰۰۰۰۰۲	ns/۰۰۰۰۰۱۳	ns۰۰۰۰۰۶۳/۰	ns۰/۰۰۰۲۴	ns۰/۰۰۰۰۰۰۱
فاکتور A (رقم)	۳	**۳۲۱/۴۷	۲/۳۱	**۳۰/۷۱	**۱۰/۳۱۹	**۰/۰۰۰۰۱۷
فاکتور B (اندام ارقام گند)	۲	**۱۱۴/۵۷	۱/۱۲**	**۲۰۵/۰۱۳	**۱۰۱/۱۰۱	**۰/۰۰۰۰۰۲
فاکتور C (غلظت)	۳	**۳۲۲۹۶/۷	**۲۳/۱۲	**۵۳/۲۱	**۲۵/۲۲۰	**۰۰۰/۳۱
A×B	۶	**۳۲/۱۸	**۰/۰۶۵	**۲/۳۷۱	**۰/۳۱۶	**۰/۰۰۰۰۱۷
A×C	۹	**۴۴/۷	**۰/۱۰۷	**۱/۰۱۶۳	**۰/۰۶	**۰/۰۰۰۰۳۲۳
B×C	۶	**۲۸/۷۱	**۰/۰۱۲۰	**۲۲/۱۵۶	**۴/۶۹	**۰/۰۰۰۲۰۱
A×B×C	۱۸	**۲۷/۰۷	**۰/۱۱۰۰۳	**۰/۰۱۴	**۰/۰۰۴۱	**۰/۰۰۰۰۱۱
اشتباه آزمایشی (E)	۷۸	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۰۸۱	۰/۰۰۰۰۰۰۱
ضریب تغییرات	-	۴/۲۳	۳/۲۵	۳/۵۶	۴/۸۳	۱/۱۵

NS: غیر معنی دار * و ** به ترتیب معنی‌دار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثر غلظت‌های مختلف پلی اتیلن گلایکول ۶۰۰۰ (PEG6000) بر جوانه‌زنی و رشد گیاهچه خردل وحشی

منابع تغییرات	درجه آزادی	درصد جوانه زنی	سرعت جوانه زنی	طول ریشه چه	طول ساقه چه	وزن خشک گیاهچه
تکرار	۲	ns/۰/۰۰۰۱۱	ns/۰/۰۰۰۰۰۰۴	ns/۰/۰۰۰۰۰۰۴	c/۰/۰۰۰۰۱۰۳	ns/۰/۰۰۰۰۰۰۵
رقم (A)	۳	**/۰/۰۰۰۰۲۲	**/۰/۰۰۰۰۱۴	**/۰/۰۰۰۰۳۹	**/۰/۰۰۰۰۷۱	**/۰/۰۰۰۰۴۷
غلظت PEG (B)	۳	ns/۰/۰۰۰۰۳۶	ns/۲/۱۸	ns/۰/۴۱۶	ns/۰/۱۶۴	ns/۰/۰۰۰۰۵۰
اثر متقابل رقم × غلظت PEG (A×B)	۹	ns/۰/۰۰۰۰۴۱۶	ns/۳/۱۸	ns/۵/۳۸	ns/۰/۰۰۰۰۳	ns/۰/۰۰۰۰۱۷
اشتباه آزمایشی (E)	۱۶	۰/۰۰۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۰۰۲۱	۱/۹۶	۱/۱۰۱	۰/۰۰۶
ضریب تغییرات	-	۵/۹۴	۳/۰۴	۱۱/۶۵	۶/۱۲	۸/۱۲

NS: غیر معنی دار * و **: به ترتیب معنی دار در سطح احتمال ۵ و ۱ درصد

جدول ۳ - مقایسه میانگین اثر آللوپاتیک عصاره اندام زیرزمینی ارقام گندم بر مولفه‌های جوانه زنی و شاخص‌های رشد گیاهچه خردل وحشی

ارقام	غلظت عصاره (درصد)	درصد جوانه زنی	سرعت جوانه‌زنی (بذر در روز)	طول ریشه چه (سانتی‌متر)	طول ساقه چه (سانتی‌متر)	وزن خشک گیاهچه (گرم)
مروارید	شاهد	a۹۵	a۶/۳۲	a۶/۴۱	a۷/۰۶	a۰/۰۴۱
	۲/۵	ab۸۸	ab۵/۷۸	ab۵/۹۱	ab۶/۳۱	ab۰/۰۳۹
	۵	b۶۸	b۴/۲۳	b۳/۸۳	b۴/۳	b۰/۰۲۷
	۷/۵	c ۵۵	c۱/۴۹	c۲/۱۲	a۲/۱۱	c۰/۰۱۵
مغان	شاهد	a۹۳	a۶	a۶/۱۰	a۶/۹۳	a۰/۰۳۹
	۲/۵	ab۸۶	a۵/۳۹	a۵/۱۲	a۵/۴۰	ab۰/۰۳۲
	۵	b۶۵	b۳/۵۳	b۳/۱۰	b۳/۹۷	b۰/۰۲۶
	۷/۵	c۵۳	c۱/۷۳	c۲/۳۰	c۱/۹۸	c۰/۰۰۲۱
آرتا	شاهد	a۹۳	a۵/۳۳	a۵/۹۳	a۶/۷۹	a۰/۰۳۵
	۲/۵	ab۸۹	ab۶/۶۴	a۴/۹۸	ab۵/۱۱	a۰/۰۲۱
	۵	b۶۰	b۴/۳۱	b۱/۸۸	b۲/۸۴	b۰/۰۰۱۸
	۷/۵	c۴۵	c۱/۵۲	c۰/۹۳	a۱/۷۳	c۰/۰۰۸
تجن	شاهد	a۹۲	a۶/۳۳	a۵/۳۰	a۶/۱۳	a۰/۰۲۳
	۲/۵	ab۸۸	ab۵/۷۹	a۴/۸۷	ab۵/۲۲	a۰/۰۲۱
	۵	c۶۲	b۳/۱۱	b۱/۸۶	b۲/۸۳	b۰/۰۰۸۳
	۷/۵	d۴۳	c۱/۱۵	a۰/۷۹	c۱/۸۱	c۰/۰۰۶

*: اعداد هر گروه در هر ستون که حداقل در یک حرف مشترک هستند، فاقد تفاوت آماری در سطح احتمال ۱٪ و ۵٪ بر اساس آزمون LSD هستند.

جدول ۴- مقایسه میانگین اثر آللوپاتیک عصاره اندام هوایی خردل وحشی بر مولفه های جوانه زنی و شاخص های رشد گیاهچه ارقام گندم

ارقام	غلظت عصاره (درصد)	درصد جوانه زنی	سرعت جوانه زنی (بذر در روز)	طول ریشه چه (سانتی متر)	طول ساقه چه (سانتی متر)	وزن خشک گیاهچه (گرم)
مروارید	شاهد	a95	a8/52	a4/18	a5/02	a0/026
	2/5	b88/6	ab7/88	ab3/69	ab3/98	ab0/031
	5	b68/5	b5/23	b2/12	b1/03	b0/023
	7/5	c 48/4	c3/63	c1/18	c0/55	c0/014
مغان	شاهد	a93/4	a8	a6/89	a4/92	a0/036
	2/5	ab87/7	a7/63	ab6/95	ab2/12	ab0/032
	5	b68/9	b4/83	b2/41	b1/16	b0/017
	7/5	c45/6	c2/86	c0/91	c0/35	c0/013
آرتا	شاهد	a91/5	a7/25	a5/78	a4/89	a0/027
	2/5	ab81	ab6/76	ab4/11	ab2/13	ab0/025
	5	b52/3	b4/32	b1/43	b0/84	b0/009
	7/5	c35/1	c2/55	c0/52	c0/62	c0/004
تجن	شاهد	a91/5	a7/36	a4/71	a4/18	a0/031
	2/5	ab78/4	ab6/82	ab3/21	ab3/94	ab0/027
	5	b50/3	b4/21	b1/01	b1/04	b0/012
	7/5	c37/1	c2/18	c0/48	c0/55	c0/006

*: اعداد هر گروه در هر ستون که حداقل در یک حرف مشترک هستند، فاقد تفاوت آماری در سطح احتمال 1٪ و 5٪ بر اساس آزمون LSD هستند.

بحث

وجود تنوع از نظر بازدارندگی آللوپاتیک بین ارقام گندم در مطالعات متعدد مورد تأکید قرار گرفته است. نتایج آزمایش حاضر نشان داد که بین ارقام مختلف گندم از نظر پتانسیل بازدارندگی آللوپاتیک اختلاف قابل توجهی وجود دارد. به طوری که برخی ارقام به میزان قابل توجهی جوانه زنی و رشد علف هرز مطالعه شده را کاهش دادند. از بین ارقام بررسی شده بیشترین بازدارندگی مربوط به رقم مروارید بود. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین میزان بازدارندگی مربوط به عصاره اندام هوایی است که میزان بازدارندگی ریشه در برابر صفات مورد بررسی کمتر از اندام هوایی بود. در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است که غلظت بازدارنده ها در برگ گندم بیش از دیگر اندامها است (Oueslati, 2003). نتایج نشان داد که با افزایش غلظت عصاره آبی اندام های هوایی و زیرزمینی ارقام گندم درصد جوانه زنی، سرعت جوانه زنی، طول ریشه چه، طول ساقه چه، وزن خشک گیاهچه بطور معنی داری کاهش یافت، به گونه ای که در بالاترین غلظت عصاره ارقام گندم، رقم مغان و مروارید بیشترین میزان تاثیرپذیری و رقم تجن و آرتا کمترین میزان تاثیرپذیری را نشان دادند. در بین صفات اندازه گیری شده طول ریشه چه خردل وحشی نسبت به طول ساقه چه و درصد جوانه زنی حساسیت بیشتری نسبت به حداکثر غلظت عصاره اندام هوایی و زیرزمینی ارقام گندم نشان دادند. در مطالعات متعدد گزارش شده است که حساسیت ریشه چه به مواد بازدارنده بیش از ساقه- چه یا درصد جوانه زنی است (Wu et al., 2007). در همین زمینه برخی از محققین پیشنهاد کردند که برای چنین

مطالعاتی اندازه‌گیری طول ریشه‌چه می‌تواند شاخص بهتری نسبت به طول ساقه‌چه و درصد جوانه‌زنی باشد (Nakan *et al.*, 2006). به طور کلی نتایج آزمایش حاضر نشان داد که برخی ارقام گندم پتانسیل بازدارندگی بیشتری در برابر علف‌هرز خردل وحشی دارا می‌باشند که این موضوع می‌تواند در برنامه‌های اصلاحی به منظور ایجاد ارقام با پتانسیل آللوپاتیک بالا مورد استفاده قرار گیرد. آگاهی از این موضوع به ویژه در مدیریت پایدار علف‌های هرز اهمیت زیادی دارد. از طرف دیگر با توجه به وجود علف‌های هرز مقاوم به علفکش و نیز عدم وجود علفکش انتخابی برای علف‌های هرز این موضوع می‌تواند اهمیت زیادی داشته باشد. بررسی اثر آللوپاتیکی سایر غلات نیز مؤید وجود تفاوت در توانایی آللوپاتیکی ارقام مختلف آنها است. به طوری که بررسی اثر آللوپاتیکی ارقام مختلف برنج نشان داده است که ارقام مختلف این گیاه توانایی آللوپاتیک متفاوتی دارند. ارقام مؤثر برای یک نوع علف هرز ممکن است در مورد سایر علف‌های هرز مؤثر نباشد. این تفاوت ممکن است ناشی از اختلاف غلظت مواد آلوشیمیایی یا نوع مواد آنها باشد (Rice, 2002). اصولا ترکیبات دگرآسیب از طریق تداخل در فرآیندهای مهم فیزیولوژیکی همچون جلوگیری از تقسیم سلولی و فعالیت برخی آنزیم‌ها، بر هم زدن تعادل هورمون‌های گیاهی، اختلال در جذب عناصر غذایی، تنفس و تغییر ساختار RNA و DNA می‌تواند باعث کاهش طول ساقه‌چه و ریشه‌چه شوند (Sisodia and Siddiqui, 2010).

نتیجه‌گیری

در ارزیابی توان آللوپاتیک ارقام گندم با استفاده از پلی‌اتیلن گلایکول (PEG) به عنوان کاتالیست مشخص شد، با افزایش غلظت آن و کاهش پتانسیل آب، درصد جوانه زنی تمامی بذور و شاخص‌های رشد گیاهچه ارقام گندم مورد مطالعه کاهش یافت، ولی این کاهش اثر معنی‌داری بر صفات مذکور نشان نداد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اثرات مشاهده شده مربوط به اثر دگرآسیبی علف‌هرز خردل وحشی بوده و پتانسیل اسمزی غلظت عصاره در تشدید اثر آلوکمیکال‌ها دخیل نبوده و احتمال اثر اسمزی ضعیف به نظر می‌رسد. همچنین نتایج نشان داد که بیشترین میزان بازدارندگی مربوط به عصاره اندام هوایی است که میزان بازدارندگی ریشه در برابر صفات مورد بررسی کمتر از اندام هوایی بود. همچنین از بین ارقام بررسی شده بیشترین بازدارندگی مربوط به رقم مروارید بود. به نظر می‌رسد ترکیبات فنلی موجود در گندم با مکانیسم‌هایی مشابه از جوانه زنی و رشد علف‌های هرز جلوگیری می‌کنند اما شناسایی مکانیسم دقیق اثر آللوپاتی گندم بر علف‌های هرز به بررسی بیشتری نیاز دارد. از طرفی به دلیل تفاوت غلظت و نوع این ترکیبات در ارقام مختلف شناسایی ارقام با خواص آللوپاتی بیشتر و استفاده از این ارقام به منظور کنترل علف‌های هرز نیازمند مطالعات بیشتر است. لذا شایسته است بررسی‌های جامعی روی پتانسیل آللوپاتیک آن‌ها صورت گیرد تا امکان استفاده از آن‌ها در عرصه کشاورزی اعم از مبارزه با علف‌های هرز، آفات و

بیماری‌های گیاهی، اصلاح گیاهان زراعی و باغی و طراحی تولید علف کش‌ها و آفت کش‌های سازگار با محیط زیست، ایمن و قابل تجزیه از نظر زیستی فراهم گردد.

۴- مراجع

1. An. M, Pratley. J. E and Haig. T., 1998. Allelopathy: from concept to reality. Proceedings of the 9th Australian Agronomy Conference, Wagga Wagga, NSW, Australia.
2. Chauhan, B.S., Gill, G., and Preston, C. 2006. Factors affecting seed germination of annual sowthistle (*Sonchus oleraceus*) in southern Australia. Weed Sci. 54:854-860.
3. Hartmann, H., Kester, D., and Davis, F. 1990. Plant propagation, principle and practices. Hall Imitational Editions. 647p.
4. Huang LH, Ke. QM. and Lin. W. X. 2005. The theory analysis of ecological compensation mechanism. Rev. China Agri. Sci. Tech. 7:7-9
5. Nakan H., S. Morita, H. Shigemori and K. Hasegawa. 2006. Plant growth inhibitory compounds from aqueous leachate of wheat straw. Plant Growth Reg. 48: 215-219.
6. Oueslati O, 2003. Allelopathy in two durum wheat (*Triticum durum* L.) varieties. Agric. Ecosys. Environ. 96: 161-163.
7. Rice, E. L., 2002. Allelopathy. 2nd ed. Academic press. Orlando, FL.
8. Rizvi, S. J. H., V. Rizvi, M. Tahir, M. H. Rahimian, P. Shimi and A. Atri, 2000. Genetic variation in allelopathic activity of wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes. Wheat Information Service. Number 91: 25-29.
9. Sisodia, S., Siddiqui M.B. (2010). Allelopathic effect by aqueous extracts of different parts of *Croton bonplandianum* Baill. on some crop and weed plants. J. Agri. Extension Rural Dev. 2, 22-28.
10. Tawaha, A. M. and Turk, M. A. 2003. Allelopathic effects of black mustard (*Brassica nigra*) on germination and growth of wild barley (*Hordeum spontaneum*). Journal of Agronomy and Crop Science 189: 298-303.
11. Wu H, Haig T, Pratley J, Lemerle D and An M, 2002. Biochemical basis of wheat seedling allelopathy on suppression of annual ryegrass (*Lolium rigidum*). J. Agric. Food. Chem. 50: 4567-4571.
12. Wu H, Partley J, Lemerle D, An M, and Liu L, 2007. Autotoxicity of wheat (*Triticum aestivum* L.) as determined by laboratory bioassays. Plant Soil. 296: 85-93.
13. Wu H, Pratley J, Lemerle D, and Haig T, 2001. Wheat allelopathic potential against a herbicideresistant biotype of annual ryegrass. Proceedings of the 10th Australian Agronomy
14. Wu H, Pratley J, Ma W and Haig T, 2003. Quantitative trait loci and molecular markers associated with wheat allelopathy. Theor. Appl. Genet. 107: 1477-1481.
15. Zeng, R.S., A.U. Mallik and S.M. Luo. 2008. Allelopathy in Sustainable Agriculture and Forestry, Springer Verlag, Germany, 412p.
16. Zuo. S.P, Ma. Y.Q and Inanaga S., 2007. Allelopathy variation in dryland winter wheat (*Triticum aestivum* L.) accessions grown on the Loess Plateau of China for about fifty years. Cenet. Resour. Crop Evol. 54: 1381-1393.

بررسی تاثیر نقره بر مورفولوژی و ترکیب نانوساختار اکسید تنگستن تهیه شده با روش هیدروترمال

سحر شجاعی^۱، فاطمه عسجدی^{۱*}، وحید امیری^۱

^۱گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Asjodi@znu.ac.ir

چکیده

اکسید تنگستن به عنوان یک فوتوکاتالیست موثر در سالهای اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته است. یکی از روشهای افزایش بازده این فوتوکاتالیست افزودن نانوذرات فلزی به این اکسید می باشد. در این پژوهش تهیه اکسید تنگستن نانوساختاربا حضور درصدهای مختلف از نیترات نقره به روش هیدروترمال بررسی شد. نتایج به دست آمده از طیف پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نقره وارد ساختار اکسید تنگستن نشده ولی مورفولوژی این ترکیب را کاملا تغییر داده است. بدون حضور نقره ساختار ذرات کروی با اندازه زیر ۳۰ نانومتر تشکیل شده بود ولی با افزودن نقره مورفولوژی خاصی شامل لایه های مربعی با ضخامت نانو که به شکل کره کنار هم گرد آمده اند مشاهده شد. در درصدهای بالاتر نقره ذرات نقره روی ساختار قابل مشاهده بودند.

واژگان کلیدی: اکسید تنگستن، فوتوکاتالیست، روش هیدروترمال

۱- مقدمه

امروزه مسئله جایگزینی منابع پاک و تجدید پذیر انرژی یکی از چالشهای پیش روی دانشمندان است. در میان منابع انرژی جایگزین انرژی خورشیدی به واسطه گستردگی و دسترس آسان، ارزانی و فقدان اثرات سوء زیست محیطی از مهم ترین و اصلی ترین منابع پاک انرژی است. اساس فن آوری های مدرن فوتونی که از انرژی خورشید برای تولید الکتریسیته، سوخت های شیمیایی و گرما استفاده می کنند، نیم رساناها هستند. اخیرا WO_3 به عنوان نیم رسانا مورد توجه بسیار قرار گرفته است. این ماده نیم رسانایی از نوع n و با گاف انرژی ۲/۵ تا ۲/۸ (eV) است. این مقدار گاف انرژی بدین معنی است که این ماده قابلیت جذب ۱۲٪ از انرژی خورشید را دارد [۱]. این ماده بازده بالایی در تجزیه ترکیبات آلی از جمله دسته بزرگی از مواد سمی که با محیط زیست سازگار نیستند، دارد. WO_3 یک ماده تصفیه کننده با قابلیت کاربری در زمینه های: انرژی های برگشت پذیر است.

نانوساختار اکسید تنگستن به روش های مختلفی از جمله: رسوب شیمیایی [۲]، آندایزینگ [۳]، سل-ژل [۴]، روش های شیمیایی بهبود یافته با میکروویو [۵] و هیدروترمال [۶] می تواند ساخته شوند. در بین این روشها روش هیدروترمال به دلیل

سادگی و قابلیت صنعتی شدن مورد توجه است. از طرفی با توجه به اینکه کاربری این اکسید بستگی زیادی به مورفولوژی، اندازه کریستال و ساختار آن دارد و در روش هیدروترمال این پارامترها قابل کنترل هستند به نظر می‌رسد این روش مناسبی برای تهیه این اکسید باشد. برای مثال نشان داده شده که افزودن اوره و نمکهای ارگانیک و نیز ترکیب محلول در روش هیدروترمال مورد استفاده بر مورفولوژی اکسید تنگستن تاثیر دارد [۷]. در مورد اکسید تنگستن عوامل مختلف بر دمای تغییر فاز این اکسید نیز تاثیر می‌گذارند. برای بهبود خواص الکترونیکی و نوری آلاییدن و رسوب کردن فلزات بسیاری مانند مولیبدن [۸]، پالادیم [۹] و نقره [۱۰] بر روی این ترکیب بررسی شده است. نقره روی خواص فوتوکاتالیستی این ترکیب تاثیر مثبت دارد و تجزیه مواد ارگانیک سمی را بهبود می‌دهد. بنابراین مطالعه تاثیر این فلز بر مورفولوژی و تشکیل ترکیب اکسید تنگستن ضروری به نظر می‌رسد.

در این تحقیق تاثیر افزودن نقره بر مورفولوژی و ترکیب این اکسید با روش هیدروترمالیک مرحله‌ای بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

سدیم تنگستن دی هیدرات (ک \leq ۹۹٪)، آمونیوم اکسالات (ک \leq ۹۹٪)، نیترات نقره (ک \leq ۹۹٪) همگی ساخت شرکت سیگما-آلد ریچ در این پژوهش به کار گرفته شدند.

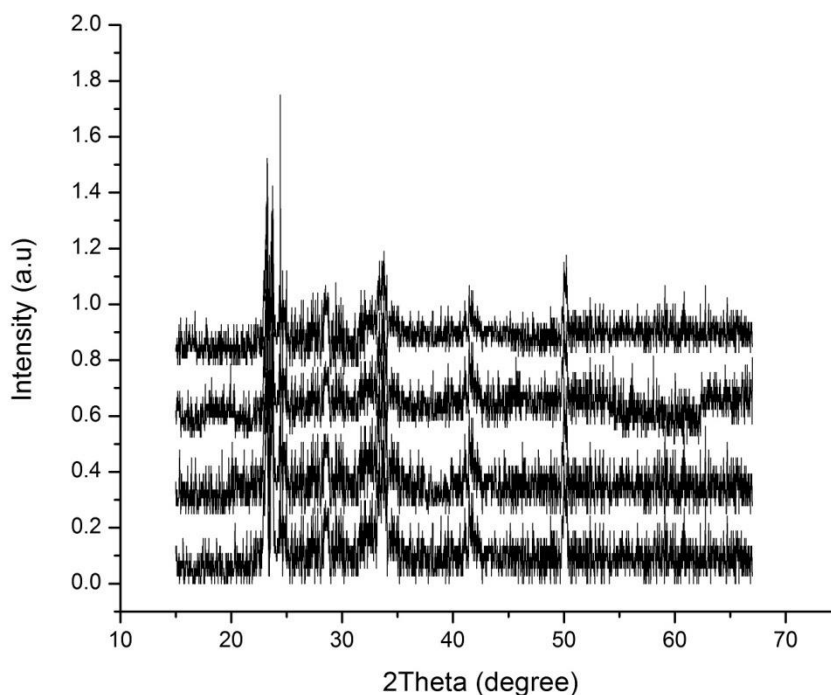
۲-۱-۲- روش کار

مقدار (mmol) ۰/۹۳۴ تنگستن دی هیدرات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۴۰ میلی‌لیتر اب مقطر دوبار تقطیر شده حل شده و سپس HCl به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن آن اضافه شد. پس از اضافه شدن HCl رسوب زرد رنگی تشکیل شد. پس از تشکیل رسوب زرد رنگ مقدار (mmol) ۲/۱۵ امونیوم اکسالات ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) به محلول اضافه شد. در این حالت محلول دوباره به حالت بی رنگ خود بازگشت. ۴۰ میلی‌لیتر اب مقطر دوبار تقطیر شده به این محلول اضافه شده و برای مدت زمان ۳۰ دقیقه هم زده شد. از محلول به دست آمده مقدار (mL) ۱۱/۵ در اتوکلاو ریخته شده و به مدت ۱۲ ساعت و در دمای 120°C درون آون گذاشته شد. پس از این مرحله نمونه به کوره‌ای با دمای 450°C انتقال یافته و به مدت یک ساعت درون این کوره قرار گرفت.

در تهیه نمونه‌های نقره‌دار همین مراحل طی شد با این تفاوت که مقادیر مناسب AgNO_3 به محلول اولیه تهیه شده اضافه شد به گونه ای که نسبت نقره به اکسید تنگستن برابر با ۱، ۳ و ۵٪ وزنی باشد.

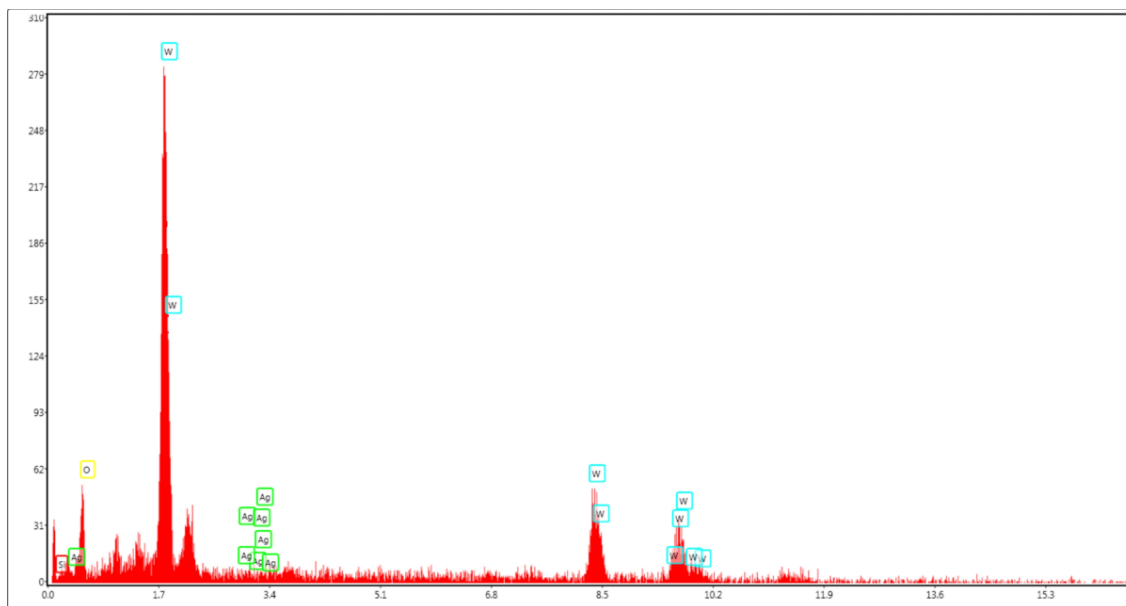
۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

نتیجه آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۱ آورده شده است. سه پیک اصلی ترکیب مونوکلینیک WO_3 (JCPDS) برابر با ۴۴۷۶-۸۹) در شکل مشاهده می‌شود. سایر پیکهای مشاهده شده در شکل ۱ نیز مربوط به همین ترکیب بوده و تایید کننده خلوص ماده تهیه شده است. عدم حضور پیک‌های نقره در طرح پراش احتمالاً به دلیل کم بودن مقدار نقره است. نقره بر بلورینگی ساختار نیز تاثیر قابل توجه نداشته و موجب پهن شدن پیکها نشده است. عدم جابجایی پیکها در طرح پراش نیز نشان می‌دهد که نقره وارد ساختار اکسید تنگستن نشده است. که البته با توجه به نا همخوانی اندازه و بار الکتریکی نقره و تنگستن این موضوع قابل پیش بینی بوده است. بنابراین نقره عمدتاً روی سطح ذرات نشسته و وارد ساختار نشده است.

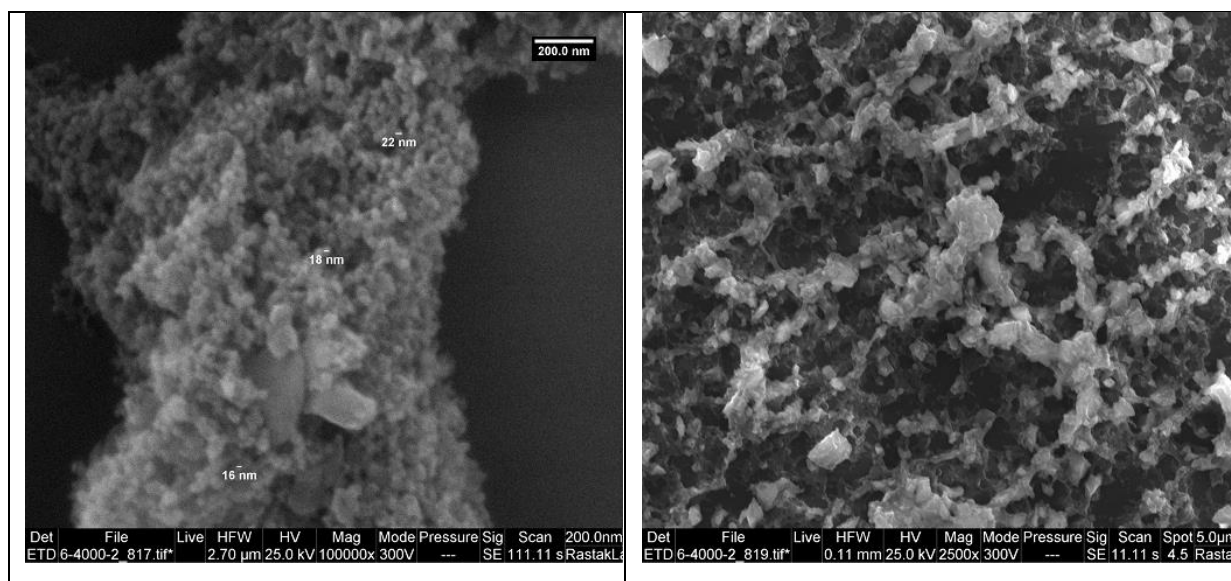


شکل ۱- طرح پراش پرتو ایکس مربوط به چهار نمونه ساخته شده

نتایج EDS نمونه‌ها وجود نقره در نمونه‌ها را تایید می‌کند. از آنجا که این آنالیز نقطه‌ای بوده و اعداد به دست آمده در آن قابل استناد برای کل نمونه نمی‌باشد از ذکر عدد خودداری شده است. با افزایش درصد نقره در نمونه‌ها عدد به دست آمده از این آنالیز نیز افزایش می‌یابد. برای مثال طیف EDS مربوط به نمونه با ۰.۵٪ نقره در شکل ۲ آورده شده است. شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه بدون نقره را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف آنالیز EDS نمونه با ۵ درصد وزنی نقره که وجود نقره در سطح نمونه را تایید می کند.



شکل ۳- تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه بدون نقره

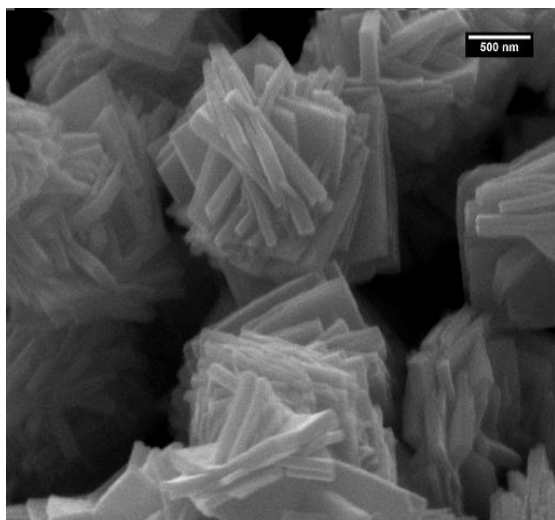
مشاهده می شود که در غیاب نقره ذرات به شکل کروی بوده و اندازه ذرات حدود ۲۵ nm است. شکل شماره ۴ تصاویر

میکروسکوپی سه نمونه حاوی نقره را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می دهد.

با اضافه شدن نقره به ساختار به شکل لایه های مربع شکل از اکسید تنگستن در آمده است که این لایه ها به شکل کروی

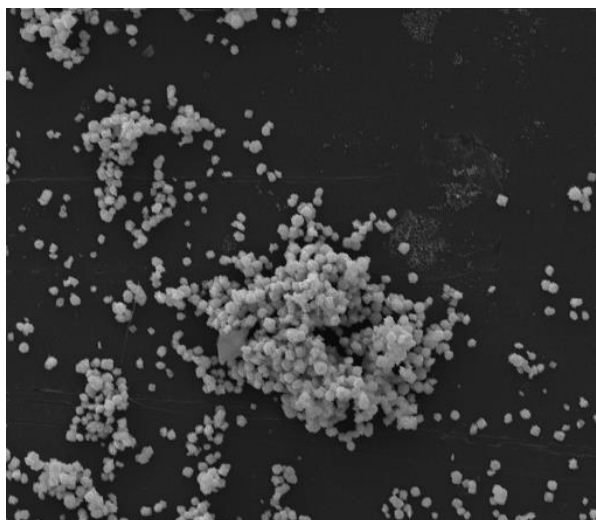
کنار هم گرد آمده اند. در واقع ساختار خود آرایش شونده با حضور نقره شکل گرفته است.

برای تشکیل این مورفولوژی در حضور نقره یک دلیل می تواند به این صورت باشد که در نبود نقره سطح ذرات اکسید تنگستن تشکیل شده به دلیل حضور یونهای WO_6^{3-} دارای بار منفی و در نتیجه نیروی دافعه هستند و در نتیجه ذرات کروی مجزا از هم تشکیل شده است. با حضور نقره یونهای $[Ag(OH_2)_6]^+$ در محلول تشکیل شده و بار منفی ذرات را خنثی می کنند و در نتیجه ذرات می توانند کنار هم مجتمع شده و ساختار خود آراینده را تشکیل دهند. نیروی محرکه این گرد آمدن کنار هم کاهش انرژی سطحی ذرات تشکیل شده است. ضمن اینکه حضور یونهای نقره روی صفحات خاص رشد ذرات را محدود به صفحات مرجح کرده و به همین دلیل لایه های مربعی شکل از ذرات اکسید تنگستن به وجود آمده اند.



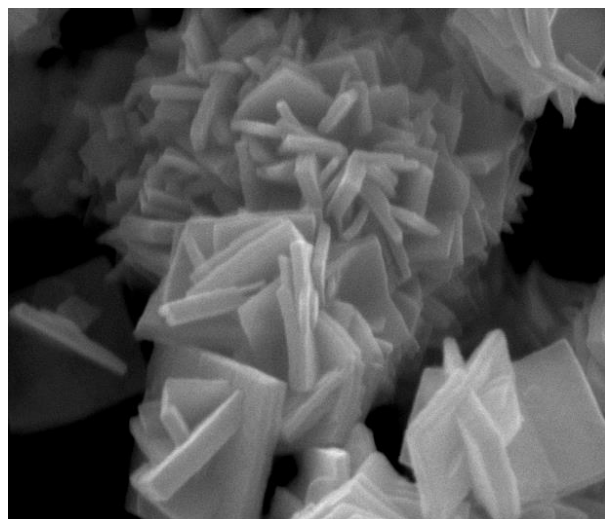
Det File Live HFW HV Mag Mode Pressure Sig Scan 500.0nm
ETD 6-4000-2_822.tif* 5.41 μ m 25.0 kV 50000x 300V --- SE 111.11 s RastakLab

ب



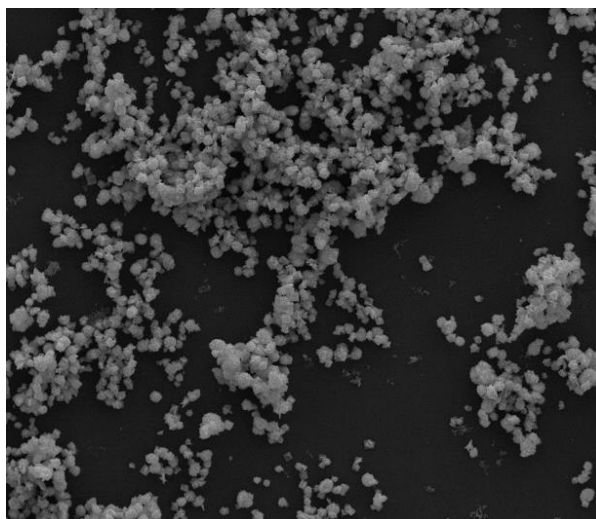
Det File Live HFW HV Mag Mode Pressure Sig Scan Spot 5.0 μ m
ETD 6-4000-2_823.tif* 0.11 mm 25.0 kV 2500x 300V --- SE 3.71 s 5.0 RastakLab

الف



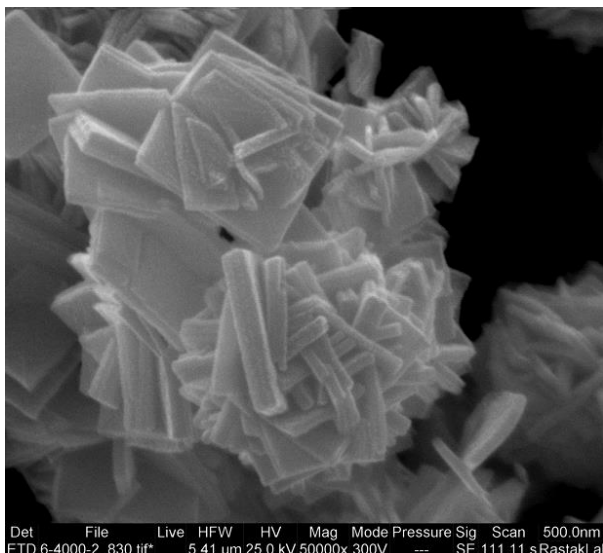
Det File Live HFW HV Mag Mode Pressure Sig Scan 500.0nm
ETD 6-4000-2_825.tif* 5.41 μ m 25.0 kV 50000x 300V --- SE 111.11 s RastakLab

د

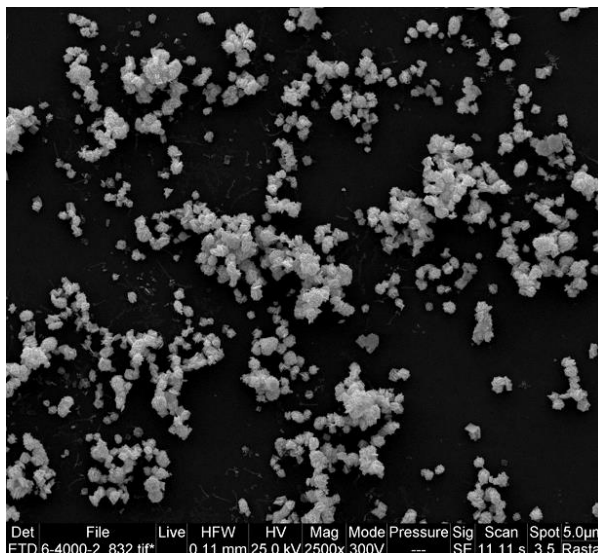


Det File Live HFW HV Mag Mode Pressure Sig Scan Spot 5.0 μ m
ETD 6-4000-2_827.tif* 0.11 mm 25.0 kV 2500x 300V --- SE 1.87 s 4.5 RastakLab

ج



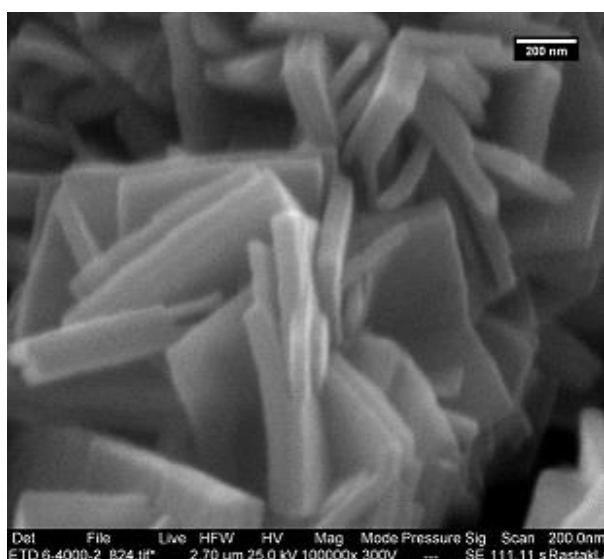
و



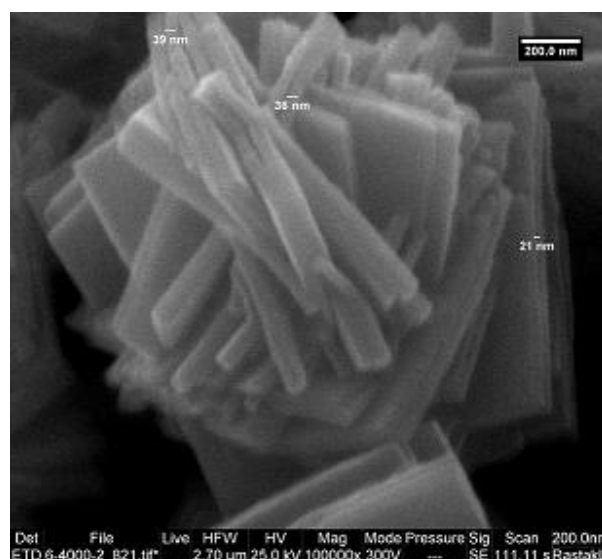
د

شکل ۴- تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی سه نمونه حاوی نقره الف-نمونه حاوی ۱ درصد نقره با بزرگنمایی ۲۵۰۰-ب- نمونه حاوی ۱ درصد نقره با بزرگنمایی ۵۰ هزار ج- نمونه حاوی ۳ درصد نقره با بزرگنمایی ۲۵۰۰-د-نمونه حاوی ۳ درصد نقره با بزرگنمایی ۵۰ هزار ه- نمونه حاوی ۵ درصد نقره با بزرگنمایی ۲۵۰۰-و- نمونه حاوی ۵ درصد نقره با بزرگنمایی ۵۰ هزار

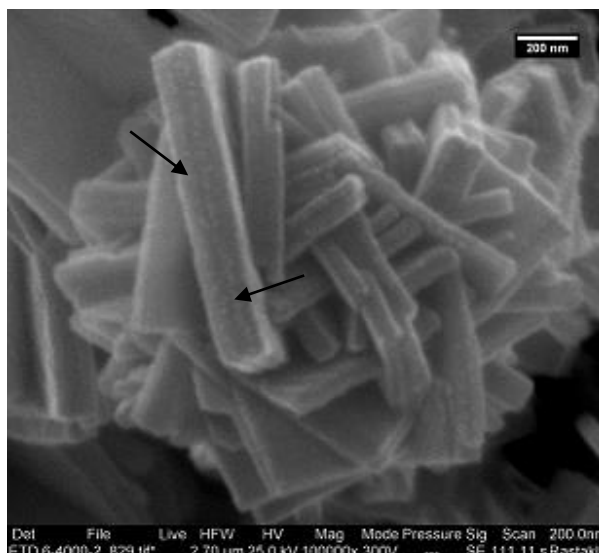
برای بررسی ابعاد ذرات تشکیل شده تصاویر با بزرگنمایی بالاتر از این سه نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که طول لایه‌های مربعی حدود ۸۰۰ نانومتر و ضخامت آن از ۲۰-۴۰ نانومتر می‌باشد. تغییر مقدار نقره روی مورفولوژی به دست آمده تاثیر چندانی ندارد. در مقادیر کم نقره ذرات نقره در ساختار مشاهده نمی‌شود ولی در مقدار ۵٪ نقره ذرات نقره بر روی ساختار لایه ای قابل مشاهده هستند. این ذرات در شکل ۴-ج مشخص شده‌اند.



ب



الف



ج

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۰۰ هزار الف- نمونه با ۱ درصد وزنی نقره ب-نمونه با ۳درصد وزنی نقره و ج- نمونه با ۵ درصد وزنی نقره

۴- نتیجه گیری

نتایج پراش پرتو ایکس تهیه اکسید تنگستن مونوکلینیک خالص با این روش را تایید کرد. عدم جابجایی پیکهای طیف پراش پرتو ایکس اکسید تنگستن با افزودن نقره و نیز مشاهده ذرات نقره بر روی ساختار در مقادیر بالای نقره نشان داد که نقره وارد ساختار اکسید تنگستن نشده است. حضور نقره بر مورفولوژی اکسید تاثیر زیادی داشته به طوری که ذرات کروی اکسید تنگستن با حضور نقره تبدیل به لایه های مربعی با ضخامت زیر ۵۰ نانومتر شدند که به صورت کروی کنار هم گرد آمده اند. این مورفولوژی خاص به نقش کاتیونهای حاوی نقره در طول مرحله واکنش نسبت داده شد.

۵- مراجع

- [1] Y. Sun, C. J. Murphy, K. R. Reyes-Gil, E. A. Reyes-Garcia, J. M. Thornton, N. A. Morris, and D. Raftery, *International journal of Hydrogen Energy*, **2009**, *34*, 8476-8484.
- [2] A. Boudib, C. Zhang, R. Snyders, M. Olivier, and M. Debliquy, *Procedia Engineering*, **2011**, *25*, 264-267.
- [3] J.Z. Ou, M.Z. Ahmad, K. Latham, K. Kalantar-zadeh, G. Sberveglieri, and W. Wlodarski, *Procedia Engineering*, **2011**, *25*, 247-251.
- [4] A. Korina, D. García, and R. Gómez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2018**, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.03.008>.
- [5] Z. Wang, P. Sun, T. Yang, Y. Gao, X. Li, G. Lu, and Yu Du, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2013**, *186*, 734-740.
- [6] A. Boudiba, C. Zhang, C. Bittencourt, P. Umek, M. Olivier, R. Snyders, and M. Debliquy, *Procedia Engineering*, **2012**, *47*, 228-231.



- [7] L.F. Lopes, F.M. Pontes , L.O. Garcia, D.S.L. Pontes, D. Padovani, A.J. Chiquito, S.R. Teixeira, Y.N. Colmenares, V.R. Mastelaro, and E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 736, 143 -151.
- [8]D.Zhou,F.Shi,D.Xie,D.H.Wang,X.H.Xia,X.L.Wang,C.D.Gu, andJ.P.Tu,*Journal of Colloid and Interface Science*,**2016**,465, 112-120.
- [9]S. Fardindoost,A. Irajizad,F.Rahimi, andR.Ghasempour, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 854-860.
- [10] M.A.M. Khan, S. Kumar, T. Ahamad, andA.N. Alhazaa, *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.01.343.

بررسی اثر قطر حباب در جوشش استخری با توجه به فرآیند الکترولیز

میثم شیرعلی^۱، دکتر سید علی علوی فاضل^۲، حامد رضوی نسب^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

۲- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه ماهشهر، ماهشهر، ایران

۳- مهندس برق، دانشگاه آبادان، آبادان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: meysam.shirali99@gmail.com

چکیده

الکترولیز در شیمی و صنعت، شیوه‌ای برای جداسازی عنصرها و ترکیب‌هایی است که با پیوند شیمیایی به هم متصل هستند. در این مطالعه به بررسی اثر قطر حباب در جوشش استخری با توجه به فرآیند الکترولیز پرداخته شده است. در این راستا ابتدا دستگاه آزمایشگاهی ویژه ای طراحی و ساخته شد. آزمایش‌ها تحت فشار آتمسفر در شارهای حرارتی و در غلظت‌های مختلف انجام پذیرفت. این دستگاه شامل محفظه‌ی شیشه‌ای عایق شده، به حجم 7000 cc و دارای استوانه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ به عنوان سطح گرم کننده می‌باشد. به منظور تجزیه و تحلیل نتایج آزمایشگاهی در هر شارحرارتی و غلظت، فیلم‌هایی با سرعت ۱۲۰۰ فرم بر ثانیه گرفته شد. نتایج نشان می‌دهند که قطر حباب‌ها با افزایش شارحرارتی افزایش می‌یابند این درحالی است که افزایش غلظت سدیم سولفات تأثیری در قطر حباب ندارد.

واژگان کلیدی: الکترولیز، سدیم سولفات، شار حرارتی، جوشش، غلظت

۱- مقدمه

به علت اهمیت ویژه‌ای که انتقال حرارت جوشش در فرآیندهای صنعتی دارد تاکنون تحقیقات فراوانی در این زمینه انجام شده است. به ویژه در کشورهای نظیر آلمان و آمریکا که درگیر تکنولوژی هسته‌ای هستند، تا کنون کارهای تحقیقاتی زیادی در این زمینه انجام گردیده است.

از جمله پارامترهای مهم در دینامیک حباب‌ها، قطر جدایش حباب است که تخمین دقیق آن برای سیستم‌های مختلف همواره با مشکل روبه‌رو بوده است. فرآیند تشکیل، رشد و حرکت حباب‌ها در فرآیند جوشش باعث افزایش قابل ملاحظه ضریب انتقال حرارت جوشش نسبت به مکانیسم جابه‌جایی بدون تغییر فاز می‌گردد.

فرآیند تغییر فاز از مایع به بخار توسط دو مکانیسم مختلف، تبخیر و جوشش، صورت می‌گیرد. در فرآیند جوشش براساس حرکت توده سیال به فرآیند جوشش استخری و فرآیند جوشش جریان‌ی تقسیم بندی می‌گردد، به‌صورتی که در غیاب حرکت توده سیال جوشش را جوشش استخری و در حضور آن جوشش را جوشش جریان‌ی (جوشش جابه‌جایی اجباری) می‌نامند. [۱]

به طور کلی، فرآیندهای همراه با تغییر فاز ویژگی‌ها و پیچیدگی‌های خاص خود را دارند ولی از آن جایی که شامل حرکت سیال هستند به عنوان نوعی از انتقال گرمای جابه‌جایی طبقه‌بندی شده‌اند. دستیابی به نرخ انتقال گرمای زیاد به ازای اختلاف دمای کم در طی این قبیل فرآیندها، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب نموده است. وابستگی به پارامترهایی همچون گرمای نهان h_{fg} ، کشش سطحی σ ، اختلاف چگالی بین دو فاز $(\rho_l - \rho_v)$ و ... باعث شده است مقادیر ضریب انتقال حرارت و نرخ انتقال گرمای حاصله در فرآیندهای همراه با تغییر فاز افزایش محسوسی را نسبت به مکانیسم‌های جابه‌جایی بدون تغییر فاز دارا باشد. [۲]

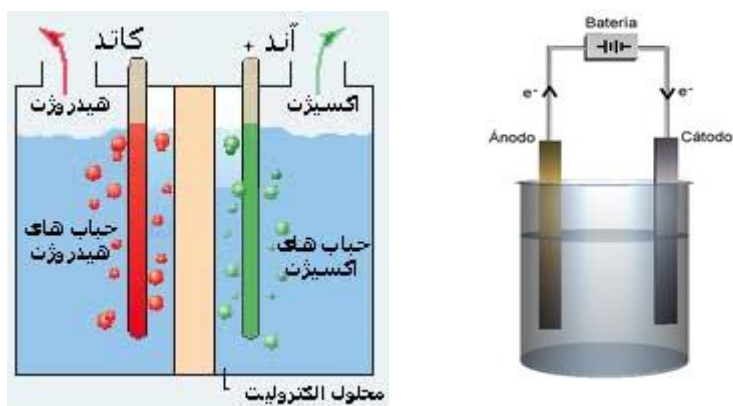
بسیاری از مسائل مهندسی شامل فرآیند جوشش هستند. به عنوان مثال سیکل‌های بسته تبرید و قدرت، شیرین سازی آب دریا، برج تقطیر، نیروگاه بخار و ... نام برد. از میان کاربردهای ذکر شده بویلرهای برج تقطیر متداول‌ترین تجهیزاتی هستند که فرآیند جوشش در آن‌ها رخ می‌دهد. ساخت، طراحی و بهینه سازی این تجهیزات نیازمند پیشگویی دقیق و علمی ضریب انتقال حرارت جوششی بین سطح گرم شونده و مایع محلول در حال جوشش می‌باشد. از این رو محققان همواره در تلاشند تا از طرق ارائه مدل‌های مناسب و البته دقیق پیشگویی کننده ضریب انتقال حرارت جوششی، دست به طراحی و بهینه‌سازی بویلرهای با عملکرد و راندمان حرارتی بزنند. در تلاش برای رسیدن به این منظور محققان بسیاری در این مسیر دست به انجام آزمایش‌ها بسیاری زده و نتایج آزمایشگاهی بسیاری به دست آورند که در نهایت به ارائه مدل‌های آزمایشگاهی مختلف منجر شده است. این مدل‌ها هرچند در پیشگویی ضرایب انتقال حرارت تمامی مخلوط‌ها دقیق نیستند ولی از لحاظ صنعتی دارای اطمینان قابل قبولی هستند. دانشمندان جهت انجام آزمایش‌ها خود در زمینه جوشش، جوشش استخری را برگزیدند. در پژوهش انجام شده نیز این فرآیند به علت کاربردهای فراوان در فرآیندهای صنعتی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. [۱-۵].

۱-۱- الکترولیز

الکترولیز، فرایند تجزیه یک محلول یا یک ترکیب مذاب با عبور دادن جریان الکتریکی از میان آن است. این محلول باید هادی جریان الکتریسیته باشد و یک محلول تنها وقتی هادی الکتریسیته خواهد بود که حاوی یون باشد.

الکترولیز در شیمی و صنعت، شیوه‌ای برای جداسازی عناصرها و ترکیب‌هایی است که با پیوند شیمیایی به هم متصل هستند. این جداسازی با گذراندن جریان الکتریکی مستقیم (DC) از میان این مواد صورت می‌گیرد. برای مثال زمانی که جریان الکتریکی از آب می‌گذرد اتم‌های هیدروژن و اکسیژن از هم جدا شده و به گاز تبدیل می‌شوند. این واکنش

شیمیایی فرایندی غیر خودبخودی (بدون رغبت و تمایل non-spontaneous) است که در غیر این صورت به وقوع نمی پیوندد. [۴]



شکل ۱- فرایند الکترولیز

روش الکترولیز را دانشمند فیزیکی‌دان و شیمیدان انگلیسی مایکل فارادی مطرح کرد. او مشاهده کرد که هنگام عبور جریان برق از درون محلول یک ترکیب شیمیایی فلز دار یک واکنش شیمیایی در آن به وقوع می پیوندد. اجرای این آزمایش بعدها به کشف الکترون‌ها توسط جوزف جان تامسون در ۱۸۹۷ و دیگران انجامید و بار هر الکترون 1.6×10^{-19} کولن تخمین زده شد. در آن زمان رابطه میان اتم و الکترون کشف نشده بود.

از دیدگاه صنعتی و تجاری تکنیک الکترولیز یک مرحله مهم در جداسازی عناصرها از منابع و صورت طبیعی آنها مانند سنگ معدن یا کانسنگ است. ولتاژی که برای رخ دادن الکترولیز مورد نیاز است پتانسیل تجزیه نامیده می‌شود.

رسانایی الکترولیتی هنگامی صورت می‌گیرد که یونهای الکترولیت بتوانند آزادانه حرکت کنند، چون در این مورد، یونها هستند که بار الکتریکی را حمل می‌کنند. به همین دلیل است که رسانش الکترولیتی، اساساً توسط نمکهای مذاب و محلولهای آبی الکترولیتها صورت می‌گیرد. علاوه بر این، برای تداوم جریان در یک رسانای الکترولیتی، لازم است که حرکت یونها با تغییر شیمیایی همراه باشد. [۵-۱].

۱-۲- جوشش استخری

اصولاً برای اندازه‌گیری ضریب انتقال حرارت جوششی می‌توان از جوشش استخری استفاده نمود. در جوشش استخری مایع درون ظرف ساکن بوده و تنها از طریق اغتشاشات مربوط به حباب‌ها دچار تلاطم می‌شود. جوشش استخری فرآیندی است که در اغلب موارد سطحی که در دمای بالاتر از دمای مایع اشباع قرار دارد و در درون و در عمق مایع قرار می‌گیرد.

مطالعه در این زمینه برای اولین بار توسط لیدن در سال ۱۷۵۶ انجام پذیرفت. او با ترتیب دادن آزمایش تولید فیلم بخار درون مایع روی سطح داغ موفق به ثبت نتایج آزمایش‌ها گردید. نوکیاما اولین کسی بود که به صورت علمی پی به نواحی مختلف جوشش برد. او توسط دستگاهی که به سیستم گرمایش کنترل شده توانی معروف است، توانست به نتیجه برسد. علی‌رغم دقیق بودن این آزمایش‌ها، به دلیل نبودن دانش لازم برای مدل‌سازی نتایج این آزمایش‌ها کاربردی نداشت تا این که در سال ۱۹۴۸ فابر و اسکورا موفق به تهیه تصویر کاملی از پدیده جوشش استخری شدند و توانستند وابستگی ضریب انتقال حرارت h را با ΔT نشان دهند. این دو محقق با ادامه انجام آزمایش‌ها موفق به اثبات قانون سرمایش نیوتن در جوشش استخری شدند و در نهایت نمودار جوشش را تهیه نمودند. آن‌ها با ادامه آزمایش‌های خود در زمینه جوشش آب از طریق سطح استوانه‌ای یک سیم داغ جوشش را به ۳ ناحیه عمده و ۶ ناحیه فرعی تقسیم کردند. کمی بعد با آزمایش‌های متعدد فابر متوجه شد که ازدیاد فشار در اختلاف دمای یکسان باعث کاهش اندازه حباب‌ها می‌شود. پس از آن فابر و اسکورا به همین آزمایش اکتفا کرده و نتایج آزمایش‌های خود را در قالب کتاب منتشر نمودند. بعدها همین آزمایش‌ها اساس و زمینه‌ساز تئوری‌های جوشش گردید [۶].

این پیش‌بینی‌ها، بعدها توسط دانشمندان دیگر تأیید شد طوری که آن‌ها توانستند با معیاری بخار در فشارهای مختلف در داخل لوله، مقدار دمای مازاد را برای جوشش مواد آلی فرار را روی سطح بیرونی لوله کنترل کنند و در نتیجه نمودار کامل‌تری از کلیه مراحل جوشش را به دست آورند.

نوکیاما اولین کسی بود که با استفاده از دستگاه پی به نواحی مختلف جوشش برد. این دستگاه آزمایش به سیستم گرمایش کنترل شده توانی معروف است که در آن دمای سطح و در نتیجه دمای مازاد متغیر وابسته و توان مصرفی و در نتیجه شار گرمایی متغیر مستقل است [۷].

نوکیاما مشاهده کرد جوشش که با حضور حباب‌ها مشخص می‌شود، قبل از $\Delta T \approx 5^{\circ}\text{C}$ شروع نمی‌شود. با افزایش بیشتر توان، شار گرما به شدت زیاد شده به طوری که پس از تجاوز آن از q''_{max} دمای سیم به طور ناگهانی به نقطه ذوب رسیده و سیم پاره شده است. اما با تکرار آزمایش با یک سیم پلاتینی که نقطه ذوب بالاتری دارد (2045 k در مقایسه با 1500 k) نوکیاما توانست بدون پارگی سیم به شار گرمایی بیشتر از q''_{max} دست یابد. سپس وقتی که توان الکتریکی را کاهش داد تغییرات ΔT_e با q'' مطابق منحنی سرمایش به دست آمد. وقتی که شار گرما به نقطه حداقل رسید، کاهش بیشتر در توان الکتریکی باعث کاهش شدید دمای مازاد شده و ادامه فرآیند منطبق بر منحنی گرمایش اولیه در جهت نقطه اشباع است. نوکیاما معتقد بود که اثر پس ماند در شکل نتیجه روش گرمایش با کنترل توان بوده که در آن ΔT_e یک متغیر

وابسته است. او معتقد بود که با استفاده از یک روش گرمایشی که در آن بتوان ΔT_e را کنترل کرد می توان قسمت خط چین منحنی را نیز به دست آورد. حدس او بعدها توسط درو و مولر تأیید شد [۸].

با مطالعه رژیم های جوشش استخری می توان به مکانیسم های فیزیکی حاکم بر جوشش پی برد. در این رژیم ها داده های شارحرارتی حاصل از یک سیم پلاتینی که با الکتریسیته گرم می شود و در آب غوطه ور است در مقابل درجه حرارت مازاد ترسیم شده است. همین روند در رفتار سایر سیالات نیز مشاهده می شود. پارامترهای مؤثر بر جوشش استخری عبارتند از میدان گرانش، کشش سطحی، میزان تحت اشباع بودن مایع، فشار و زبری. [۹].

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل مولتی متر، ترمومتر، دماسنج جیوه ای، دماسنج الکلی، بشر، استوانه مدرج، دوربین فیلمبرداری سرعت بالا، دستگاه اتوترانس AC/DC، چسب هل/مزدا، ترموکوبل مدل K، همزن، خمیر سیلیکون، لامپ ۱۰۰ وات بود. [۱۰].

از آنجایی که آزمایش های انجام گرفته بر پایه تولید گرما بوده، سعی بر آن بود که تا حد امکان از اتلاف حرارتی جلوگیری شود. کلیه سطوحی که در ارتباط با سطح خارجی قرار دارند به کمک عایق پشم شیشه پتویی blanket glass wool عایق بندی شده و همچنین سطح دور دستگاه با لایه ای از چسب ایزولاسیون پوشیده شد تا علاوه بر جلوگیری از اتلاف حرارتی در مقابل خطر برق گرفتگی مصون باشد. کلیه سیم ها و اتصالات از نوع نسوز و مارک تجاری Sil Tek ایتالیا می باشد که به گفته سازنده دارای مقاومت ثابت الکتریکی و دمایی تا 170°C می باشند. جنس هیترهای موجود در استخر آزمایش از فلز استیل ضد زنگ می باشد.

۲-۱-۱-دستگاه جوشش

دستگاه جوشش ظرفی شیشه ایی است با ابعاد مشخص و حجم تقریبی 0.044 m^3 است. جنس شیشه آن، سکوریت با مقاومت حرارتی بسیار بالا است. آزمایش ها روی میله افقی از جنس فولاد ضد زنگ SS304A با قطر داخلی ۱۰mm و قطر خارج ۲۲mm و طول ۲۷cm انجام شده است.

۲-۱-۱-منبع تغذیه

منبع تغذیه مورد استفاده جهت آزمایش (اتوترانس) دارای توان 100 kW/m^2 بوده که برای آزمایش مذکور مناسب می باشد.

۲-۱-۱-هیتر

هیتر مرکزی دستگاه یک میله استوانه‌ای دارای طول ۲۷۰ میلی‌متر و قطر خارجی ۲۲ میلی‌متر است. جنس استوانه از فولاد ضدزنگ است و هیچگونه واکنشی با مواد دیگر انجام نمی‌دهد. در طول آزمایش با توجه به اینکه توزیع گرما در جهت شعاعی مد نظر قرار گرفته شده در سطح مقطع و پوسته این استوانه چهار سوراخ وجود دارد که محل قرار گیری سنسورهای ترموکوپل است. عمق این سوراخ‌ها ۵۰ میلی‌متر است. در این سوراخ‌ها ۴ عدد ترموکوپل با زاویه‌ی قائم نسبت به یکدیگر و در چهار موقعیت مختلف نصب شده است. قطر هر سوراخ ۲mm بود. برای جا زدن ترموکوپل‌ها در این سوراخ‌ها از خمیرترمال سلیکون KE45T که ساخت شرکت Shinetsu ژاپن است، استفاده می‌شود. [۱۱].

۲-۱-۱- ظرف آزمایش

جنس ظرف آزمایش از شیشه سکوریت با ضخامت ۱۰ میلی‌متر انتخاب شده که توانایی مقاومت تا دمایی در حدود ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد را دارا می‌باشد. ابعاد این ظرف (۲۴۰×۱۵۰×۲۲۰ میلی‌متر) است. جهت متصل نمودن وجوه این ظرف به یکدیگر از چسب حرارتی سلیکون شرکت مزدا^۱ که به چسب سر سیلندر نیز مشهور است، استفاده شده است. برای ثابت ماندن غلظت مخلوط درون ظرف آزمایش سیستم مایع سازی و بخش بازگردانی بخارات در دستگاه تعبیه شده است. سیستم کنترلی ابزار دقیق دستگاه شامل نمایشگرهای دما، وات بر مترمربع، آمپر و ترموکوپل‌ها و سیم‌های اتصال ترموکوپل‌ها است. ترموکوپل‌ها از نوع K-Type بوده توانایی اندازه‌گیری دما را در محدوده ۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت گسسته دارند. سیستم الکترولیز دستگاه برق شهری با وات بر مترمربع ۲۲۰ ولت را گرفته و آن را به جریان DC با وات بر مترمربع متغیر و قابل تنظیم بین ۰ تا ۲۰ ولت تبدیل می‌کند. لازم به ذکر است که در این آزمایش از محلول سولفات سدیم و آب به‌عنوان الکترولیت جریان استفاده شد.

پس از راه اندازی دستگاه برای داده برداری، لازم است اطلاعات مربوط به هر مرحله ثبت و پردازش شوند. بدین منظور با استفاده از صفحه نمایش دماهای هر چهار ترموکوپل خوانده می‌شود. این دماها به ترتیب درون جدول به عنوان T1 تا T4 قرار می‌گیرند. دمای مایع درون ظرف هم توسط یک ترمومتر جیوه‌ای خوانده می‌شود و آن را نیز به‌عنوان دمای بالک (Tb) در جدول قرار می‌دهیم. به هر وات بر مترمربع مشخص اتوترانس، در جدول یک سطر اختصاص داده می‌شود به همراه هرووات بر مترمربعی که به وسیله اتوترانس اعمال می‌شود، آمپری را که نیز آن وات بر مترمربع ایجاد می‌کند در جدول ثبت می‌شود. برای اندازه‌گیری شدت جریان در این آزمایش از یک مولتی‌متر^۲ استفاده شده است. مولتی متر ساخت شرکت Cruiser بوده و دقت اندازه‌گیری ۰.۰۱ میلی آمپر را دارا می‌باشد.

در دستگاه آزمایش یک پنجره ویژه جهت مشاهده و ثبت اطلاعات فرآیند جوششی پیش‌بینی شده است که با استفاده از یک دستگاه دوربین دیجیتال استفاده شده محصول شرکت Canon مدل EOS 300D EX-F1 با سنسور ۶ مگاپیکسلی اطلاعات فرآیند جوشش ثبت و ضبط گردید.

۲-۱-۲-۲- روش کار ۲

به منظور انجام آزمایش ظرف آزمایش را ابتدا کاملاً تمیز و با آب مقطر شسته می‌شود سپس ۵ لیتر آب مقطر را درون سلول الکترولیتی ریخته و به کمک هیتر کمکی آب را گرم می‌کنیم تا دمای آب به دمای اشباع نزدیک شود. در نزدیکی نقطه جوش، هیتر کمکی را خارج کرده و هیتر اصلی را وارد مدار می‌کنیم دمای bulk را کنترل می‌کنیم تا مقطعی که تثبیت گردد و این دما را به عنوان دمای اشباع ثبت می‌کنیم. ترانس AC را روی $180 \text{ (w/m}^2\text{)}$ قرار داده شده و آمپر عبوری توسط مولتی متر خوانده و ثبت می‌گردد، سپس ۲ دقیقه فرصت داده می‌شود تا شرایط پایدار شود. حال ۵ گرم سدیم سولفات (۰/۰۰۷ مولار) به محفظه شیشه‌ای اضافه می‌کنیم. ترانس DC را روشن کرده و قطب منفی برق DC تولید شده از دستگاه الکترولیز را به هیتر مرکزی که جوشش حول آن انجام می‌شود متصل می‌کنیم و قطب مثبت برق خروجی از دستگاه الکترولیز را به میله فولاد ضدزنگ که در محلول قرار دارد متصل می‌کنیم و وات بر مترمربع DC را روی ۳ ولت قرار داده و کلیه داده‌ها را که شامل وات بر مترمربع و آمپر تولید شده از اتو ترانس AC و DC و دمای بالک و ۴ ترموکوپل را ثبت کرده و عکس و فیلم تهیه می‌کنیم و تا ۵ ولت این مراحل را ثبت می‌کنیم. برای غلظت‌های ۰/۰۱۴ و ۰/۰۲۸ و ۰/۰۵ مولار تکرار می‌کنیم و قطر حباب هر یک را توسط نرم افزار Digimizer و KM Player اندازه‌گیری می‌کنیم.

۳- نتایج و بحث

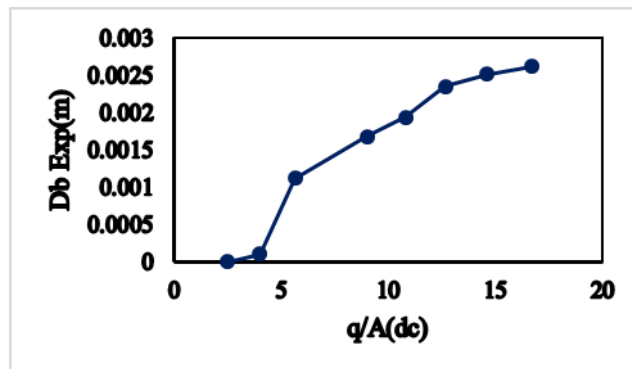
با انجام آزمایش‌ها بر روی آب مقطر و محلول الکترولیت سدیم سولفات و به ازای شارهای گرمایی مختلف، دمای سطح و دمای درون مخزن تعیین گردید و پس از بررسی و آنالیز عکس‌های گرفته شده در هر غلظت و شار گرمایی قطر حباب‌ها اندازه‌گیری شد.

۳-۱ سیال آب خالص

در این قسمت به بررسی تغییرات قطر حباب سیال آب خالص در فرآیند همزمان الکترولیز و جوشش می‌پردازیم. همان‌طور که می‌دانیم غلظت در جوشش آب خالص تأثیر گذار نیست و فقط شار گرمایی و اختلاف دمای بالک و دیواره بررسی می‌شود.

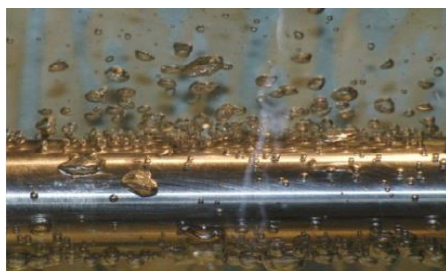
۳-۲ بررسی اثر قطر حباب سیال آب خالص با تغییر در شار حرارتی

در ابتدا آزمایش با آب دوبار تقطیر که به شکل خط مرزی برای مقایسه با محلول الکترولیت سدیم سولفات است انجام شد. همان طور که می دانیم غلظت در جوشش آب خالص تأثیر گذار نیست و فقط شار گرمایی در فرآیند همزمان الکترولیز و جوشش آب مقطر بررسی می شود. نمودار (۱) گویای این موضوع است که در اثر افزایش شار حرارتی، قطر حباب نیز افزایش یافته است که این موضوع بدان علت است که در اثر افزایش شار حرارتی پیوستگی حباب بیشتر می شود.



نمودار ۱- تغییرات قطر حباب سیال آب خالص بر حسب شار حرارتی

شکل (۲)، نمایی از پیوستگی حباب های سیال آب در شار گرمایی مختلف نشان می دهد.



(الف)



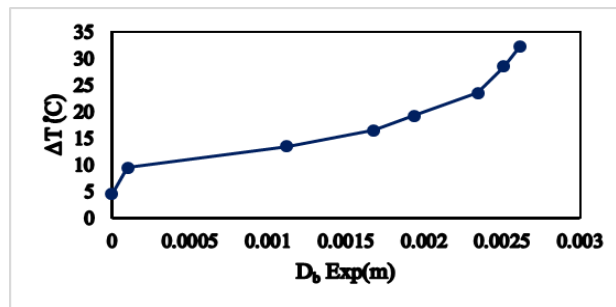
(ب)

شکل ۲- نمایی از قطر حباب سیال آب خالص؛ (الف): شار گرمایی کم، (ب): شار گرمایی زیاد.

همانطور که مشاهده می کنید در شار گرمایی بالا پیوستگی حباب های سیال آب خالص بیشتر شده است.

۳-۳ بررسی اثر قطر حباب سیال آب خالص با تغییر در اختلاف دمای بالک و دیواره

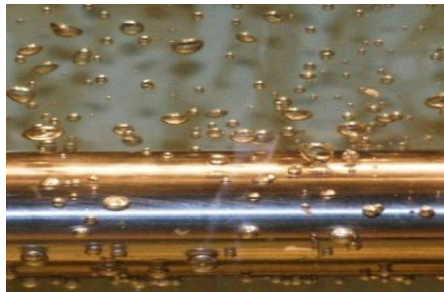
همانطور که در نمودار (۲) مشاهده می کنید در اثر افزایش اختلاف دمای بالک و دیواره قطر حباب نیز افزایش یافته است.



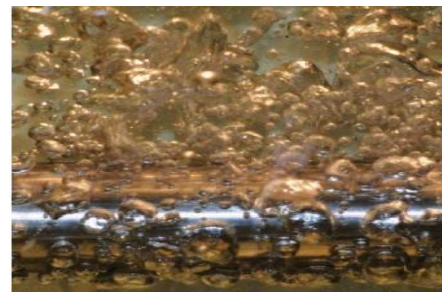
نمودار ۲: تغییرات قطر حباب برحسب اختلاف دمای بالک و دیواره

۳-۴ محلول الکترولیت سدیم سولفات

آزمایش‌های مربوط به محلول الکترولیت سدیم سولفات در فرآیند همزمان الکترولیز و جوشش در چهار غلظت ۴۰ gr، ۲۰، ۱۰ و ۵ انجام شد تا بتوان علاوه بر تأثیر شارگرمایی و اختلاف دمایی بالک و دیواره اثر غلظت محلول الکترولیت را نیز بررسی کرد. همان‌طور که می‌دانیم هرچه درصد ناخالصی در محلول بالاتر رود میزان حرارت داده شده برای رسیدن به نقطه حباب بیشتر می‌شود همچنین باید دقت نمود محلول اشباع به دلیل درصد بالای نمک دیرتر به نقطه حباب رسیده و باعث خوردگی زیادی در المنت و چسب ترمال سیلیکون می‌شود. نمایی از قطر حباب محلول الکترولیت سدیم سولفات در شارگرمایی کم و زیاد در شکل (۳) نشان داده شده است.



(الف): شار گرمایی کم

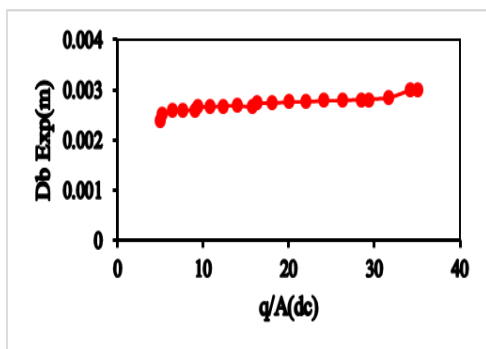


(ب): شار گرمایی زیاد

شکل ۳: نمایی از قطر حباب محلول الکترولیت سدیم سولفات

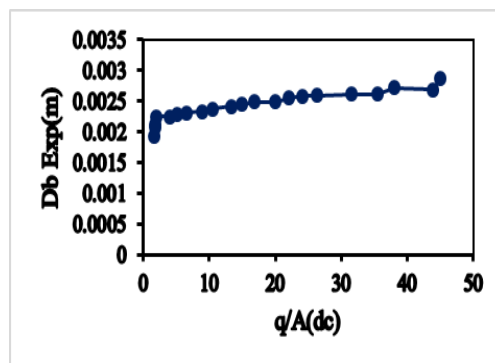
۳-۵ بررسی قطر حباب با تغییر در شارحرارتی

نمودار (۳) تا نمودار (۶)، تغییرات قطر حباب‌های محلول الکترولیت سدیم سولفات را در اثر افزایش شارگرمایی در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهند.



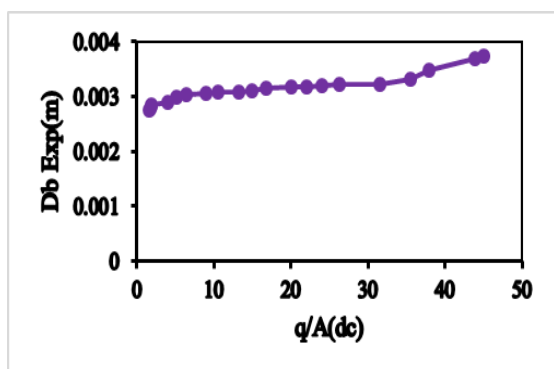
نمودار ۴: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۱۴

مولار برحسب شارحرارتی



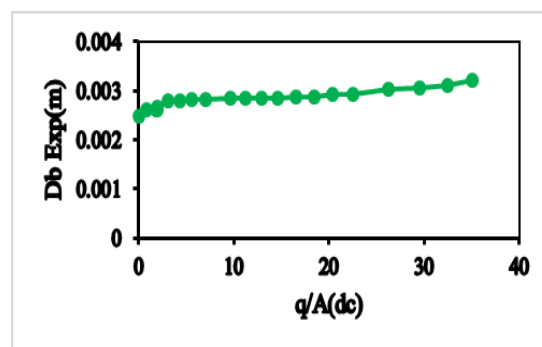
نمودار ۳: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت

۰/۰۰۷ مولار برحسب شارحرارتی



نمودار ۶: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۵

مولار برحسب شارحرارتی



نمودار ۵: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت

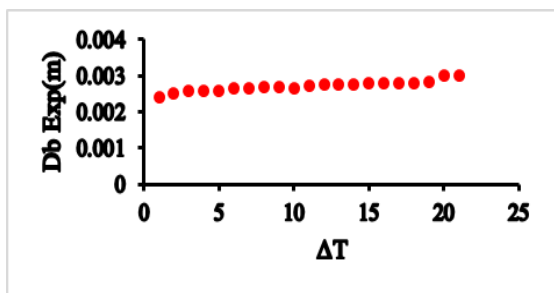
۰/۰۲۸ مولار برحسب شارحرارتی

همان طور که مشاهده می کنید با افزایش شارگرمایی، قطر حباب در محلول الکترولیت سدیم سولفات افزایش می یابد. این روند تغییرات خیلی آهسته و ملایم است. این موضوع بدان علت است که چون در این تحقیق شار حرارتی هیتر (AC) ثابت در نظر گرفته شده است نمودار تغییرات قطر حباب آهنگ ملایم و تقریباً ثابتی پیدا کرده است.

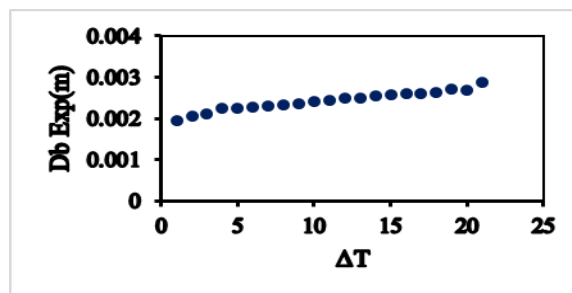
۳-۶ بررسی قطر با تغییر در اختلاف دمای بالک و دیواره

در نمودارهای (۷) تا (۱۰) تغییرات قطر حباب محلول الکترولیت سدیم در اثر اختلاف دمای بالک و دیواره مشاهده

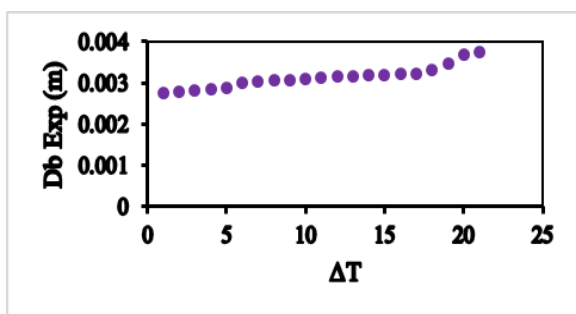
می شود.



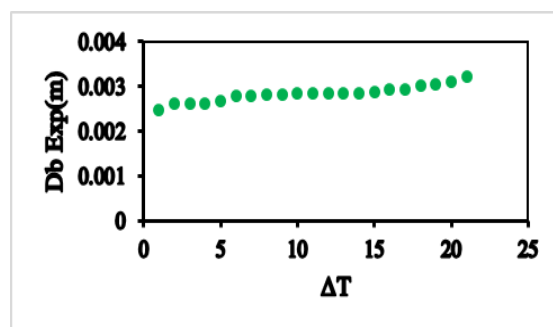
نمودار ۸: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۱۴ مولار برحسب اختلاف دمای بالک و دیواره



نمودار ۷: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۰۷ مولار برحسب اختلاف دمای بالک و دیواره



نمودار ۱۰: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۰۵ مولار برحسب اختلاف دمای بالک و دیواره

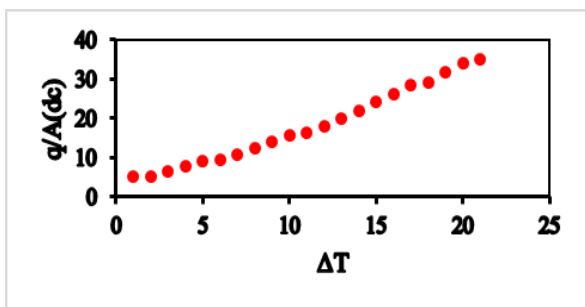


نمودار ۹: تغییرات قطر حباب سدیم سولفات در غلظت ۰/۰۲۸ مولار برحسب اختلاف دمای بالک و دیواره

همانطور که مشاهده می‌کنید در یک غلظت ثابت با افزایش اختلاف دمای بالک و دیواره قطر حباب محلول الکترولیت سدیم سولفات نیز افزایش یافته است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت قطر حباب‌های تولید شده نیز افزایش یافته است.

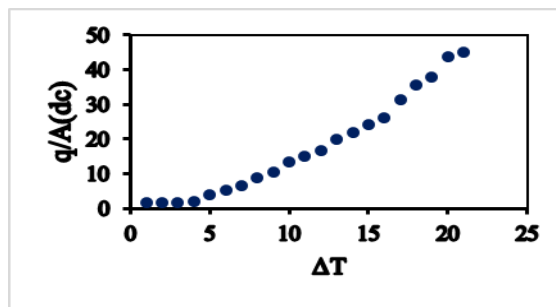
۳-۷ بررسی تغییرات شارحرارتی در اثر اختلاف دمای بالک و دیواره در فرآیند همزمان الکترولیز و جوشش

تغییرات شارحرارتی در اثر اختلاف دمای بالک و دیواره در فرآیند همزمان الکترولیز و جوشش برای غلظت‌های مختلف محلول الکترولیت سدیم در نمودارهای (۵-۱۱) تا (۵-۱۴) آورده شده است.



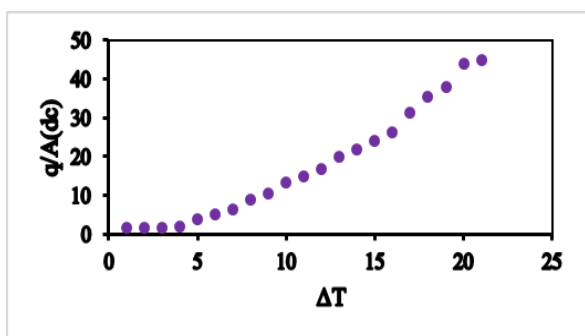
نمودار ۱۲: تغییرات شارحرارتی برحسب اختلاف دمای بالک

و دیواره در غلظت ۰/۰۱۴ مولار سدیم سولفات



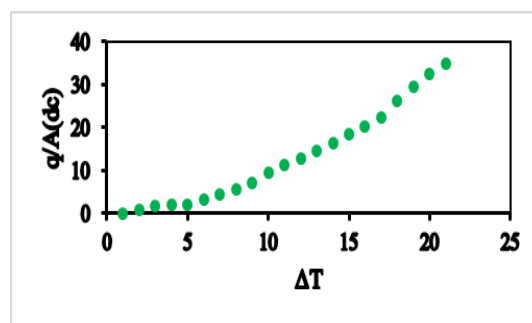
نمودار ۱۱: تغییرات شارحرارتی برحسب اختلاف دمای بالک

و دیواره در غلظت ۰/۰۰۷ مولار سدیم سولفات



نمودار ۱۴: تغییرات شارحرارتی برحسب اختلاف دمای بالک

و دیواره در غلظت ۰/۰۰۵ مولار سدیم سولفات



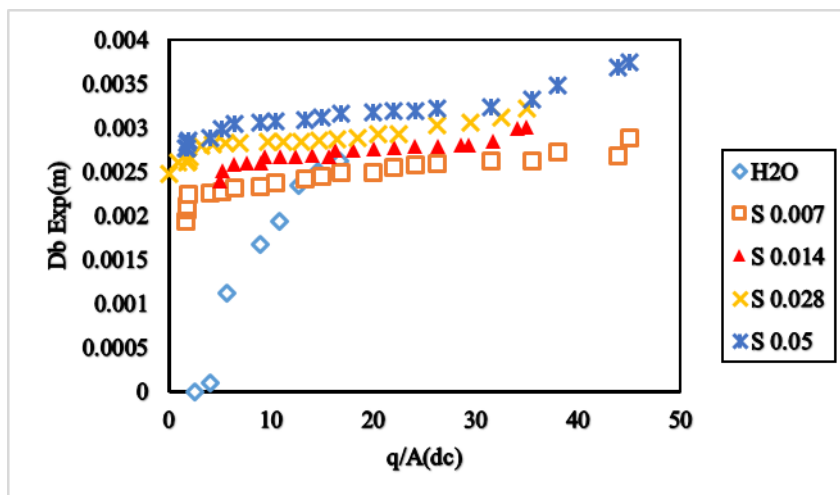
نمودار ۱۳: تغییرات شارحرارتی برحسب اختلاف دمای بالک

و دیواره در غلظت ۰/۰۲۸ مولار سدیم سولفات

همان‌طور که مشاهده می‌کنید در اثر افزایش اختلاف دمای بالک و دیواره، شارحرارتی روند صعودی داشته است. این روند تغییرات در اختلاف دمایی کم تقریباً ثابت است. لازم به ذکر است این تغییرات برای کلیه غلظت‌های مورد بررسی یکسان بود.

۳-۸ مقایسه تغییرات قطر حباب سیال آب خالص و محلول الکترولیت سدیم سولفات

نمودار (۱۵)، تغییرات قطر حباب‌ها را در اثر افزایش شارگرمایی در آب خالص و محلول الکترولیت سدیم در چهار غلظت متفاوت نشان می‌دهد.



نمودار ۱۵ : تغییرات قطر حباب سیال آب خالص و سدیم سولفات بر حسب شارحرارتی

همان طور که در نمودار (۱۵) مشاهده می شود با افزایش شارگرمایی قطر حباب در آب خالص و محلول الکترولیت سدیم سولفات برای هر چهار غلظت افزایش می یابد. طبق نمودار قطر حباب محلول الکترولیت سدیم سولفات در تمامی غلظت های مورد بررسی بیشتر از آب خالص می باشد.

۴- نتیجه گیری

پس از آنالیز فیلم ها و تصاویر ثبت شده، بررسی معادلات پیشنهادی، کلیه نمودارها و به طور کلی بررسی های انجام شده در فصل های گذشته برخی نتایج حاصل شده از این پژوهش به شرح زیر ارائه گردیده است.

افزایش قطر حباب های بخار برای آب خالص و محلول الکترولیت سدیم سولفات با افزایش شارحرارتی به علت اثر آمیختگی حباب ها در شارهای بالاتر

افزایش قطر حباب های بخار برای محلول الکترولیت سدیم سولفات نسبت به آب خالص

تأثیرات نامحسوس اثر غلظت محلول الکترولیت سدیم سولفات بر قطر حباب های بخار

اثر محسوس تغییرات کشش سطحی نسبت به سایر خواص فیزیکی بر تغییرات قطر حباب در آب خالص نسبت به محلول

الکترولیت

کاهش دانسیته نقاط مولد حباب بر سطح بر اثر افزایش کشش سطحی و کاهش خاصیت ترکنندگی سطح برای محلول

الکترولیت سدیم سولفات نسبت به آب

۵- مراجع



- [۱] اینکروپرا، ف.پ.، رستمی، ع.ا.، مقدمه‌ای بر انتقال گرما، ویرایش سوم، مرکز نشر دانشگاهی دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۸، جلد دوم، فصل دهم، ص ۶۳۹-۶۵۸.
- [۲] حاتمی، ع.، بررسی قطر جدایش حباب در محلول‌های الکترولیت، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ۱۳۸۸.
- [۳] مک کیب، اسمیت، هریوت، پوستی، ب.، عملیات واحد در مهندسی شیمی، ویرایش ششم، تهران، نشر کتاب دانشگاهی، ۱۳۸۸، جلد اول، فصل سیزدهم، ص ۳۹۳.
- [۴] هولمن، کاشانی حصار، م.ر.، ملک زاده، غ.، انتقال حرارت، چاپ نهم، انتشارات نما، ۱۳۸۵، فصل نهم، ص ۵۰۰-۵۱۵.
- [۵] ون نس، ه.س.، کلباسی، م.، ترمودینامیک مهندسی شیمی، چاپ هشتم، انتشارات جهاد دانشگاهی شاخه امیرکبیر، ۱۳۸۴.
- [6] Massoud, M., Engineering Thermo Fluids, university of Maryland, Department Mechanical Engineering, 2005, PP. 637-640.
- [7] G. Kandlikar, M Shoji, K. Dhir, "Handbook of Phase Change: Boiling and Condensation", USATAYLOR & FRANCIS, pp 121-140
- [8] Han, C.Y. and Griffith, P., The mechanism of heat transfer in nucleate pool boiling part II and III , Int J.Heat Mass Transfer, 1965, 8,880-920.
- [9] Mikic, B.B. and Rohsenow, W.M., A new correlation of pool boiling data including the effect of heat surface characteristics, ASME J.Heat Transfer, 1969, 91, 245-250.
- [10] Blochlo, R., Zum Einfluß der Oberlachenstruktur unterschiedlich bearbeiteter Heizflächen auf die Wärmeübertragung beim Blasensiden, Doctoral Dissertation, University of Karlsruhe, Germany, 1986.
- [11] Rohsenow ,W, M., "A method of correlating heat transfer data for surface boiling liquids , Trans, ASME, 1952, 74, PP. 969-975.
- [12] Bonjour, J., Clausse, M. and Lallemand, M., Experimental study of the coalescence phenomenon during nucleate pool boiling , Experimental Thermal and Fluid Science , 2000, 20,180-187.
- [13] W. Fritz, Berechnung des Maximalvolumensys von Dampfblasen, phs.z 36, 1935, 379-388.
- [14] Cole, R., Shulman, H.L., Bubble Departure Diameters at Subatmospheric Pressures, Chemical Engineering Progressive, 1966, vol.62, pp.6-16.
- [15] Cryder, D., Heat Transmission from Metal Surfaces to Boiling Liquids, Ind. Eng. Chem, 1930, Vol.24, pp.1382-1387.
- [16] Tolubinsky, V., On the Mechanism of Boiling Heat Transfer, Int. J. Heat Mass Transfer, 1966, vol.9, pp.1463-1470.

تثبیت آمینواسید L- تریتوفان بر روی نانوحفره سیلیکاتی SBA-15 و کاربرد آن در سنتز انانتیوگزین استرهای آلیلی از طریق اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن

سعدی صمدی^{*}، اکرم آشوری

آزمایشگاه سنتز نامتقارن، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: s.samadi@uok.ac.ir

چکیده

در این پژوهش نانوحفره‌های سیلیکاتی SBA-15 به روش هیدروترمال تهیه و با ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان عامل‌دار شد. سپس آمینواسید کایرال L-تریتوفان بر روی SBA-15 عامل‌دار شده تثبیت گردید. ساختار لیگاندهای ناهمگن کایرال تهیه شده (Tryp-SBA-15) با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، XRD، SEM، EDX و TGA شناسایی شد. لیگاندهای ناهمگن کایرال سنتز شده به همراه نمک تتراکسیس (استونیتریل) هگزاfluorofosfat مس (I) تحت شرایط مختلف (تغییر مقدار نمک مس، تغییر نسبت نمک مس به لیگاند کایرال ناهمگن سنتز شده، تغییر حلال و تغییر دما) در واکنش اکسایش نامتقارن پیوند C-H آلیلی سیکلوهگزن به کار برده شد. بیشترین فعالیت نوری استر آلیلی کایرال سنتز شده در حلال استونیتریل در دمای صفر درجه سانتی‌گراد به دست آمد و همچنین فزونی انانتیومری در مجاورت این لیگاند کایرال ناهمگن بیشتر از شرایط همگن بدست آمد.

واژگان کلیدی: اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی، سیکلوهگزن، سنتز انانتیوگزین، لیگاندهای ناهمگن کایرال، نانوحفره سیلیکاتی SBA-15، استر آلیلی کایرال.

۱- مقدمه

اکسایش آلیلی اولفین‌ها یکی از واکنش‌های پراهمیت در شیمی آلی است که در آن پیوند دوگانه (بر خلاف واکنش‌های اپوکسی‌دار شدن و دی‌هیدروکسیل‌دار شدن) دست‌نخورده باقی می‌ماند. به‌طور کلی در واکنش خارا^۱ -سوسنوفسکی^۲ احتمال تشکیل دو فرآورده استر آلیلی و کتون β,α -غیراشباع وجود دارد که استر آلیلی می‌تواند دارای یک مرکز فضایی جدید باشد. این واکنش در مجاورت تعداد زیادی از نمک‌های فلزی انجام می‌شود. عامل‌دار شدن در موقعیت آلیلی به دلیل ماهیت ویژه پیوند C-H آلیلی انجام می‌شود [۱-۴].

¹. Kharasch

². Sosnovsky

حدود دو دهه است که گروه های پژوهشی در سراسر دنیا در حال انجام آزمایش های گوناگونی بر روی واکنش اکسایش نامتقارن پیوند C-H آلیلی سیکلوالفین ها می باشند. این واکنش در مجاورت کمپکس کایرال مس، فرآورده آلیلی کایرال به دست می دهد. با توجه به موارد گفته شده و همچنین اهمیت نانوکاتالیزگرهای کایرال، بررسی این واکنش در مجاورت لیگاند کایرال ناهمگن و اکسنده ترشیو بوتیل پارا-نیتروپربنزوات *L*-تریپتوفان بر روی نانوحفره سیلیکاتی SBA-15 در دستور کار قرار گرفت.

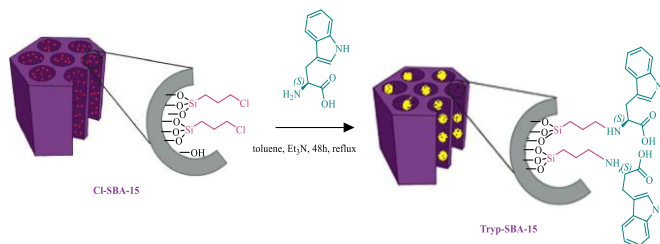
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی و حلال های مورد نیاز برای واکنش از شرکت مرک (Merck) و آلدریچ (Aldrich) تهیه شده و با روش های استاندارد خالص سازی شده اند. ستون های کروماتوگرافی با استفاده از سیلیکاژل ۶۰ (۰/۲-۰/۰۶۳ mm) و آلومینای ۹۰ فعال (خنثی) انجام گرفت. حلال های مورد استفاده در جداسازی با ستون کروماتوگرافی اتیل استات و *n*-هگزان ایرانی (این حلال ها قبل از استفاده تقطیر شدند) می باشند. حلال های مورد نیاز برای ستون کایرال (*n*-هگزان و ایزوپروپانول) از شرکت کالدون (Caledon) خریداری شده اند. پیشرفت واکنش با کمک ورقه های آلومینیومی آماده TLC پوشیده شده با سیلیکاژل ۶۰ (F₂₅₆) (دنبال شده است. تجزیه و تحلیل TGA-DTA از ۱۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه در هوا با استفاده از یک سیستم LINES PT-1000 انجام شد. آنالیز X-ray در دیفراکتومتر STOE و با استفاده از اشعه Cu K α به دست آمد. برای SEM از میکروسکوپ الکترونی TESCAN WEGA استفاده شد. میزان درصد فزونی انانتیومری ترکیبات سنتز شده با استفاده از دستگاه HPLC شرکت KNAUER (UV Detector = ۲۶۰) و ستون کایرال Nucleocel Alpha S (Manager = ۵۰۵۰، Pump = ۱۰۰۰۰) اندازه گیری شد.

۲-۱-۱- سنتز لیگاند کایرال ناهمگن Tryp-SBA-15 از طریق تثبیت آمینواسید *L*-تریپتوفان بر روی نانوحفره ی عامل دار شده CI-SBA-15

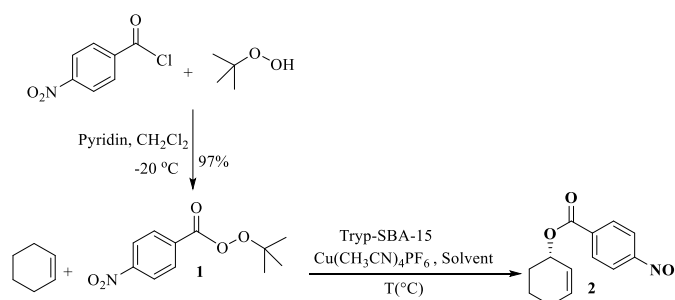
ابتدا نانوحفره SBA-15 و نانوحفره ی عامل دار شده CI-SBA-15 سنتز گردید [۵]، سپس برای تثبیت آمینواسید کایرال بر روی نانو حفره ی سیلیکاتی عامل دار شده، ۰/۴ گرم از SBA-15 به همراه ۰/۳ گرم آمینواسید کایرال *L*-تریپتوفان به یک بالن اضافه شد. سپس ۰/۳ میلی لیتر تری اتیل آمین و ۱۵ میلی لیتر تولوئن اضافه و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. پس از رسیدن به دمای محیط مخلوط واکنش صاف شده و رسوب باقی مانده بر روی صافی با اتانول شست و شو داده شد. سپس در دمای اتاق خشک گردید (طرح ۱). برای تایید تثبیت لیگاند کایرال بر روی نانوحفره ی عامل دار شده ی CI-SBA-15، از تکنیک های IR، SEM، XRD و TGA استفاده شد.



طرح ۱: تثبیت آمینواسیدهای کایرال بر روی نانوحفره عامل دار شده Cl-SBA-15

۲-۱-۲- سنتز استر آلیلی کایرال به وسیله نانوکاتالیست ناهمگن کایرال از طریق اکسایش آلیلی پیوند C-H سیکلوهگزن

در یک شلنک تیوب مقدار ۱۰ میلی گرم از لیگاند کایرال ناهمگن Tryp-SBA-15 و ۱۰ میلی گرم (۳ درصد مولی) تتراکیس (استونیتریل) هگزافلورو فسفات مس (I) به همراه ۲ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد. واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق تحت اتمسفر نیتروژن به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس ۵ میلی مول (۰/۵ میلی لیتر) سیکلوهگزن، ۰/۸ میلی مول (۰/۲۳ گرم) ترشیو بوتیل پارا-نیترو پر بنزوات [۶] به آن اضافه و میزان پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش صاف شد. کاتالیست باقی مانده بر روی صافی، ۳ بار با اتیل استات و آب مقطر شسته و خشک شد. محلول زیر صافی که حاوی فرآورده است با ۵ میلی لیتر اتیل استات و ۵ میلی لیتر محلول آمونیاک (۵ درصد) و به دنبال آن با ۵ میلی لیتر سدیم بی کربنات ۵ درصد استخراج شد. این عمل سه بار صورت گرفت. فاز آلی به دست آمده با استفاده از منیزیم سولفات خشک شد. پس از تبخیر حلال آلی استر کایرال (S)-سیکلوهگزنیل-۴-نیترو بنزوات با بازده خوبی (۹۰٪) به دست آمد (طرح ۲). ساختار فرآورده با استفاده از تکنیک های FT-IR، ¹HNMR و ¹³CNMR شناسایی گردید. پس از بازیافت نانوکاتالیست کایرال، عدم تغییر ساختار آن با طیف FT-IR تایید و کاتالیست بازیافت شده در واکنش های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



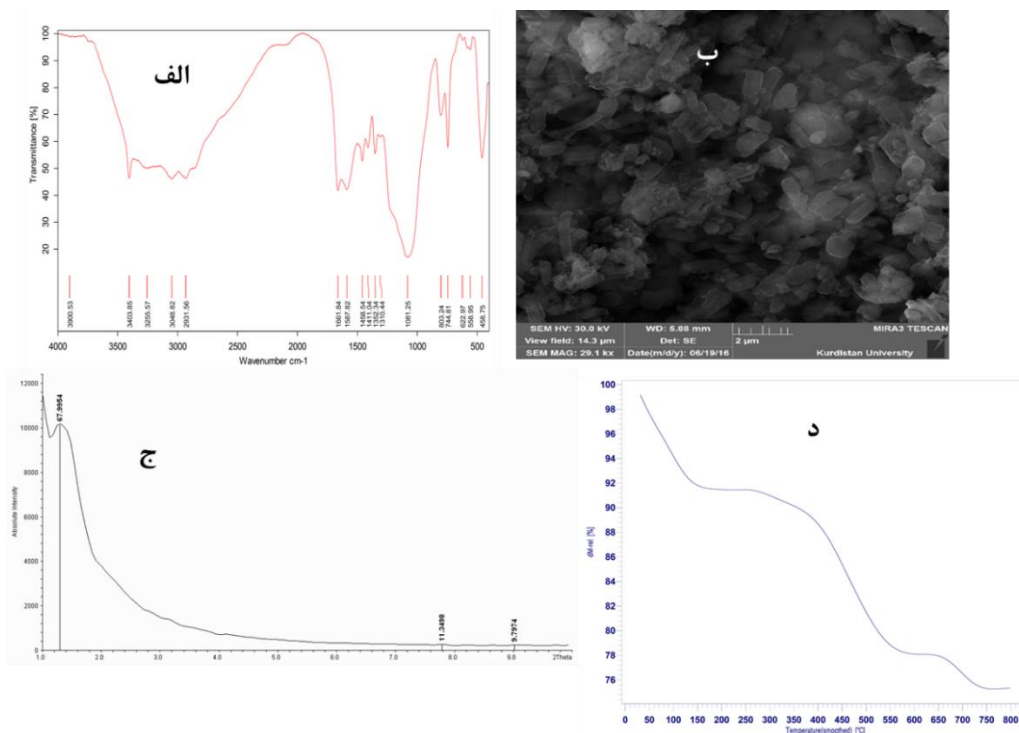
طرح ۲: واکنش سنتز استر آلیلی کایرال با استفاده از نانوکاتالیست ناهمگن کایرال از طریق اکسایش آلیلی پیوند C-H سیکلوهگزن

Tert-butyl-4-nitrobenzoperoxoate (1): Mp: 76-78 °C (lit. 75-78 °C[7]); ¹HNMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 1.45 (s, 9H, Me), 8.14-8.35 (m, 4H, Ar). ¹³CNMR (75 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) = 26.2, 84.7, 123.8, 130.3, 133.2, 150.7, 162.5.

Cyclohex-2-en-1-yl 4-nitrobenzoate (2): Mp: 69-71 °C (lit.68-71 °C[7]); $TLCR_f = 0.64$ (*n*-Hexane: EtOAc; 90: 10); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ_H (ppm) = 1.72-2.21 (m, 6H), 5.52-5.59 (m, 1H), 5.83-5.87 (m, 1H), 6.05-6.08 (m, 1H), 8.23 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ_C (ppm) = 18.8, 24.9, 28.3, 69.8, 123.4, 125.0, 130.7, 133.6, 136.2, 160.4, 164.3.

۳- نتایج و بحث

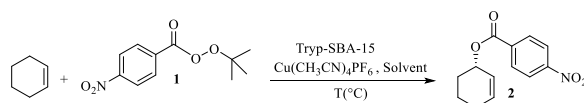
در آغاز بستر مزوپور SBA-15 به روش هیدروترمال تهیه و با کلروپروپیل تری-متوکسی سیلان عامل دار و در هر مرحله به کمک روش های طیف سنجی SEM-EDX, TGA, XRD و FT-IR شناسایی ترکیبات انجام شد. بعد از اطمینان از عامل دار شدن نانوحفره سیلیکایی، آمینواسید *L*-تریپتوفان بوسیله زنجیره کلروپروپیل بر روی SBA-15 تثبیت گردید. لیگاند کایرال ناهمگن Tryp-SBA-15 حاوی ۰/۳۴ میلی مول بر گرم از لیگاند تریپتوفان می باشد. طیف FT-IR، میکروگراف SEM و الگوی XRD دلالت بر حفظ خصوصیات ساختاری بستر در طی فرایند تهیه لیگاند کایرال ناهمگن Tryp-SBA-15 می باشد.



شکل: الف: طیف FT-IR. ب: میکروگراف میکروسکوب الکترونی پویشی (SEM). ج: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD). آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نانوحفره عامل دار شده Tryp-SBA-15.

اثر مقدار لیگاند کایرال ناهمگن Tryp-SBA-15 و مقدار تتراکیس (استونیتریل) هگزا فلوروفوسفات مس (I) بر واکنش در حلال های مختلف در دماهای مختلف مطالعه شد. نتایج نشان می دهد که با کاهش دما و افزایش قطبیت حلال انانتیوگزینی بیشتر می شود به طوریکه بهترین نتیجه در مجاورت ۱۰ میلی گرم لیگاند کایرال و ۳ درصد مولی از $CuPF_6(CH_3CN)_4$ در حلال

استونیتریل در دمای صفر درجه سانتی‌گراد بدست آمد. ساختار ترکیبات سنتز شده ۱-۳ با طیف‌های ¹HNMR و ¹³CNMR تایید شد. نتایج نشان می‌دهد که L-تریپتوفان تثبیت شده بر روی نانوحفره کاتالیزگری SBA-15 اطلاعات کایرالیته را به خوبی القاء نموده و استرهای آلیلی را با بازده بالا و فزونی انانتیومری قابل قبول بدست آمد. باید یادآور شد که در حضور کاتالیزگر همگن تریپتوفان، میزان فزونی انانتیومری (۰.۵٪) و بازده (۳۴٪) بسیار کم می‌باشد. با توجه به اینکه غالباً در شرایط ناهمگن از فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزگر کاسته می‌شود، نتایج بدست آمده بیان‌گر توانایی بسیار زیاد این سامانه‌ی کاتالیزگری در انتقال اطلاعات کایرالیته می‌باشد. در واقع نانوحفره سیلیکایی مانند یک نانو راکتور عمل نموده و واکنش‌دهنده‌ها برای انجام واکنش مجبورند از درون این نانو راکتور بگذرند، از این رو گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد.



جدول ۱: اثر نمک مس، حلال، افزودنی و دما بر واکنش اکسایش پیوند کربن-هیدروژن آلیلی سیکلوهگزن

آزمایش	Tryp-SBA-15 (میلی‌گرم)	CuPF ₆ (CH ₃ CN) ₄	حلال	دما	زمان (ساعت)	بازده (%)	فزونی انانتیومری
۱	۱۰	۳	استونیتریل	رفلاکس	۱۲	۹۰	۱۰
۲	۱۰	۳	استونیتریل	۲۵	۲۸	۹۰	۳۵
۳	۱۰	۳	استونیتریل	۱۰	۴۵	۸۵	۴۲
۴	۱۰	۳	استونیتریل	۰	۶۰	۸۵	۵۶
۵	۱۰	۲	استونیتریل	۰	۷۵	۸۵	۴۵
۶	۱۰	۱	استونیتریل	۰	۹۰	۷۷	۳۰
۷	۵	۳	استونیتریل	۰	۱۱۰	۶۰	۲۵
۸	۱۵	۳	استونیتریل	۰	۷۰	۸۵	۵۰
۹	۱۰	۳	استون	۰	۵۵	۸۰	۴۸
۱۰	۱۰	۳	دی‌کلرومتان	۰	۵۰	۸۵	۲۳
الف ۱۲	۱۰	۳	استونیتریل	۰	۶۰	۸۵	۵۴
ب ۱۳	۱۰	۳	استونیتریل	۰	۶۵	۸۳	۵۸
ج ۱۴	۱۰	۳	استونیتریل	۰	۷۰	۸۰	۵۲
د ۱۵	۱۰	۳	استونیتریل	۰	۹۰	۶۰	۴۵

الف: چرخه ۲، ب: چرخه ۳، ج: چرخه ۴، د: چرخه ۵.

۴- نتیجه‌گیری

آمینواسید کایرال L-تریپتوفان بر روی نانوحفره کاتالیزگری SBA-15 تثبیت گردید. نتایج حاصل از کاربرد این کمپلکس Cu(I)-Tryp-SBA-15 در واکنش اکسایش آلیلی نشان داد که نانوکاتالیزگر ناهمگن کایرالیته را بهتر از شرایط همگن القا کرده و استر آلیلی با بازده و فزونی انانتیومری بهتری (تا ۶۰٪) به دست می‌آید.

شرایط ملایم واکنش و همچنین قابلیت بازیافت کاتالیست (حداقل تا چهار مرتبه) بدون کاهش بازده، انانتیوگزینی و فعالیت کاتالیستی باعث شده است که این کاتالیست‌ها یکی از بهترین کالیست‌ها برای سنتز، فرآورده‌های آلیلی کایرال باشند.

۵- مراجع



- [1] M.B. Andrus and Z. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 8806-8807.
- [2] K.-i. Kawasaki and T. Katsuki, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 6337-6350.
- [3] M. Kharasch, G. Sosnovsky and N. Yang, *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, *81*, 5819-5824.
- [4] G. Sekar, A. DattaGupta and V.K. Singh, *The Journal of Organic Chemistry*, **1998**, *63*, 2961-2967.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548-552.
- [6] S. Samadi, K. Jadidi and B. Notash, *Tetrahedron:Asymmetry*, **2013**, *24*, 269-277.
- [7] S. Samadi, K. Jadidi, B. Khanmohammadi and N. Tavakoli, *Journal of Catalysis*, **2016**, *340*, 344-353.

کمپلکس کبالت مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر بستر مغناطیسی نانو

فیبر سلولز به عنوان نانو کاتالیست جدید و مغناطیسی در تهیه کینولین ها

دکتر مهری سلیمی^{۱*}، دکتر محمدعلی ناصری^۲، بهاره نیرومند جزی^۳

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: msalimi@birjand.ac.ir

چکیده

در این مقاله کمپلکس کبالت مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر بستر مغناطیسی نانو فیبر سلولز به عنوان کاتالیزوری پایدار، دوست دار محیط زیست و مغناطیس تهیه شد. در تهیه ی این کاتالیزور ابتدا نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشیده شده با نانوفیبر سلولز، با روش هم رسوبی با استفاده از یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} در محلول آبی حاوی نانوفیبر سلولز تهیه شدند. نانو ذرات مذکور با اپی کلروهیدرین عامل دار شده و با لیگاند های $-NH$ به فلز متصل شدند. شناسایی این نانو کاتالیزور به وسیله تکنیک های $FT-IR$ ، $ICP-OES$ ، SEM ، TEM و TGA انجام شد. سنتز کینولین ها با استفاده از مقادیر کم کاتالیزوری تحت شرایط بدون حلال انجام شد. کاتالیزور برای ۵ بار قابل بازیافت می باشد در حالی که عملکرد آن بدون تغییر می باشد و به وسیله یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا می شود.

واژگان کلیدی: نانو ذرات مغناطیسی، نانو فیبر سلولزی، اپی کلروهیدرین، کینولین ها، شیمی سبز

۱- مقدمه

با رشد صنایع استفاده از کاتالیست های مؤثرتر در صنایع شیمیایی، کاهش آلودگی محیط زیست و صرفه جویی در هزینه تولید، اهمیت روزافزون یافته است [۱]. نانو کاتالیست ترکیبی از دو زمینه رشد یافته کاتالیزوری و فناوری جدید نانو است [۲]. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده بهینه از نانو کاتالیست، معمولاً آن را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. تحقیقات در حوزه ی نانو کاتالیست، همواره یکی از بحث های جذاب در نانو شیمی و شیمی سبز بوده است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی)

¹ Dr. Mehri Salimi

² Dr. Mohammadali Naseri

³ Bahareh Niroomand Jazi

می‌پردازد و نانو کاتالیزور می‌تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد [۳-۵]. ابعاد نانو، شرایطی مناسبی برای علم کاتالیزور مهیا کرده است. سطوح فعال و گزینش پذیری بالا در نانو کاتالیست‌ها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شود. نانو کاتالیست مزایای کاتالیست همگن (سطوح فعال) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است. ساختارهای نانو کاتالیستی بسیار متنوع هستند؛ بنابراین جداسازی و تغییر در عملکرد آن‌ها توسط اصلاح شیمیایی آسان است. از بین نانو مواد سنتز شده، سنتز نانو ذراتی که خاصیت مغناطیسی داشته باشند بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

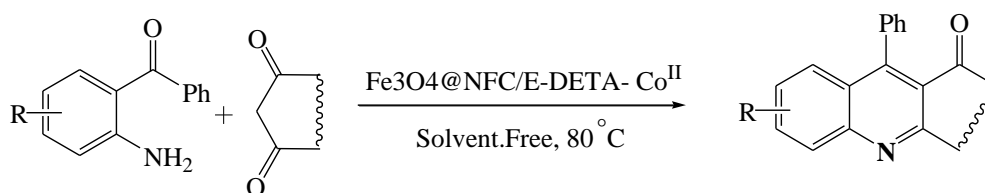
اخیراً نانو ذرات مغناطیسی به‌عنوان سطوح تثبیت‌کننده کاتالیست‌های همگن توجه بسیاری از شیمی‌دانان آلی را به خود جلب کرده است. ماهیت مغناطیسی این نانو ذرات روشی ساده را برای بازیافت کاتالیست از طریق اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب توسط آهنربای خارجی ارائه می‌کند. این روش جداسازی در مقایسه با روش‌های سانتریفیوژ و صاف کردن، نیاز به زمان و انرژی زیادی ندارد و از هدر رفتن کاتالیست در حین فرآیند جداسازی جلوگیری می‌کند به‌علاوه، این روش بازیافت باعث افزایش خلوص محصولات شده و هزینه‌ها را کاهش می‌دهد [۶-۱۰].

نانو ذرات مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بزرگی که دارند در برابر اکسیداسیون و انباشتگی بسیار حساس و همچنین از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر هستند. در دما و فشار معمولی، سطح نانو ذرات به‌سرعت اکسید شده و در نتیجه لایه‌ای نازک از اکسید بر روی آن‌ها تشکیل می‌شود که به‌شدت خواص آن‌ها را تغییر می‌دهد [۱۱، ۱۲]. انباشتگی طبیعی نانو ذرات مشکل دیگری است که کاربرد گسترده نانو ذرات مغناطیسی را با محدودیت مواجه می‌کند [۱۳-۱۵]. بدین منظور تثبیت‌کننده‌های مختلفی در طول فرآیند سنتز و یا بعد از آن برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی به کار گرفته می‌شوند. لازمی این امر، اصلاح سطح نانوذرات با عواملی است که در بردارنده‌ی گروه‌های انتهایی مناسب جهت ایجاد اتصال باشند که تثبیت‌کننده‌های آلی با ارائه‌ی مجموعه متنوعی از گروه‌های انتهایی از قبیل هیدروکسیل‌ها، کربوکسیل‌ها و آمین‌ها، گزینه‌های مناسبی برای این منظور به حساب می‌آیند [۱۶، ۱۷].

سلولز مهمترین و فراوانترین پلیمر زیستی است که در طبیعت وجود دارد و سالانه میلیاردها تن از آن طی فرایند فتوسنتز ساخته میشود و دارای قابلیت خودآرایی در مقیاس میکرو تا نانومتر است [۱۸]. در دهه اخیر نانوفیبرسلولز به دلایل زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، تجدید شونده‌گی، مقاومت های مکانیکی بالا، خواص ممانعتی بالا، خواص نوری مطلوب، فراوانی، ارزانی و سمیت پایین ماده اولیه آن مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۹-۲۴].

کینولین‌ها سیستم‌های هتروسیکلی مهمی هستند که سازنده ساختار بسیاری از محصولات با خواص دارویی جالب از جمله: ضد مالاریا، ضد باکتری، ضد آسم، ضد فشار خون و ضد التهاب است. در میان روش‌های مختلف سنتز کینولین‌ها، روش فریدلندر روشی مفید و متنوع برای ساخت مستقیم حلقه کینولین‌ها است [۲۵-۳۰].

استفاده از نانو کاتالیزورهای سنتزی مبتنی بر کمپلکس کبالت مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نانوفیبر سلولز منجر به بهبود روش های جداسازی و بازیافت این کاتالیزورها شده و استفاده آنها را از نظر اقتصادی و صنعتی مقرون به صرفه می نماید. در این پروژه با در نظر گرفتن اصول شیمی سبز، نانو کاتالیزور هتروژن جدید ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$) سازگار با محیط زیست سنتز شد و کارایی آن در واکنش های سنتزی مشتقات کینولین به عنوان ترکیبی ارزشمند در صنایع دارویی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.



شماي ۱ سنتز مشتقات کینولین با استفاده از نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه و مواد آزمایشگاهی

۲-۱-۱- دستگاه ها و مواد

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه از تولیدات شرکت مرک، فلوکا و سیگما آلد ریچ بودند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. نانوفیبر سلولز از شرکت نانونین پلیمر ایران تهیه شده است.

پیشرفت واکنش بوسیله TLC با استفاده از سیلیکاژل Plates 252 کنترل شد.

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، توسط دستگاه Nicolet ۸۰۰ با استفاده از قرص KBr در ناحیه IR میانی به دست آمده است. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، توسط دستگاه Shimadzu-50 با سل پلاتین، شیب $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در گستره دمایی ۲۵-۸۰۰ سانتیگراد انجام گردید.

دستگاه ICP-OES مدل VISTA-PRO از شرکت Varian ساخت کشور استرالیا، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM30 از شرکت Phillips و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S4160 ساخت کشور ژاپن می باشد. ایزوترم های مغناطیسی در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش VSM مدل Lake Shore 7404 به دست آمد. دستگاه اولتراسونیک مدل LBS 2 از شرکت FALK ایتالیا می باشد.

۲-۲ روش کار

۲-۲-۱ سنتز نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با سلولز به صورت هم زمان در محیط واکنش

سدیم هیدروکسید (۲ گرم، ۵۰ میلی مول)، تیواوره (۱/۶۲۵ گرم، ۲۱/۳۴ میلی مول) و اوره (۲ گرم، ۳/۳۳ میلی مول) را در آب دیونیزه (۱۸ میلی لیتر) حل کرده و به دمای ۱۰- درجه سانتی گراد می رسانیم. سپس نانو فیبر سلولز به مقدار (۱/۱ گرم) تحت هم زدن شدید به ظرف واکنش اضافه شد. محلول تحت هم زدن مغناطیسی باقی می ماند تا محلول سلولز نانوفیبر بدست آید. حال دمای واکنش را به $30^{\circ}C$ رسانده و فریک کلرید (۴/۵ گرم، ۱۶/۶۶ میلی مول) و فرو کلرید (۱/۴۵ گرم، ۸/۴ میلی مول) را در ۵ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و قطره قطره همراه با هم زدن شدید در درجه حرارت ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲/۵ ساعت به محلول سلولز اضافه می شود. ذرات سیاه رنگ $Fe_3O_4@NFC$ پدیدار می شود که به وسیله یک آهنربای خارجی جدا می گردد. رسوب حاصله را با آب مقطر، اتانول و استون شسته و در دمای اتاق خشک می شود.

۲-۲-۲ تهیه نانوفیبر سلولز عامل دار شده با اپی کلروهیدرین ($Fe_3O_4@NFC/ECH$)

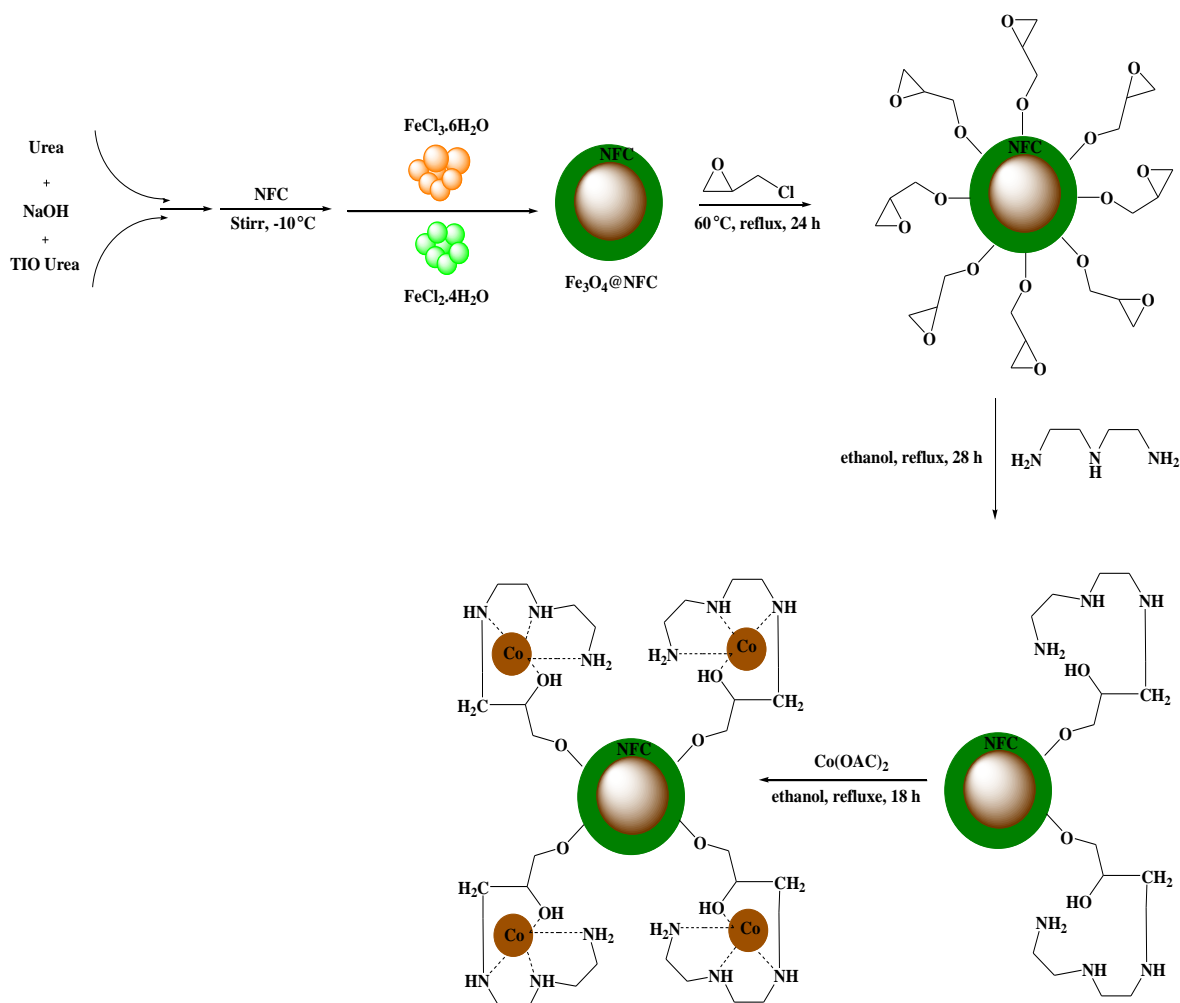
۱ گرم از $Fe_3O_4@NFC$ را با ۶ میلی لیتر اپی کلروهیدرین مخلوط کرده و تحت امواج فرا صوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد و سپس سوسپانسیون به دست آمده را در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد برای ۲۴ ساعت تحت رفلکس قرار داده و بعد از گذشت این زمان رسوبات حاصله به وسیله یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا و با اتانول (5×10 میلی لیتر) شسته شد و تحت شرایط خلأ در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد برای ۱۴ ساعت خشک شد.

۲-۲-۳ تهیه نانوفیبر سلولز عامل دار شده با آمین ($Fe_3O_4@NFC/E-DETA$)

به ۱ گرم $Fe_3O_4@NFC/ECH$ ۵۰ میلی لیتر اتانول اضافه کرده و در حمام فرا صوت به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار گرفت. سپس ۲/۵ میلی مول (۰/۲۷۱۵ میلی لیتر) از دی اتیلن تری آمین را قطره قطره به مخلوط فوق در دمای اتاق اضافه شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۲۸ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. بعد از گذشت ۲۸ ساعت رسوبات را توسط یک آهنربای خارجی جدا کرده و با اتانول (5×10 میلی لیتر) شستشو داده و تحت شرایط خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۴ تثبیت کمپلکس کبالت بر نانوفیبر سلولز مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA-Co}^{\text{II}}$)

به محلولی از $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۰/۲۵ گرم، ۴ میلی مول) در اتانول بدون آب (۵ میلی لیتر) ۱ گرم $\text{NFC}/\text{E-DETA}$ اضافه شده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۸ ساعت همزده شد. رسوبات حاصله توسط اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی جدا می شود و با اتانول (3×10 میلی لیتر) شستشو داده و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۱ شب خشک شد. (شمای ۲)



شمای ۲ سنتز نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA-Co}^{\text{II}}$

۲-۲-۵ روش عمومی برای سنتز مشتقات کینولین

به مخلوط ۲- آمینو بنزو فنون (۰/۱۲۵ میلی مول) و ترکیب کربونیل (۰/۱۲۵ میلی مول) در شرایط بدون حلال کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ (۰/۰۰۱ گرم) اضافه کرده و مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از کامل شدن واکنش به مخلوط واکنش ۱۰ میلی لیتر دی کلرو متان اضافه شده و نانو کاتالیزور با استفاده از آهنربای خارجی جدا گردید و جهت باز یافت چند بار با دی کلرو متان شستشو داده شد و برای مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت. دی کلرو متان باقی مانده پس از حذف نانو کاتالیزور توسط روتاری تبخیر شد و در نهایت خالص سازی محصول با تبلور مجدد در حلال اتانول ۹۵٪ صورت گرفت که نتایج در ارائه شده است. نانو کاتالیزور باز یافت شده ۵ بار در واکنش ۴-کلرو-۲-آمینو بنزو فنون و ۱ و ۳-سیکلو هگزا دی آن استفاده شد ولی کاهش قابل ملاحظه ای در راندمان واکنش دیده نشد (نمودار ۱).

۳- نتایج و بحث

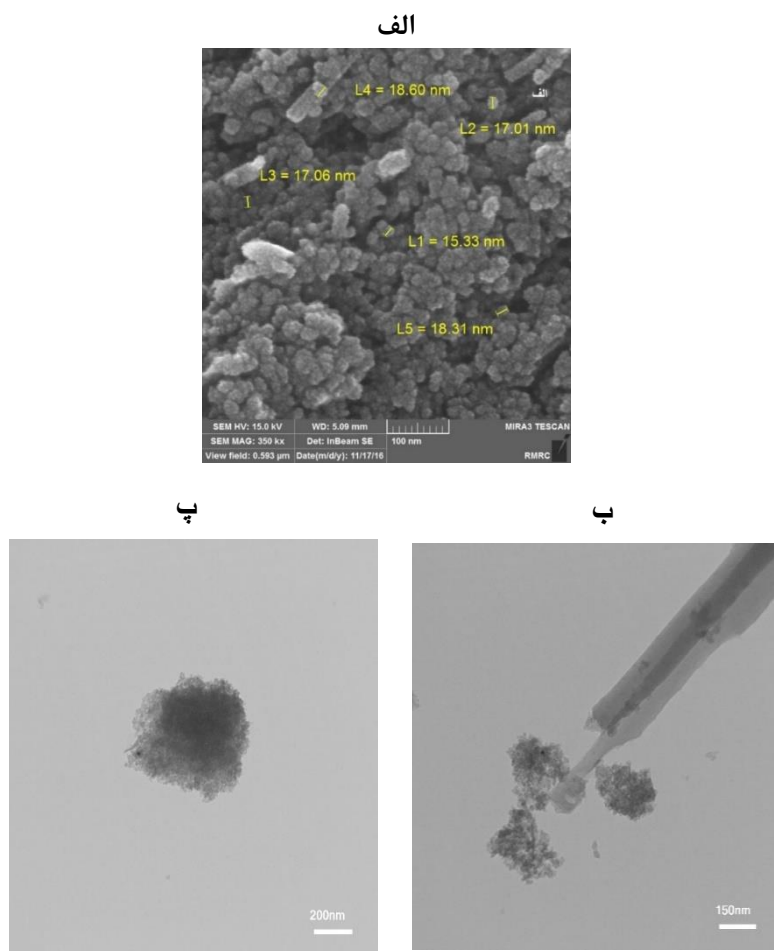
۳-۱ شناسایی نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$

نانو کاتالیزور جدید سنتز شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$) با استفاده از روش های مختلف مانند FT-IR ، JCP ، TEM ، SEM ، TGA و VSM شناسایی و آنالیز شد . اندازه و ساختار نانو کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ با استفاده از TEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل الف-۱). همان طور که تصویر نشان می دهد نانوذرات به صورت کروی شکل هستند و میانگین قطر نانوذرات براساس TEM ، ۱۰ تا ۱۴ نانومتر تخمین زده شد. همچنین تصاویر TEM نشان می دهند که نانو فیبر سلولز از فیبرهای طویل یا بسته های فیبر به قطر ۸۴-۴۸ نانومتر و طول ۳۴۷-۲۵۴ تشکیل شده است (شکل ب-۲).

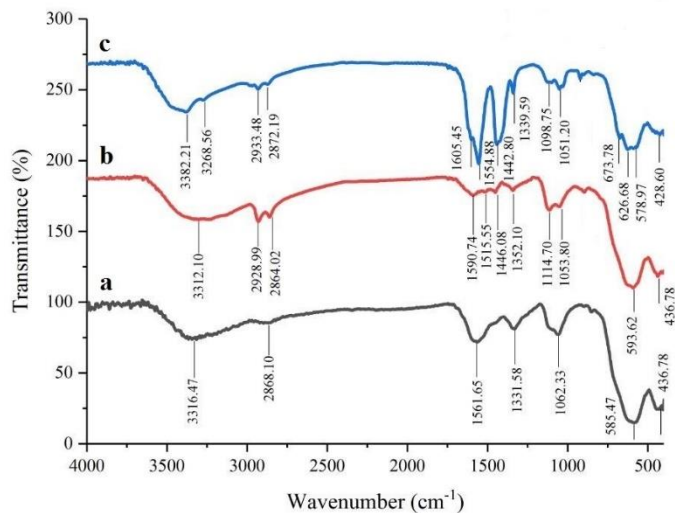
برای تایید مورفولوژی نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ ، تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در قسمت پ شکل ۱ مشاهده می شود ذرات از پراکندگی یکنواختی برخوردار هستند.

طیف FT-IR مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{ECH}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{Co}^{\text{II}}$ در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ (۲-ا) نوارهای جذبی موجود در $628-436 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O مربوط می شود. پیک موجود در 1561 cm^{-1} مربوط به جذب آب است. پیک قوی در 3416 cm^{-1} ارتعاشات کششی پیوند O-H نانوفیبر سلولز را نشان می دهد. ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن متیلن (CH_2) در

2921 cm^{-1} و 2876 cm^{-1} و ارتعاشات کششی (C-O-C) سلولز در $1062/33\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده اند. ارتعاش کششی گروه N-H در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC-E-DETA}$ در $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شود که به دلیل حضور گروه OH نانوفیبر سلولز مبهم هستند. پیک هایی که در حدود 1590 cm^{-1} و 1111 cm^{-1} ظاهر می شوند به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی N-H و ارتعاش کششی گروه های C-N می باشند که این دو پیک در طیف $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC/E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ (۲-ج) به دلیل حضور فلز کبالت به 1554 cm^{-1} و 1098 cm^{-1} تغییر یافتند که این جا به جایی به دلیل تشکیل پیوند بین فلز و لیگاند می باشد.



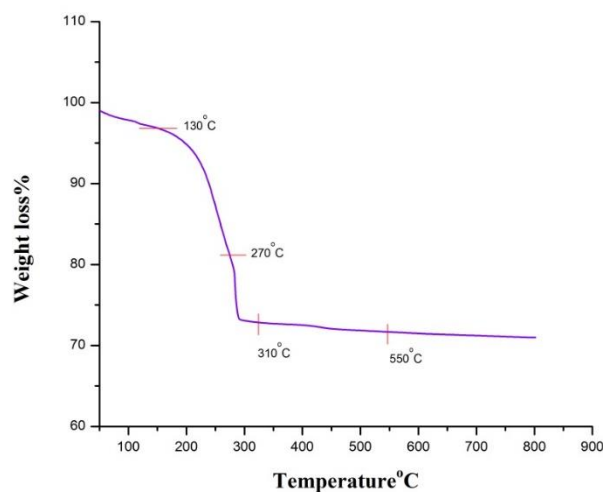
شکل ۱- تصاویر (الف) SEM و (ب و ج) TEM نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC/E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$



شکل ۲ - طیف FT-IR (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NFC/ECH$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@NFC/E-DETA$ و



در شکل ۳ منحنی TGA مربوط به نانوکمپلکس $\text{Fe}_3\text{O}_4@NFC/E-DETA-Co^{II}$ در گستره دمایی $25-800^\circ\text{C}$ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود یک کاهش ناچیز در درصد وزنی در دمای حدود 130°C درجه سانتی‌گراد مربوط به واجذب مولکول‌های آب از سطح کاتالیزور می‌باشد. علاوه بر این، کاهش وزن از 130°C تا 270°C درجه سانتی‌گراد تجزیه لیگاندهای آلی را نشان داده و کاهش حدود 16% درصدی وزن، از دمای 270°C تا 310°C درجه سانتی‌گراد مربوط به تجزیه سلولز می‌باشد. در انتها، کاهش وزن از 310°C تا 550°C درجه سانتی‌گراد، مربوط به کاهش Fe_3O_4 به Fe_2O_3 می‌باشد.

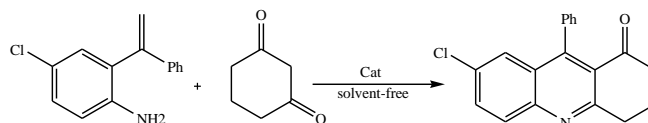


شکل ۳- منحنی TGA $\text{Fe}_3\text{O}_4@NFC/E-DETA-Co^{II}$

به منظور بررسی میزان فلز کبالت در نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ از آنالیز ICP استفاده شد و مشخص گردید در هر گرم از نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ ۰/۱۷۹۵ گرم کبالت وجود دارد که معادل با ۳/۰۴ mmol کبالت می‌باشد، که با نتایج حاصل از TGA نیز به خوبی تطابق دارد.

فعالیت کاتالیزوری نانو کاتالیست جدید ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$) در سنتز کینولین ها از طریق واکنش فریدلدنور، واکنش تراکمی مشتقات ۲-آمینو بنزوفنون با ترکیبات دی کربونیل مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور شرایط بهینه واکنش بین ۵-کلرو-۲-آمینو بنزوفنون و ۱ و ۳ سیکلو هگزان دی آن در شرایط بدون حلال به عنوان واکنش مینا انتخاب شد. عوامل مؤثر بر واکنش از قبیل مقدار کاتالیزور، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت، نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. بهترین نتیجه با ۰/۰۰۱ گرم (۲/۴٪ مول) کاتالیست بدست آمد. علاوه بر این واکنش مذکور در حضور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ و $\text{Co}(\text{OAC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ انجام شد و بازده آن به ترتیب ۴۰٪ و ۵۰٪ بود. در مرحله بعد سنتز مشتقات کینولین در حضور شرایط بهینه انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ خلاصه شده است. سیکلو هگزان دی اون ها، β -دی کتون ها و β -کتو استرها به طور موفقیت آمیزی واکنش فریدلدنور را با ۲-آمینو بنزوفنون پیش بردند و مشتقات کینولین (۳a-۳l) از راندمان بالایی برخوردار بودند (۸۳-۹۵٪).

جدول ۱ واکنش تراکمی ۵-کلرو-۲-آمینو بنزو فنون و سیکلو هگزان دی اون تحت شرایط مختلف



راندمان/الف	درجه حرارت (سانتی گراد)	زمان (ساعت)	میلی گرم کاتالیزور (مول/%)	ردیف
۱۰	دمای اتاق	۵	(۲/۴) ۰/۰۰۱	۱
۳۵	۴۰	۵	۰/۰۰۱	۲
۴۰	۵۰	۵	۰/۰۰۱	۳
۷۰	۶۰	۵	۰/۰۰۱	۴
۹۴	۸۰	۵	۰/۰۰۱	۵
۹۴	۸۵	۵	۰/۰۰۱	۶
۹۴	۸۰	۵	۰/۰۰۲	۷
۸۰	۸۰	۴	۰/۰۰۱	۸
۵۰	۸۰	۳	۰/۰۰۱	۹
۲۵	۸۰	۲	۰/۰۰۱	۱۰
۴۰	۸۰	۵	۰/۰۰۱ ^ب	۱۱
۵۰	۸۰	۵	(۲/۴) ^ع	۱۲

شرایط واکنش: ۵-کلرو-۲-آمینو بنزو فنون (۰/۱۲۵ میلی مول) سیکلو هگزانون (۰/۱۲۵ میلی مول) تحت شرایط بدون حلال

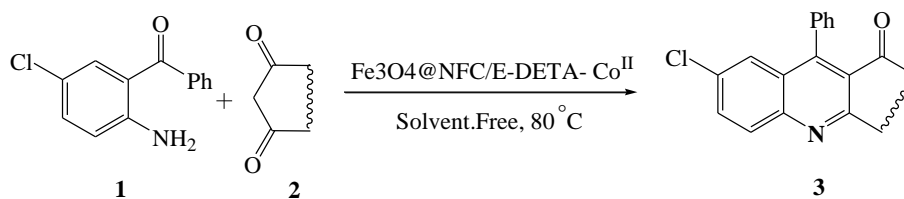
الف بازده محصولات خالص

^ب واکنش در حضور $Fe_3O_4@NFC$ انجام شد.

^ع واکنش در حضور $Co(OAC)_2, H_2O$ انجام شد.

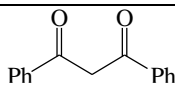
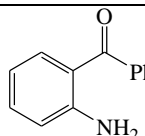
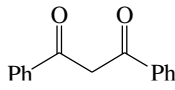
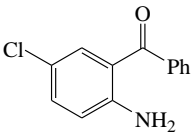
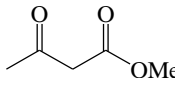
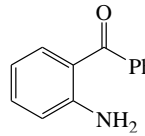
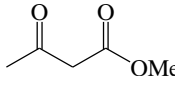
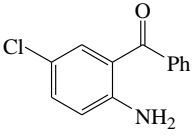
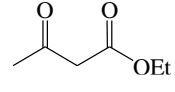
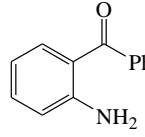
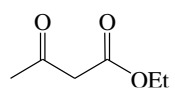
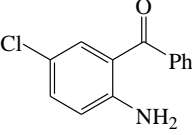
جدول ۲ سنتز مشتقات کینولین در حضور نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ تحت شرایط بدون حلال در دمای ۸۰ درجه سانتی

گراد



راندمان (%)	زمان (ساعت)	محصول	دی کربونیل	۲-آمینو آریل کتون	ردیف
۸۹	۵/۳۰	۳a			۱
۹۰	۵/۴۵	۳b			۲
۹۵	۵	۳c			۳
۹۴	۵	۳d			۴
۹۳	۵	۳e			۵
۹۲	۵	۳f			۶

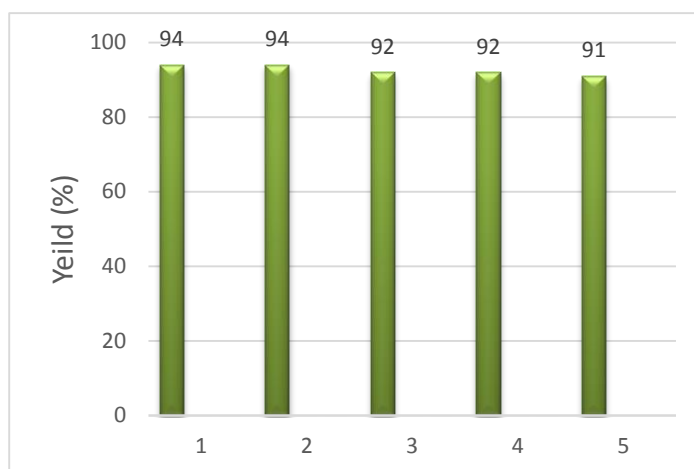
ادامه جدول ۲

راندمان (%)	زمان (ساعت)	محصول	دی کربونیل	۲-آمینو آریل کتون	ردیف
۸۵	۵/۴۵	۳g			۷
۸۷	۶	۳h			۸
۸۵	۵/۳۰	۳i			۹
۸۳	۵/۱۵	۳j			۱۰
۸۴	۵/۱۵	۳k			۱۱
۸۴	۵/۱۵	۳l			۱۲

شرایط واکنش: ۵-کلرو-۲-آمینو آریل کتون (۰/۱۲۵ میلی مول)، ترکیب دی کربونیل (۰/۱۲۵ میلی مول) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E-DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ (۰/۰۰۱ گرم)

بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور نانو مغناطیس در واکنش تراکمی ۵-کلرو-۲-آمینو بنزوفنون با سیکلو هگزان دی اون برای ۵ بار متوالی تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. بعد از کامل شدن واکنش در هر دوره دی کلرومتان به مخلوط واکنش اضافه شده و نانو کاتالیست به وسیله یک آهنربای خارجی از محیط واکنش

جدا می شود و با دی کلرومتان شسته شده و خشک می شود و برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می گیرد. این نتایج پایداری نانو کاتالیست را بخوبی نشان می دهند.



نمودار ۱ کارایی مجدد نانو کاتالیست مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ در سنتز ۷-کلرو-۹-فنیل-۳-۴-دی هیدرو-۱-۲H-آکریدینون تحت شرایط بدون حلال در ۸۰ درجه سانتیگراد

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، یک کاتالیزور جدید هتروژن نانو مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{E}-\text{DETA}-\text{Co}^{\text{II}}$ به روش سبز و مقرون به صرفه سنتز شد و به وسیله روش های FT-IR، ICP-OES، VSM، SEM، TEM و TGA مورد شناسایی قرار گرفت. فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش فریدلندر بررسی شد. بازده بالای محصولات، جداسازی آسان، بازیافت کاتالیزور بوسیله آهنربای خارجی و استفاده مجدد از آن، به حداقل رساندن محصولات جانبی، استفاده در محیط بدون حلال، استفاده بسیار کم از نانوکاتالیست و گستردگی دامنه عمل برای سنتز مشتقات مختلف از مزایای روش به کاررفته است.

۴- تقدیر و تشکر

از دانشگاه بیرجند به دلیل حمایت های مالی، نهایت تقدیر و تشکر را دارم.

1. Cole-Hamilton, D.J., *Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling*. Science, 2003. **299**(5613): p. 1702-1706.
2. Cornils, B. and W.A. Herrmann, *Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1): p. 23-31.
3. Philipse, A.P., *Heterogeneous catalysis: On bathroom mirrors and boiling stones*. Journal of Chemical Education, 2010. **88**(1): p. 59-62.
4. Sheldon, R. and R. Downing, *Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production*. Applied Catalysis A: General, 1999. **189**(2): p. 163-183.
5. Liu, W., *Catalyst technology development from macro-, micro-down to nano-scale*. China Particology, 2005. **3**(6): p. 383-394.
6. Astruc, D., F. Lu, and J.R. Aranzaes, *Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(48): p. 7852-7872.
7. Gupta, A.K. and M. Gupta, *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. **26**(18): p. 3995-4021.
8. Lu, A.H., E.e.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(8): p. 1222-1244.
9. Melero, J.A., R. van Grieken, and G. Morales, *Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials*. Chemical Reviews, 2006. **106**(9): p. 3790-3812.
10. Mornet, S., et al., *Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(14): p. 2161-2175.
11. Massart, R. and V. Cabuil, *Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1987. **84**(7-8): p. 967-973.
12. Tsuchiya, T., et al., *Kinetics of magnetite formation in a three-phase system*. Journal of chemical engineering of Japan, 2005. **38**(7): p. 509-515.
13. Sellmyer, D.J. and R. Skomski, *Advanced magnetic nanostructures*. 2006: Springer Science & Business Media.
14. Euliss, L.E., et al., *Cooperative assembly of magnetic nanoparticles and block copolypeptides in aqueous media*. Nano Letters, 2003. **3**(11): p. 1489-1493.
15. Maity, D. and D. Agrawal, *Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **308**(1): p. 46-55.
16. Reddy, L.H., et al., *Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications*. Chemical reviews, 2012. **112**(11): p. 5818-5878.
17. Colombo, M., et al., *Biological applications of magnetic nanoparticles*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(11): p. 4306-4334.
18. Moran-Mirabal, J.M. and E.D. Cranston, *Cellulose Nanotechnology on the Rise*. Industrial Biotechnology, 2015. **11**(1): p. 14-15.
19. Staudinger, H., *Über polymerisation*. European Journal of Inorganic Chemistry, 1920. **53**(6): p. 1073-1085.
20. Finkenstadt, V. and R. Millane, *Crystal structure of Valonia cellulose I β* . Macromolecules, 1998. **31**(22): p. 7776-7783.
21. Fleming, K., et al., *Cellulose crystallites: a new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(21): p. 5224-5225.



22. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications*. Chemical reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
23. Hon, D.N.-S., *Cellulose: a random walk along its historical path*. Cellulose, 1994. **1**(1): p. 1-25.
24. Tormo, J., et al., *Crystal structure of a bacterial family-III cellulose-binding domain: a general mechanism for attachment to cellulose*. The EMBO journal, 1996. **15**(21): p. 5739.
25. Chelucci, G. and A. Porcheddu, *Synthesis of Quinolines via a Metal-Catalyzed Dehydrogenative N-Heterocyclization*. The Chemical Record, 2017. **17**(2): p. 200-216.
26. Mastalir, M., et al., *Sustainable synthesis of quinolines and pyrimidines catalyzed by manganese PNP pincer complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(48): p. 15543-15546.
27. Godino-Ojer, M., et al., *Metal-free synthesis of quinolines catalyzed by carbon aerogels: Influence of the porous texture and surface chemistry*. Chemical Engineering Journal, 2017. **314**: p. 488-497.
28. Kong, L., et al., *Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Quinolines via C–N Coupling/Condensation from ortho-Acylanilines and Alkenyl Iodides*. The Journal of organic chemistry, 2014. **80**(2): p. 1275-1278.
29. Hajinasiri, R. and S. Abbaspour, *Sobhan Rezayati, Mogharab Torabi Jafroudi, Eshagh Rezaee Nezhad*.
30. Khong, S. and O. Kwon, *One-pot phosphine-catalyzed syntheses of quinolines*. The Journal of organic chemistry, 2012. **77**(18): p. 8257-8267.

سنتر و شناسایی Co/CLP به عنوان کاتالیست ناهمگن برای کاهش ترکیب ۴-

نیتروفل

معصومه قربانلو

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

آدرس پست الکترونیکی: m_ghorbanloo@zn.ac.ir

چکیده:

در این مقاله، ترکیب یون کبالت/ کلینوپتیلولیت (Co^{+2}/CLP) از طریق تبادل کاتیونی Na^+/CLP با کاتیون کبالت حاصل شد سپس نانوکامپوزیت Co^0/CLP از طریق احیاء کاتیون کبالت در حضور سدیم بورهیدرید حاصل شد. کاتالیست ناهمگن سنتر شده توسط طیف سنجی $FT-IR$ و XRD شناسایی شد و در ادامه برای کاهش ترکیب ۴-نیتروفل و انجام مطالعات سینتیکی مورد استفاده قرار گرفت. کاهش ۴-نیتروفل در حضور کاتالیست و عامل کاهنده سدیم بورهیدرید در دمای اتاق در مدت ۵۰ دقیقه انجام پذیرفت. در ادامه اثر پارامترهای مختلف مانند غلظت نیتروفل، مقدار کاتالیست، دما و مقدار سدیم بورهیدرید بر سرعت واکنش نیتروفل مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست به تعداد ۵ بار بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت و مشاهده شد که فعالیت کاتالیستی آن بدون تغییر باقی مانده است.

واژگان کلیدی: کلینوپتیلولیت، کاتالیست ناهمگن، کاهش نیتروفل، بازیافت.

مقدمه:

نیتروفلها ترکیبات مهمی در سنتر آفت کشها، داروها و دیگر مواد شیمیایی هستند، با این وجود به دلیل پایداری بالا و حلالیت زیاد در آب، مدت زمان زیادی در خاک و آبهای نزدیک زمین می مانند و تهدید بسیار بزرگی برای محیط زیست محسوب می شوند. تاکنون واکنشگرهای زیادی برای کاهش نیتروفل به آمین متناظرش استفاده شده اند. کاهش انتخابی نیترو با استفاده از فلزات یک روش مناسب برای تهیه آمینها با بازده خوب به شمار می آید. کاهش ترکیبات نیترو به خاطر اهمیت کلیدی این ترکیبات در سنتر ترکیبات آلی باارزش مانند رنگها و داروها از اهمیت زیادی برخوردار است. به عنوان مثال بسیاری از داروهای ضد درد و تب مانند استامینوفن، استانیلید و پاراستامول از ترکیب ۴-آمینوفل تهیه می شوند [۱].

ژئولیتها به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، قابلیت جذب زیاد فلزات، پایداری حرارتی بالا و گزینش پذیری زیاد در واکنشها به طور گسترده ای به عنوان کاتالیست مورد توجه قرار گرفته اند. امروزه مطالعات زیادی جهت کاهش نیتروفل در حضور ژئولیتها انجام گرفته است [۲]. زیرا ژئولیتها به عنوان کاتالیست ناهمگن قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارند که این مسله از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه است.

در این کار تحقیقاتی نیز از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت سدیک سمنان به عنوان بستر کاتالیست استفاده شده است. در واقع یون کبالت ابتدا از طریق تبادل کاتیونی با یون سدیم ژئولیت مبادله شده سپس توسط عامل کاهنده سدیم بورهیدرید به

نانوذرات فلزی کبالت تبدیل شده است. در ادامه کاتالیست ناهمگن سنتز شده جهت کاهش نیتروفلنل مورد استفاده قرار می-گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مقاله عبارتند از سدیم بورهیدرید (مرک)، ۴-نیتروفلنل (مرک)، کبالت کلرید (مرک)، زئولیت کلینوپتیلولیت سدیک سمنان.

۲-۲ روش سنتز

۲-۲-۱- تبادل کاتیونی زئولیت طبیعی با یون کبالت (Co^{+2}/CLp)

ابتدا مقدار یک گرم زئولیت ساییده شده در آون دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار کبالت کلرید به زئولیت اضافه شد، و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد رفلکس شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه شستشو داده شد تا هیچ یون کبالتی درون محلول زیر صافی توسط جذب اتمی گزارش نشود.

ترکیب Co^{+2}/CLp توسط تکنیک FTIR، XRD و ICP مورد بررسی قرار گرفت.

ICP results for Na-Y: Si, 21.76, Na, 7.5, Al, 8.61%, Si/Al = 2.53.; ICP results. for Co^{+2}/CLP : Si, 21.46, Na, 4.25, Al, 8.46, Co^{+2} , 1.55 %, Si/Al = 2.53.; FTIR (KBr, cm^{-1}): 3438 (w) (O-H), 1636 (m), 1070 (vs), 795 (m), 607 (m), 468 (s).

۲-۲-۲- تهیه کبالت احیا شده درون زئولیت (Co^0/CLp)

به یک گرم از (Co^{+2}/CLp) مقدار ۰/۵۵۴ گرم سدیم بور هیدرید محلول در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه شستشو داده شد.

۲-۳ روش کاهش ۴-نیتروفلنل

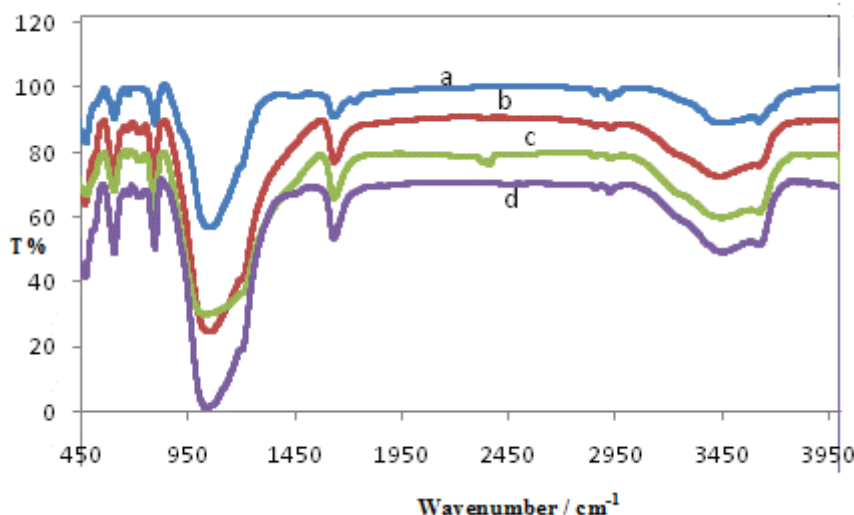
۰/۵۸۹ گرم از ۴-نیتروفلنل و یا ۲-نیتروفلنل در داخل ۵۰ میلی لیتر آب حل شد و به محلول ۰/۵۵ گرم از سدیم بورهیدرید حل شده در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد، ۰/۰۱ گرم کاتالیست به محلول اضافه شد و در مدت زمانهای معین ۲ میلی لیتر از محلول واکنش برداشته و توسط طیفسنج فرابنفش، مرئی در ناحیه ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت [۳].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه و شناسایی Co^{2+}/CLp

CO²⁺/CLp با روش تبادل یونی با کاتیون سدیم زئولیت به دست می‌آید. برای اطمینان از حفظ ساختار زئولیت در حین تبادل یونی نسبت Si به Al ترکیب CO²⁺/CLp مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد زئولیت کلینوپتیولیت دارای نسبت مولی Si/Al، ۲/۵۳ است. این مقدار در ترکیب CO²⁺/CLp نیز بدون تغییر باقی مانده است. همچنین، از نتایج جذب اتمی مقدار کبالت موجود در CO²⁺/CLp % ۱/۵۵ تعیین شد.

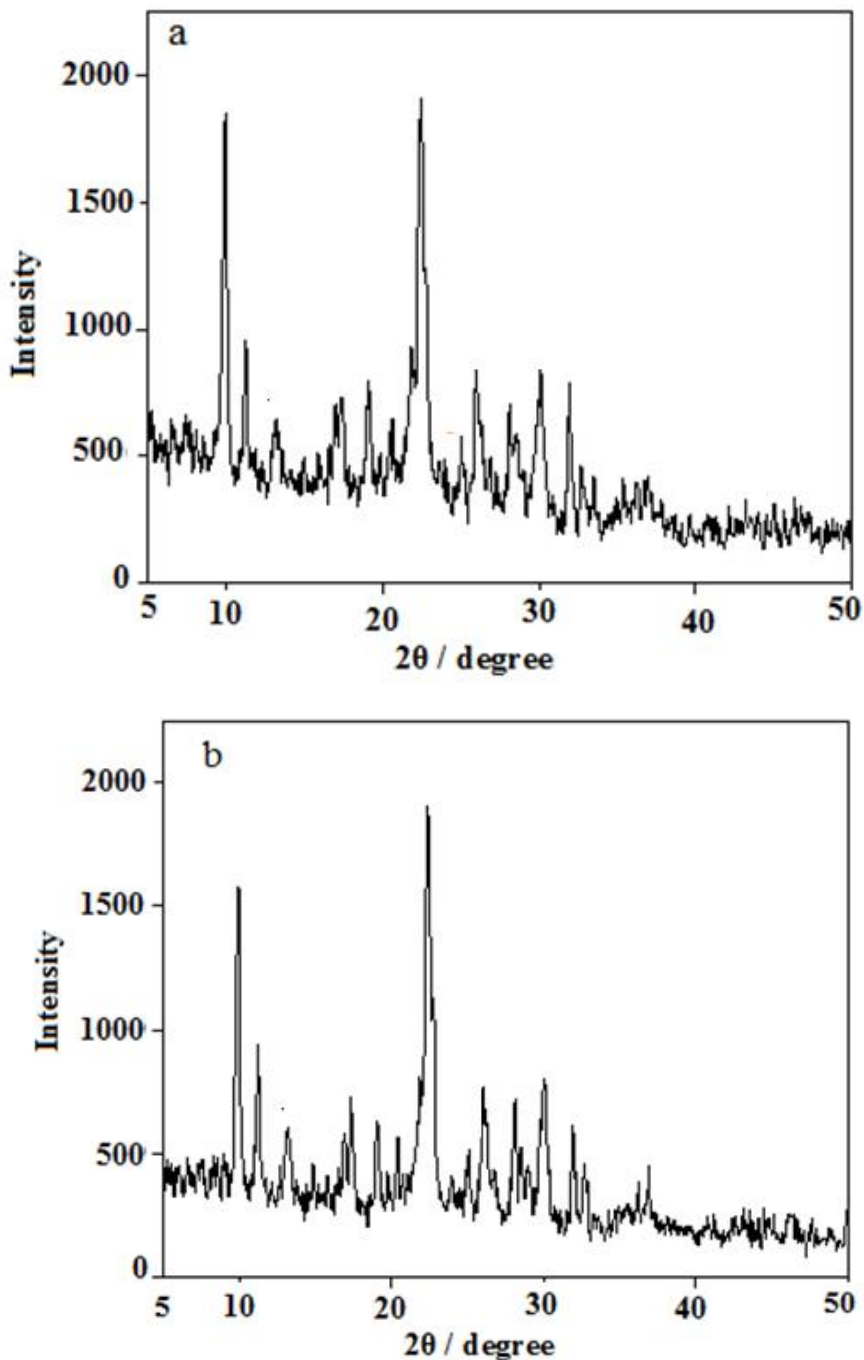
در ادامه ترکیب ناهمگن تهیه شده، توسط تکنیک FT-IR مورد بررسی بیشتر قرار گرفت. نتایج مشابه ترکیبات قبلی است.



شکل ۱: طیف FT-IR مربوط به (a) CLp، (b) Co²⁺/CLp و (c) Co⁰/CLp تازه، (d) Co⁰/CLp بازیافت شده

با توجه به طیف FT-IR زئولیت تنها، پیک‌هایی در نواحی ۳۴۰۰ cm⁻¹، ۱۶۳۰ cm⁻¹، ۱۰۴۶ cm⁻¹، ۶۰۳ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به فرکانس‌های کششی آب، خمشی آب، کششی نامتقارن (T-O) و کششی متقارن (T-O) می‌باشد که باندهای ذکر شده در طیف (CO²⁺/CLp) نیز عیناً قابل مشاهده است و تفاوت چشمگیر و قابل ملاحظه‌ای بین این دو پیک مشاهده نمی‌شود. چون یونهای CO²⁺ با یونهای Na⁺ جابجا شده‌اند و بنابراین توجه این است که ساختار بلوری زئولیت قبل و بعد از تبادل کاتیونی حفظ شده است [۴].

در ادامه ترکیبات ناهمگن توسط پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفتند (شکل ۲). الگوی پراش پرتو ایکس Na-Y و Co/Y در 2θ بین ۵° تا ۵۰° به ترتیب در شکل ۲-a و شکل ۲-b قابل مشاهده است. با توجه به این دو شکل، ساختار بلوری زئولیت و تبادل کاتیون درون حفرات زئولیت با حفظ ساختار بلوری زئولیت تایید می‌شود. با توجه به طیف کمپلکس، این ترکیب دارای پیک‌های مشابه با زئولیت تنها می‌باشد با این تفاوت که شدت پیک‌های آن تا حدودی کمتر است. این نتایج نشان می‌دهد ساختار بلوری زئولیت و چهارچوب آن حین تبادل کاتیونی به هم نخورده است [۵].



شکل ۲. الگوی XRD (a) Co/CLP، (b) Co/Y

۳-۲- تهیه Co⁰/CLP و شناسایی آن

برای تهیه Co⁰/CLP، یک گرم از کبالت کاتیونی (Co²⁺/CLP) که در حضور ۰/۵۵۴ سدیم بور هیدرید در محلول آبی به مدت ۲۴ ساعت تحت جو بی اثر هم زده شد. بعد از اتمام هم زدن، رسوب حاصل با آب دیونیزه شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد. ترکیب حاصل توسط جذب اتمی بررسی شد. با توجه به نتایج جذب اتمی نسبت Si به Al ثابت باقی مانده است

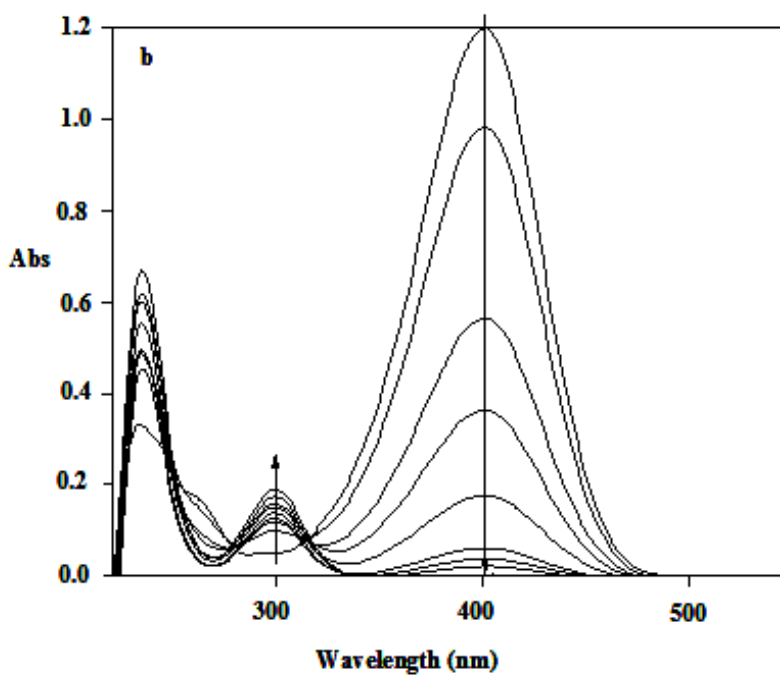
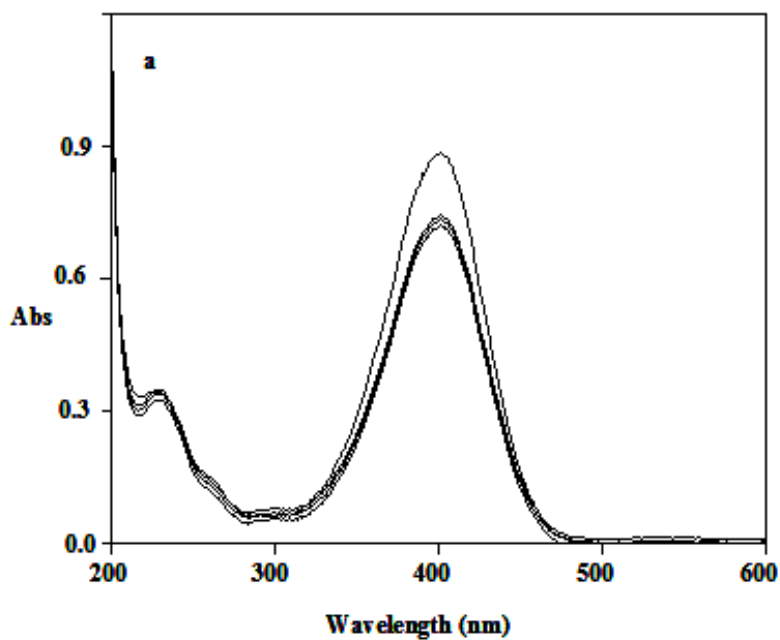
و میزان کبالت موجود در (Co^0/CLp) ۱/۵۵ درصد تعیین شد. طیف FT-IR ترکیب (Co^0/CLp) و کلینوپتیلولیت تنها و ترکیبات دیگر تهیه شده مقایسه شد. با توجه به شکل ۱ طیف (Co^0/CLp) نیز ساختار بلوری خود را حفظ کرده است.

۳-۳- بررسی کاهش ۴-نیترو فنول به ۴-آمینو فنول با استفاده از کبالت صفر در کلینوپتیلولیت Co^0/CLP

فعالیت کاتالیستی Co^0/CLp در واکنش کاهش ۴-نیترو فنل به ۴-آمینو فنل مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. کاهش ترکیبات نیترو به آمین ها یک روش سنتزی مهم برای تهیه مواد اولیه و حدواسط های با ارزش می باشد. تاکنون واکنشگرهای بسیاری برای کاهش ترکیبات نیترو به آمین های متناظرشان استفاده شده اند. کاهش ترکیبات نیترو به خاطر اهمیت کلیدی این ترکیبات در سنتز ترکیبات آلی با ارزش مانند مواد شیمیایی، رنگ و مواد دارویی جایگاه ویژه ای دارد. به عنوان مثال بسیاری از دارو های ضد درد و ضد تب مهم مانند استانیلید از ترکیب ۴-آمینو فنل که از کاهش ۴-نیترو فنل به دست آمده تهیه می شود.

با توجه به مطالعات ترمودینامیک کاهش نیترو فنل به آمینو فنل در حضور مقدار اضافی از یک عامل کاهنده مانند محلول سدیم بورهیدرید ولی با سد سینتیکی بزرگ قابل انجام است. خوشبختانه حضور کاتالیست میزان سد انرژی را کاهش داده و انجام واکنش در شرایط متعادل هم چون دمای اتاق را ممکن کرده است.

در این تحقیق واکنش کاهش ۴-نیترو فنل از طریق کاهش شدت جذب پیک مربوط به گروه نیترو در محدوده ۴۰۰ نانومتر تایید شد. در غیاب کاتالیست مقدار بسیار کمی از ترکیب نیترو فنل بعد از ۴ ساعت احیا شد، شکل ۳-۳.۱. اما با افزودن کاتالیست به محیط واکنش سرعت احیاء نیترو فنل افزایش یافت و واکنش در مدت ۵۰ دقیقه به اتمام رسید و پیک نیترو فنل در محدوده ۴۰۰ نانومتر به طور کامل حذف و پیک جدیدی در محدوده ۳۰۰ نانومتر مشاهده شد که مربوط به گروه آمینی ترکیب آمینو فنل می باشد، شکل ۳-۳.۲.



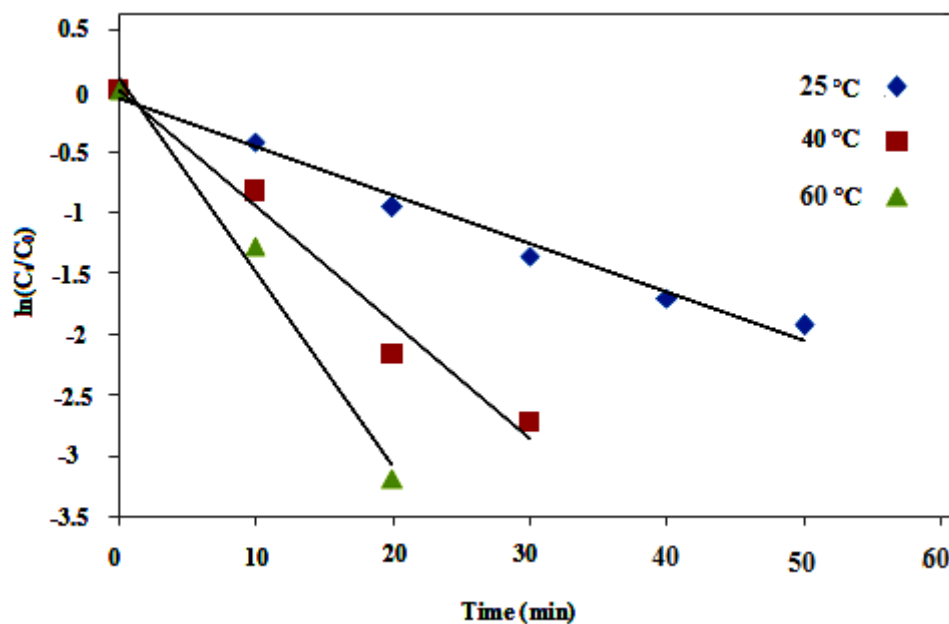
شکل ۳. طیف UV-Vis کاهش ۴-نیتروفنل (a) در غیاب کاتالیست، (b) در حضور کاتالیست

برای بررسی اثر دما بر فعالیت کاتالیستی Co^0/CLp ، روند کاهش نیتروفنل در دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد بررسی شد. به دلیل انجام واکنش در حضور مقدار زیاد عامل کاهنده بورهیدرید، سینتیک واکنش از نوع شبه مرتبه اول فرض شده

است بنابراین مطابق سینتیک مرتبه اول، نمودار $\ln(C_t/C_0)$ برحسب زمان نشان رسم شد و ثابت سرعت از روی نمودار حاصل

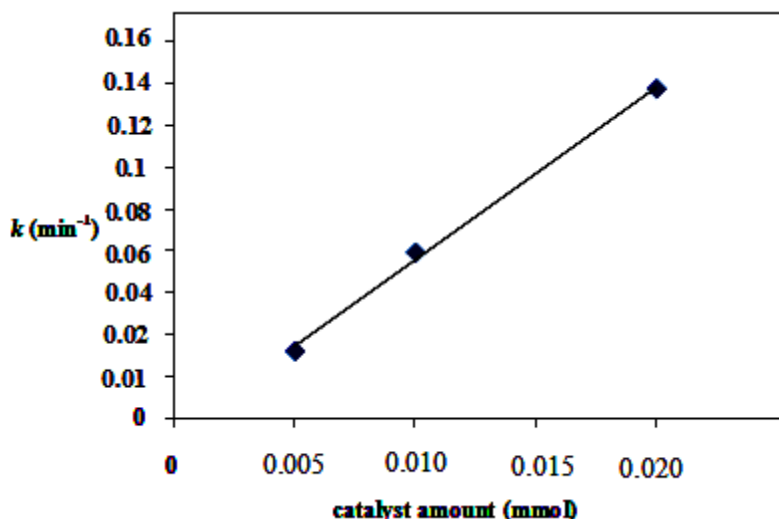
محاسبه شد، شکل ۴

با توجه به شکل ۴ با افزایش دما سرعت واکنش به صورت خطی افزایش یافت. زیرا در دماهای بالا، سرعت نفوذ واکنشگر به درون زئولیت افزایش یافته و تعداد برخوردهای موثر زیاد شده در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد.



شکل ۴ تعیین ثابت سرعت (k_{app}) برای کاهش نیتروفنل در حضور کاتالیست

تاثیر مقدار کاتالیست بر واکنش کاهش نیتروفنل بررسی شد. برای این کار واکنش در حضور ۰/۰۰۵، ۰/۰۱۰ و ۰/۰۱۵ میلی مول کاتالیست انجام شد. با توجه به شکل ۵، با افزایش کاتالیست سرعت واکنش افزایش یافت که این امر به دلیل افزایش سایت‌های فعال کاتالیستی می‌باشد.



شکل ۵ تغییرات ثابت سرعت کاهش ۴-نیتروفنل با مقدار کاتالیست

و در نهایت به منظور بررسی اثر میزان کاهنده بر سرعت واکنش، مقادیر مختلفی از سدیم بورهیدرید استفاده شد. با افزایش نسبت سدیم بورهیدرید به نیتروفنل از ۲۰ برابر به ۴۰ برابر سرعت واکنش افزایش یافت ولی با افزایش مقدار کاهنده به بیشتر از این نسبت سرعت واکنش تغییری نشان نداد.

۴- نتیجه گیری

کاتالیست ناهمگن Co/CLP در حضور کاهنده سدیم بورهیدرید در مدت زمان ۵۰ دقیقه ۴-نیتروفنل را به ۴-آمینو فنل تبدیل کرد و بعد از استفاده به تعداد ۵ بار بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گرفت و بعد از بازیافت کاهشی در فعالیت و سرعت کاتالیست مشاهده نشد.

۵- مراجع

- [1] S.p. Sun, A.T. Lemley, J. Mol. Catal. A: Chem. 2011, 349, 71-79.
- [2] Z.H.U. Jie, X.M. Fengshou, Chem. Sci. Eng. 2013, 7, 233-248.
- [3] M. Ghorbanloo, A. Heydai, H. Yahiro, Appl. Organomet. Chem. 2018, DOI: 10.1002/aoc.3917
- [4] M.Ghorbanloo, S. Ghamari, H. Yahiro, Turkish J Chem. 2015, 39, 550-562.
- [5] U.D. Joshi, P.N. Joshi, S.S. Tamhankar, V.P. Joshi, B.B. Idage, V.P. Shiralkar, Thermochim. Acta 2002, 387, 121-130.

سنتز و مشخصه یابی نانو ذرات بیسموت وانادات و بررسی آن در جهت حذف آلاینده صنایع نساجی تحت تابش نور خورشید

نگار کاشی^{۱*}، رضا فضایی^۲

^۱دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
^۲دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
ایمیل نویسنده مسئول: negarkashi@yahoo.com

چکیده

Direct Red 264 (DR264) یک رنگ آزو با مصرف بالای جهانی است که در پساب صنایع نساجی به مقدار زیاد یافت می شود که دارای پتانسیل جهش زایی و سرطان زایی در افراد بوده و سبب تولید محصولات سمی می شود. از این رو حذف این ماده قبل از وارد شدن به محیط زیست امری بسیار ضروری است. هدف از این تحقیق تخریب فوتوکاتالیستی رنگ DR 264 توسط نانوذرات بیسموت وانادات (BiVO_4) تحت تابش نور خورشید می باشد. ابتدا نانوذرات بیسموت وانادات (BiVO_4) به روش همرسوبی سنتز شد و با استفاده از تکنیک های EDXA, SEM, XRD و BET/BJH مورد مشخصه یابی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلف مانند جرم کاتالیست، و غلظت آلاینده بر روی میزان بازدهی فرایند تخریب مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین راندمان توسط کاتالیست BiVO_4 تحت تابش نور خورشید ۸۲/۴۸٪ به دست آمد. همچنین واکنش از نظر سینتیکی بررسی شد و نتایج نشان داد که سینتیک آن از نوع شبه مرتبه دوم است.

واژگان کلیدی: تخریب فوتوکاتالیستی، BiVO_4 ، آلاینده ی آزوئی، مطالعات سینتیکی

۱- مقدمه

رفع آلاینده های محیط زیست در دهه های اخیر توجه بسیاری از دانشمندان و محققان را به خود معطوف کرده است، آن ها در پی یافتن روش های مؤثر، ساده و درعین حال کم هزینه برای از بین بردن این آلودگی های موجود در آب های سطحی، زیرزمینی، پساب های صنعتی و همچنین بازیافت آب های مصرفی بوده اند [۱]. اغلب آلاینده های موجود در محیط زیست از نوع ترکیبات آلی هستند که غالباً طی فرایندهای اکسایشی قابل تجزیه می باشند [۲]. برای اولین بار در سال ۱۹۷۷ توسط بارد و فرانک آزمایش تخریب سیانید در آب در حضور تیتانیوم اکسید انجام شد، از آن پس تاکنون از نیمه رساناها به منظور پاکسازی محیط زیست استفاده شده است. در طی بیست سال گذشته، فرایندهای اکسایشی پیشرفته بسیار مورد توجه بوده اند. در این فرایندها از واکنش پذیری زیاد رادیکال های ناپایدار به ویژه رادیکال های آزاد هیدروکسیل جهت تخریب آلاینده ها و تبدیل آنها به مواد بی ضرر معدنی نظیر کربن دی اکسید، آب و نمک های معدنی استفاده می شود [۳]. مکانیسم های اکسایشی پیشرفته به دو صورت فرایندهای فوتوکاتالیزوری همگن و غیر همگن انجام می شود که هر دو

مکانیسم بر پایه تابش نور می باشد. سیستم همگن برای برخی ترکیبات با استفاده از هیدروژن پراکسید، اوزون و تابش ماورابنفش مرئی است در صورتی که در واکنش های غیر همگن معمولاً از تابش ماورابنفش مرئی و نیمه رسانایی تیتانیوم اکسید، روی اکسید، روی سولفید و ... استفاده می شود. در فناوری جدید از ترکیبات نیمه رسانا به عنوان فوتوکاتالیزور در حضور تابش نور استفاده می شود که این فرایند نوراکسایشی نامیده می شود [۴]. در مواد نیمه رسانا، سطح کاتالیزور ها با جذب نور با انرژی کافی، زوج الکترون حفره را به وجود می آورند. الکترون و حفره های تولید شده متعاقباً در سطح فوتوکاتالیزور، رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکسید را ایجاد می نمایند و در نهایت این رادیکال ها منجر به اکسید شدن ماده آلی و حذف آن می گردد [۵]. از مزایای این روش امکان اجرای آن در شرایط محیطی و امکان حذف کامل مواد آلی و تبدیل آن به مواد بی ضرر است.

در سال های اخیر مطالعات فراوانی درباره ترکیبات فوتوکاتالیزور جایگزین TiO_2 برای تخریب آلاینده ها صورت گرفته است [۶-۷]. از جمله راهکارهای مطرح شده، توسعه نسل جدیدی از کاتالیزورهای اکسیدی فعال تحت تابش نور مرئی است. بیسموت وانادات ($BiVO_4$) در زمره ترکیبات مطرح شده در این زمینه است. خصوصیات فوتوکاتالیزوری و نیز حسگری این ترکیب طی دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. نانو ذرات $BiVO_4$ علاوه بر غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست دارای مزایای زیادی نیز است که عبارتند از: اسیدیته مناسب، پایدار بودن در برابر خوردگی و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا. همچنین، در حال حاضر توسعه فوتوکاتالیزورهای تحت شرایط نور مرئی اهمیت بیشتری دارد [۸]. بیسموت وانادات با گاف نواری $2/4$ الکترون ولت، به عنوان فوتوکاتالیزوری موثر در ناحیه طیفی مرئی شناخته شده است و در سال های اخیر، به طور گسترده ای در حل مشکلات زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفته است. در چند دهه گذشته تحقیقات تمرکز بیشتری در به کارگیری فوتوکاتالیزورهای موثرتر برای تخریب آلاینده های آلی داشته است [۹-۱۰].

در این تحقیق نانو ذرات $BiVO_4$ سنتز شدند. تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آزوئی توسط نانو ذرات $BiVO_4$ تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی مانند جرم کاتالیست، و غلظت آلاینده بر روی میزان بازدهی فرایند تخریب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین واکنش از نظر سینتیکی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

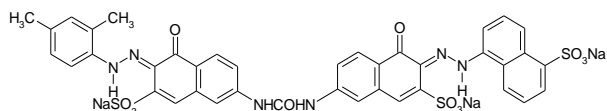
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

بیسموت (III) نیترات ۵ آبه $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ، آمونیوم وانادات NH_4VO_3 ، آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH) ، اسید نیتریک (HNO_3) تهیه شده از شرکت مرک آلمان. رنگ آزوئی Direct Red 264 که مشخصات آن در جدول ۱ و ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی رنگ Direct Red 264

λ_{max} (nm)	فرمول مولکولی	شماره فهرست رنگ	اسم تجاری
۵۰۱	C ₄₅ H ₂₇ N ₆ Na ₃ O ₁₂ S ₃	۲۹۱۸۷	Direct Red 264



شکل ۱- ساختار شیمیایی Direct Red 264

۲-۲-۲- روش کار

۱-۲-۲-۲- سنتز نانوذرات BiVO₄

۱/۴۹ گرم بیسموت (III) نیترات ۵ آبه را به ۱۰۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۴ مولار اضافه می کنیم (محلول ۱). ۰/۳۶ گرم آمونیوم وانادات را به ۱۰۰ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید اضافه می کنیم (محلول ۲). دو محلول ۱ و ۲ را به صورت جداگانه به مدت نیم ساعت روی هم زن مخلوط شده پس از آن بر روی هم زن محلول A به صورت قطره قطره به محلول B اضافه می کنیم و pH آن را اندازه می گیریم رنگ محلول به زرد تغییر می کند. مقدار ۵۰ میلی لیتر NH₄OH ۲ مولار را به صورت قطره ای به محلول اضافه می کنیم تا pH برابر ۹ شود. محلول تهیه شده را روی هیتر در دمای ۲۰۰ درجه به مدت ۶ ساعت قرا می دهیم و ماده به دست آمده را با آب مقطر چند بار شستشو داده و به مدت ۱ ساعت زمان می دهیم تا خشک گردد.

۲-۲-۲- بررسی سینتیک واکنش

مقادیر متفاوت ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ گرم از کاتالیست BiVO₄ را داخل سل کوارتز ریختیم سپس ۱۵۰ میلی لیتر از محلول رنگی با غلظت های متفاوت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm را به سل کوارتز اضافه کرده پس از آن ۲۰ میلی لیتر H₂O₂ ۰/۰۱ مولار را به عنوان اکسیدانت کمکی به محلول مورد نظر اضافه کردیم. در نهایت داخل سل کوارتز مگنت انداخته به محلول فرصت داده تا به طور کامل همگن شود. محلول مورد نظر را به مدت ۶۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید قرار دادیم. سپس نمونه سانتریفوژ و جذب آن در $\lambda_{max} = 501 \text{ nm}$ توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شد.

درصد تخریب آلاینده طبق رابطه زیر محاسبه می گردد:

$$\text{Degradation \%} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100 \quad (1)$$

که A_0 جذب اولیه ی رنگ و A_t جذب نهایی آن در واکنش می باشد.

۱-۲-۲-۲ معادلات سرعت شبه مرتبه اول: (معادله لانگمویر-هنشل وود)

سینتیک واکنش‌هایی که در سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن رخ می دهند، با مدل‌های سینتیکی که در آن‌ها واکنش با مرحله جذب ماده بر روی فاز جامد آغاز می‌شود، توصیف می‌گردند. یکی از این مدل‌ها، مدل لانگمویر-هنشل وود است که در آن ماده بر روی کاتالیست با فرضیات ایزوترم لانگمویر جذب می‌شود و در ادامه جذب، واکنش شیمیایی ماده در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد. در این مدل دو ثابت متفاوت موجود است که K_{add}^{app} ثابت جذب ماده بر روی کاتالیست و $k_{L.H.}$ ثابت سرعت واکنش می‌باشند [۱۱]. معادله سرعت اصلاح شده ی مدل لانگمویر-هنشل وود به صورت زیر می‌باشد:

$$-r_A = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{add}^{app} k_{L.H.} C}{1 + K_{add}^{app} C} \quad (2)$$

که در آن $-r_A$: سرعت واکنش فوتوکاتالیستی، C : غلظت آلاینده، K : ثابت سرعت واکنش درجه اول (ثابت سرعت ظاهری واکنش) $[min^{-1}]$ ، K_{add}^{app} : ثابت ظاهری جذب لانگمویر، $k_{L.H.}$: ثابت سرعت لانگمویر-هنشل وود
ثابت K به صورت زیر تعریف می‌شود :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{add}^{app} k_{L.H.}} + \frac{C_0}{k_{L.H.}} \quad (3)$$

۱-۲-۲-۲-۲ معادله لاگرن

معادله سرعت شبه مرتبه اول خود را به صورت زیر ارائه داد، که اولین معادله شناخته شده در جذب سطحی، براساس ظرفیت جاذب بوده است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

q_e و q_t به ترتیب عبارتند از مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل و در زمان t و k_1 ، ثابت سرعت جذب سطحی شبه مرتبه اول است [۱۲-۱۴].

۲-۲-۳-معادله الوویج

معادله الوویج معادله سرعت دیگری است که براساس ظرفیت جاذب ارائه شده است. که در آن α سرعت اولیه جذب سطحی (mol.g^{-1}) و β ثابت سرعت واجذب (g. mol^{-1}) در طول آزمایش می باشد. با استفاده از شرایط مرزی $q_t=0$ در $t=0$ و $q_t=q_t$ در $t=t$ معادله زیر حاصل می شود:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

معادله الوویج معمولاً برای تعیین سینتیک جذب سطحی شیمیایی مایعات روی جامدات ناهمگن کاربرد دارد [۱۵].

۲-۲-۴-معادله سرعت شبه مرتبه دوم

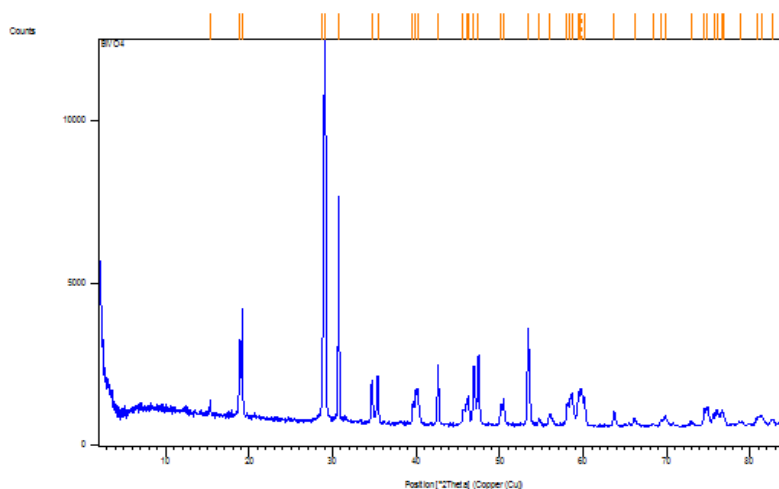
در سال ۱۹۸۴، بلانچارد اولین بار یک معادله سرعت شبه مرتبه دوم را برای واکنش های تبادل یونی گزارش کرد. مک کی و هو با نوآرایی معادله فوق، شکل خطی معادله سرعت شبه مرتبه دوم را به صورت زیر معرفی کردند [۱۶ و ۱۷]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

۳- نتایج و بحث

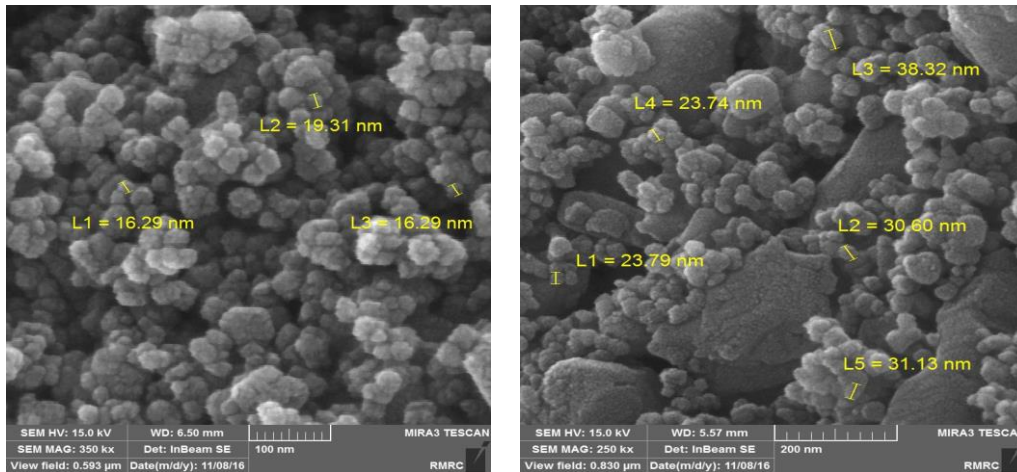
۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

الگوی پراش پرتو X نانو ذرات BiVO_4 در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی های انجام شده در طیف پراش اشعه X، حضور فاز بیسموت وانادات را تایید می کند.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X ایکس نانو ذرات BiVO_4

به منظور شناسایی و بررسی مورفولوژی سطح نانو ذرات BiVO_4 از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که نتایج آن به ترتیب در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ (a) و (b) نانو ذرات BiVO_4 در مقیاس ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر به صورت تقریباً یکنواخت در کنار هم قرار گرفته اند. لازم به ذکر است قطر برخی نانو ذرات BiVO_4 در مقیاس نانو و به صورت تصادفی در تصویر گزارش شده است.

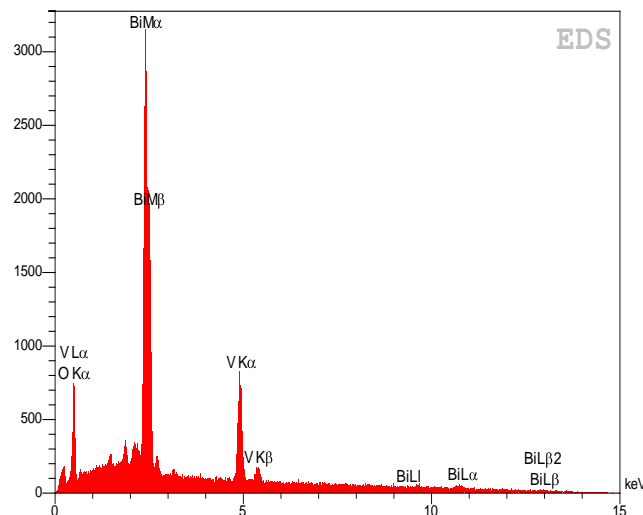


(a)

(b)

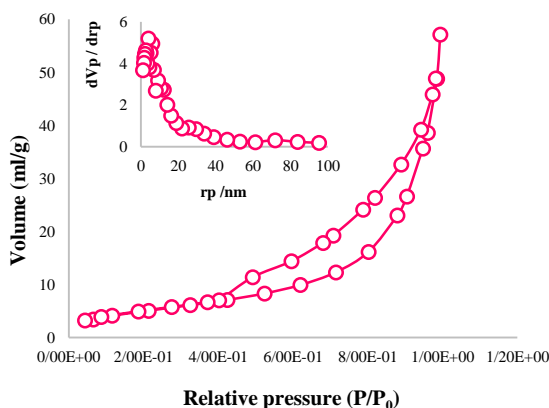
شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات BiVO_4 (a) بزرگنمایی ۱۰۰nm، (b) بزرگنمایی ۲۰۰nm

به کمک تکنیک EDXA در نانو ذرات BiVO_4 ، وجود عناصر O، V و Bi اثبات شد. درصد وزنی Bi به صورت ۸۰/۱۲٪، درصد وزنی V ۱۰/۱۸٪ و درصد وزنی O ۹/۷۰٪ مشخص شده است. که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- طیف سنجی پاشندگی انرژی اشعه نانو ذرات BiVO_4

با استفاده از روش Brunauer, Emmett and Teller surface area (BET) مساحت سطح نانو ذرات BiVO_4 و با کمک روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) قطر متوسط حفره ها و نیز حجم و کل حفره ها مشخص شدند. ایزوترم های جذب/وا جذب نیتروژن ویژگی های ساختار متخلخل را برای نانو ذرات BiVO_4 در شکل ۵ نشان داده است. با توجه به نتایج مساحت سطح کاتالیست سطح نانو ذرات BiVO_4 $33/48 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ، حجم کل حفره ها $0/164 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ و قطر متوسط حفره ها $18/905$ نانومتر می باشد.



شکل ۵- ایزوترم های جذب/وا جذب نیتروژن نانوذرات BiVO_4

۳-۲- پارامترهای مؤثر بر راندمان تخریب فوتوکاتالیستی

۳-۲-۱- جرم کاتالیست

جرم کاتالیست با درصد تخریب رابطه مستقیم دارد. یعنی با افزایش مقدار کاتالیست راندمان تخریب نیز افزایش می یابد اما این افزایش تاحدی امکانپذیر است زیرا مصرف بیش از حد از کاتالیست مقرون به صرفه نخواهد بود. به این منظور جهت بهینه سازی جرم کاتالیست در این پروژه مقادیر متفاوتی از کاتالیست وارد شرایط آزمایش شد. کمترین مقدار استفاده شده برای این تحقیق $0/1$ گرم و بیشترین آن $0/5$ گرم بود. نتایج نشان داد بهترین راندمان مربوط به کاتالیست با جرم $0/5$ گرم بوده است.

۳-۲-۲- غلظت رنگ آزوئی

به منظور بررسی اثر غلظت آلاینده آزوئی محلول هایی با غلظت های 100 تا 300 ppm تهیه شد و راندمان تخریب فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگ از میزان رنگبری و درصد تخریب فوتوکاتالیستی رنگ کاسته می شود. این موضوع به علت عبور کمتر نور از محلول با افزایش غلظت رنگ می باشد. در این تحقیق بهترین راندمان مربوط به غلظت 100 ppm بوده است.

اثر پارامترهای مختلف در راندمان تخریب فوتوکاتالیستی در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. تاثیر پارامترهای مختلف در راندمان تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزوئی

جرم کاتالیست (g)	غلظت (ppm)	راندمان تخریب (%)
۰/۱		۶۱/۹۷
۰/۳	۱۰۰	۷۴/۱۱
۰/۵		۸۲/۴۸
	۱۰۰	۸۲/۴۸
۰/۵	۲۰۰	۷۱/۲۵
	۳۰۰	۶۲/۴۴

با توجه به داده‌های تجربی با سینتیک شبه مرتبه اول به طور کامل بر روی یک خط منطبق نشده است و ضریب همبستگی کمتری دارند. همانطور که مشاهده می‌شود، بالاترین ضریب همبستگی متعلق به بلانچارد می‌باشد که خود الگوی سینتیک شبه مرتبه دوم می‌باشد. نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: ثابت‌ها و ضرایب همبستگی در مدل‌های سینتیکی

مدل سینتیکی	K	K_{add}^{app}	R^2
Langmuir-Hinshelwood	۱/۳۹۴۳	۰/۰۰۳۶	۰/۸۷۰۳
	k_1	q_e	R^2
Logergern	۰/۰۲۵۹	۵۲/۰۳۱۴	۰/۹۸۷۵
	A	β	R^2
Elovich	۴/۱۹۷۳	۰/۰۶۲۸	۰/۹۹۴۳
	k_2	q_e	R^2
Blanchard	۰/۰۰۰۴	۷۰/۲۳۴۹	۰/۹۹۸۵

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده ی آزوئی Direct Red 264 توسط نانو ذرات BiVO_4 تحت تابش نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آزوئی توسط نانو ذرات BiVO_4 در حضور نور خورشید به عنوان یک سیستم ساده و بی خطر دارای کارایی می‌باشد. در بررسی‌های سینتیکی مشاهده شد بالاترین ضریب



همبستگی (۰/۹۹۸۵) متعلق به بلانچارد می باشد لذا سینتیک شبه مرتبه دوم عملکرد بهتری نسبت به دیگر مدل های سینتیکی داشته است.

۵- مراجع

- [1] N. Daneshvar, D. Salari, A. Niaei, M.H. Rasoulifard, and A.R. Khataee, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, (2005), 40(8), 1605-1617.
- [2] M.J. Dennison, and A.P. Turner, *Biotechnology advances*, (1995), 13(1), 1-12.
- [3] J.M. Herrmann, *Catalysis today*, (1999), 53(1), 115-129.
- [4] U.I. Gaya, and A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, (2008), 9(1) 1-12.
- [5] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, and C. Saint, *Water research*, (2010), 44(10), 2997-3027.
- [6] O.F. Lopes, K.T. Carvalho, A.E. Nogueira, W. Avansi, and C. Ribeiro, *Applied Catalysis B: Environmental*, (2016), 188, 87-97.
- [7] W. Liu, G. Zhao, Y. Zhang, M. Dong, M. An, and L. Chang, *Materials Letters*, (2016), 170, 183-186.
- [8] A.N. Huizhong, D.U. Yi, W.A.N.G. Tianmin, W.A.N.G. Cong, H.A.O. Weichang, and J. Zhang, *Rare Metals*, (2008), 27(3), 243-250.
- [9] Q. Yu, Z.R. Tang, and Y.J. Xu, *Journal of Energy Chemistry*, (2014), 23(5), 564-574.
- [10] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, *Chemical reviews*, (1995), 95(1), 69-96.
- [11] A. Mills, J. Wang and D.F. Ollis, *Journal of Physical Chemistry B*, (2006), 110, 14386-14390.
- [12] S. Lagergren, *Handlingar Band*, (1898), 24 1.
- [13] B.H. Hameed, *Journal of Hazardous Material*, (2009), 162, 939-944.
- [14] A. Khaled, A. El Nemr, A. El-Sikaily and A. Abdelwahab, *Desalination*, (2009), 238, 210-232.
- [15] M.S. Ozacar, I.A. engil, and H. Turkmenler, *Chemical Engineering Journal*, (2008), 143, 32-42.
- [16] Y.S. Ho, and G. McKay, *Water Research*, (2000), 34, 735-742.
- [17] Y.S. Ho, and G. McKay, *Process Biochemistry*, (2003), 38, 1047- 1061.

سنتز کرومن ها و اسپروکسی ایندول ها با استفاده از کمپلکس مس مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر بستر مغناطیسی نانو فیبر سلولز به عنوان نانو کاتالیست جدید و مغناطیسی

دکتر مهری سلیمی^{1*}، دکتر محمدعلی ناصری²، بهاره نیرومند جزی³

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران
گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: msalimi@birjand.ac.ir

چکیده

در این مقاله از کمپلکس مس مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر بستر مغناطیس نانو فیبر سلولز به عنوان کاتالیزور سبز، جامد، غیرسمی و ارزان قیمت استفاده شد. در تهیه ی این کاتالیزور ابتدا نانو ذرات مغناطیسی تهیه و با نانو فیبر سلولز پوشیده شدند. نانو ذرات مذکور با اپی کلروهیدرین عامل دار شده و با لیگاند های NH_2 به فلز متصل شدند. شناسایی این نانو کاتالیزور به وسیله تکنیک های شناسایی انجام شد. سنتز کرومن ها و اسپروکسی ایندول ها با استفاده از مقادیر کم کاتالیزوری تحت شرایط بدون حلال انجام شد. کاتالیزور برای چندین بار قابل بازیافت می باشد درحالی که عملکرد آن ها بدون تغییر می باشد و به راحتی توسط یک آهن ربای خارجی از محیط واکنش جدا می گردد. از مزیت های این کاتالیزور می توان به پوشش دهی آن ها با نانو فیبرهای سلولزی، استفاده از حلال های سبز در طی مراحل تولید نانو کاتالیزور، محیط های بدون حلال در حضور این کاتالیزورها و استفاده از مقادیر کم کاتالیزوری برای سنتز کرومن ها و اسپروکسی ایندول ها اشاره کرد.

واژگان کلیدی: کمپلکس مس، اپی کلروهیدرین، بستر مغناطیس، نانوفیبر سلولز، کرومن ها، اسپروکسی ایندول ها.

۱- مقدمه

کاتالیست یا کاتالیزگر کاربردهای زیادی دارد که اگر به مخلوط واکنش افزوده شود سرعت رسیدن ماده به حالت تعادل در سیستم را بدون آنکه خود دستخوش تغییر شیمیایی شود، تغییر می دهد. عملکرد کاتالیزور می تواند با کنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی تعیین شود. با رشد صنایع استفاده از کاتالیست های موثرتر در صنایع شیمیایی و محیط زیست برای کاهش آلودگی محیط و هزینه تولید، اهمیت روزافزون یافته

¹ Dr. Mehri Salimi

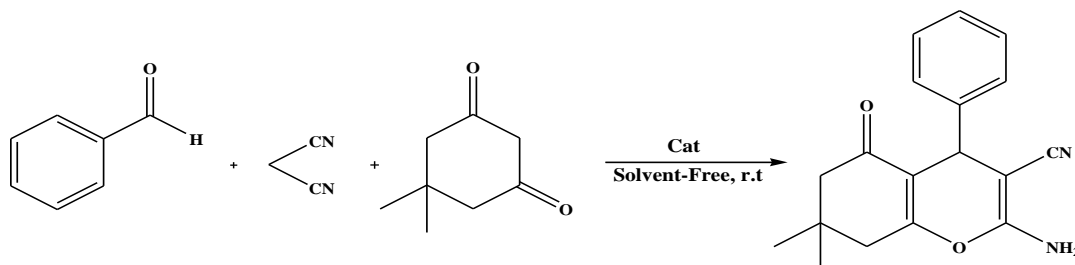
² Dr. Mohammadali Naseri

³ Bahareh Niroomand Jazi

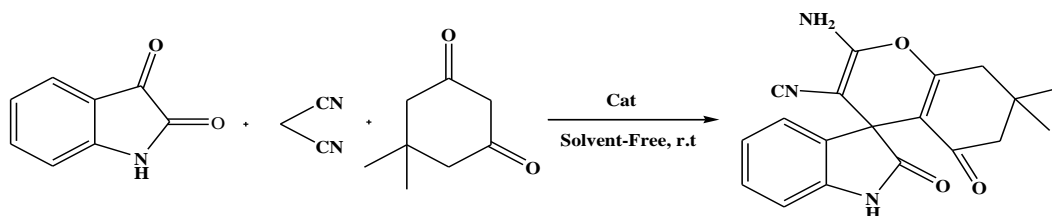
است [۴-۱]. نانو کاتالیست ها محاسن کاتالیست همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است [۵]. ساختارهای نانو کاتالیستی بسیار متنوع هستند، همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آن ها توسط اصلاح شیمیایی آسان است. اخیرا نانو ذرات مغناطیسی به عنوان سطوح تثبیت کننده کاتالیزورهای همگن توجه بسیاری از شیمیدان های آلی را به خود جلب کرده است. از بین نانو ذرات مغناطیسی رنگ دانه های اکسید آهن به دلیل داشتن خواص متنوعی مانند غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی، تنوع رنگی و قیمت پایین تا حد زیادی مورد توجه قرار دارند. ترکیباتی مانند $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ به دلیل داشتن خواص فری مغناطیس حجم زیادی از مطالعات و بررسی ها بر روی آن ها معطوف شده است [۶-۷]. در انتخاب ماده ی مغناطیسی، اکسیدهای آهن معمولا حرف اول را می زنند از یک سو این اکسیدها نسبت به دیگر نانو ذرات مغناطیسی خواص مغناطیسی خوبی دارند و از سوی دیگر پایداری بالایی در برابر تخریب از خود نشان می دهند همچنین این نانو ذرات سمیت پایین تری را نیز دارند [۸]. نانو ذرات مغناطیسی به دلیل سطح ویژه بزرگی که دارند در برابر اکسیداسیون و انباشتگی بسیار حساس و همچنین از لحاظ شیمیایی بسیار واکنش پذیر هستند [۹-۱۰] بنابراین می توان با استفاده از نانو فیبرهای سلولزی از آن محافظت نمود. سلولز فراوان ترین پلیمر آلی در دنیا بوده و یک منبع پایان ناپذیر از ماده ی خام و دوستدار محیط زیست می باشد. سلولز به دلیل داشتن گروه های عاملی متفاوت، استحکام بالای زنجیر و حساسیت به هیدرولیز می تواند گزینه ی خوبی برای پوشش نانو ذرات مغناطیسی آهن باشد [۱۱-۱۳]. از دیگر گروه های تثبیت کننده ی نانو ذرات مغناطیسی می توان به مجموعه ی متنوعی از آمین ها مانند سیکلوهاگزایل دی آمین اشاره کرد. از دیگر عناصر به کار برده شده در این کاتالیزور می توان به عنصر مس اشاره نمود. در سال ۲۰۰۸ سطح مس به عنوان اولین ماده جامد ضد میکروبی، قارچ کش، باکتری کش و نابود کننده ویروسی به ثبت رسید [۱۴-۱۶].

مشتقات کروم به خصوص پیرانو کروم ها به دلیل داشتن خواص مختلف شیمیایی و بیولوژیکی به میزان زیادی مورد توجه هستند. ترکیبات با این سیستم حلقه، دارای فعالیت های دارویی متنوعی همچون ضد مالاریا، ضد سرطان، ضد تومور، ضد انعقاد خون و ضد باکتری است [۱۷-۱۸]. بعضی از مشتقات کروم نیز به عنوان ضد لوسمی و ضد استفراغ گزارش شده اند [۱۹]. برای توسعه ی روش سنتزی کروم ها می توان از ایزاتین به جای بنزآلدهید استفاده کرد تا در سنتز اسپروکسی ایندول ها مورد بررسی قرار گیرد. مشتقات اسپروکسی ایندول ها به علت فعالیت بیولوژیکی مانند ضد التهاب، ضد باکتری و ضد تومور شناخته شده اند. همچنین اسپروکسی ایندول های موجود در طبیعت در مرگ سلول های سرطانی نقش مهمی را ایفا می کنند. فعالیت بیولوژیکی اسپروکسی ایندولها توجه شیمیدانان آلی را برای سنتز این ترکیبات به خود جلب کرده است [۲۰]. استفاده از نانو کاتالیزورهای سنتزی مبتنی بر کمپلکس مس مشتق شده از اپی کلروهیدرین تثبیت شده بر نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نانو فیبر سلولز منجر به بهبود روش های جداسازی و بازیافت این کاتالیزورها شده و استفاده ی آن ها را از نظر اقتصادی و صنعتی مقرون به صرفه می نماید. در این پروژه با در نظر گرفتن اصول شیمی سبز، نانو کاتالیزور هتروژن جدید

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ سازگار با محیط زیست سنتز شد و کارایی آن در واکنش های سنتزی مشتقات کرومن ها و اسپروکسی ایندول ها به عنوان ترکیبی ارزشمند در صنایع دارویی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.



شمای ۱ سنتز مشتقات کرومن با استفاده از نانوکاتالیست $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$



شمای ۲ سنتز مشتقات اسپروکسی ایندول ها با استفاده از نانوکاتالیست $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$

۲- بخش تجربی

۱-۲- دستگاه و مواد آزمایشگاهی

۱-۱-۲- دستگاه ها و مواد

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه از تولیدات شرکت مرک، فلوکا و سیگما آلدریج بودند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. نانوفیبر سلولز از شرکت نانونین پلیمرایران تهیه شده است.

پیشرفت واکنش بوسیله TLC با استفاده از سیلیکاژل Plates 252 کنترل شد.

طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، توسط دستگاه ۸۰۰ Nicolet با استفاده از قرص KBr در ناحیه IR میانی به دست آمده است. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، توسط دستگاه Shimadzu-50 با سل پلاتین، شیب $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در گستره دمایی ۲۵-۸۰۰ سانتی گراد انجام گردید.

دستگاه ICP-OES مدل VISTA-PRO از شرکت Varian ساخت کشور استرالیا، دستگاه میکروسکوپ الکترونی

عبوری (TEM) مدل CM30 از شرکت Phillips و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S4160 ساخت



کشور ژاپن می باشد. ایزوترم های مغناطیسی در دمای اتاق با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش VSM مدل Lake Shore 7404 به دست آمد. دستگاه اولتراسونیک مدل LBS 2 از شرکت FALK ایتالیا می باشد.

۲-۲ روش کار

۱-۲-۲ سنتز نانو ذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

فریک کلرید ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به مقدار (۱/۹۹ گرم، ۱۰/۰۲ میلی مول) و (۳/۲۵ گرم، ۱۲/۰۳ میلی مول) از فروس کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را به طور جداگانه در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و سپس آن‌ها را در بالن سه دهانه ریخته و تحت گاز آرگون در دمای اتاق شدیداً بهم زده شد. محلول NH_4OH (۰/۶ مولار، ۲۰۰ میلی لیتر) را قطره قطره (۱ میلی لیتر بر دقیقه) تحت گاز آرگون به مخلوط واکنش اضافه کرده تا PH آن به ۱۱ برسد. سپس تحت رفلاکس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت مخلوط را قرار داده، پس از رفلاکس مخلوط واکنش به رنگ قهوه‌ای مایل به سیاه درمی‌آید. نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده به وسیله یک آهنربای خارجی از محیط واکنش خارج و به وسیله آب مقطر شسته شده تا PH آن برابر با ۷ شود. رسوب حاصله بعد از خشک شدن در دمای محیط، در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت با سرعت ۲ درجه بر دقیقه داخل کوره قرار گرفت تا پودر قهوه‌ای مایل به قرمز ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) که حدود ۱/۶ گرم است به دست آید.

۲-۲-۲ پوشش نانو ذرات $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ با نانو فیبرهای سلولزی

یک گرم از نانو ذرات مغناطیسی $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده از مرحله‌ی قبل، در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در حمام فراصوت به منظور جدا شدن کامل ذرات به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در بشر دیگر یک گرم نانو فیبر سلولز را در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه ریخته و سپس قطره قطره به مخلوط نانو ذرات آهن در حمام فراصوت اضافه کرده و به مدت ۱ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس رسوبات به وسیله‌ی اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا و با آب شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

۳-۲-۲ تهیه نانوفیبر سلولز عامل دار شده با اپی کلرو هیدرین ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{NFC/ECH}$)

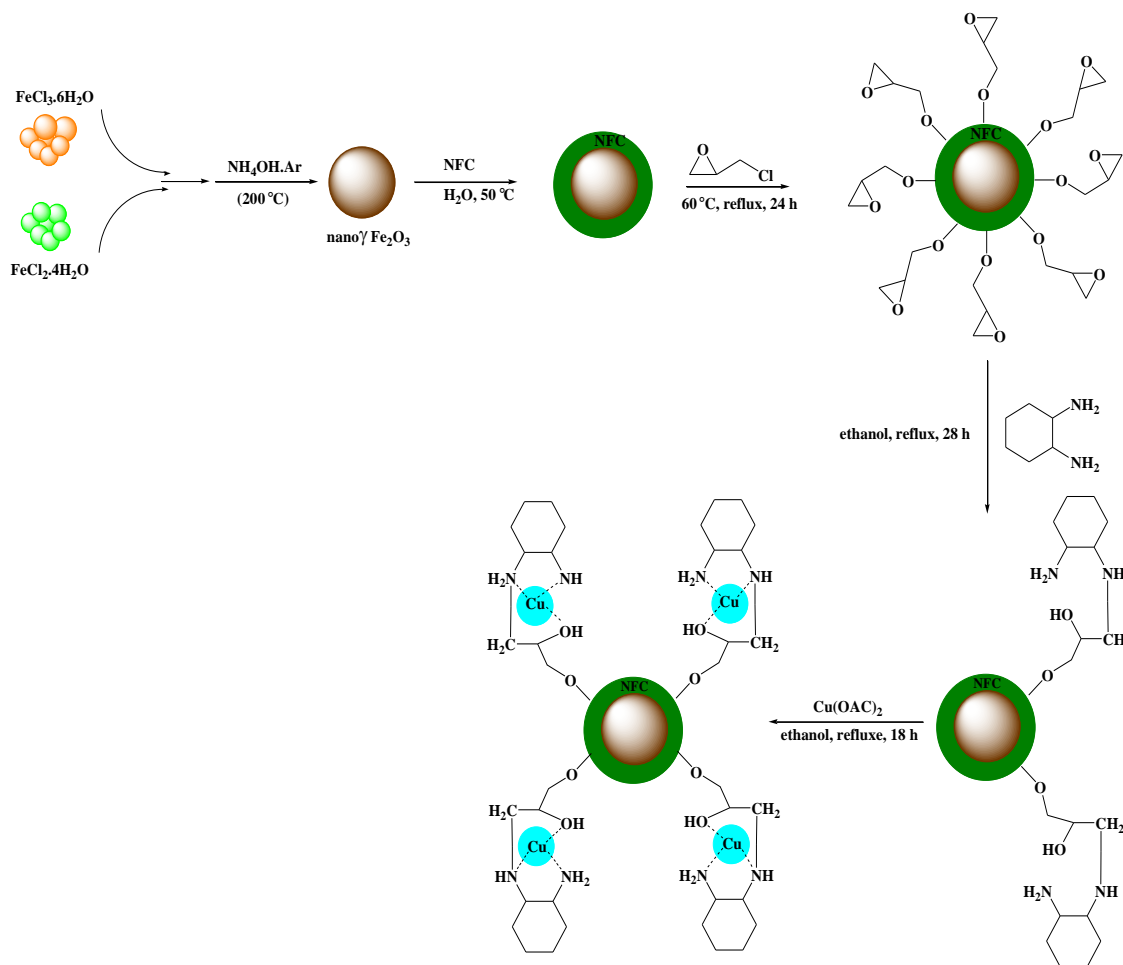
۱ گرم از $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{NFC}$ را همراه با ۶ میلی لیتر اپی کلروهیدرین مخلوط کرده و به طور جداگانه در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده و سپس سوسپانسیون به دست‌آمده را در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت تحت رفلاکس قرار داده و بعد از گذشت این زمان رسوبات حاصله به وسیله یک آهنربای خارجی از محلول جدا و با اتانول (۱۰ × ۵ میلی لیتر) شسته شد و تحت شرایط خلأ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۴ ساعت خشک شد.

۴-۲-۲ تهیه نانو فیبر سلولز عامل دار شده با آمین ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}$)

برای اضافه کردن سیکلوهگزیل دی آمین ۱ گرم از $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{NFC}/\text{ECH}$ را در ۵۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده، سپس سیکلوهگزیل دی آمین به مقدار (۲ میلی مول، ۰/۳ میلی لیتر) را قطره قطره به مخلوط‌های فوق در دمای اتاق اضافه کرده سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۲۸ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. بعد از گذشت ۲۸ ساعت رسوبات توسط آهنربای خارجی جدا شده و با اتانول (۱۰ × ۵ میلی لیتر) شستشو داده و تحت شرایط خلأ در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد برای ۱۴ ساعت خشک شد.

۵-۲-۲ تثبیت کمپلکس مس بر روی نانو ذرات مغناطیسی

۱ گرم از $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}$ در ۵ میلی لیتر اتانول حل کرده و در حمام فراصوت به مدت یک ساعت در دمای اتاق قرار داده، سپس $\text{Cu}(\text{OAC})_2$ را به مقدار (۰/۲۵ گرم، ۴ میلی مول) به مخلوط فوق اضافه کرده و تحت شرایط رفلاکس برای ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده، بعد از گذشت ۱۸ ساعت رسوبات حاصله توسط اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی جدا می شود و با اتانول (۱۰ × ۳ میلی لیتر) شستشو داده و تحت شرایط خلأ برای ۱۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد.



شماى ۲-۳ کاتالیزور $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$

۲-۲-۶ روش عمومی سنتز مشتقات کرومن در حضور کاتالیزورهای نامبرده

به مخلوط آلدهید آروماتیک (۰/۱۲۵ میلی مول) مالو نیتریل (۰/۱۲۵ میلی مول) و ترکیب دی کربونیل (۰/۱۲۵ میلی مول) بدون حضور حلال و مقادیر متفاوتی از کاتالیزورهای نامبرده اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی هم زده شد و پیشرفت واکنش با TLC کنترل شد. بعد از کامل شدن واکنش ۱۰ میلی لیتر اتیل استات به مخلوط اضافه شده، برای ۵ دقیقه هم زده می شود. کاتالیزور توسط آهنربای خارجی جدا شده و مادر آب تحت خلأ حذف حلال می شود. در نهایت خلص سازی محصول با تبلور مجدد در حلال اتانول صورت می گیرد. کاتالیزور چندین بار بازیافت شده با اتیل استات و استون شسته و خشک شده و در واکنش مورد استفاده مجدد قرار می گیرد. از کاتالیزورهای بالا ۵ بار در واکنش بنزو آلدهید، ۵ و ۵-دی متیل-۱ و ۳-سیکلو هگزان دی آن و مالو نیتریل استفاده شد ولی کاهش قابل ملاحظه ای در راندمان واکنش دیده نشد.

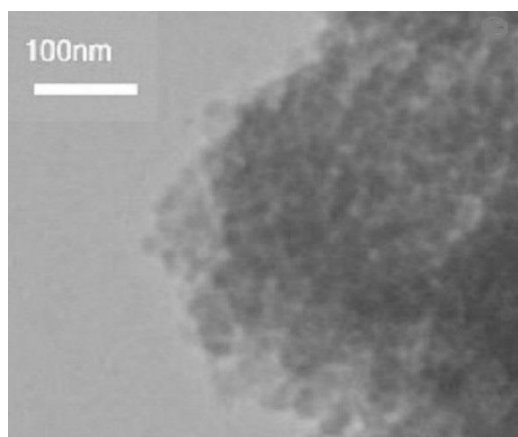
۳- نتایج و بحث

پس از سنتز کاتالیزور نامبرده با استفاده از روش‌های مختلف مانند FT-IR, ICP, TEM, SEM, VSM و شناسایی و آنالیز شد.

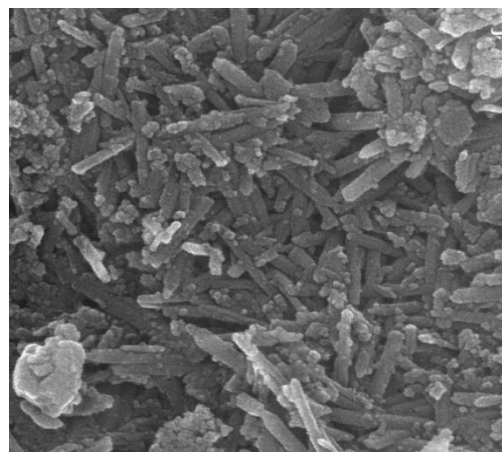
اندازه و ساختار نانو ذرات با استفاده از SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه نانو ذرات بر اساس TEM در نشان داده شده، سایز این نانو ذرات بین ۱۴ تا ۲۰ نانومتر تخمین زده شده است. برای

تایید سایز و مورفولوژی کاتالیزور سنتز شده تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های زیر نشان می‌دهد نانو ذرات ساختار کروی دارند و از پراکنگی یکنواختی برخوردار هستند.



ب



الف

تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM از کاتالیزور $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$

با استفاده از شناسایی های گوناگونی مانند IR, TGA, ICP, VSM کاتالیزور نامبرده شناسایی و مورد تایید قرار گرفت.

فعالیت کاتالیزوری $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ نانو کاتالیست جدید در سنتز کرومن ها و اکسی ایندول ها از

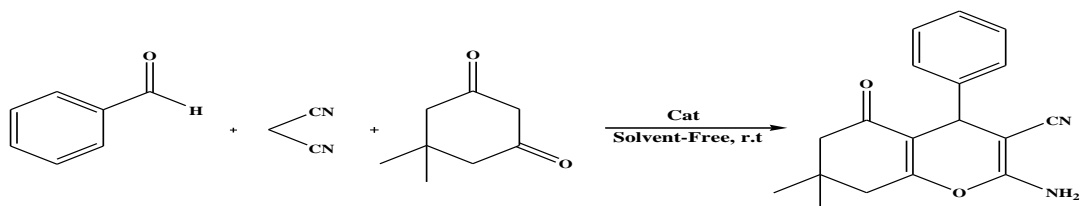
طریق واکنش مشتقات بنزآلدئید با مالونیتریل و دی کربونیل ها در سنتز ترکیبات کرومن و مشتقات ایزاتین و مالونیتریل و

دی کربونیل ها در سنتز ترکیبات اسپروکسی ایندول ها مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور شرایط بهینه واکنش بین بنزآلدئید



و مالونیتریل و ۱ و ۳ سیکلو هگزان دی آن در تهیه ی ترکیبات کرومن در شرایط بدون حلال به عنوان واکنش مبنا انتخاب شد. عوامل مؤثر بر واکنش از قبیل مقدار کاتالیزور، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت، نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. بهترین نتیجه با ۰/۰۰۶ گرم (۱,۳۴%) برای سنتز مشتقات کرومن بدست آمد. علاوه بر این واکنش مذکور در حضور $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{NFC}$ و $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ انجام شد و بازده آن به ترتیب ۲۰٪ و ۳۵٪ بود. در مرحله بعد سنتز مشتقات کرومن در حضور شرایط بهینه انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ خلاصه شده است. سیکلو هگزان دی اون ها، مشتقات بنزآلدهید و ایزاتین به طور موفقیت آمیزی واکنش های کرومن ها و اکسی ایندول ها رو پیش بردند و مشتقات کرومن ۸و۷ (۹۵٪-۸۰) و مشتقات اکسی ایندول ۴۴-۴۵ (۹۵٪-۹۷) از راندمان بالایی برخوردار بودند .

جدول ۱ واکنش مالونیتریل، بنزالدهید و ۱-سیکلو هگزادینون تحت شرایط مختلف



راندمان/الف	درجه حرارت (سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	میلی گرم کاتالیزور (مول/%)	ردیف
۳۵	۸۰	۶۰	۰/۰۰۳	۱
۴۵	۶۰	۶۰	۰/۰۰۴	۲
۴۸	۸۰	۶۰	۰/۰۰۴	۳
۵۳	۶۰	۶۰	۰/۰۰۵	۴
۶۰	۸۰	۶۰	۰/۰۰۵	۵
۹۵	دمای اتاق	۶۰	۰/۰۰۶	۷
۸۰	دمای اتاق	۴۵	۰/۰۰۶	۸
۵۰	دمای اتاق	۳۰	۰/۰۰۶	۹
۲۵	دمای اتاق	۲۰	۰/۰۰۶	۱۰
۲۰	دمای اتاق	۶۰	۰/۰۰۶ ^ب	۱۱
۳۵	دمای اتاق	۶۰	(۱/۳۴) ^ج	۱۲

شرایط واکنش: ۴ کلرو بنزو آلدهید (۰/۱۲۵ میلی مول)، مالو نیتریل (۰/۱۲۵ میلی مول) و ۵-دی متیل-۱-۳ سیکلو هگزادینون (۰/۱۲۵ میلی مول)

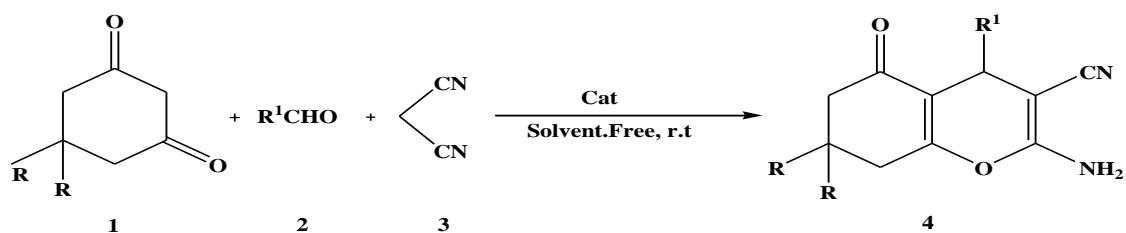
در شرایط بدون حلال و دمای محیط

الف بازده محصولات خالص

^ب واکنش در حضور γ Fe₂O₃@NFC انجام شد.

^ج واکنش در حضور Cu(OAc)₂, H₂O انجام شد.

جدول ۲ سنتز مشتقات ۴H-کرومن در حضور نانو کاتالیست $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$



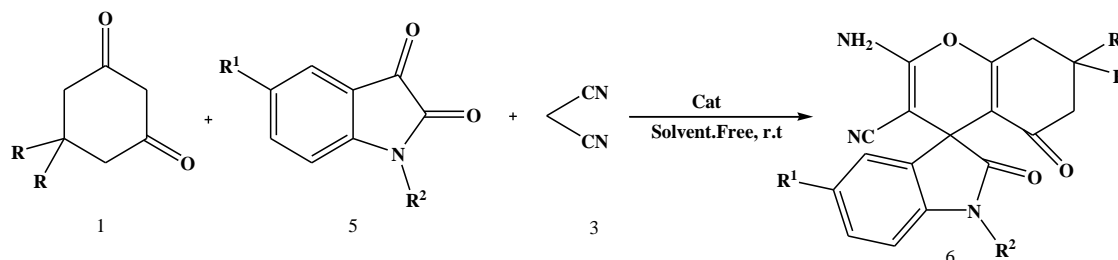
راندمان (%)	زمان (دقیقه)	R ¹	R	محصول	ردیف
۹۵	۶۰	Ph	H	۴a	۱
۹۳	۶۰	Ph	CH ₃	۴b	۲
۸۰	۹۰	4-OMeC ₆ H ₄	H	۴c	۳
۸۵	۹۰	4-OMeC ₆ H ₄	CH ₃	۴d	۴
۸۵	۷۵	4-OHC ₆ H ₄	H	۴e	۵
۸۷	۷۵	4-OHC ₆ H ₄	CH ₃	۴f	۶
۸۷	۷۵	2-MeC ₆ H ₄	H	۴g	۷
۸۵	۷۵	2-MeC ₆ H ₄	CH ₃	۴h	۸
۸۷	۷۵	3-MeC ₆ H ₄	H	۴i	۹
۸۵	۷۵	3-MeC ₆ H ₄	CH ₃	۴j	۱۰
۸۷	۷۵	4-MeC ₆ H ₄	H	۴k	۱۱
۸۵	۷۵	4-MeC ₆ H ₄	CH ₃	۴l	۱۲
۹۲	۶۰	4-ClC ₆ H ₄	H	۴m	۱۳
۹۰	۶۰	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	۴n	۱۴
۹۰	۶۰	2-ClC ₆ H ₄	H	۴o	۱۵
۹۲	۶۰	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	۴p	۱۶
۹۴	۴۵	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	۴q	۱۷
۹۴	۴۵	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	۴r	۱۸
۹۵	۴۵	3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	۴s	۱۹
۹۷	۴۵	3-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	۴t	۲۰
۹۲	۶۰	3-BrC ₆ H ₄	H	۴u	۲۱
۹۰	۶۰	3-BrC ₆ H ₄	CH ₃	۴v	۲۲
۸۵	۷۰	4-N(Me) ₂ C ₆ H ₄	H	۴w	۲۳
۸۵	۷۰	4-N(Me) ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	۴x	۲۴

شرایط واکنش: آلدهید (۰/۱۲۵ میلی مول)، مالو نیتریل (۰/۱۲۵ میلی مول) و ۱ و ۳ دی کتون (۰/۱۲۵) در حضور ۰/۰۰۶ گرم

کاتالیزور

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ بدون حضور حلال و در دمای محیط هم زده می شود.

جدول ۳ سنتز مشتقات اسپیرو[۴H-کرومن]-۳،۴-اکسو ایندول] در حضور کاتالیزور $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$



راندمان (%)	زمان (دقیقه)	R	R ¹	R ²	محصول	ردیف
۹۵	۴۵	H	H	H	۶a	۱
۹۲	۴۰	CH ₃	H	H	۶b	۲
۹۰	۵۰	H	Cl	H	۶c	۳
۹۲	۴۵	CH ₃	Cl	H	۶d	۴
۹۲	۳۵	H	NO ₂	H	۶e	۵
۹۴	۳۰	CH ₃	NO ₂	H	۶f	۶
۸۰	۶۰	H	H	benze	۶g	۷
۸۵	۵۵	CH ₃	H	benze	۶h	۸
۸۹	۴۵	H	H	CH ₃	۶i	۹
۹۰	۴۰	CH ₃	H	CH ₃	۶j	۱۰
۹۲	۲۰	H	Br	H	۶k	۱۱
۹۴	۱۵	CH ₃	Br	H	۶l	۱۲

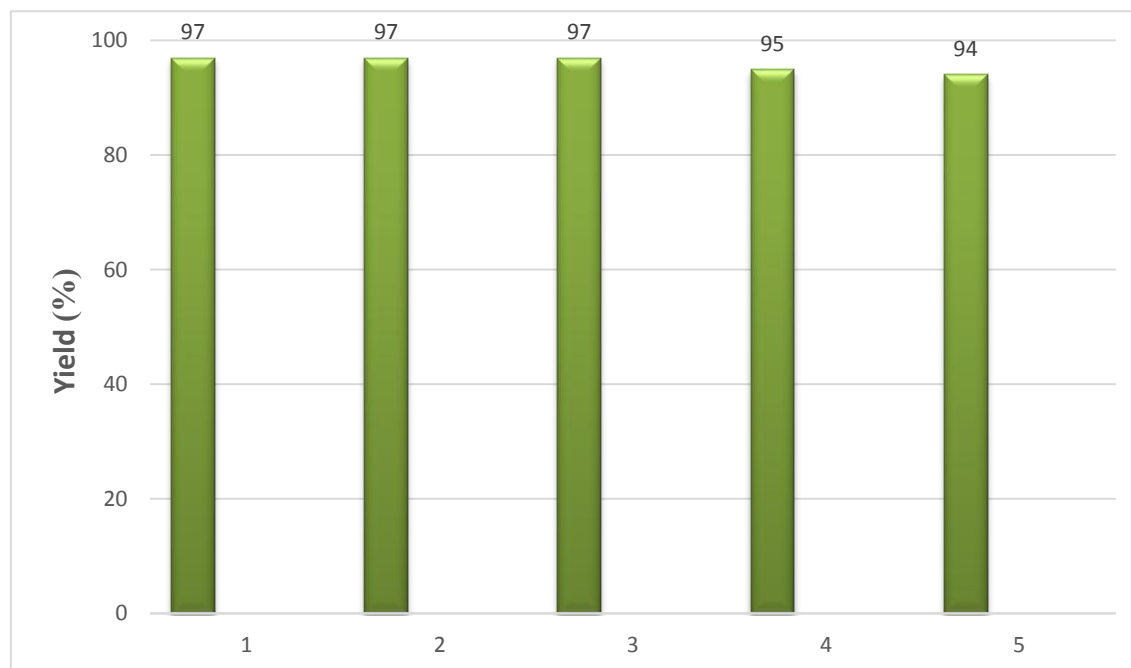
شرایط واکنش: ایزاتین (۰/۱۲۵ میلی مول)، مالو نیتریل (۰/۱۲۵ میلی مول)، ۱ و ۳-دی کتون (۰/۱۲۵ میلی مول) و ۰/۰۰۶ گرم از

$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ بدون حضور حلال و در دمای محیط هم زده می شود.

بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور نانو مغناطیس در واکنش بنزآلدهید و مالونیتریل و ۱-سیکلووهگزا دی اون برای ۵ بار متوالی تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. بعد از کامل شدن واکنش در هر دوره دی کلرومتان به مخلوط واکنش اضافه شده و نانو کاتالیست به وسیله یک آهنربای خارجی از محیط واکنش جدا می شود

و با اتیل استات شسته شده و خشک می شود و برای مرحله بعد مورد استفاده قرار می گیرد. این نتایج پایداری نانو کاتالیست را بخوبی نشان می دهند.

نمودار ۱ کارایی مجدد نانو کاتالیست مغناطیسی $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$



۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، یک کاتالیزور جدید هتروژن نانو مغناطیسی $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NFC}/\text{E}-\text{CHDA}-\text{Cu}^{\text{II}}$ به روش سبز و مقرون به صرفه سنتز شد و به وسیله روش های FT-IR، ICP-OES، VSM، SEM، TEM و TGA مورد شناسایی قرار گرفت. فعالیت کاتالیزوری آن در واکنش کرومن ها و اکسی ایندول ها بررسی شد. بازده بالای محصولات، جداسازی آسان، بازیافت کاتالیزور بوسیله آهنربای خارجی و استفاده مجدد از آن، به حداقل رساندن محصولات جانبی، استفاده در محیط بدون حلال، استفاده بسیار کم از نانوکاتالیست و گستردگی دامنه عمل برای سنتز مشتقات مختلف از مزایای روش به کاررفته است.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه بیرجند به دلیل حمایت های مالی، نهایت تقدیر و تشکر را دارم.

1. Cole-Hamilton, D.J., *Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling*. Science, 2003. 299(5613): p. 1702-1706.
2. Cornils, B. and W.A. Herrmann, *Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view*. Journal of Catalysis, 2003. 216(1): p. 23-31.
3. Philipse, A.P., *Heterogeneous catalysis: On bathroom mirrors and boiling stones*. Journal of Chemical Education, 2010. 88(1): p. 59-62.
4. Sheldon, R. and R. Downing, *Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production*. Applied Catalysis A: General, 1999. 189(2): p. 163-183.
5. Liu, W., *Catalyst technology development from macro-, micro-down to nano-scale*. China Particuology, 2005. 3(6): p. 383-394.
6. Massart, R. and V. Cabuil, *Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1987. 84(7-8): p. 967-973.
7. Tsuchiya, T., et al., *Kinetics of magnetite formation in a three-phase system*. Journal of chemical engineering of Japan, 2005. 38(7): p. 509-515.
8. Lu, A.H., E.e.L. Salabas, and F. Schüth, *Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. 46(8): p. 1222-1244
9. Reddy, L.H., et al., *Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications*. Chemical reviews, 2012. 112(11): p. 5818-5878.
10. Colombo, M., et al., *Biological applications of magnetic nanoparticles*. Chemical Society Reviews, 2012. 41(11): p. 4306-4334.
11. Moran-Mirabal, J.M. and E.D. Cranston, *Cellulose Nanotechnology on the Rise*. Industrial Biotechnology, 2015. 11(1): p. 14-15.
12. Brogniart, A., A. Pelonze, and R. Dumas, *Report on a Memoir of M. Payen, on the Composition of the Woody Nature*. Comptes Rendus, 1839. 8: p. 51-53.
13. Klemm, D., H. Schmauder, and T. Heinze, *Biopolymers, Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes*. Wiley, 2002. 644.
14. George, L. and H. Edmund, *Encyclopedia of applied physics. 4: Combustion to Diamagnetism*. 1992, VCH Publishers.
15. Grass, G., C. Rensing, and M. Solioz, *Metallic copper as an antimicrobial surface*. Applied and environmental microbiology, 2011. 77(5): p. 1541-1547.
16. Konieczny, J. and Z. Rdzawski, *Structure of rolled CuTi4 alloy*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012. 50(1): p. 26-39
17. Biot, C., et al., *Synthesis and antimalarial activity in vitro and in vivo of a new ferrocene-chloroquine analogue*. Journal of medicinal chemistry, 1997. 40(23): p. 3715-3718.
18. HAFEZ, E.A.A., et al., *Nitriles in heterocyclic synthesis: novel synthesis of benzo [c]-coumarin and of benzo [c] pyrano [3, 2-c] quinoline derivatives*. Heterocycles, 1987. 26(4): p. 903-907.
19. Beagley, P., et al., *Synthesis and antiplasmodial activity in vitro of new ferrocene-chloroquine analogues*. Dalton Transactions, 2003(15): p. 3046-3051.



20. Morgan, L.R., et al., *Anticancer activity for 4, 4'-dihydroxybenzophenone-2, 4-dinitrophenylhydrazone (A-007) analogues and their abilities to interact with lymphoendothelial cell surface markers*. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 2002. 12(23): p. 3407-3411.

بررسی حذف متیلن بلو از محلول آبی توسط نانو جاذب پلی اکسومتالات ساندویچی تثبیت شده بر تیتانات آهن

سحر خندان، محمدعلی رضوانی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: marezvani@znu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش به منظور تهیه ی نانو جاذب کار آمد، پلی اکسومتالات ساندویچی $Na_9K[(FeW_9O_{34})_2Fe_4(H_2O)_2] \cdot 32H_2O$ سنتز شده و بر روی بستر تیتانات آهن $FeTiO_3$ تثبیت گردید. سپس، ساختار کامپوزیت تهیه شده با روش های شناسایی $FT-IR$ ، XRD و SEM تایید شد. فعالیت نانو جاذب در حذف رنگزای متیلن بلو از محلول آبی در شرایط مختلف توسط تکنیک $UV-vis$ مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق نتایج حاصل شده از آزمایشات، راندمان حذف متیلن بلو با غلظت $20 ppm$ در حضور $0.03 g$ از نانو جاذب طی $45 min$ به میزان 94% گزارش گردید. همچنین، کامپوزیت مورد نظر پس از انجام فرایند رنگزدایی به آسانی از محیط واکنش جداسازی و بازیابی شد.

واژگان کلیدی: پلی اکسومتالات ساندویچی، تیتانات آهن، رنگزدایی جذبی

۱- مقدمه

در حال حاضر، آلودگی محیط زیست به عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح می باشد. مواد آلی رنگزا از جمله خطرناک ترین ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب های صنعتی بوده که به دلایلی از قبیل ایجاد اختلال در انجام فرآیند فتوسنتز در منابع آبی از اهمیت قابل ملاحظه ای برخوردار می باشند. این ترکیبات بر کیفیت آب برای مصارف شرب اثر منفی برجای گذاشته و سبب بروز آلرژی، تحریک پوستی، سرطان و نیز جهش های ژنتیکی در انسان می شوند [۱، ۲]. برای مثال، متیلن بلو رایج ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ترکیب می تواند سبب اختلال در تنفس شده و مواجهه مستقیم با آن می تواند باعث بروز آسیب های دائمی به چشم، سوختگی های موضعی، تهوع و استفراغ و اختلالات ذهنی شود [۳]. لذا ضروری است که پساب های آلوده به رنگ پیش از انتشار در محیط زیست با روش مناسبی تصفیه شوند.

به طور معمول، تصفیه پساب های نساجی شامل یک فرایند انعقاد-لخته سازی می باشد. این فرایند خود می تواند بصورت مجزا و یا همراه با فرایندهای تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف جامدات معلق و مواد آلی و نیز بهبود حذف رنگ ها از پساب های صنایع مورد استفاده قرار گیرد. اما با این حال، این روش معایبی از قبیل تولید مقادیر زیادی لجن را نیز در بر دارد. این نکته

خود به عنوان یک معضل مطرح بوده که دفع آن را با در نظر گرفتن موازین زیست محیطی بسیار مشکل می نماید [۴]. همچنین، تصفیه بیولوژیکی، ازوناسیون، فرایندهای فتوکاتالیستی، فرایندهای غشایی و سونوشیمیایی از جمله فرایندهای حذف رنگزاهای آلی هستند که بنابه دلایلی از جمله هزینه های بهره برداری و مشکلات مربوطه از کارایی و کاربرد محدودی برخوردار می باشند [۵-۸]. کارآمدترین روش جهت حذف ترکیبات رنگزا از محیط آبی فرایند جذب می باشد، زیرا مواد رنگی موجود در فاضلاب به سادگی به فاز جامد منتقل می شوند. از طرفی، ماده جاذب مورد استفاده می تواند مجدداً احیاء شده و در فرایند جذب مورد استفاده قرار گیرد [۹، ۱۰]. همچنین، فرایند جذب بدلیل هزینه سرمایه گذاری حداقل، سهولت طراحی و بهره برداری یک راهکار تصفیه مطمئن می باشد.

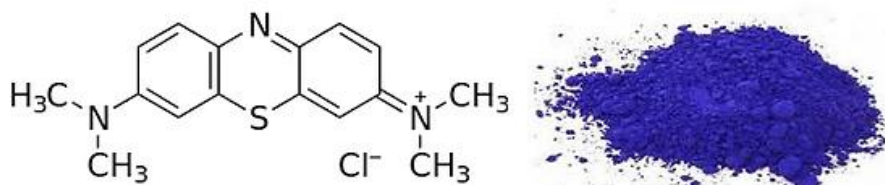
پلی اکسومتالات ها گروه بزرگی از کلاسترهای اکسیدهای فلزی می باشند که از لحاظ بار و ساختار بسیار متنوع و گسترده هستند. این مواد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد می باشند. به عنوان مثال آن ها به عنوان اسیددیده برونستد قوی، اکسید کننده و جاذب قوی به شمار می آیند [۱۱]. همچنین، توانایی قرارگیری در سیستم هایی با مقیاس نانو از جمله ویژگی های پلی اکسومتالات ها می باشد. سطح پلی اکسومتالات ها دارای تعداد زیادی اتم های اکسیژن است که توزیع یکنواخت بار منفی در سطح این مواد و جذب انواع رنگ های کاتیونی و به میزان کمتری رنگ های آنیونی را سبب می شود [۱۲، ۱۳]. در این زمینه تحقیقات زیادی صورت گرفته است که می توان به پلی اکسومتالات ولز-داوسون فسفوتنگستات تثبیت شده در حفرات چارچوب آلی-فلزی MOF-5 به عنوان جاذب خوبی برای حذف متیلن بلو و رودامین B اشاره داشت. راندمان جذب این رنگ ها به ترتیب ۹۷ و ۶۸٪ طی مدت زمان ۱۰ min گزارش شده است [۱۴]. علاوه بر آن، اخیراً یی و همکارانش از سیلیکوتنگستات های کگینی حاوی کاتیون های لانتانیم و مس برای حذف رنگ متیل اورانژ استفاده کردند [۱۵]. مطالعات انجام شده حاکی از قدرت جذب بالای مواد آلی رنگزا توسط کامپوزیت های برپایه پلی اکسومتالات است.

در تحقیق حاضر، پلی اکسومتالات ساندویچی $\text{Na}_9\text{K}[(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ بر روی بستر FeTiO_3 تثبیت گردیده و به عنوان نانوجاذب کارآمد جدیدی در حذف رنگزای آلی متیلن بلو به کار برده شد. مشخصات فیزیکی و ساختاری نانوجاذب سنتز شده با استفاده از تکنیک های FT-IR، XRD و SEM بررسی گردید. اثر عواملی مانند زمان تماس، pH، غلظت محلول متیلن بلو و مقدار نانوجاذب بررسی شد. علاوه بر آن، اثر تعداد دفعات بازیابی جاذب بر میزان راندمان رنگزدایی جذبی نیز تعیین گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

سدیم تنگستات دو آبه ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، آهن III نیترات نه آبه ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، تیتانیوم IV بوتاکسید ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$)، اتانول (۹۶٪)، پتاسیم کلرید (KCl)، نیتریک اسید (۱ M)، اولئیک اسید و استیک اسید گلاسیال مورد استفاده در این پژوهش از شرکت سیگما تهیه شد. همچنین، ماده رنگزا متیلن بلو به عنوان یک رنگ کاتیونی با فرمول $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ و وزن مولکولی $319/86 \text{ g/mol}$ و حداکثر جذب (λ_{max}) 665 nm مورد استفاده قرار گرفت. فرمول ساختاری این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- فرمول ساختاری ماده رنگزای متیلن بلو

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز پلی اکسومتالات ساندویچی $\text{Na}_9\text{K}[(\text{FeW}_9\text{O}_{34})_2\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

تهیه پلی اکسومتالات ساندویچی که به صورت $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ نمایش داده می‌شود مطابق سند گزارش شده است [۱۶]. ابتدا، ۵ g از ماده $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ mL آب مقطر حل شده و تا 75°C حرارت داده شد. سپس، ۱/۵۹ g از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در ۵ mL آب مقطر به محلول قبلی اضافه گردید. pH محلول توسط استیک اسید گلاسیال تا ۳-۴ تنظیم شده و محلول به مدت ۶۰ min همزده شد. پس از اتمام واکنش، مخلوط تا دمای محیط خنک شده و با افزودن ۶ g از KCl رسوب قهوه ای $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ ایجاد گردید. رسوب بدست آمده جداسازی شده و با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت، رسوب حاصل شده در آون 80°C به مدت ۶۰ min خشک شد.

۲-۲-۲- سنتز تیتانات آهن FeTiO_3

جهت سنتز FeTiO_3 ، مقدار ۰/۷۳ g از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ را در ۱۵ mL اتانول حل شده و برای ۳۰ min همزده شد. سپس، ۰/۴ mL از $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ و ۰/۳ mL اولئیک اسید به ترتیب به محلول آهن افزوده گردید. pH محلول توسط نیتریک اسید (۱ M) تنظیم شده و محلول تا 75°C حرارت داده شد. ژل متخلخل قهوه‌ای رنگ پس از ۳۰ min بدست آمد که در دمای 600°C به مدت ۱۲۰ min کلسینه شد.

۳-۲-۲- سنتز نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$

به منظور تهیه نانو جاذب، مقدار 0.1 g از FeTiO_3 در 50 mL آب مقطر توسط دستگاه حمام آب اولتراسونیک به مدت 30 min دیسپرس شد. سپس، 0.3 g از پلی اکسومتالات $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ به محلول قبلی اضافه شده و مخلوط برای 60 min دیگر تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سوسپانسیون بدست آمده با سرعت 2000 rpm طی مدت 20 min سانتریفیوژ شده و رسوب گیری شد. جامد باقی مانده به صورت نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ نامگذاری شد.

۴-۲-۲- فرایند رنگزدایی جذبی

هر آزمایش رنگزدایی جذبی شامل آماده سازی محلول رنگی 50 mL با غلظت اولیه و pH معین بود. تنظیم pH محلول ها در بازه $2-12$ توسط محلول های HCl یا NaOH با غلظت 0.1 M صورت می گرفت. در ادامه، مقدار مناسبی ($0.3-0 \text{ g}$) از نانوجاذب تهیه شده به محلول رنگی اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله برای مدت زمانی معین ($0-60 \text{ min}$) توسط همزن مغناطیسی همزده شد. بعد از گذشت زمان مورد نظر، نمونه هایی با حجم 10 mL توسط پی پت برداشته و در دستگاه سانتریفیوژ با 2000 rpm برای مدت 10 min قرار داده شد. پس از عملیات جذب، غلظت نهایی محلول متیلن بلو توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج 665 nm سنجیده شد. درصد حذف رنگ نیز از طریق معادله (۱) محاسبه گردید که مطابق آن C_t و C_0 به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی رنگ (mg/L) در زمان t می باشد.

$$(\%) = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

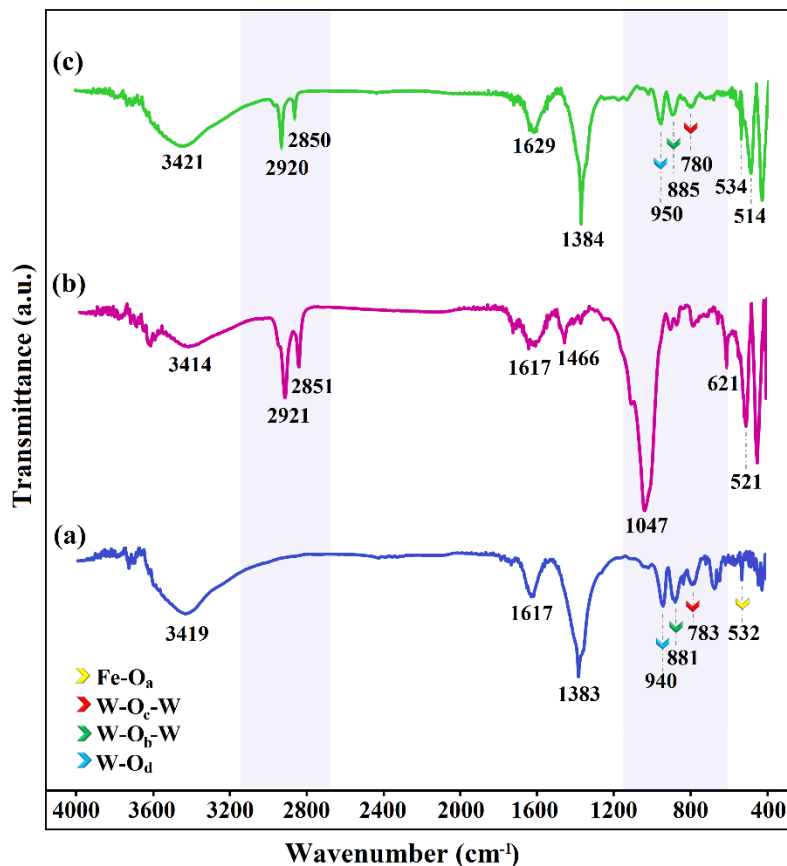
۵-۲-۲- دستگاهها

اندازه گیری جذب محلول های حاوی ماده رنگزا توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی (UV-vis) دو پروتویی Thermo Heylos در محدوده $400-800 \text{ nm}$ صورت گرفت. طیف های مادون قرمز مواد سنتر شده به کمک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه Thermo Nicolet S10 (FT-IR) در بازه $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. همچنین، ریخت شناسی مواد با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1455 VP بررسی گردید. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نیز به وسیله دیفراکتومتر Bruker D8 Advance با طول موج 1.5406 \AA پرتو $\text{CuK}\alpha$ در گستره 2θ از $10-80^\circ$ انجام شد. به علاوه، حمام آب اولتراسونیک مدل Bandelin Sonorex Digitec با فرکانس 35 kHz و ولتاژ 230 V جهت دیسپرس کردن مواد مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

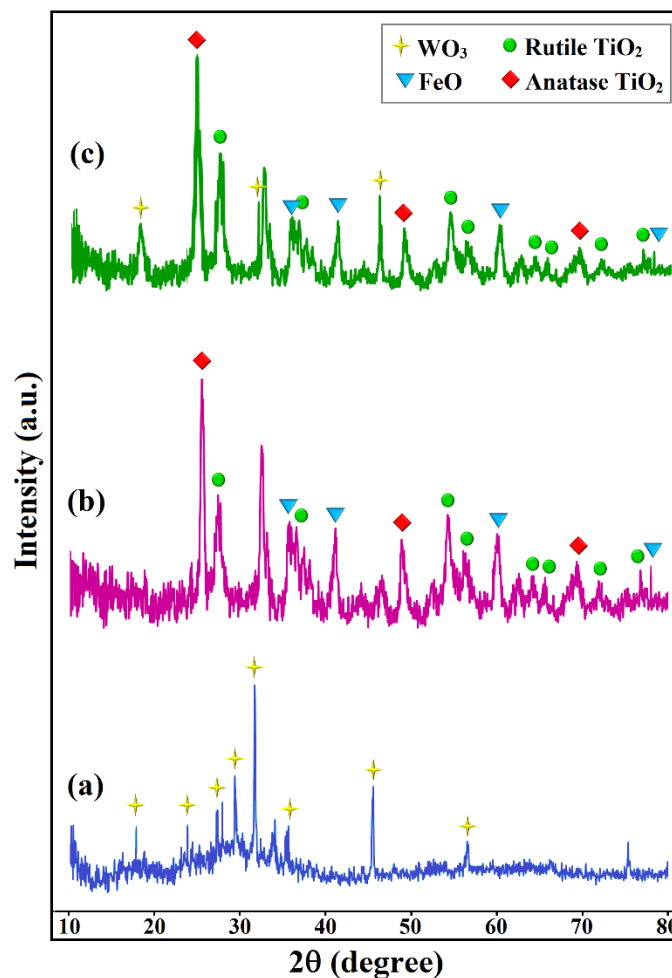
۳-۱- آنالیز مواد

طیف های FT-IR مواد اولیه و نانوجاذب تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف (a) پیک های ظاهر شده در ۵۳۲، ۷۸۳، ۸۸۱ و 940 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O_a (اکسیژن قرار گرفته در FeO_4 چهاروجهی)، $\text{W-O}_c\text{-W}$ (اکسیژن لبه‌ی مشترک)، $\text{W-O}_b\text{-W}$ (اکسیژن گوشه مشترک) و W=O_d (اکسیژن انتهایی) در ساختار پلی‌اکسومتالات ساندویچی $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ است [۱۷،۱۶]. مطابق طیف FeTiO_3 ، باند جذبی در 521 cm^{-1} به ارتعاشات کششی Fe-O و پیک 621 cm^{-1} ارتعاشات کششی گروه های Ti-O-Ti می باشد (شکل ۲(b)). همچنین، پیک مشاهده شده با شدت بالا در 1047 cm^{-1} به ارتعاشات پیوند Ti-O-C در Ti(OBu)_4 تعلق دارد [۱۸]. در طیف FT-IR نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ ، پیک های شاخص پلی‌اکسومتالات به مقادیر 780 ، 885 ، 950 و 514 cm^{-1} و شیفیت کرده است که حاکی از ثبات ساختاری $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ پس از تثبیت بر روی FeTiO_3 می باشد (شکل ۲(c)). علاوه بر آن، پیک های قرار گرفته در نواحی 514 و 534 cm^{-1} مشابه الگوی FeTiO_3 است. باند جذبی در 2850 و 2920 cm^{-1} معین ارتعاشات کششی CH_2 در Ti(OBu)_4 بوده که حضور این دو پیک در طیف نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ بیانگر سنتز موفقیت آمیز کامپوزیت است.



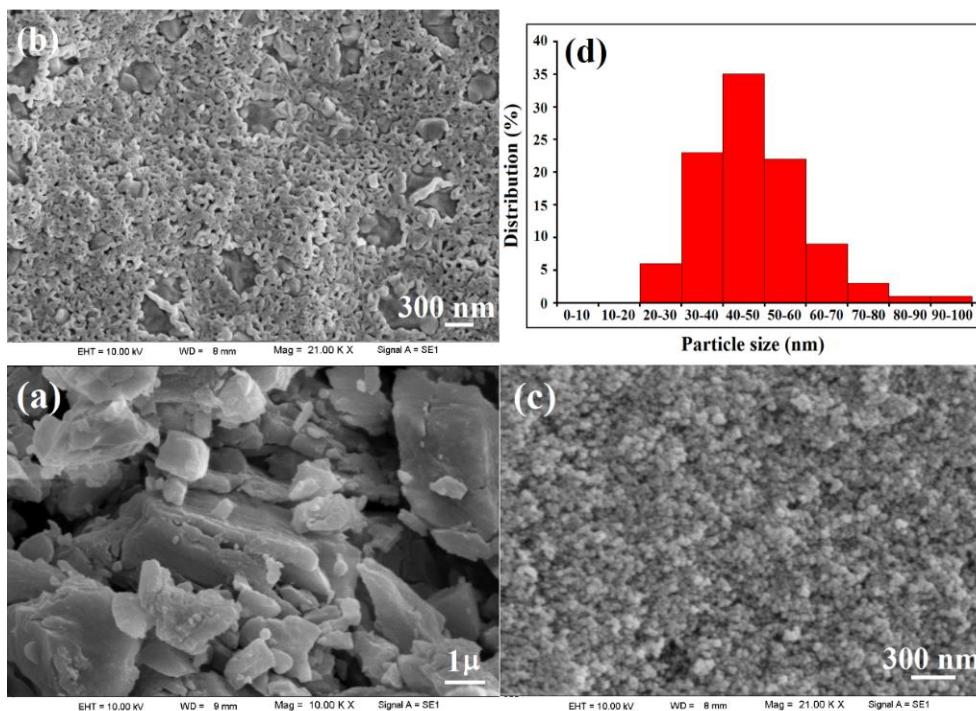
شکل ۲- طیف FT-IR (a) $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ ، (b) FeTiO_3 و (c) نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$

شکل ۳ به ترتیب الگوی XRD $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ (a)، FeTiO_3 (b) و نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ (c) را به تصویر کشیده است. پیک های تیز نشان داده شده در شکل (a) مربوط به الگوی پراش پلی اکسومتالات $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ است [۱۶]. همچنین الگوی FeTiO_3 نشان دهنده حضور فازهای FeO و TiO_2 به ترتیب مطابق شماره JCPDS برابر ۰۱-۰۷۱-۰۶۵۰ و ۰۱-۰۷۴-۱۸۸۶ است. الگوی XRD نانوجاذب شباهت زیادی به الگوی FeTiO_3 دارد که دلیل آن پراکندگی ذرات پلی اکسومتالات بر روی سطح آن است. اندازه میانگین کریستالیت یا بلورک برای نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ از طریق معادله شرر در حدود ۴۲/۱ nm تخمین زده شد.



شکل ۳- الگوی XRD $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ (a)، FeTiO_3 (b) و نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ (c)

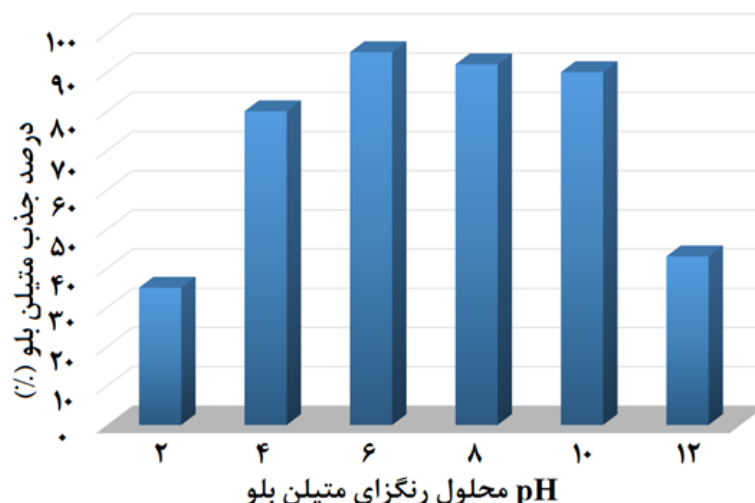
تصاویر SEM جهت بررسی مورفولوژی مواد سنتز شده بررسی گردید. ذرات آگلومره و نامنظم پلی اکسومتالات $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ در مقیاس میکرو در شکل (a) نشان داده شده است. همچنین، FeTiO_3 دارای مورفولوژی درهم تنیده شده و مارپیچ مانند است (شکل (b)). تصویر $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ توصیفگر پراکندگی یکنواخت ذرات $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$ بر روی سطح FeTiO_3 در مقیاس نانو است (شکل (c)). توزیع اندازه ذرات نانوجاذب در شکل (d) نشان دهنده آن است که بیشینه اندازه ذرات در گستره ۴۰-۵۰ nm می باشد. نتایج بدست آمده با مطالعات XRD مطابقت دارد.



شکل ۴- تصاویر SEM (a) $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4$, (b) FeTiO_3 , (c) نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ و نمودار توزیع اندازه ذرات آن

۳-۲- نتایج فرایند رنگزدایی توسط نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$

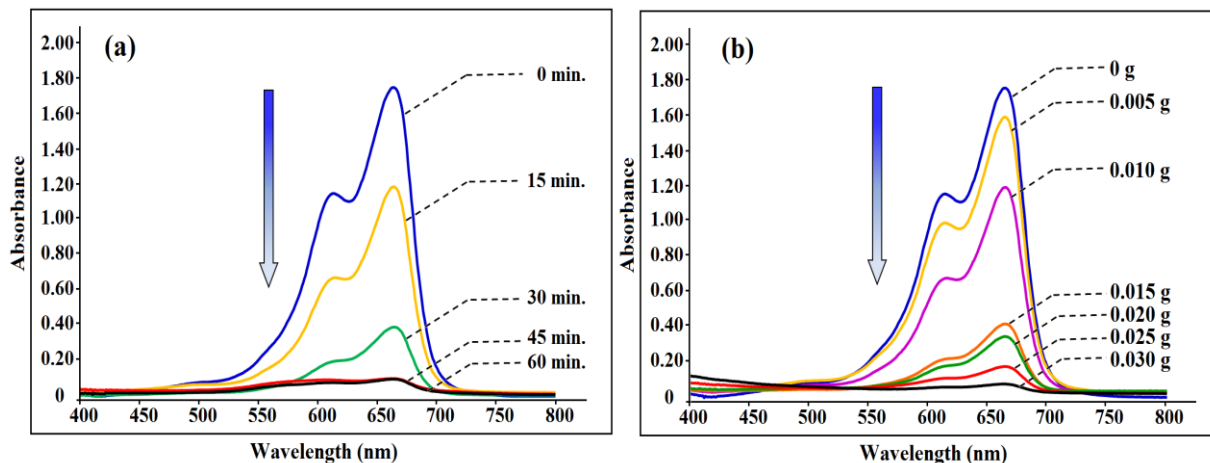
اثر pH بر جذب متیلن بلو توسط نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ در محدوده pH ۲-۱۲ بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین جذب رنگ توسط جاذب در گستره ۶ تا ۱۰ رخ می‌دهد. نتایج حاصله در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار میزان جذب متیلن بلو (%) ابتدا با افزایش pH دارای شیب صعودی است که از pH های بالاتر از ۶ تا ۱۰ تقریباً میزان جذب ثابت است. دلیل این امر را می‌توان در ساختار نانوجاذب مورد بررسی قرار داد. با توجه به این مولکول متیلن بلو به صورت رنگزای کاتیونی می‌باشد، ساختار جاذب به ویژه پلی اکسومتالات در pH های پایین با دریافت پروتون از محیط عمدتاً دارای بار مثبت تبدیل می‌شود. به دلیل حضور بار مثبت در ساختار رنگزا و جاذب مقدار جذب در کمترین حالت خود مشاهده می‌شود [۱۹]. با افزایش pH از بار مثبت سطح نانوجاذب کاسته شده و مقدار جذب رنگزا افزایش می‌یابد. همچنین، در pH های بالاتر از ۱۰ به دلیل تخریب ساختاری پلی اکسومتالات در $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ و تجزیه آن به واحدهای سازنده راندمان جذب کاهش یافته است. همانطور که در شکل ۵ نیز مشاهده می‌شود حذف ماده رنگزا متیلن بلو به شدت به pH محلول رنگ وابسته است.



شکل ۵- اثر pH محلول رنگزای متیلن بلو بر میزان جذب آن توسط نانو جاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$

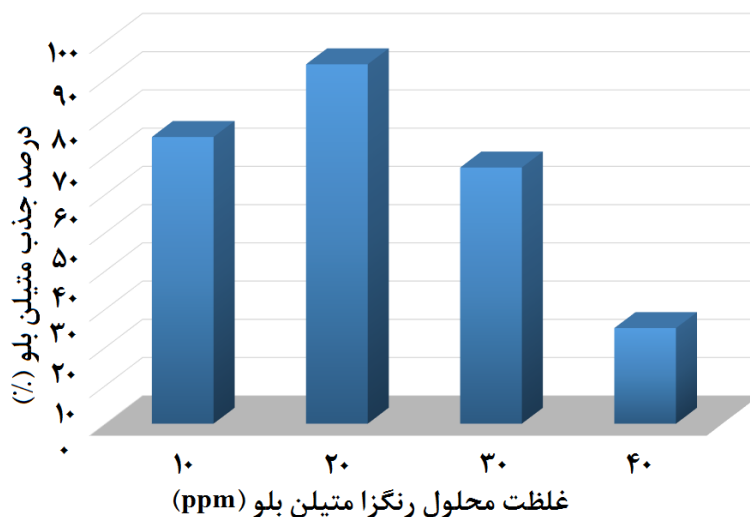
جهت بررسی اثر زمان تماس نانو جاذب بر جذب محلول رنگزا، جذب در بازه زمانی ۰ تا ۶۰ min پس از تماس $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ و متیلن بلو به دست آمد. شکل ۶(a) نمودار جذب بر حسب طول موج را طی زمان های مختلف برای محلول متیلن بلو با غلظت ۲۰ ppm و در حضور ۰/۰۳ g از جاذب نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش زمان، راندمان فرایند جذب بیشتر شده و سیستم رنگزدایی جذبی در مدت زمان ۴۵ min به تعادل رسیده است. در این زمان سطوح جاذب توسط مولکول های رنگ اشباع شده است. راندمان فرایند در این زمان بیشینه بوده و دارای مقدار ۹۴٪ است.

تعیین مقدار جاذب یک پارامتر مهم در مطالعات حذف رنگ می باشد زیرا ظرفیت جاذب را برای غلظت های اولیه محلول های رنگ تعیین می کند. به منظور بررسی اثر مقدار نانوجاذب در جذب رنگزای کاتیونی متیلن بلو محلول هایی به حجم ۵۰ mL با غلظت ۲۰ ppm از رنگزا در pH بهینه شده ۶ تهیه گردید. سپس، مقادیر مختلف ۰ تا ۰/۰۳ g از نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ به محلول ها اضافه شد. میزان جذب متیلن بلو پس از ۴۵ min توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد. همان طور که در شکل ۶(b) نشان داده شده است، با افزایش مقدار نانوجاذب جذب متیلن بلو افزایش یافته است. در حالی که میزان جذب با افزایش مقدار جاذب به مقادیر بالاتر از ۰/۰۳ g کاهش یافت. دلیل این پدیده آن است که با افزایش مقدار جاذب در محلول، برخی از جایگاه های فعال در دسترس اشغال شده و به دنبال آن جذب مولکول های رنگ با ممانعت فضایی مواجه می گردد. از این رو علی رغم استفاده از مقدار بیشتر نانوجاذب، راندمان فرایند کم می شود. در این مطالعه، مقدار بهینه نانوجاذب ۰/۰۳ g در نظر گرفته شد.



شکل ۶- (a): اثر زمان تماس نانو جاذب و (b): اثر مقدار نانو جاذب بر میزان جذب متیلن بلو

شکل ۷ نمودار راندمان جذب متیلن بلو را نسبت به غلظت های گوناگون محلول رنگزا در شرایط بهینه شده نشان می دهد. مطابق نتایج بدست آمده، بیشترین میزان جذب مربوط به غلظت ۲۰ ppm بوده و برای غلظت های پایین و بالاتر از این مقدار راندمان جذب کمتری گزارش شده است. به نظر می رسد در غلظت ۱۰ ppm میزان روند جذب متیلن بلو توسط نانو جاذب بسیار حساس بوده و واکنش به سرعت به حالت تعادل می رسد. کاهش راندمان حذف در این غلظت را می توان به امکان ایجاد تک لایه ای از مولکول های رنگ بر سطح جاذب نسبت داد [۲۰]. همچنین، در غلظت های ۳۰ و ۴۰ ppm مکان های جذبی در سطح نانو جاذب $Fe_2W_{18}Fe_4/FeTiO_3$ اشغال شده و امکان نفوذ رنگزا به داخل جاذب دشوارتر می شود.



شکل ۷- اثر غلظت محلول رنگزای متیلن بلو (ppm) بر میزان جذب آن توسط نانو جاذب $Fe_2W_{18}Fe_4/FeTiO_3$

بازیابی نانوجاذب سنتز شده در فرایند رنگزدایی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، جاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ پس از اتمام مرحله جذب توسط سانتریفیوژ جداسازی شده و چندین مرتبه با اتانول و استون شست و شو داده می شود. در نهایت جاذب بازیابی شده در دمای محیط خشک شده و مجدداً در فرایند جذب تحت شرایط یکسان استفاده می گردد. نتایج بازیابی حاکی از کاهش ناچیز قدرت جذب نانو جاذب از ۹۴ به ۸۵٪ پس از سه مرحله رنگزدایی است (شکل ۸).



شکل ۸- بررسی قابلیت بازیابی نانوجاذب $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ طی فرایند رنگزدایی جذبی

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ با موفقیت سنتز شده و کاربرد آن به عنوان نانوجاذب برای حذف رنگزای کاتیونی متیلن بلو بررسی شد. سپس، ساختار کامپوزیت تهیه شده با روش های شناسایی FT-IR، XRD و SEM تایید گردید. شرایط رنگزدایی جذبی بهینه شده در غلظت ۲۰ ppm، pH برابر ۶ و در حضور ۰/۰۳ g از نانوجاذب طی ۴۵ min گزارش گردید. مطابق نتایج حاصل شده از آزمایشات، با افزایش مقدار $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ دسترسی به مکان های جذب بیشتر شده و راندمان فرایند افزایش یافت. همچنین، با افزایش غلظت متیلن بلو به دلیل احتمال ایجاد لایه ای از مولکول های رنگ بر سطح جاذب، بازده جذب کمتری مشاهده شد. نتایج این پژوهش نشان دهنده ی عملکرد بالای کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4/\text{FeTiO}_3$ به عنوان نانوجاذبی جدید در حذف رنگ آلی متیلن بلو از محلول آبی است.

۵- مراجع

- [1] J. Wang, J. Yang, X. Li, B. Wei, D. Wang, H. Song, H. Zhai, X. Li, *J. Mol. Catal A: Chem.*, **2015**, 406, 97-105.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, *Environ. Int.*, **2004**, 30, 953-971.
- [3] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes Pigments*, **2004**, 63(3), 243-250.
- [4] B. Shi, G. Li, D. Wang, C. Feng, H. Tang, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 143(1-2), 567-574.
- [5] A. Stolz, *Appl. Microbial. Biotechnol.*, **2001**, 56(1-2), 69-80.



- [6] X. J. Zhou, W. Q. Guo, S. S. Yang, H. S. Zheng, N. Q. Ren, *Bioresour. Technol.* **2013**, *128*, 827-830.
- [7] N. M. Mahmoodi, J. Abdi, M. Oveisi, M. A. Asli, M. Vossoughi, *Mater. Res. Bull.*, **2018**, *100*, 357-366.
- [8] A. Molla, Y. Li, M. Khandelwal, S. H. Hur, J. S. Chung, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2018**, *561*, 49-58.
- [9] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *209*, 172-184.
- [10] V. K. Gupta, R. Kumar, A. Nayak, T. A. Saleh, M. A. Barakat, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2013**, *193*, 24-34.
- [11] D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*(1), 105-121.
- [12] L. Zeng, L. Xiao, Y. Long, X. Shi, *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *516*, 274-283.
- [13] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. M. Amini, M. Dusek, M. Jarosova, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*(10), 3252-3264.
- [14] F. Y. Yi, W. Zhu, S. Dang, J. P. Li, D. Wu, Y. H. Li, Z. M. Sun, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*(16), 3336-3339.
- [15] X. Liu, W. Gong, J. Luo, C. Zou, Y. Yang, S. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *362*, 517-524.
- [16] E. Limanski, M. Piepenbrink, E. Droste, K. Burgemeister, B. Krebs, *J. Clust. Sci.*, **2002**, *13*(3), 369-379.
- [17] K. Nomiya, M. Miwa, R. Kobayashi, M. Aiso, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, *54*(10), 2983-2987.
- [18] A. Moghtada, R. Ashiri, *Ultrason. Sonochem.*, **2016**, *33*, 141-149.
- [19] X. Liu, J. Luo, Y. Zhu, Y. Yang, S. Yang, *J. Alloys Compd.*, **2015**, *648*, 986-993.
- [20] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobyas, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *147*, 297-306.

سنتز نانو ساختارهای مغناطیسی جدید مس و بررسی کاربرد کاتالیزوری آنها در سنتز ترکیبات هتروسیکل نیتروژن دار. توسط واکنشهای ترکیبی چند جزئی

شهین پاپی*

گروه شیمی، دانشکده شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران

Papishahin4@gmail.

سعید.جامه بزرگی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد همدان

آنیسایزدانی پور

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

چکیده

ترکیبات جدید نانو ذره مغناطیسی عامل دار شده با Fe_3O_4 که با یافتن Fe_3O_4 که با مس ترکیب شده، این ترکیب دارای خاصیت کاتالیستی بوده و در شرایط بدون حلال بسیار کارآمد و مؤثر می باشد و دارای مزایای متعددی از جمله جداسازی آسان، عملکرد بالا، هزینه کم، زمان کوتاه واکنش و قابل بازیابی است و پس از بازیابی تا ۵ بار قابل استفاده مجدد است بدون این که از فعالیت کاتالیزوری آن کم شود. برای به دست آوردن بهتر مشخصه های نانو کاتالیست ساخته شده از تکنیکهای مختلفی مانند طیف سنجی مادون قرمز فوریه FT-IR، پراش اشعه ایکس XRD، میکروسکوپ الکترونی Fe-SEM، قدرت مغناطیسی VSM، TGA و EDX استفاده شد.

واژگان کلیدی: نانو ساختارهای مغناطیسی آهن اکسید، شیمی سبز، واکنشهای چند جزئی، ترکیبات هتروسیکل.

۱- مقدمه

در سال ۲۰۱۳ میلادی بایگ و همکارانش سنتز یک مرحله ای از مگنتیت سیلیکای پوشیده شامل روتنیم تحت تابش ماکروویو در هیدروژن ناسیون ترکیب کربونیل دار را گزارش کردند که این واکنش دارای بازده بالا همراه با گزینش پذیری بالایی باشد. اولین واکنشهای چند جزئی در سال ۱۸۵۱ میلادی توسط استرکرا انجام شد. از مهمترین واکنشهای چند جزئی میتوان به واکنش یوگی اشاره کرد که در سال ۱۹۵۹ برای اولین بار توسط ایوار گزارش شد.

نانوذرات مغناطیسی به ذراتی کمتر از صد نانومتر گفته میشود که در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی دارای ویژگی مغناطیسی هستند. ساده ترین ساختار نانوذرات شامل یک هسته مغناطیسی (مثلا اکسید آهن، نیکل، کبالت) و پوششهای غیر مغناطیسی گوناگونی از ترکیب های شیمیایی هستند که برای برخی از کاربردهای زیستی مورد توجه هستند. برای حفاظت و پایدار کردن نانوذرات مغناطیسی از دوروش روکشدار استفاده میکنند.

اهمیت نانوذرات اکسید آهن بیشتر مرتبط به خواص مغناطیسی و کاتالیستی می باشد. نانوذرات آهن اکسید کاربرد زیست پزشکی گسترده ای نسبت به سایر نانوذرات مغناطیسی دارند. زیست سازگار بودن، شرایط محیطی بدن، پایداری و تهیه آسان موجب توسعه استفاده آنها در بیشتر کاربردهای پزشکی و دارویی مانند تصویربرداری رزنانس

مغناطیس MRI، داروهای تعدیل کننده کانال کلسیم، تحویل ورهائش دارو، جداسازی پروتئینها، جاذبها و سنسورهای مغناطیسی می باشد.

هدف ما از تحقیقات انجام شده ساخت کاتالیزورهای قابل استفاده مجدد و سازگار با محیط زیست برای تحولات مختلف آلی می باشد زیرا سبزر کردن تولید جهانی مواد شیمیایی یابہ حداقل رساندن مصرف انرژی و زباله های تولیدی در سالهای اخیر به یک دغدغه عمده برای متخصصین شیمی آلی تبدیل شده است. واکنشهای چند جزئی سهم مهم و قابل توجهی را در شیمی به دست آورده اند. این واکنش ها همچنین در شیمی سبزه اهمیت بسزایی دارند.

امروزه با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگنی که قابلیت کاتالیزوری بالایی داشته باشند و در عین حال پایداری کافی در شرایط محیطی و یادر طی واکنشهای شیمیایی داشته باشند از اهمیت روز افزونی برخوردار است، فعالیت کاتالیزوری، پایداری خوب در طی واکنشهای شیمیایی، جداسازی آسان، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزور از عوامل مهم و مؤثر در انتخاب کاتالیزور مناسب جهت انجام یک واکنش شیمیایی می باشد. این کاتالیزور ها در عین قیمت مناسبی که دارند می توانند جایگزین مناسبی برای بسیاری از کاتالیزورهای گران قیمت و خطر آفرین مورد استفاده در صنعت و آزمایشگاه باشند.

۲- بخش تجربی

۲-۱-۱- مواد

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده بدون هیچ گونه خالص سازی از شرکت های مرک و فولیکا خریداری شده، تمامی محصولات بدست آمده از واکنشها توسط داده های طیفی آنها از قبیل طیف سنجی های $^1\text{H-NMR}$ و CNMR ۱۳ با دستگاه Bruker 300MHz و Bruker Advance DPX 400MHz تعیین گردیده است، استفاده از دمای بین ۴۵۰-۱۵۰ برای طیفهای TGA و همچنین طیف FT-IR با قرص KBr در طیف سنج Shimadzu و VSM با دستگاه مدل ۷۳۰۰ تعیین شد و همچنین پیشرفت واکنش ها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد.

۲-۱-۲- روش کار

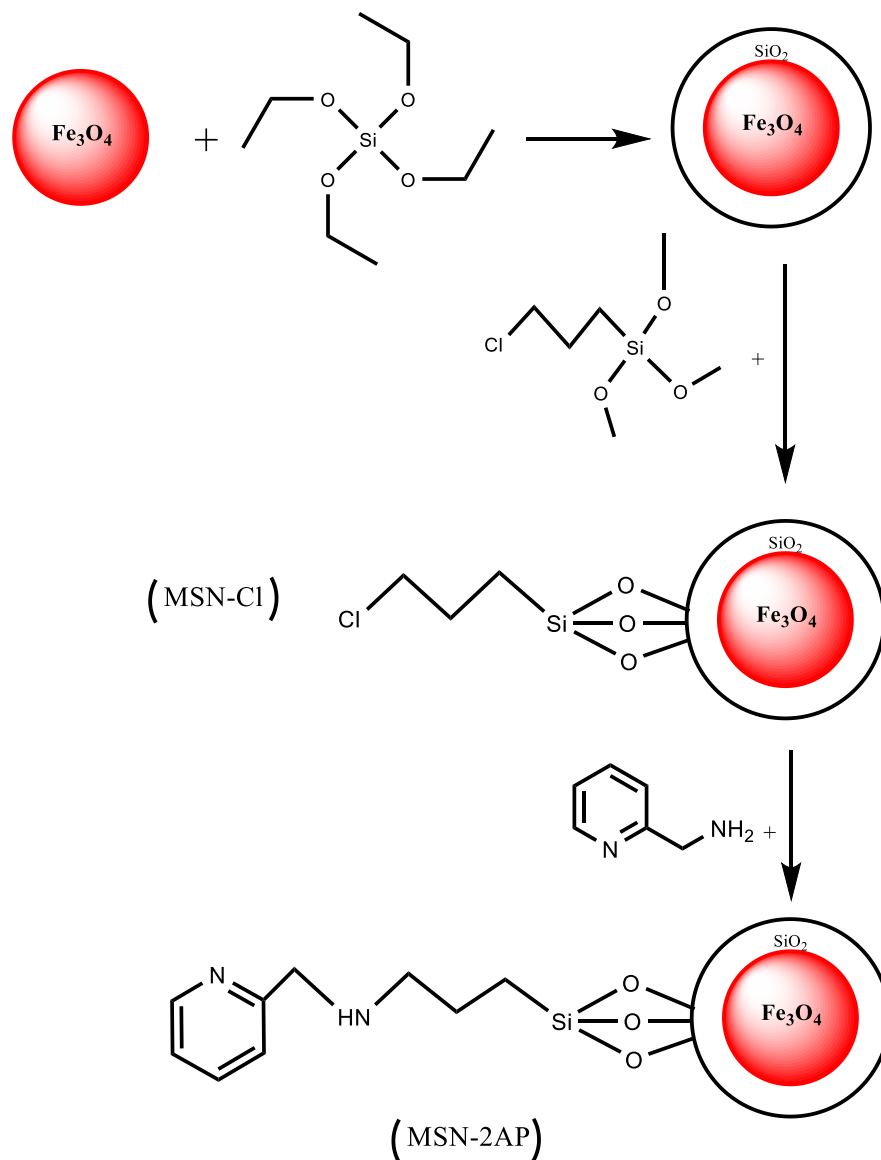
۱. روش تهیه Fe_2O_3

از واکنش 0.02 mol ماده $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و مقدار 0.03 mol ماده $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در آب دیونیزه تحت شرایط دمایی مناسب مخلوط کرده سپس قطره قطره مقدار 40 ml آمونیاک ۲۵٪ را تحت دمیدن گاز نیتروژن به ماده قبلی اضافه کرده و سپس آن را صاف کرده، در دمای 60°C خشک می کنیم.

۲. روش سیلیکا اندود کردن و کلردار کردن (MSN-Cl) Fe_3O_4

پس از سیلیکا اندود کردن هسته مرکزی Fe_3O_4 توسط تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) و پس از کلردار کردن هسته مرکزی به وسیله 3- کلروپروپیل تری متوکسی سیلان (CPTS) در شرایط دمایی و رفلکس مناسب تهیه می کنیم و ترکیب MSN-Cl تهیه می شود.

سپس ۱ گرم نانوذره مغناطیسی سیلیکا اندود و کلردار شده MSN-Cl را با 0.025 mol از لیگاند ۲ آمینو پیریدین بعد از دیس پرس در دستگاه آلترا سونیک و شرایط رفلکس به مدت ۷۲ ساعت واکنش داده و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۱ شبانه روز خشک می کنیم . محصول واکنش، نانو ذره مغناطیسی سیلیکا اندود که توسط لیگاند آمینوپیریدین عامل دار شده (MSN-2AP) خواهد بود (شکل ۱)



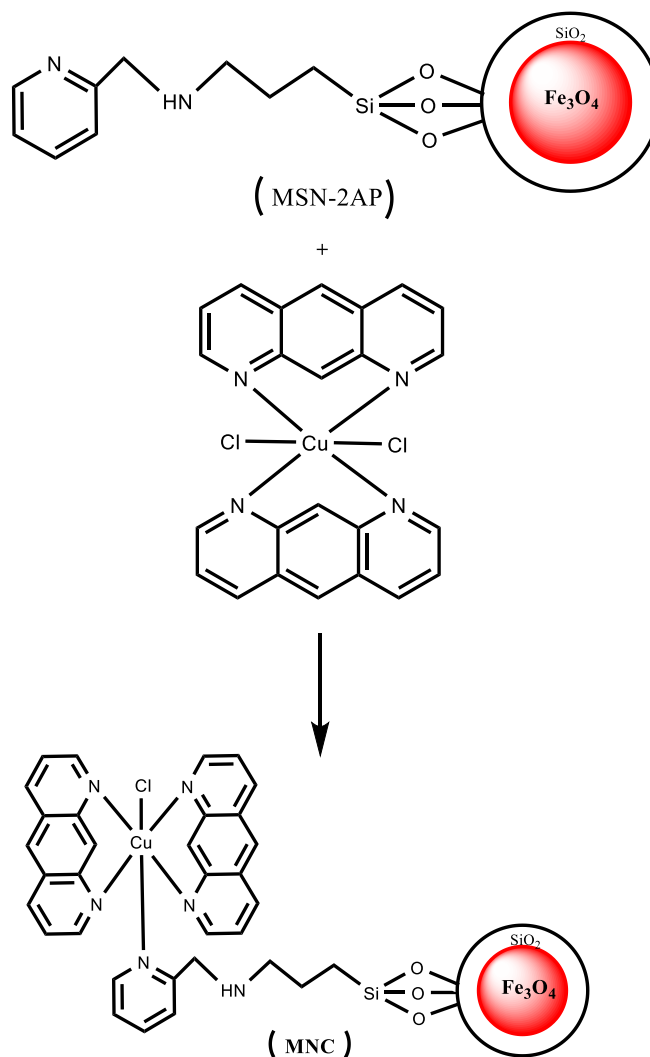
شکل ۱- مراحل تشکیل نانو ذرات مغناطیسی سیلیکا اندود شده و عامل دار شده توسط ۲-آمینو پیریدین

۳. روش تهیه کمپلکس مس(II) فنانترولین (A)

با نسبت ۱ به ۲ از نمک مس II کلرید را با لیگاند فنانترولین با حلال اتانول در دمای ۶۰ درجه به مدت ۸ ساعت رفلاکس کرده و ترکیب (A) به دست آمده را خشک می کنیم.

۴. تهیه کاتالیست

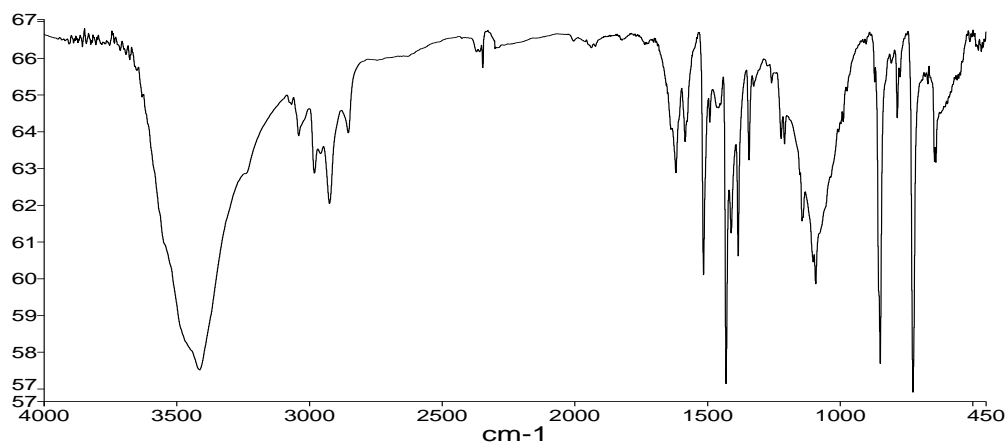
۱ مول از کمپلکس مس با فنانترولین تهیه شده (A) را با ۰/۰۲ مول از نانو ذره مغناطیسی سیلیکا اندود که توسط لیگاند آمینوپیریدین عامل دار شده (MSN-2AP) بود را با نسبت ۱ به ۱ تحت شرایط رفلاکس در دمای ۱۲۰ درجه به مدت یک شبانه روز واکنش داده پس از خشک کردن از آن طیف های FESEM-TGA-XRD-EDX-IR و VSM می گیریم. (شکل ۲)



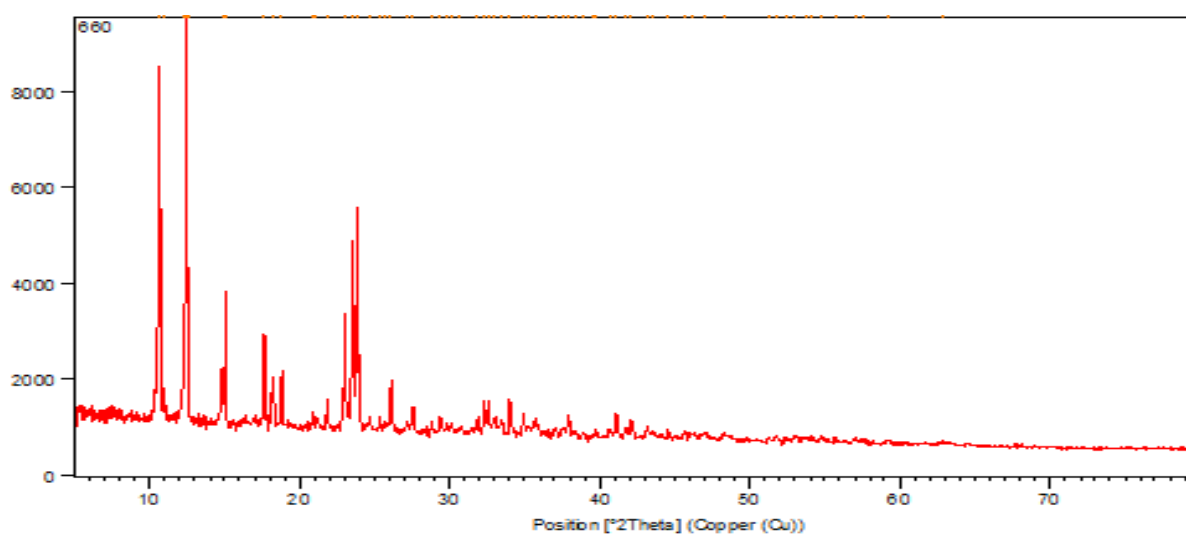
شکل ۲: مراحل سنتز نانو کاتالیست مغناطیسی (MNC)

روش تهیه مشتقات کرومن ها

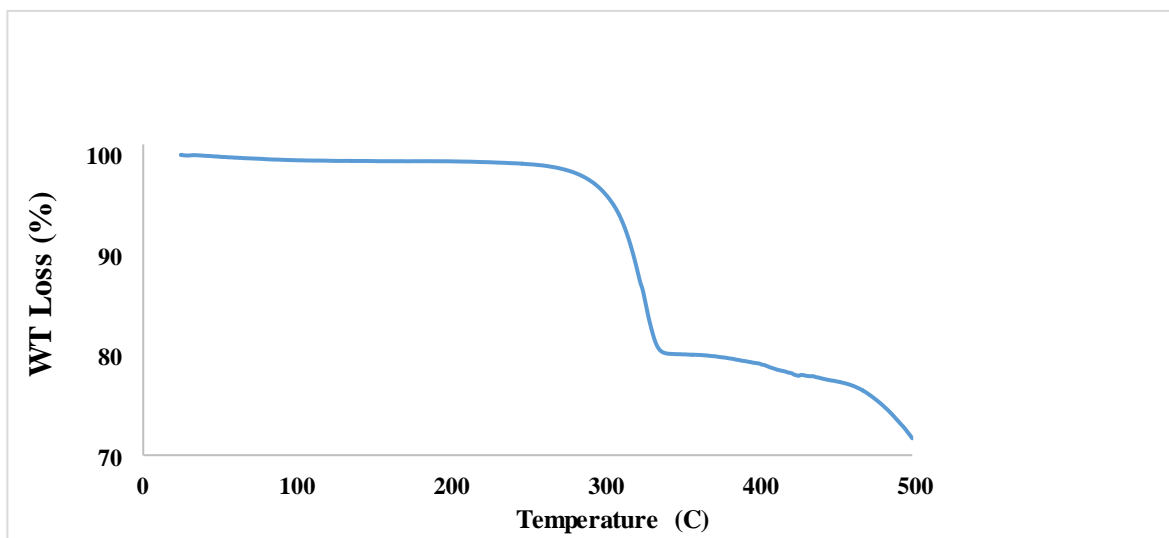
مقدار ۲mmol از آلدهیدهای آرماتیک مختلف را با مقدار ۲ mmol از مالونوتیریل و ۱-نفتول را با ۰/۲ گرم کاتالیست در دمای ۱۲۰ درجه در شرایط بدون حلال و حلال هایی مانند آب، اتانول و مخلوط آب و اتانول به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک انجام دادیم. بعد از خالص سازی و تبلور بهترین بازده ها را در زمان کوتاه واکنش در شرایط بدون حلال مشاهده کردیم که نتایج در جدول زیر گزارش شده اند.



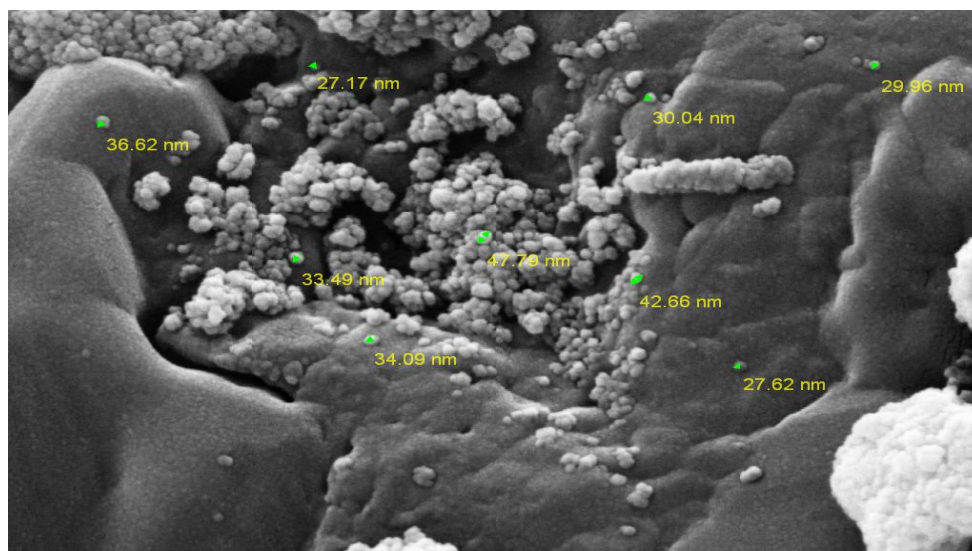
شکل 2. نمودار طیف FT-IR نانوکاتالیست مغناطیسی مس II



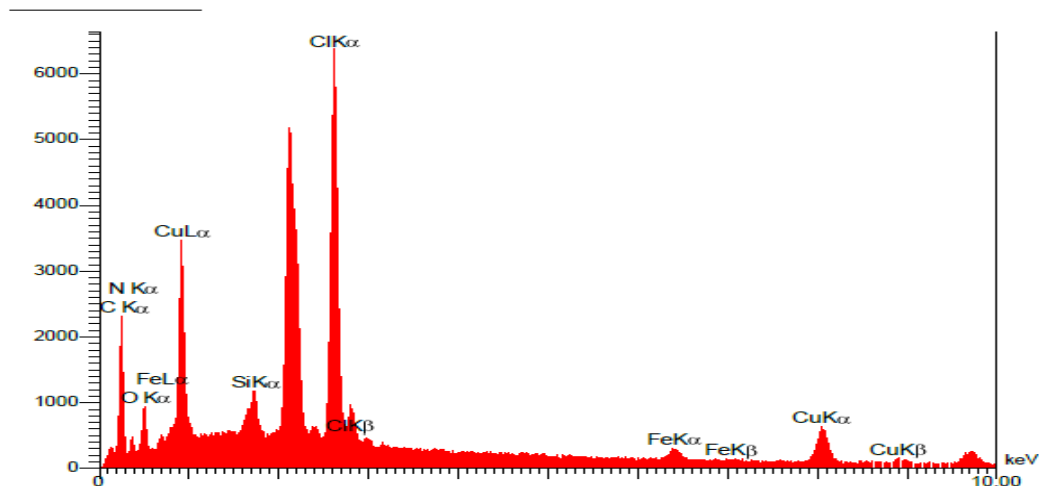
شکل 3. نمودار XRD مربوط به نانوکاتالیست مغناطیسی مس II



شکل 4. نمودار TGA نانوکاتالیست مغناطیسی مس II



شکل 7. میکروگراف FESEM نانوکاتالیست مغناطیسی مس II



شکل ۸. آنالیز عنصری EDX نانوکاتالیست مغناطیسی مس II

جدول ۱. حلال ها ی استفاده شده در سنتز مشتقات کرومن ها با استفاده از نانوکاتالیست مغناطیسی

ردیف	حلال ها	زمان (برحسب ساعت (h)	بازده (برحسب درصد)
۱	DNF	۲۸	۵۹
۲	استونیتریل	۱۹	۶۷
۳	اتانول	۹	۹۲
۴	آب	۵	۸۹
۵	آب و اتانول	۱۶	۸۲
۶	بدون حلال	۱	۹۹

جدول ۲. سنتز کرومن ها ازنانو کاتالیست به وسیله واکنش چند جزئی

ردیف	محصول آلدهید	زمان (برحسب ساعت)	بازده	شرایط	نقطه ذوب گزارش شده	نقطه ذوب پیداشده
۱	بنزالدهید	۱:۳۰'	%۹۴	بدون حلال	۲۱۱-۲۱۳	۲۱۰-۲۱۱
۲	۲ متوکسی بنزالدهید	۳:۳۰'	%۸۷	بدون حلال	۲۰۳-۲۰۶	۲۰۵-۲۰۷
۳	۲ کروبنزالدهید	۱:۳۰'	%۶۵	بدون حلال	۲۳۷-۲۳۹	۲۳۶-۲۳۷
۴	۴ کروبنزالدهید	۱	%۷۱	بدون حلال	۲۲۹-۲۳۴	۲۳۱-۲۳۲
۵	3 نیتروبنزالدهید	۱	%۹۹	بدون حلال	۲۰۹-۲۱۰	۲۰۷-۲۱۳
۶	۴ برمبنزالدهید	۲	%۹۸	بدون حلال	۲۳۳-۲۳۶	۲۳۳-۲۳۵
۷	بنزالدهید	۵	%۸۹	آب (رفلاکس)	۲۱۱-۲۱۳	۲۱۰-۲۱۱
۸	بنزالدهید	۹	%۹۲	اتانول(رفلاکس)	۲۱۱-۲۱۳	۲۱۰-۲۱۱

۲۱۰-۲۱۱	۲۱۱-۲۱۳	آب / اتانول (رفلاکس)	٪۸۲	۱۶	بنزالدهید	۹
۲۱۰-۲۱۱	۲۱۱-۲۱۳	استونیتریل (رفلاکس)	٪۶۷	۱۹	بنزالدهید	۱۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

تفسیر طیف FT-IR

بر اساس نوارهای ظاهر شده در طیف FT-IR حضور لیگاند آروماتیک (فنانترویلین) گروه آمین و هیدروژنهای آلیفاتیک در نمونه اثبات شده است

جذب هایی که در نواحی 3374 cm^{-1} و 3442 cm^{-1} دیده می شوند مربوط به ارتعاشات کششی گروه های هیدروکسید و NH_2 می باشد. پیک ضعیفی که در ناحیه 3045 cm^{-1} قرار گرفته است به کششی آروماتیک مربوط میگردد، نوار جذبی مشاهده شده در محدوده 2969 cm^{-1} نشان دهنده جذب کششی CH آلیفاتیک می باشد، طیف جذبی 1624 cm^{-1} مربوط به کشش $\text{C}=\text{N}$ است. ارتعاش کششی مربوط به $\text{C}-\text{O}$ ترکیب نیز در ناحیه 1248 cm^{-1} مشاهده می گردد. نوارهای جذبی در ناحیه 757 cm^{-1} و 825 cm^{-1} تایید کننده حضور CH خمشی خارج صفحه ای حلقه آروماتیک می باشد.

آنالیز عنصری EDX نیز بر روی نانوکاتالیست صورت گرفت که همانطور که در شکل نشان داده شده است، این ترکیب شامل چند عنصر مس، کربن، نیتروژن، آهن، اکسیژن، و کربن می باشد و وجود Au در شکل نشان دهنده این است که این آنالیز بر روی صفحه طلا اندود شده انجام شده است.

با توجه به نمودار TGA نشان می دهد که کاتالیست پایداری خوبی دارد و تا دمای 270°C درجه سانتیگراد تجزیه نمیشود و پیک در این نمودار مشاهده شد که پیک اول مربوط به جدا شدن مولکول های آب از سطح کاتالیزور است و در حدود 120°C تا 140°C درجه سانتیگراد می باشد. پیک دوم در محدوده 390°C تا 450°C درجه سانتیگراد مربوط به از دست دادن گروه اسپیسر آلی می باشد و نمودار VSM نشان می دهد که کاتالیست ساخته شده فوق پارامغناطیس است و جذب نانو ذره اشباع $58/9$ است. و در مقایسه با ذرات Fe_3O_4 بدون پوشش ذرات اشباع آنها به طور وسیع کاهش یافت زیرا سهم دیامغناطیس SiO_2 ضخیم و مواد آلی منجر به کاهش جرمی مواد مغناطیسی Fe_3O_4 شد حتی با این کاهش در مغناطش اشباع جامد هنوز هم می توان از طریق یک آهنربای دائمی آن را جدا کرد.

با توجه به جدول بهترین بازده مربوط به ۳- نیتروبنزالدهید با مقدار ٪۹۹ در کمترین زمان انجام واکنش و بدون حلال به دست آمد و بعد از آن ۴- بروموبنزالدهید با مقدار ٪۹۸ در زمان انجام واکنش دو ساعتی بیشترین بازده را

داشت که می توان با توجه به اطلاعات به دست آمده به محیط زیست کمک کرد و از این کاتالیست ها در شیمی سبز استفاده کرد.

طبق شکل 7- میکرو گراف FESEM اندازه ذرات کاتالیست بین ۲۷ تا ۴۲ نانومتر بوده و ساختار کروی دارند بررسی طیف XRD نانو کاتالیست نشان میدهد سلول واحد رموهدرال با اندازه ۶۳۰ آنگسترم می باشد. با استفاده از معادله دبای شرر اندازه میانگین این نانو ذرات در حدود 28nm تعیین شد که با نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی همخوانی مناسبی داشت.

۴- نتیجه گیری

امروزه استفاده از کاتالیزورهای ناهمگنی همچون نانو اکسیدهای فلزی که قابلیت کاتالیزوری بالایی دارند و در عین حال در شرایط محیطی واکنشهای شیمیایی پایدار می باشند از اهمیت بالایی برخوردار است، توانمندی بالای این کاتالیزورها در کاتالیز کردن واکنشهای شیمیایی بارها اثبات شده است. در این مقاله کاتالیزور نانو ذرات اکسید آهن در شرایط بیوسنتزی سبز ساخته شده و از نظر توانایی و قدرت کاتالیز کنندگی در سنتز مشتقات کرومنی مورد استفاده قرار میگیرد و همچنین این نانو کاتالیست به عنوان کاتالیزگر در سنتز ترکیبات بیجینیلی مورد استفاده قرار گرفته اند. کلیه این واکنشها به صورت چند جزئی و تک طرفی انجام شدند که نسبت به سنتزهای مرحله ای در تهیه مولکولهای پیچیده آسان ترمی باشند. مضافاً مولکولهای هتروسیکل بدست آمده از نظر شیمی آلی و شیمی دارویی ترکیبات بسیار بارز می باشند. یکی از دلایل استفاده وسیع از ترکیبات سنتزی هتروسیکل این است که میتوان ساختار آنها را به راحتی جهت اهداف مورد نظر تغییر داد و گروههای فعال مختلف را بر روی ساختار آنها وارد کرد. همچنین جهت رسیدن به اهداف سبز و کاهش استفاده از حلالهای مضر آلی تلاشهای زیادی انجام نشده تا حلالهای سبزی نظیر آب و اتانول و یا مخلوط آنها که ایمن بوده و دارای فشار بخار پایینی می باشند و در عین حال با محیط زیست سازگار هستند جایگزین حلالهای آلی شوند از مزایای دیگر چنین حلالهایی دسترس پذیری بالا و قیمتتهای مناسب آنها می باشند.

مزایای کارهای انجام شده در این مقاله:

۱. روش تهیه سبز و راحت کاتالیزورها؛ ۲. آلودگی کم و رعایت اصول شیمی سبز؛ ۳. امکان خالص سازی راحت محصولات و عدم نیاز به روشهای پیچیده کروماتوگرافی؛ ۴. انحلال پذیری کاتالیزور در حلالهای مورد استفاده؛ ۵. فعالیت کاتالیزوری بالا؛ ۶. جداسازی و بازیافت پذیری راحت کاتالیزور؛ ۷. مقرون به صرفه بودن روش تهیه کاتالیزور و عدم استفاده از مواد گران قیمت در تهیه کاتالیزورها؛ ۸. سنتز برخی مشتقات جدید؛ ۹. زمانهای مناسب واکنش؛ ۱۰. عدم استفاده از حلال و یا فقط استفاده از حلالهای سبز؛ ۱۱. مقاومت شیمیایی خوب و استحکام مکانیکی بالای کاتالیزورها.

- [1] Zhang T, Dong W, Keeter-Brewer M, Konar S, Njabon RN, Tian ZR (2006) *Site-specific nucleation and growth kinetics in hierarchical nanosyntheses of branched ZnO crystallites*. J Am Chem Soc 128:10960–10968.
- [2] Xia Y, Yang P (2003) Guest editorial: *chemistry and physics of nanowires*. Adv Mater 15:351–3523. Pan ZW, Dai ZR, Wang ZL (2001) Nanobelts of semiconducting oxides. Science 291:1947–1949.
- [3] Wachsmuth B, Zschech E, Thomas N, Brodie S, Gurman S, Baker S, Bayliss S (1993) *Structure model of Aurivillius compounds*. An EXAFS study. Phys Status Solidi A 135:59–71.
- [4] Zhu J, Bienayme H (2005) *Multicomponent Reactions*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [5] Dömling A (2002) *Recent advances in isocyanide-based multicomponent chemistry*. Curr Opin Chem Biol 6:306–313.
- [6] Borghard, W.G., Calabro, D.C., DiSanzo, F.P., Disko, M.M., Diehl, J.W., Fried, J.C., Markowitz, M.A., Zeinali, M., Melde, B.J., Riley, A.E., 2009. *Characterization and testing of periodic mesoporous organosilicas as potential selective benzene adsorbents*. Langmuir. 25, 12661–12662.
- [7] Bose, D.S., Fatima, L., Mereyala, H.B., 2003. *Green chemistry approaches to the synthesis of 5-alkoxycarbonyl-4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones by a three-component coupling of one-pot condensation reaction: Comparison of ethanol, water, and solvent-free conditions*. J. Org. Chem. 68, 587–590.
- [8] Gonzalez-Arellano, C., Corma, A., Iglesias, M., Sanchez, F., 2008. *Soluble gold and palladium complexes heterogenized on MCM-41 are effective and versatile catalysts*. Eur. J. Inorg. Chem., 1107–1115.
- [9] Guin, D., Baruwati, B., Manorama, S.V., 2007. *Pd on aminoterminated ferrite nanoparticles: a complete magnetically recoverable facile catalyst for hydrogenation reactions*. Org. Lett. 9, 1419–1421.
- [10] Hankari, S.E., Motos-Pérez, B., Hesemann, P., Bouhaouss, A., Moreau, J.J.E., 2011. *Periodic mesoporous organosilica from zwitterionic precursors*. Chem. Commun. 47, 6704–6706.
- [11] Kappe, C.O., 1993. *100 years of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis*. Tetrahedron. 49, 6937–6963.
- [12] Lu, J., Ma, H.R., 2000. *Iron(III)-catalyzed synthesis of dihydropyrimidinones. Improved conditions for the Biginelli reaction*. Synlett, 63–64.
- [13] Maiti, G., Kundu, P., Guin, C., 2003. *One-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalysed by lithium bromide: an improved procedure for the Biginelli reaction*. Tetrahedron Lett. 44, 2757–2758.
- [14] Paraskar, A.S., Dewkar, G.K., Sudalai, A., 2003. *A reusable catalyst for high-yield synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones*. Tetrahedron Lett. 44, 3305–3308.
- [15] Prodius, D., Macaev, F., Mereacre, V., Shova, S., Lutsenco, Y., Styngach, E., Ruiz, P., Muraviev, D., Lipkowski, J., Simonov, Y.A., Turta, C., 2009. *Synthesis and characterization of Fe₂CuO clusters as precursors for nanosized catalytic system for Biginelli reaction*. Inorg. Chem. Comm. 12, 642–645.
- [16] Ramesha, S., Bhojya Naik, H.S., Harish Kumar, H.N., 2007. *Titanium trichloride-catalysed cyclocondensation: synthesis of 2-mercaptoquinoline substituted 1,2,3,4-tetrahydropyrimidinones*. J. Sul. Chem. 28, 573–579.



- [17] Ranu, B.C., Hajra, A., Jana, U., 2000. *Indium(III) chloride-catalyzed one-pot synthesis of dihydropyrimidinones by a three-component coupling of 1,3-dicarbonyl compounds, aldehydes, and urea: an improved procedure for the Biginelli reaction*. *J. Org. Chem.* 65, 6270–6272.
- [18] Sarkar, K., Dhara, K., Nandi, M., Roy, P., Bhaumik, P., Banerjee, A., 2009. *Selective zinc(II)-ion fluorescence sensing by a functionalized mesoporous material covalently grafted with a fluorescent chromophore and consequent biological applications*. *Adv. Funct. Mater.* 19, 223–234.
- [19] Ye, J., Chen, W., Wang, D., 2008. *Synthesis, structural characterization, and catalytic behaviour in Heck coupling of palladium(II) complexes containing pyrimidine-functionalized N-heterocyclic carbenes*. *Dalton Trans.*, 4015–4022.
- [20] Zavoianu, R., Nenu, C., Angelescu, E., 2005. *Ni(2,20-bipyridine)(2)Cl2 encapsulated in Y zeolite new catalyst for ethylene dimerization*. *Cat. Commun.* 6, 415–420.
- [21] Zeng, T., Chen, W.W., Cirtiu, C.M., Moores, A., Song, G., Li, C.J., 2010. *Fe3O4 nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine*. *Green Chem.* 12, 570–573.
- [22] G.J. Kelly, F. King, M. Kett, *Green Chem.* 4 (2002) 392–399.
- [23] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 255–270.
- [24] F. King, G.J. Kelly, *Catal. Today* 73 (2002) 75–81.
- [25] M. Poliakoff, J.M. Fitzpatrick, T.R. Farren, P.T. Anastas, *Science* 297 (2002) 807–810.
- [26] K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.
- [27] (a) J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 255–261;
(b) D. Barthomeuf, *Catal. Rev.* 38 (1996) 521–537.
- [28] B. Baghernejad, *Eur. J. Chem.* 1 (2010) 54–60.
- [29] J. Wu, X. Sun, Y. Li, *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 4271–4275.
- [30] M. Heravi, F. Derikvand, M. Ghassemzadeh, B. Neumuller, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 6243–6245.
- [31] K. Asadolah, M.M. Heravi, R. Hekmatshoar, *Rus. J. Org. Chem.* 45 (2009) 1110–1111.
- [32] Y.-J. Shi, G. Humphrey, P.E. Maligres, R.A. Reamer, J.M. Williams, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 309–312.
- [33] L. Cecchi, F. De Sarlo, F. Machetti, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 7877–7879.
- [34] M.M. Heravi, R. Hekmatshoar, L. Pedram, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 89–91.
- [35] M. Selvaraj, B.R. Min, Y.G. Shul, T.G. Lee, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 157–162.
- [36] (a) J.F. Pan, K. Chen, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004), 2541–2543;; (b) P. Radha Krishna, A. Maryurani, V. Kannan, G.V.M. Shasma, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 1183–1185.
- [37] L. Bonsi-Gnore, G. Loy, D. Secci, Calignano, *Eur. J. Med. Chem.* 28 (1993) 517–520.
- [38] M. Darbarwar, V. Sundarmurthy, *Synthesis* (1982) 337–340.
- [39] (a) W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, Y. Wang, J. Zhao, S. Jia, J. Herich, D. Labreque, R. Storer, K. Meerovitch, D. Bouffard, R. Rej, R. Denis, C. Blais, S. Lamothe, G. Attardo, H. Gourdeau, B. Tseng, S. Kasibhatla, S.X. Cai, *J. Med. Chem.* 47 (2004) 6299–6307; (b) M.A. Al-Haiza, M.S. Mostafa, M.Y. El-Kady, *Molecules* 8 (2003) 275–286.
- [40] K. Shibata, S. Takegawa, N. Koizumi, N. Yamakoshi, E. Shimazawa, I. Antiandrogen, *Chem. Pharm. Bull.* 40 (1992) 935–941.



[41] H. Qiu, Q. Jiang, Zh. Wei, X. Wang, X. Liu, Sh. Jiang, *J. Chromatogr. A* 1163 (2007) 63–69.

سنتز و شناسایی نانوپودرهای جدید روی مولیبدات به عنوان الکتروکاتالیستی موثر در اندازه گیری مقادیر بسیار کم بتاکسولول به عنوان یک داروی مسدودکننده گیرنده بتا

اسما خوبی*

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران، کد پستی ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

ایمیل نویسنده مسئول: asma.khoobi@gmail.com

چکیده

اندازه گیری داروها نقش مهمی در کنترل کیفیت دارو ایفا کرده و تاثیر زیادی بر سلامت عمومی ایجاد می کند. بنابراین انتخاب یک روش ساده، حساس و سریع برای اندازه گیری ترکیبات دارویی، از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. در پژوهش حاضر ابتدا نانوساختارهای جدید روی مولیبدات با استفاده از روش مایکروویو سنتز شدند. سنتز در توان ۶۰۰ وات تحت تابش امواج مایکروویو، برای مدت کوتاه ۱۰ دقیقه انجام گرفت. نانوساختارهای سنتزی با استفاده از روش های مختلف از جمله طیف بینی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شدند. سپس از نانوساختارهای فوق به منظور اصلاح الکتروکد خمیر کربن استفاده شد. الکتروکد اصلاح شده نانوساختار، افزایش چشمگیری در جریان پیک اکسایش ولتامتری بتاکسولول نسبت به الکتروکد خمیر کربن اصلاح نشده نشان داد. این امر بیانگر خصلت الکتروکاتالیستی مناسب نانوساختارهای روی مولیبدات در اندازه گیری بتاکسولول می باشد. به این ترتیب منحنی تنظیم بتاکسولول در سطح الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده با نانوپودر روی مولیبدات (ZMNP/CPE) رسم گردید. با استفاده از منحنی تنظیم، دامنه خطی غلظتی و حد تشخیص بتاکسولول به ترتیب برابر با ۰/۳۶-۱۳۵/۷۰ میکرومولار و ۳۸/۲۱ نانومولار به دست آمد. در نهایت توانایی الکتروکد اصلاح شده در نمونه های حقیقی مورد بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: نانوساختارهای مولیبدات، خصلت الکتروکاتالیستی، بتاکسولول

۱- مقدمه

شناسایی و اندازه گیری گونه های مختلف زیستی و شیمیایی در نمونه ها و بافت های موجودات زنده، اهمیت بسیار زیادی در علوم و صنایع مختلف دارد که از آن جمله می توان به اندازه گیری مقادیر کم گونه های دارویی در نمونه هایی چون سرم و پلاسما، خون انسان و یا بافت های زنده به منظور تشخیص بیماری ها و کنترل کیفیت داروها، اشاره نمود. بنابراین انتخاب یک روش ساده، حساس و دقیق به منظور اندازه گیری اجزای سازنده داروها، ضروری به نظر می رسد. تاکنون از روش های گوناگونی برای رسیدن به این هدف استفاده شده است، اما در میان روش های مختلف به کار برده شده، روش های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت بالا،

سادگی و کم‌هزینه‌تر بودن همواره نسبت به روش‌های غیرالکتروشیمیایی، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. در روش‌های الکتروشیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی نقش بسیار مهم و کلیدی را در اندازه‌گیری گونه‌های مختلف زیستی برعهده دارند [۱]. ابداع حسگرهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستم‌های الکترودی می‌باشد. از جمله مزایای مهم الکترودهای اصلاح شده می‌توان به بهبود حساسیت، افزایش گزینش‌پذیری، کاهش اضافه ولتاژ، حفاظت سطح الکتروود از واکنش‌های ناخواسته و افزایش پایداری الکتروود اشاره نمود. اصلاح سطح الکتروودها سبب پیشرفت سیستم‌های الکتروودی در زمینه‌های مختلف مانند آزاد شدن کنترل شده داروها، اندازه‌گیری‌های حساس بیولوژیکی، الکتروسنتز و محافظت از خوردگی گردیده است. روش‌ها و ترکیبات مختلفی به منظور اصلاح سطح الکتروودها وجود دارد. امروزه با توجه به پیشرفت‌های انجام شده در فناوری نانو، نقش ترکیبات نانو ساختار در اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم غیرقابل انکار می‌باشد. اصلاح الکتروودها با ترکیبات مختلف از جمله مواد نانو ساختار با استفاده از روش‌های مختلف انجام می‌گیرد. از جمله مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به جذب سطحی اصلاحگر، پیوند کووالانسی مولکول‌ها، حلالیت مواد چربی دوست، مخلوط کردن مستقیم اصلاحگر و نشانیدن پوشش‌های گزینش‌پذیر (مانند تک‌لایه‌های خودآرا، پوشش‌های پلیمری و پوشش‌های تثبیت شده آنزیمی) اشاره نمود [۲ و ۳].

طبق تعریف جوامع علمی، یک نانوذره به ذره‌ای گفته می‌شود که حداقل در یک بعد، ابعادی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. نانوذرات، متداول‌ترین عناصر در علم و فن‌آوری نانو بوده و خواص جالب آن‌ها سبب شده است که کاربردهای بسیار متنوعی در صنایع شیمیایی، پزشکی و دارویی، الکترونیک و کشاورزی داشته باشند. بسته به نوع ترکیب شیمیایی، نانوذرات به انواع فلزی، سرامیکی، پلیمری و نیمه‌رسانا طبقه‌بندی می‌شوند. سنتز شیمیایی و فرآیندهای حالت جامد نظیر آسیاب کردن و چگالش بخار روش‌های متداول برای سنتز نانوذرات می‌باشند. کنترل فرآیند تولید برای رسیدن به نانوذرات با خواص مناسب امری بدیهی به‌شمار می‌رود. در همین راستا تعیین مشخصات نانوذرات، با روش‌های آنالیز میکروسکوپی، ساختاری و تعیین اندازه، سطح و غیره بررسی می‌گردد. نانوذرات علاوه بر انواع فلزی، عایق‌ها و نیمه‌رساناها، به‌صورت ترکیبی مانند ساختارهای هسته لایه نیز وجود دارند. همچنین نانوکره‌ها، نانومیل‌ها و نانوفنجان‌ها نیز جزء نانوذرات در نظر گرفته می‌شوند. نانوذرات در اندازه‌های پایین، ناخوشه به حساب می‌آیند. نانوبلورها و نقاط کوانتومی نیمه‌رساناها نیز زیرمجموعه‌ی نانوذرات قلمداد می‌شوند. چنین نانوذراتی در کاربردهای بیودارویی به‌عنوان حامل دارو و عوامل تصویربرداری استفاده می‌شوند [۴].

در میان ترکیبات نانو ساختار، نانوپودرهای مولیبداتی کاندیداهای مناسبی در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیزور، اپتیک، نانوفتونیک و نانو الکترونیک به‌شمار می‌روند. دلیل این امر به خواص مناسب شیمیایی، فیزیکی، ساختاری و نوری این ترکیبات

برمی‌گردد [۷-۵]. یک دسته مهم از ترکیبات نانوساختار مولیبداتی، ترکیبات روی مولیبدات بوده که علاقه زیادی را در زمینه‌های مختلف به‌ویژه الکتروکاتالیست، لومینسانس، فتوکاتالیست، باتری‌ها و دارورسانی به‌وجود آورده‌اند [۱۰-۸].

بتاکسولول یک داروی مسدودکننده گیرنده‌های بتا می‌باشد. تاریخچه کشف مسدودکننده گیرنده‌های بتا به سال ۱۹۵۸ برمی‌گردد [۱۱]. پس از آن در سال ۱۹۶۲ داروی مسدودکننده گیرنده بتای دیگری به‌نام پرونتالول توسط بلک و استفنسون کشف گردید. پرونتالول اولین مسدودکننده گیرنده بتایی بود که در کنترل انواع ویژه‌ای از بی‌نظمی‌های ضربان قلب و کاهش فشار خون بالا به‌کار گرفته شد [۱۲]. پس از آن تعداد زیادی از داروهای مسدودکننده گیرنده بتا از جمله پروپرانولول، پراکتولول، آسبوتولول، آنتولول، متوپرولول، بتاکسولول و غیره کشف گردید. بیماری گلوکوم (آب سیاه) یک بیماری چشمی بوده، که در این بیماری افزایش فشار داخل کره چشم موجب سردرد، اختلالات بینایی و سرانجام نابینایی می‌شود. این بیماری به‌طور مؤثری با بتاکسولول درمان می‌شود. علاوه بر این از بتاکسولول در درمان فشار خون و بیماری‌های قلبی-عروقی مزمن نیز استفاده می‌گردد [۱۳]. تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری داروهای مسدودکننده گیرنده بتا استفاده شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های اسپکتروفتومتری [۱۴]، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی [۱۵]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا-طیف‌سنجی جرمی [۱۶]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا-طیف‌سنجی فلورسانس [۱۷] و میکرواستخراج-کروماتوگرافی [۱۸] اشاره نمود. این روش‌ها اغلب به دستگاه‌های گران قیمت و همچنین مراحل پیچیده آماده‌سازی، پیش‌تغلیظ و استخراج نیاز دارند. از این رو از میان روش‌های مختلف گزارش شده در اندازه‌گیری داروهای مسدودکننده گیرنده، روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل ویژگی‌هایی مانند انتخاب‌پذیری، سرعت بالا، هزینه پایین و عدم نیاز به مراحل آماده‌سازی ترجیح داده می‌شوند.

هدف از پژوهش حاضر سنتز نانوپودر روی مولیبدات با استفاده از روش مایکروویو به‌عنوان یک کاتالیزور نانوساختار مناسب در اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم داروی بتاکسولول در نمونه‌های بیولوژیکی می‌باشد. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از روش ولتامتری و در سطح خمیر کربن اصلاح‌شده با نانوپودر روی مولیبدات انجام گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

تمامی محلول‌ها با استفاده از آب یون‌زدایی شده و به‌صورت روزانه تهیه شدند. مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه تجزیه‌ای و یا دارویی بوده و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. روی استات تک آبه، سدیم مولیبدات دو آبه، آمونیاک، نیتریک اسید، پتاسیم هگزاسیانوفرات (II) $(K_4Fe(CN)_6)$ ، پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) $(K_3Fe(CN)_6)$ ، بتاکسولول و سایر مواد

شیمیایی از شرکت مرک خریداری شدند. پودر گرافیت و روغن پارافین نیز از شرکت مرک خریداری و برای تهیه الکترودهای اصلاح نشده و اصلاح شده نانو ساختار استفاده شدند. محلول های 0/2 M استیک اسید، فسفریک اسید، بوریک اسید و محلول اشباع سدیم هیدروکسید به منظور تهیه بافر بریتون-رابینسون 0/2 M (B-R) استفاده گردیدند.

۲-۲- روش کار

نانوساختارهای روی مولیبدات با استفاده از پیش ماده های روی استات تک آبه و سدیم مولیبدات دو آبه تحت تابش مایکروویو سنتز شدند. قبل از استفاده از مایکروویو، سنتز با استفاده از واکنش شیمیایی بین محلول های 0/80 M روی استات و سدیم مولیبدات در حضور محلول آمونیاک و با استفاده از یک همزن مغناطیسی با دور چرخش 800 rpm و تحت دمای 40 °C انجام گرفت. محلول حاصله تحت امواج مایکروویو با توان 600 وات و به مدت 10 دقیقه تابش دهی شد. نمونه حاصله با استفاده از آب یون زدایی شده برای چندین مرتبه شستشو داده شد. سپس نانوپودرهای حاصله در دمای 100 °C به مدت 24 ساعت خشک و توسط روش های مختلف شناسایی شدند.

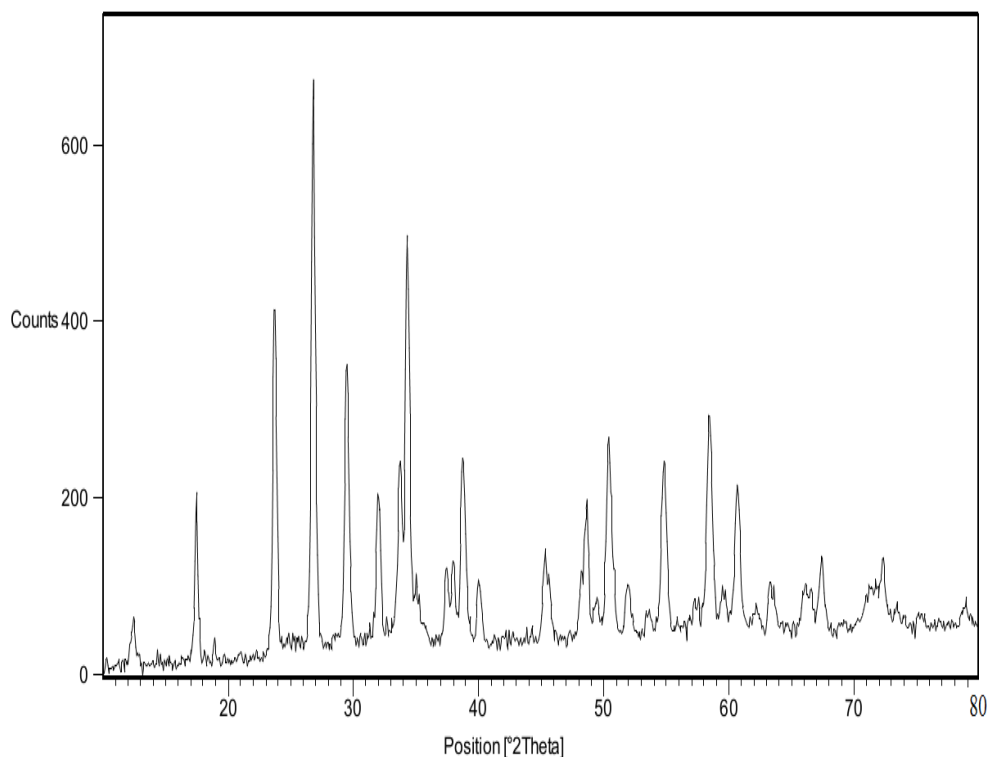
۲-۳- تهیه الکتروده اصلاح شده نانو ساختار

به منظور تهیه الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نانوپودر روی مولیبدات (ZMNP/CPE) ابتدا مقدار مشخصی از نانوپودر روی مولیبدات در هاون ساییده و سپس به مدت 30 دقیقه در حمام فراصوت با حلال آب تحت ارتعاش قرار گرفته و پاشیده شدند. سپس محلول فوق به 0/5 گرم پودر گرافیت اضافه گردید. پس از خشک شدن، به 0/18 گرم روغن پارافین آغشته شده و تحت سایش به مدت 30 دقیقه یک مخلوط یکنواختی از آن به دست می آید. سپس خمیر به دست آمده در یک لوله پلی اتیلنی با سطح مقطع 0/314 سانتی متر مربع، فشرده می گردد. اتصال الکتریکی این خمیر با دستگاه از طریق یک مفتول مسی صورت می گیرد. به منظور تهیه الکتروده خمیر کربن (CPE)، نیز مشابه روش فوق، 0/5 گرم پودر گرافیت همراه با 0/18 گرم پارافین تحت سایش 30 دقیقه ای تا حصول خمیر همگن قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

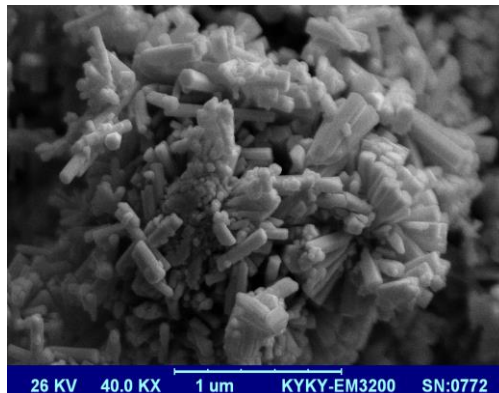
۳-۱- شناسایی نانوپودر روی مولیبدات

مطالعات ساختاری نانوپودر روی مولیبدات با استفاده از طیف‌بینی پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. الگوی XRD نانوپودر روی مولیبدات در شکل ۱ نشان داده شده است. این الگو نشان‌دهنده ساختار رومبوهدرال برای نانوپودر فوق‌می‌باشد. در این الگو، پیک‌های تیز با ساختار $H_3NH_4Zn_2Mo_2O_{10}$ با درجه کریستالی بالا تطابق دارد. میانگین اندازه کریستالی این نانوساختارها بر اساس رابطه شرر [۱۹] برابر با ۳۲ nm به دست می‌آید.



شکل ۱- الگوی XRD نانوپودر روی مولیبدات

مطالعه مورفولوژی سطح نانوساختارهای روی مولیبدات با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. شکل ۲ تصویر SEM نانوساختارهای فوق را نشان می‌دهد. بر اساس این میکروگراف مشخص شد که نانوپودر روی مولیبدات از مکعب‌های منظم و یکنواخت و با ابعاد ۳۵-۴۰ nm تشکیل شده‌اند.

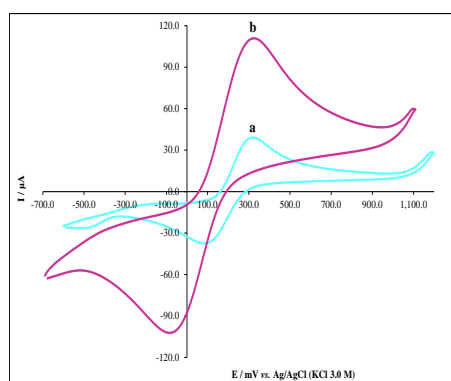


شکل ۲- میکروساختار به دست آمده از نانوپودر روی مولیبدات توسط SEM

۲-۳- بررسی خواص الکتروکاتالیستی نانوپودر روی مولیبدات

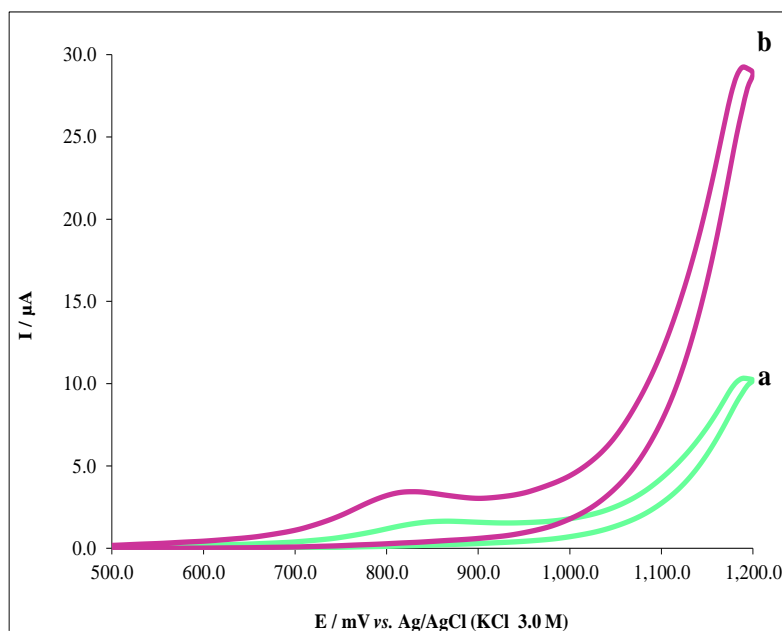
۱-۲-۳- شناسایی الکتروود اصلاح شده نانوساختار

پس از سنتز نانوپودر روی مولیبدات، با استفاده از این نانوساختارها، به طراحی یک الکتروود اصلاح شده نانوساختار جدید، به منظور اندازه‌گیری حساس داروی بتاکسولول پرداخته شد. ابتدا، مطالعه و شناسایی الکتروود اصلاح شده نانوساختار، با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در حضور محلول ردیاب $K_3Fe(CN)_6$ و $K_4Fe(CN)_6$ (شکل ۳) انجام گرفت. شکل ۳ نشان می‌دهد که جریان پیک ولتامتری محلول ردیاب در سطح CPE نسبت به ZMNP/CPE حدود ۳ برابر افزایش یافته است. این امر حضور نانوپودر روی مولیبدات را در سطح CPE به وضوح نشان می‌دهد.



شکل ۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ردیاب $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ در سطح CPE (a) و ZMNP/CPE (b)

در ادامه، رفتار الکتروشیمیایی داروی بتاکسولول، در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده‌ی نانوساختار بررسی شد. مطالعات ولتامتری نشان داد که جریان پیک اکسایش بتاکسولول در سطح ZMNP/CPE نسبت به CPE حدود ۲/۵ برابر افزایش یافته است (شکل ۴). این امر نقش الکتروکاتالیستی نانوپودر روی مولیبدات را در اندازه‌گیری بتاکسولول نشان می‌دهد. بنابراین الکتروود اصلاح شده نانوساختار به‌طور چشمگیری سبب افزایش حساسیت اندازه‌گیری و در نتیجه کاهش حد تشخیص بتاکسولول می‌گردد. در نتیجه در سطح الکتروود اصلاح شده نانوساختار امکان اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم بتاکسولول فراهم می‌گردد.



شکل ۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بتاکسولول در سطح CPE (a) و ZMNP/CPE (b)

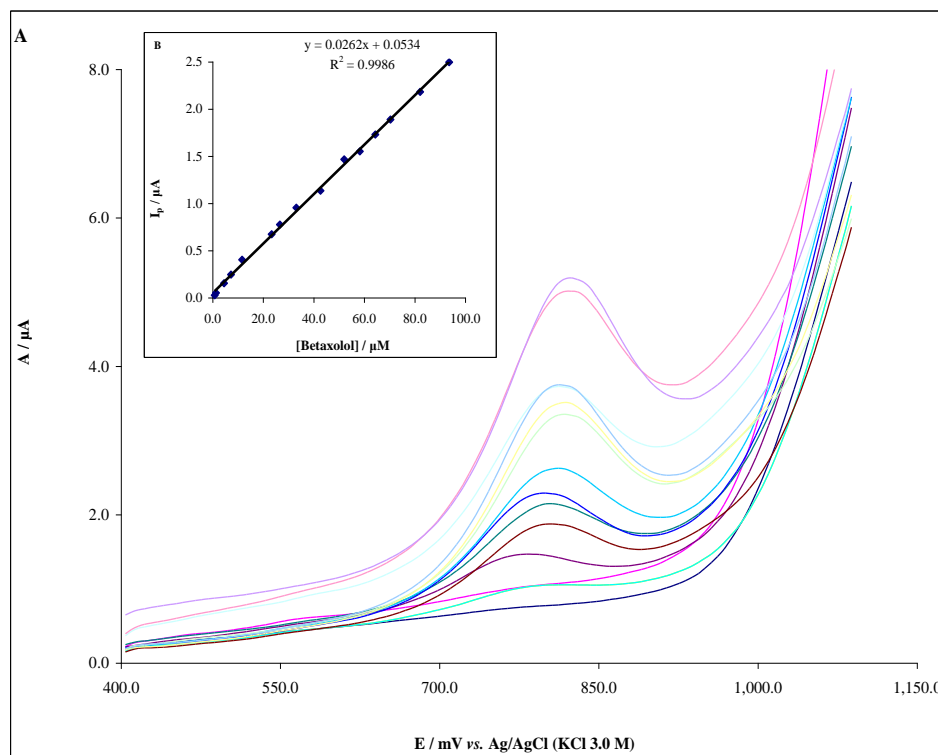
۳-۲-۲- اندازه‌گیری بتاکسولول با استفاده از روش ولتامتری ضربان تفاضلی

به‌منظور اندازه‌گیری کمی بتاکسولول از روش ولتامتری ضربان تفاضلی (DPV) استفاده گردید. به این ترتیب ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی محلول بافر B-R ۰/۲ مولار با $\text{pH} = 9/5$ (بهینه pH حاوی غلظت‌های مختلف از بتاکسولول در سطح ZMNP/CPE، ثبت گردید (شکل A ۵). سپس با استفاده از تغییرات جریان پیک اکسایش بتاکسولول بر حسب غلظت، منحنی تنظیم به‌دست آمد (شکل B ۵). نتایج به‌دست آمده، وابستگی خطی جریان اکسایش بتاکسولول بر حسب غلظت آن‌را در محدوده غلظتی ۱۳۵/۷۰-۰/۳۶ میکرومولار نشان می‌دهد. در مرحله بعد به‌منظور تعیین حدتشخیص بتاکسولول در سطح ZMNP/CPE، ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی مربوط به مقدار مشخصی از محلول بافر B-R ۰/۲ مولار با $\text{pH} = 9/5$ ، برای ده مرتبه ثبت گردید.

سپس در محل مربوط به پیک اکسایش بتاکسولول، انحراف استاندارد نسبی جریان بافر محاسبه و با استفاده از رابطه ی ۱ حدتشخیص بتاکسولول برابر با ۳۸/۲۱ نانومولار به دست آمد.

$$D.L. = 3 s_b/m \quad (1)$$

در این رابطه s_b انحراف استاندارد جریان بافر و m شیب منحنی تنظیم می باشد.



شکل ۵- (A) ولتاموگرام های ضربان تفاضلی محلولی با غلظت های مختلف بتاکسولول در محلول بافر B-R با pH=۹/۵ در سطح ZMNP/CPE، (B) منحنی تنظیم بتاکسولول

۳-۲-۳- اندازه گیری بتاکسولول در نمونه های حقیقی

به منظور بررسی توانایی الکتروود اصلاح شده نانوساختار در نمونه های حقیقی، فرآیند اکسایش بتاکسولول در چند نمونه از پلاسما ی خون و ادرار انسان با روش ولتامتری ضربان تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب ۱/۰ میلی لیتر از مخلوط هر نمونه پلاسما و یا ادرار به بالن حجمی ۱۰۰/۰ میلی لیتری منتقل و به حجم رسانده شد. سپس مقدار مشخصی از این محلول به سل الکتروشیمیایی حاوی بافر بریتون-رابینسون ۰/۲ مولار با pH=۹/۵ منتقل و میزان بتاکسولول موجود در آن با استفاده از روش

افزایش استاندارد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری‌ها در جدول‌های ۱ و ۲ به ترتیب برای نمونه‌های پلاسما و ادرار نشان داده شده است. بر اساس نتایج این جدول‌ها درصدهای بازیابی شده حاصل از روش افزایش استاندارد قابل قبول بوده که نشان می‌دهد بافت پلاسما و یا ادرار مزاحمتی بر اندازه‌گیری بتاکسولول ایجاد نکرده است. این امر خصلت الکتروکاتالیستی مناسب نانوساختارهای روی مولیبدات را در اندازه‌گیری حساس و گزینش‌پذیر بتاکسولول در نمونه‌های حقیقی نشان می‌دهد.

جدول ۱. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان بتاکسولول در نمونه‌های پلاسما و خون انسان

نمونه پلاسما	غلظت نمونه در سل (μM)	مقدار به دست آمده (μM)	درصد بازیابی
۱	۰/۰	تشخیص داده نشد.	-
۲	۱/۰	۱/۰۴	۱۰۴/۰
۳	۲/۰	۲/۰۲	۱۰۱/۰
۴	۳/۰	۲/۹۱	۹۷/۰
۵	۴/۰	۴/۱۰	۱۰۲/۵
۶	۵/۰	۴/۸۹	۹۷/۸

جدول ۲. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان بتاکسولول در نمونه‌های ادرار انسان

نمونه ادرار	غلظت نمونه در سل (μM)	مقدار به دست آمده (μM)	درصد بازیابی
۱	۰/۰	تشخیص داده نشد.	-
۲	۱۰/۰	۱۰/۵	۱۰۵/۰
۳	۲۰/۰	۱۸/۹	۹۴/۵
۴	۳۰/۰	۲۹/۰	۹۶/۷
۵	۴۰/۰	۴۲/۱	۱۰۵/۲۵
۶	۵۰/۰	۴۸/۸	۹۷/۶

۴- نتیجه گیری

هدف اصلی در پژوهش حاضر سنتز نانوساختارهای جدید روی مولیبدات و کاربرد آن در اندازه گیری الکتروکاتالیستی بتاکسولول به عنوان یک داروی مسدودکننده گیرنده های بتا می باشد. به منظور دستیابی به این هدف پس از شناسایی نانوساختارهای روی مولیبدات، ابتدا الکتروود خمیر کربن تهیه و سپس توسط نانوساختارهای فوق اصلاح گردید. الکتروود اصلاح شده نانوساختار نسبت به الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده افزایش چشمگیری را در جریان پیک ولتامتری بتاکسولول نشان داد. سپس با استفاده از این ویژگی، منحنی تنظیم رسم و حدتشخیص محاسبه گردید. در نهایت توانایی الکتروود اصلاح شده نانوساختار در نمونه های مختلف بیولوژیکی بررسی گردیده و نتایج قابل قبولی به دست آمد. نتایج نشان داد که نانوساختارهای روی مولیبدات کاندیدای مناسبی به عنوان حسگر دارو به شمار می روند.

۵- مراجع

- [1] S. M. Ghoreishi, A. Khoobi, M. Behpour, S. Masoum, *Electrochim. Acta*, **2014**, 130, 271.
- [2] V.S. Vasanth, S.M Chen, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 592, 77.
- [3] K. Morita, A. Yamaguchi, N Teramae, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 249.
- [4] N.A. Goldstein, *Handbook of Nanophase Materials*, Marcel Dekker Inc. (1997).
- [5] D.S. Panturkin, V.N. Shlegel, V.M. Mamedov, M.G. Vasiliev, V.S. Yuferev, *Tech. Phys. Lett.* **2012**, 38, 432.
- [6] Y. Jia, J.R.V. Aldana, C. Romero, Y. Ren, Q. Lu, F. Chen, *Appl. Phys. Express*, **2012**, 5, 072701.
- [7] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253.
- [8] G.K. Choi, J.R. Kim, S.H. Yoon, K.S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 3063.
- [9] G. Zhang, S. Yu, Y. Yang, W. Jiang, S. Zhang, B. Huang, *J. Cryst. Growth*, **2010**, 312, 1866.
- [10] Y. Keereeta, T. Thongtem, S. Thongtem, *Superlattices Microstruct.* **2014**, 69, 253.
- [11] N.C. Moran, M.E. Perkins, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1958**, 124, 223.
- [12] J.W. Black, J.S. Stephenson, *The Lancet*, **1962**, 2, 311.
- [13] J. Canotilho, R.A. Esteves de Castro, M. Helena, S.F. Teixeira, M.L.P. Leitão, J.S. Redinha, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2006**, 64, 279.
- [14] Y. Zhuk, S. Vasyuk, *The Pharma Innovation Journal* **2016**; 5, 31.
- [15] R. Jurczakowski, C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 582, 85.
- [16] J. Magner, M. Filipovic, T. Alsberg, *Chemosphere*, **2010**, 80, 1255.
- [17] B. Yilmaz, S. Arslan, *Sep. Sci. Plus.* **2018**, 1, 4.
- [18] I. Šrámková, P. Chocholouš, H. Sklenářová, D. Šatínský, *Talanta*, **2015**, 143, 132.
- [19] M. Enhessari, A. Salehabadi, A. Khoobi, R. Amiri, *Mater Sci-Poland*, **2017**, 35, 368.

سنتز پلی هیدروکینولین ها با استفاده از نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل

تحت امواج مایکروویو

حمیده آهنکار

دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ابهر، ابهر، ایران

Hahanka@abhariau.ac.ir

چکیده

مشتقات پلی هیدروکینولین در حضور نانو ذرات فریت نیکل ($NiFe_2O_4$ MNPs) به عنوان کاتالیست مناسب و موثر در شرایط بدون حلال تحت امواج مایکروویو سنتز شدند. خواص ساختاری این نانوذرات با استفاده از طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بررسی شد. همچنین ساختار شیمیایی مشتقات سنتز شده توسط FT-IR، 1H NMR و ^{13}C NMR تایید شد. عدم استفاده از حلال، خلص سازی آسان، خلوص بالا و بازده خوب تا عالی محصولات جداسازی شده از مزیت‌های این روش است. **واژگان کلیدی:** نانو ذرات مغناطیسی، فریت نیکل، مشتقات پلی هیدروکینولین، امواج مایکروویو، بدون حلال.

۱- مقدمه

ترکیبات سنتز شده در این کار پژوهشی، پلی هیدروکینولین ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، زیرا این ترکیبات هتروسیکل از نظر بیولوژیکی فعال هستند و کاربردهای زیادی در شیمی دارویی دارند. مشتقات پلی هیدروکینولین (شکل ۱)، ترکیبات ۴،۱-دی هیدروپیریدین‌های چهار استخلافی، چارچوب اصلی طبقه بزرگی از ترکیبات هتروسیکل فعال بیولوژیکی و دارویی را تشکیل می‌دهند [۱]. کاربردهای درمانی ۴،۱-دی هیدروپیریدین‌ها شامل ترکیبات با فعالیت بیولوژیکی قابل توجه، داروهای مختلف از جمله: نیفیدپین^۱، نیکاردپین^۲، بنیدپین^۳، آملودپین^۴، لاسیدپین^۵ و دیگر مشتقات آن‌ها برای درمان فشار خون (عامل اصلی بیماری‌های قلبی و عروقی) و همچنین به عنوان عنوان گشادکننده قلب و عروق، ضد تومور، ضد دیابت، آنتی‌اکسیدان و مسدود کننده کانال کلسیم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲-۵]. همچنین مشتقات کینولین‌های دارای ساختار ۴،۱-دی هیدروپیریدین‌ها خواص دارویی دارند. بعضی از این ترکیبات ضد مالاریا، ضد آسم، ضد التهاب، ضد باکتری و عامل مهارکننده تیروسین کیناز برای درمان سرطان هستند [۶،۷].

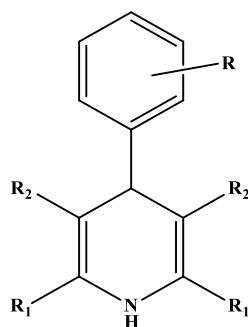
¹ Nifedipine

² Nicardipine

³ Benidipine

⁴ Amolodipine

⁵ Lacidipine

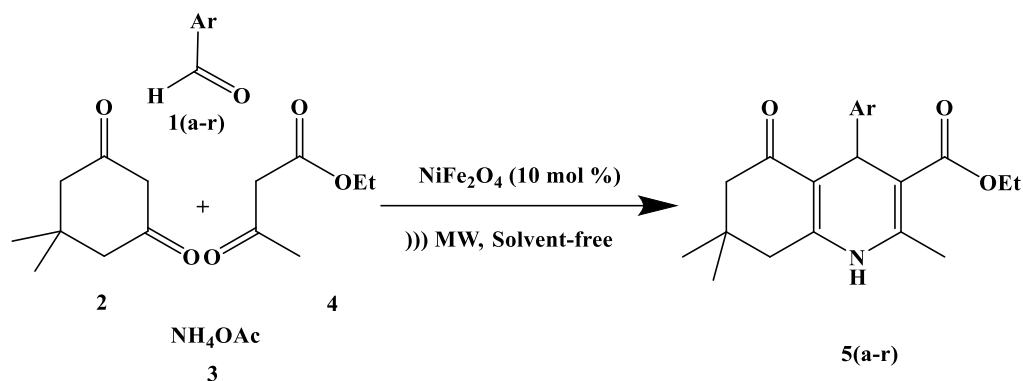


شکل ۱- ساختار مولکولی ۴،۱-دی هیدروپیریدین‌ها

از میان نانومواد مختلف، نانوذرات اکسید فلزات با ساختار اسپینل جذابیت بیشتری دارند. فریت‌ها ترکیباتی فرومغناطیس با ساختار اسپینلی و فرمول عمومی MFe_2O_4 (M عنصر فلزی دو ظرفیتی مانند Fe, Ni, Co, Cu, Mg, Mn, Zn و غیره می‌باشد) هستند. خواص بارزی چون ضریب نفوذ پذیری مغناطیسی و مقاومت ویژه الکتریکی بالا این مواد را کاندیدای مناسبی جهت استفاده در کاربردهای الکترونیکی و پزشکی، ذخیره و بازیابی سریع اطلاعات، مواد فوتومغناطیسی، حسگرهای گازی، بیوسنسور-ها، تحویل هدفمند دارو، افزایش وضوح تصاویر در MRI، نیمه رساناها، کاتالیست‌ها، تجزیه‌ی گازهای آلاینده و به عنوان یک هسته عالی در ترانسفورماتورها قرار داده است [۸-۱۲].

در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی به کاتالیست‌های نانو شده است که در بین آن‌ها کاتالیست‌های نانومغناطیس از توجه ویژه‌ای برخوردار بوده اند زیرا در این کاتالیست‌ها وجود خواص جالب مغناطیسی، بیوشیمیایی، بزرگی سطح مخصوص و کنترل آسان اندازه ذرات به هنگام سنتز، باعث برتری این ذرات نسبت به موادی با توده‌های بزرگتر شده است. وجود سطح بزرگ در این مواد باعث می‌شود در حلال‌های مناسب به خوبی پراکنده شده و سوسپانسیون‌های همگن راتشکیل دهد. به دلیل اصلاح‌پذیری بالای این دسته از کاتالیست‌ها قابلیت بررسی آن‌ها در حلال‌های غیر آلی نیز مهیا شده است و این امر سبب گشته با حذف حلال‌های سمی آلی از آسیب به محیط زیست جلوگیری شده و فناوری شیمی سبز پیشرفت نماید. کاتالیست‌های نانومغناطیسی فریت، ارزان، مقرون به صرفه، دارای قابلیت سنتز ساده، فعال و قوی هستند. بعلاوه راحت بودن جداسازی آن‌ها از ظرف واکنش به وسیله میدان مغناطیسی خارجی در پایان واکنش از مزایای دیگر این کاتالیست‌ها است که معمولاً با بازیافت و بکارگیری چندباره فعالیت خود را از دست نمی‌دهند [۱۳-۱۶].

گزارش‌های زیادی در خصوص خواص کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل در واکنش‌های چندجزیی ارایه نشده است. در این کار پژوهشی از نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل به عنوان کاتالیست مناسب و موثر برای سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین در شرایط بدون حلال تحت امواج میکروویو استفاده شد (شمای ۱).



شمای ۱- سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین ها

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت های آلدریچ، مرک و فلوکا خریداری شدند. حلال های مورد نیاز از شرکت های ایرانی مجلی و رازی خریداری شدند. برای ساخت کاتالیست از آهن نیترا ته ۹ آبه، نیکل نیترا ت ۶ آبه، سیتریک اسید و آمونیاک استفاده شد. هم چنین برای انجام واکنش های مورد نظر از آلدئیدهای مختلف، دایمدون، آمونیوم استات، اتیل استو استات و اتانول استفاده شد.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

روشی که جهت پیگیری واکنش های انجام شده مورد استفاده قرار گرفت، کروماتوگرافی لایه نازک (Pre - Coated TLC With Silica gel) است. برای انجام واکنش ها با استفاده از تابش ماکروویو از دستگاه ماکروویو مدل ۱۶۰۰W Milestone Microwave Oven Operating استفاده شد.

برای تعیین نقطه ذوب محصولات به دست آمده از دستگاه Electrothermal ۹۱۰۰ استفاده شد. طیف های مادون قرمز بوسیله اسپکتروفتومتر ۶۳۰۰ FT-IR Jasco تهیه گردید، طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ¹H NMR و ¹³C NMR با دستگاه BRUKER DRX - ۲۵۰ AVANCE به ترتیب در ۲۵۰ MHz و ۶۲/۵ MHz ثبت شدند. نتایج آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) با دستگاه ICP-OES مدل VISTA-PRO به دست آمد.

خواص ساختاری نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم به چشمه Cu (Kα) مدل XPert-PRO در ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی آمپر در دمای محیط اندازه گیری شد. اندازه نانوذرات و مورفولوژی آن ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM ۳۲۰۰ شرکت چینی KYKY Co اندازه گیری شد.

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- روش کار سنتز کاتالیست نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل (NiFe_2O_4)

از نانوذرات مغناطیسی فریت استفاده شده در این کار پژوهشی، NiFe_2O_4 است که علاوه بر فعال بودن و داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، خصلت مغناطیسی آن سبب بازیافت آسان این ماده از ظرف واکنش و بکارگیری مجدد آن در واکنش شد. نانوذرات فریت نیکل با روش سل-ژل خود احتراقی نمک‌های آهن و نیکل در محلول آمونیاکی به شرح زیر ساخته شد [۱۷، ۱۸]. ابتدا ۲ میلی‌مول آهن نیترات ۹ آب و ۱ میلی‌مول نیکل نیترات ۶ آب در آب دیونیزه حل و ۳ میلی‌مول سیتریک اسید به آن اضافه شد. pH محلول حاصل در حالی که با همزن الکتریکی به هم می‌خورد، با افزایش قطره قطره محلول آمونیاک ۲۸٪ به ۷ رسید. سپس مخلوط واکنش به وسیله یک حمام آب یا هیتر در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد گرم شد. بعد از مدتی ماده زله‌ای چسبنده تشکیل شد. آن‌گاه با افزایش دما تا ۸۰ درجه سانتیگراد ماده ژلاتینی متراکم‌تری تشکیل شد. با تشکیل این ماده ژلاتینی مخلوط واکنش در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد و کاملاً سوخت. بعد از خارج شدن گازهای اضافی N_2 و H_2O ، CO_2 نانوذرات چند بار با آب دیونیزه و سپس استون شسته شد. حدود ۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد در کوره ماند و دوباره با آب دیونیزه و استون شسته شد. بعد از خشک شدن در دمای محیط، نانوذرات تولید شده به خوبی با آهنربای خارجی جداسازی شد.

۲-۳-۲- روش کلی سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین از طریق واکنش چهار جزئی در حضور NiFe_2O_4

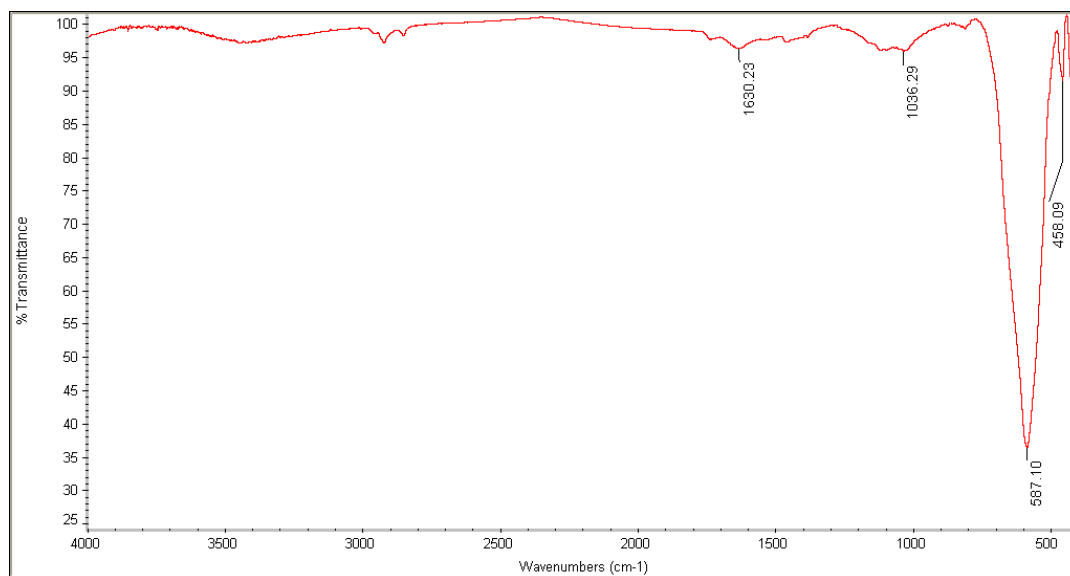
مخلوطی از ۱ میلی‌مول آلدئید (1a-r)، ۱ میلی‌مول دایمدون (۲)، ۱/۵ میلی‌مول آمونیوم استات (۳) و ۱ میلی‌مول اتیل استو استات (۴) و ۲۳/۴ میلی‌گرم (۱۰٪ مول) کاتالیست NiFe_2O_4 در بالن ته‌گرد تحت تابش میکروویو ۵۰۰ وات در شرایط بدون حلال قرار گرفت. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک TLC (هگزان: اتیل استات/۱۰:۴) پی‌گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، محصول به دست آمده در حلال اتانول توسط حرارت حل شد. کاتالیست فریت نیکل توسط آهنربا جدا و با اتانول برای استفاده‌ی مجدد شسته شد. سپس، باقی‌مانده مواد که شامل محصول است، به داخل ظرف حاوی یخ خرد شده ریخته شد و برای چندین دقیقه هم‌خورد. محصول جامد توسط کاغذ صافی جدا و توسط محلول آب-اتانول نوبلور گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی کاتالیست نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل (NiFe_2O_4)

نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل توسط روش سل-ژل خود احتراقی سنتز شدند. خواص ساختاری این نانو ذرات با استفاده طیف سنجی زیر قرمز (FT-IR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پلاسما جفت شده القایی (ICP) بررسی شد.

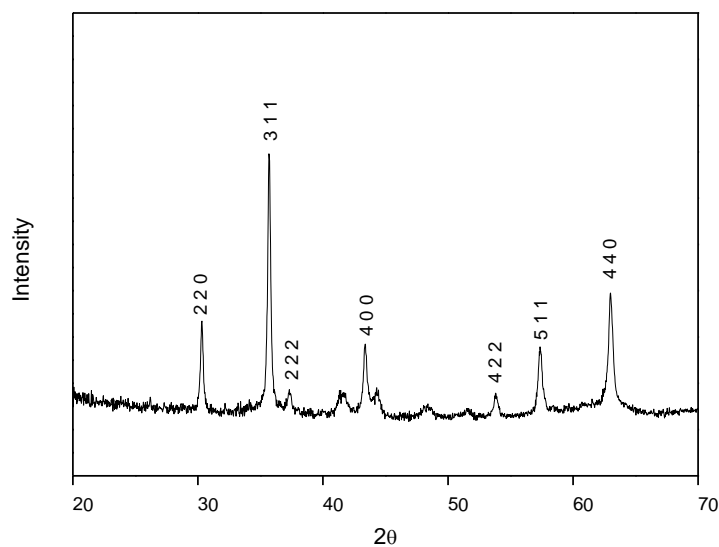
جهت تایید حضور پیوند Fe-O در ساختار NiFe₂O₄ از طیف سنجی FT-IR استفاده شد (شکل ۲). با توجه به رابطه‌ی هوک^۶ که وجود عناصر با اجرام سنگین سبب ارتعاش در فرکانس پایین می‌شود. طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل دو پیک اصلی، پیک‌های ۴۵۸ cm⁻¹ و ۵۸۷ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به مد ارتعاشی کششی یون‌های فلز-اکسیژن را به ترتیب در موقعیت تتراهدرال و اکتا هدرال در ساختار اسپینل نشان می‌دهد. تعداد زیادی گروه های OH روی سطح نانوذرات پیک پیچ در ناحیه ۳۴۳۹ cm⁻¹ که مربوط به مد ارتعاشی کششی مولکول های H₂O است، را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف FT-IR نانوذرات NiFe₂O₄

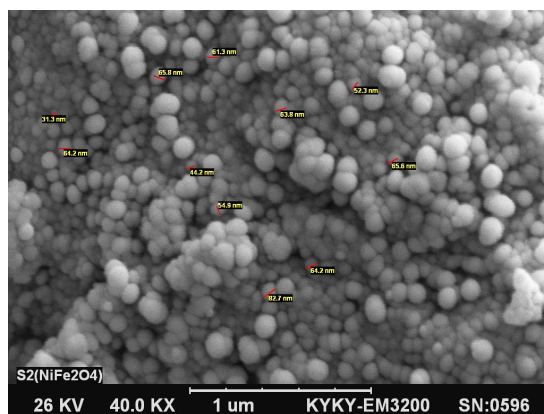
از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) به منظور آنالیز فازی، ساختار کریستالی و بررسی اندازه‌ی دانه‌ها و ذرات کاتالیست کمک گرفته شد. میانگین ابعاد نانوذرات که توسط معادله دباي-شرر اندازه‌گیری شد، ۵۹ نانومتر بود. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات فریت نیکل ساختار اسپینل مکعبی دارند (شکل ۲). همچنین موقعیت و شدت پیک‌های پراش (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۰۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) در الگوی بدست آمده با کارت‌های پراش پودری استاندارد (JCPDS: 01-074-2081) و مستندات علمی مطابقت داشت.

^۱ Hooke



شکل ۳- الگوی XRD نانوذرات NiFe₂O₄

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که میانگین اندازه‌ی ذرات ۵۹ نانومتر و مورفولوژی نانوذرات کروی است (شکل ۴).



شکل ۴- تصویر SEM نانوذرات NiFe₂O₄

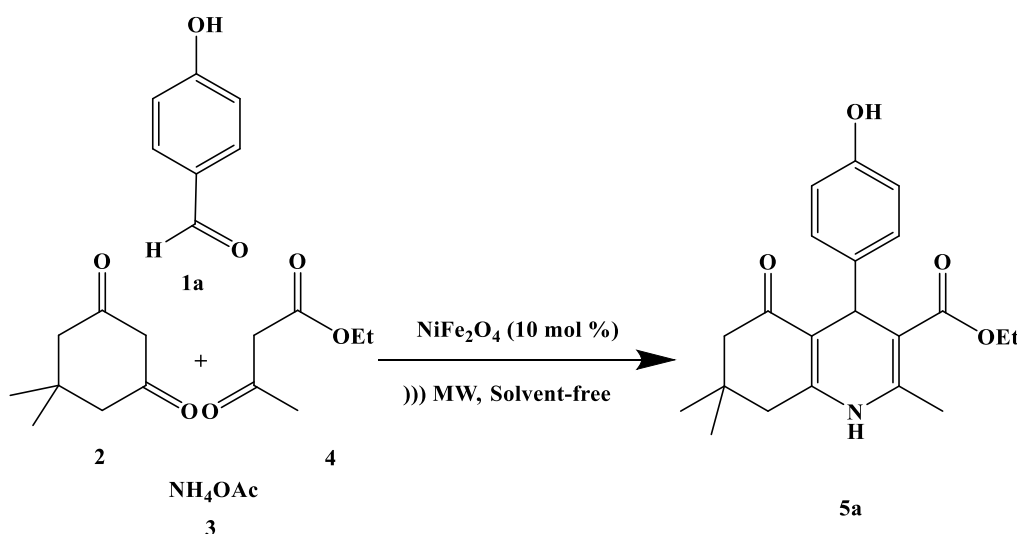
نتایج آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) فریت نیکل نشان داد که نسبت اتمی نیکل به آهن ۰/۵۳ و فریت حاصل ۲۴/۸٪ وزنی حاوی عنصر نیکل است.

۳-۲- سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین از طریق واکنش چهار جزئی در حضور کاتالیست NiFe_2O_4

در سال‌های اخیر، شیمی‌دانان توجه زیادی به انجام واکنش‌های شیمی آلی در شرایط بدون حلال دارند که به دلیل کارآمدی بالا، جداسازی آسان، سازگاری با محیط زیست، گزینش‌پذیری بالا، شرایط ملایم واکنش و تولید محصولات تمیزتر است. در این بخش از کار پژوهشی روش بهبود یافته‌ای از سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین که از واکنش‌های مهم در شیمی می‌باشد، در حضور NiFe_2O_4 به عنوان کاتالیست به دست آمد. کاتالیست نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل NiFe_2O_4 به عنوان کاتالیست مغناطیسی مناسب در انجام واکنش چهار جزئی مهم و جالب تراکم هانتش برای سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین تحت تابش امواج ریزموج (میکروویو) در شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت (شمای ۱). شرایط بدست آمده همگام با شیمی سبز بود. زیرا در سنتز این ترکیبات از امواج میکروویو در شرایط بدون حلال و کاتالیست سبز، قابل بازیافت و دارای قابلیت استفاده‌ی مجدد بکار گرفته شد، که هر دو برای محیط زیست خطرناک نبودند و شرایط بدست آمده از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بود. کاتالیست NiFe_2O_4 نیز به آسانی با استفاده از آهنربای خارجی بازیافت و برای پنج بار پی‌درپی استفاده شد. این کاتالیست به علت داشتن خصلت مغناطیسی به وسیله آهنربای خارجی قابل جداسازی بود.

۳-۲-۱- بررسی نقش کاتالیست NiFe_2O_4 در سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین

نقش کاتالیست تهیه شده در سنتز مشتقات پلی‌هیدروکینولین تحت تابش میکروویو در شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت. شرایط واکنش، از جمله مقدار کاتالیست، توان میکروویو و زمان واکنش بهینه شد. ابتدا، بهره‌وری و مقدار کاتالیست روی یک واکنش به عنوان نمونه بررسی شد. ۴- هیدروکسی بنزالدهید **1a** (۱ میلی‌مول)، دایمدون **2** (۱ میلی‌مول)، آمونیوم استات **3** (۱/۵ میلی‌مول) و اتیل استو استات **4** (۱ میلی‌مول) برای سنتز ترکیب **5a** به هم اضافه شد (شمای ۲). همانطور که در جدول ۱ دیده می‌شود بازده بهینه محصول مورد نظر در حضور ۲۳/۴ میلی‌گرم کاتالیست (۱۰٪ مول) به دست می‌آید.



شماى ۲- سنتز تركيب ۵a

جدول ۱- اثر مقدار کاتالیست روی سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین

بازده*	زمان (دقیقه)	کاتالیست (% مول)	ردیف
۷۵	۲۰	-	۱
۸۵	۱۲	۵	۲
۹۴	۴	۱۰	۳
۹۲	۴	۱۵	۴

شرایط واکنش: ۴- هیدروکسی بنزالدهید 1a (۱ میلی مول)، دایمدون ۲ (۱ میلی مول)، آمونیوم استات ۳ (۱/۵ میلی مول) و اتیل استو استات ۴ (۱ میلی مول) در حضور مقادیر مختلف از کاتالیست NiFe_2O_4 تحت تابش میکروویو ۵۰۰ وات در شرایط بدون حلال. * بازده محصول جدا شده

۳-۲-۲- تاثیر توان امواج میکروویو بر روی سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین

تاثیر توان تابش امواج میکروویو بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ وات برای سنتز ترکیب ۵a به عنوان واکنش نمونه ارزیابی شد (جدول ۲). بازده واکنش با توان امواج میکروویو ۵۰۰ وات در مقایسه با ۴۰۰ و ۴۵۰ وات افزایش یافت اما در ۶۰۰ وات کاهش یافت. همچنین، ما این واکنش را در شرایط گرمایی بدون تابش امواج میکروویو در غیاب و حضور کاتالیست در شرایط بدون حلال برای سنتز ترکیب ۵a بررسی شد. در نهایت، شرایط بدون حلال تحت تابش امواج میکروویو به دلیل زمان کوتاه واکنشها و بازدههای بالا ترجیح داده شد.

جدول ۲- تاثیر توان میکروویو بر روی سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین

بازده*	دما	توان میکروویو	زمان	کاتالیست	ردیف
	(درجه سانتیگراد)	(وات)	(دقیقه)		
۷۸	-	۴۰۰	۴	۱۰٪ مول	۱
۸۹	-	۴۵۰	۴	۱۰٪ مول	۲

۹۴	-	۵۰۰	۴	۱۰٪ مول	۳
۷۲	-	۶۰۰	۴	۱۰٪ مول	۴
۸۱	۱۱۰	-	۳۰	۱۰٪ مول	۵
۷۹	۱۱۰	-	۴۵	-	۶

شرایط واکنش: ۴- هیدروکسی بنزالدهید ۱a (۱ میلی مول)، دایمدون ۲ (۱ میلی مول)، آمونیوم استات ۳ (۱/۵ میلی مول)، اتیل استو استات ۴ (۱ میلی مول) و ۲۳/۴ میلی گرم کاتالیست $NiFe_2O_4$ در شرایط بدون حلال.
* بازده محصول جدا شده

۳-۲-۳- نتایج سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین از طریق واکنش چهارجزئی در حضور $NiFe_2O_4$

سپس، آلدهیدهای آروماتیک مختلف دارای گروه‌های کشنده و دهنده الکترون در موقعیت‌های ارتو، متا و پارا و آلدهیدهای دارای حلقه هتروسیکل ارزیابی شدند. بازده تمام واکنش‌ها خوب تا عالی شدند. آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های کشنده در مقایسه با آلدهیدهای آروماتیک دارای گروه‌های دهنده سریعتر واکنش دادند (جدول ۳). سالیسیل آلدهید، ۵- برم سالیسیل آلدهید، ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید، فرمالدهید و گلی اکسال در شرایط ذکر شده مخلوطی از مواد اولیه و ترکیبات دیگر دادند (بر اساس کروماتوگرافی لایه نازک). افزایش زمان و توان تاثیری در تشکیل محصولات مشتقات مورد نظر نداشت.

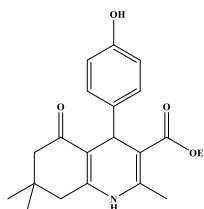
جدول ۳- سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین در حضور کاتالیست $NiFe_2O_4$

ردیف	آلدهید	محصول	زمان	بازده*	نقطه ذوب
			(دقیقه)		(درجه سانتیگراد)

۲۳۳-۲۳۵

۹۴

۴

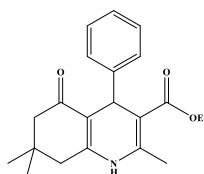


۵a

۴- هیدروکسی بنزالدهید

۱

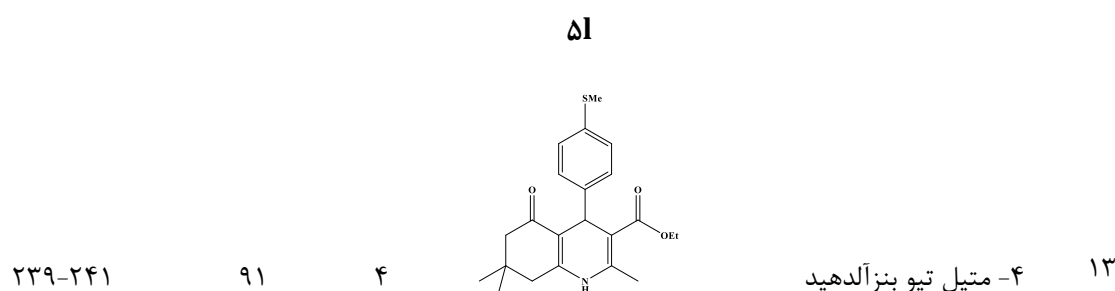
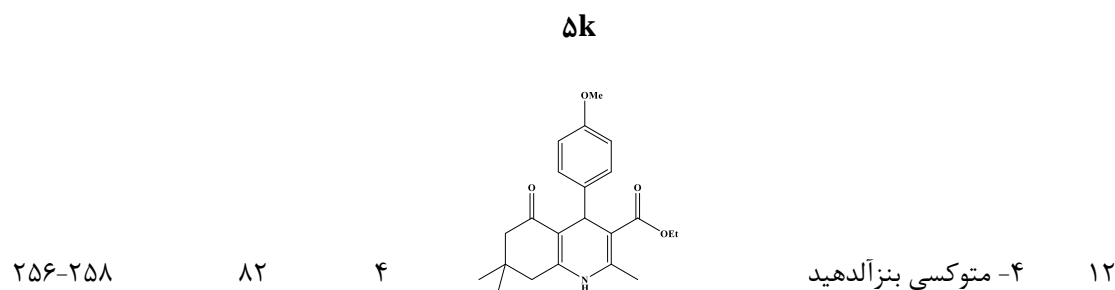
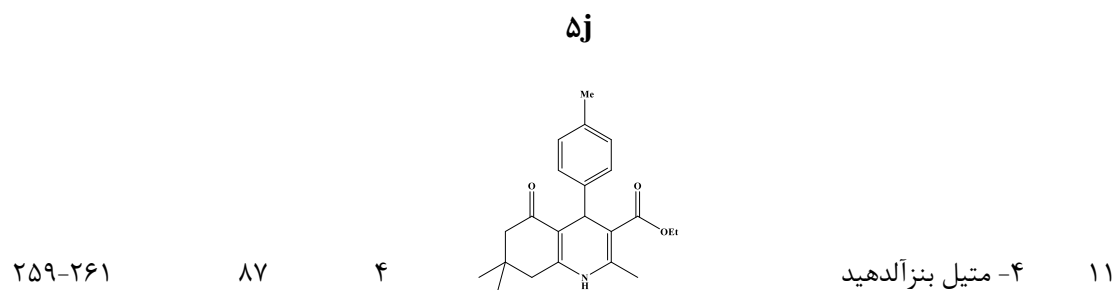
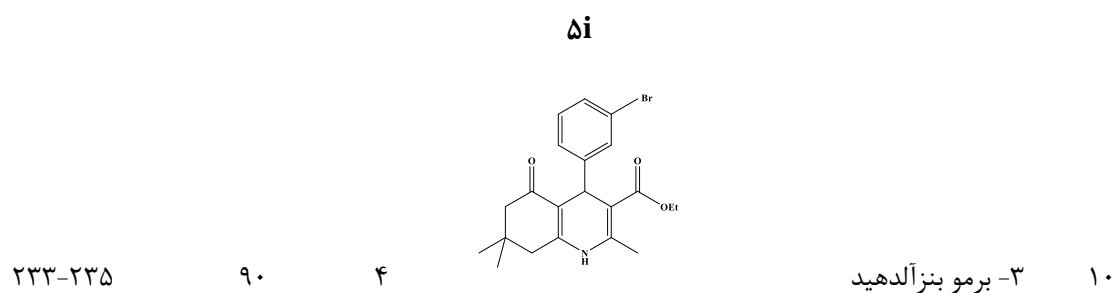
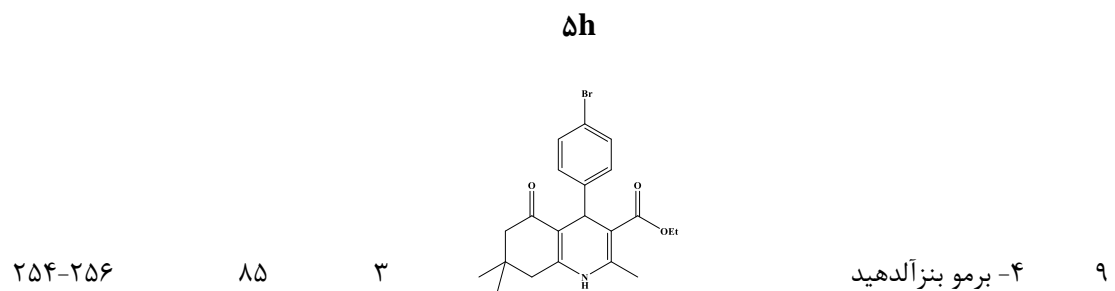
۳



بنزالدهید

۲

۲۰۱-۲۰۴	۹۰		Δb			
۲۴۰-۲۴۲	۹۲	۲		۴- نیترو بنزآلدهید	۳	
			Δc			
۱۷۶-۱۷۸	۹۰	۳		۳- نیترو بنزآلدهید	۴	
			Δd			
۲۰۶-۲۰۹	۸۵	۳		۲- نیترو بنزآلدهید	۵	
			Δe			
۲۴۴-۲۴۷	۹۰	۳		۴- کلرو بنزآلدهید	۶	
			Δf			
۲۳۱-۲۳۴	۹۳	۴		۳- کلرو بنزآلدهید	۷	
			Δg			
۲۰۷-۲۰۹	۸۹	۴		۲- کلرو بنزآلدهید	۸	

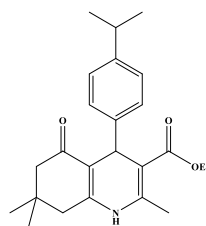


Δm

۱۸۲-۱۸۴

۸۷

۴



۴- ایزو پروپیل بنزآلدهید

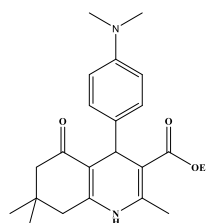
۱۴

Δn

۲۲۸-۲۳۱

۸۷

۴



۴- دی متیل آمینو بنزآلدهید

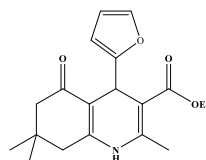
۱۵

ΔO

۲۴۷-۲۴۹

۸۷

۴



فورفورال

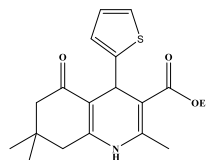
۱۶

Δp

۲۳۷-۲۴۰

۸۵

۳



۲- تیوفن کربالدهید

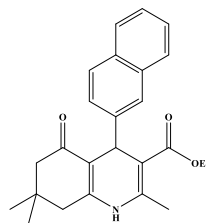
۱۷

Δq

۱۹۸-۲۰۰

۹۰

۵



۲- نفتالن کربالدهید

۱۸

Δr

شرایط واکنش: آلدهید ۱ a-r (۱ میلی مول)، دایمدون ۲ (۱ میلی مول)، آمونیوم استات ۳ (۱/۵ میلی مول)، اتیل استو استات ۴ (۱ میلی مول) و ۲۳/۴

میلی گرم کاتالیست $NiFe_2O_4$ تحت تابش میکروویو (۵۰۰ وات) در شرایط بدون حلال.

* بازده محصول جدا شده

۳-۲-۴- قابلیت استفاده مجدد و بازیافت کاتالیست NiFe_2O_4

بالاخره، قابلیت بازیافت، قابلیت استفاده مجدد و فعالیت کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل تست شد. بعد از جداسازی آن با آهنربای خارجی از مخلوط واکنش، کاتالیست با اتانول شسته، خشک و برای چندین بار در واکنشها استفاده شد. همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده، نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل حداقل برای پنج بار استفاده شد بدون اینکه از فعالیت کاتالیستی آن کم شود.

جدول ۴- قابلیت استفاده مجدد و بازیافت کاتالیست NiFe_2O_4

بازده *	دفعات استفاده
۹۴	۱
۹۴	۲
۹۰	۳
۹۳	۴
۹۱	۵

* بازده محصول جدا شده

۳-۲-۵- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- (۴- هیدروکسی فنیل) -۲،۷،۷-تری متیل -۵- اکسو-۱،۴،۵،۵،۷،۸-هگزاهیدروکینولین-۳-کربوکسیلات (ترکیب ۵a، جدول ۳، ردیف ۱)

ساختار ترکیب ۵a، با استفاده از طیفسنجی FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ اثبات گردید که در ذیل به شرح آن

می پردازیم.

Yellow solid, Yield 94 %, M.p. 233–235 °C.

IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3488, 3277, 3073, 2958, 2930, 1683, 1491, 1590, 1480, 1194.

$^1\text{H NMR}$ (250.13 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.83 (s, 3H, CH_3), 0.98 (s, 3H, CH_3), 1.12 (t, 3H, $J=6.50$ Hz CH_3), 1.91-2.42 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.38 (s, 3H, CH_3), 3.94 (q, 2H, $J=6.20$ Hz, CH_2), 4.71 (s, 1H, CH), 6.54 (d, 2H, $J=6.75$ Hz, aromatic), 6.91 (2H, d, $J=7.0$ Hz, aromatic), 8.96 (s, 1H, OH), 9.04 (s, 1H, NH).

¹³C NMR (62.90 MHz, DMSO-d₆) δ: 14.60 (CH₃-CH₂O), 18.68 (CH₃-C=C), 26.89 (CH₃), 29.61 (CMe₂), 32.56 (CH₂-C=C), 35.21 (benzylic C), 50.73 (CH₂-C=O), 59.39 (OCH₂), 104.56 (=C-COO), 110.76 (=C-C=O), 114.87, 128.77 and 138.86 (aromatic C), 144.82 (=C-NH), 149.59 (=C-CH₃), 155.67 (=C-OH), 167.45 (ester C=O), 194.76 (ketone C=O).

۴- نتیجه گیری

بطور خلاصه، روش گزارش شده یک روش جدید، ساده و کارآمد برای سنتز مشتقات پلی هیدروکینولین از طریق واکنش چهارجزیئی تراکم هانتش بدون حلال تحت تابش امواج میکروویو با استفاده از نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل به عنوان کاتالیست را پیشنهاد می کند. بعضی از مزیت های مهم این روش، عدم استفاده از حلال، جداسازی آسان، خلوص بالا و بازده های خوب تا عالی هستند. گذشته از این قابلیت بازیافت، امکان استفاده مجدد و ارزان بودن کاتالیست این روش را به عنوان یک روش مفید در متدولوژی های سنتزی جدید معرفی می کند.

۵- مراجع

- [1] D. Mauzerall and F. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2261-2264.
- [2] A. Di Stilo, S. Visentin, C. Cena, A.M. Gasco, G. Ermondi and A. Gasco, *J. Med. Chem.*, **1998**, *41*, 5393-5401.
- [3] M. Kawase, A. Shah, H. Gaveriya, N. Motohashi, H. Sakagami, A. Varga and J. Molnár, *Bioorg. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 1051-1055.
- [4] J. Reid, P. Meredith and F. Pasanisi, *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, **1985**, *7*, S18-20.
- [5] R. Budriesi, P. Ioan, A. Locatelli, S. Cosconati, A. Leoni, M.P. Ugenti, A. Andreani, R. Di Toro, A. Bedini and S. Spampinato, *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 1592-1600.
- [6] J. Akbari, S. Tala, M. Dhaduk and H. Joshi, *Arkivoc*, **2008**, *12*, 126-135.
- [7] G. Sabitha, G.K.K. Reddy, C.S. Reddy and J. Yadav, *Tetrahedron lett.*, **2003**, *44*, 4129-4131.
- [8] A.H. Lu, E.e.L. Salabas and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1222-1244.
- [9] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, **2004**, *3*, 891.
- [10] M. Younas, M. Nadeem, M. Atif and R. Grossinger, *J. Appl. Phys.*, **2011**, *109*, 093704.
- [11] J. Dobson, *Drug Dev. Res.*, **2006**, *67*, 55-60.
- [12] T. Liu, L. Wang, P. Yang and B. Hu, *Mater. Lett.*, **2008**, *62*, 4056-4058.
- [13] V. Polshettiwar and R.S. Varma, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1091-1097.
- [14] A. Schätz, O. Reiser and W.J. Stark, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 8950-8967.
- [15] V. Polshettiwar and R.S. Varma, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 743-754.
- [16] F. Sadri, A. Ramazani, A. Massoudi, M. Khoobi, R. Tarasi, A. Shafiee, V. Azizkhani, L. Dolatyari and S.W. Joo, *Green Chem. Lett. Rev.*, **2014**, *7*, 257-264.
- [17] A.A. Thant, S. Srimala, P. Kaung, M. Itoh, O. Radzali and A. Fauzi, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **2010**, *46*, 11-14.
- [18] I.K. Viswanath, Y. Murthy, K.R. Tata and R. Singh, *Int. J. Chem.Sci.*, **2013**, *11*, 64-72.



هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان به پروپیلن با استفاده از نانو ساختارهای تیتانیای اصلاح شده با سیلیسیم در حضور اکسندهی دی اکسید کربن

پدرام ناصحی^{۱*}، مجتبی ساعی مقدم^۲، سید فواد عباس پور^۱

۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی قوچان - قوچان

۲ - عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان - قوچان

ایمیل نویسنده مسئول: nasehiP@mailfa.com

چکیده

در دنیای امروز پروپیلن یکی از مهم ترین مواد پرمصرف پتروشیمی ها است. پروپیلن به عنوان یک ماده مهم و حیاتی - از روش های گوناگونی تولید می شود که از مهم ترین آن ها می توان به هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان اشاره کرد. که از ویژگی های این روش گرمازا بودن آن است. در تحقیق پیشرو نیز برای تولید پروپیلن از این روش استفاده شده و از CO_2 به عنوان اکسنده استفاده شده است. نتایج به دست آمده با به کارگیری تحلیل های $BET, SEM, TEM, Raman, XRD$ مورد مطالعه قرار گرفت. در ابتدای کار پایه ی نانولوله ی تیتانیا به روش آب گرمایی سنتز شد پس از سنتز ساختار نانولوله های -تیتانیا، -کاتالیست ها تهیه شدند. در مطالعه های به عمل آمده ارزش فراوان CO_2 به عنوان اکسنده در این است که باعث جلوگیری از اکسید شدن محصول نهایی می شود. در تحلیل های انجام گرفته توسط آزمون رامن و XRD نانولوله های تهیه شده، وجود فاز آاناتاز و همچنین نانولوله های تیتانیا را نشان می دهد. آزمون SEM و TEM همچنین ساختار نانولوله ای پایه و عدم وجود ناخالصی در آن را تایید کردند. کاتالیست وانادیم به روش تلقیح با ۵ درصد وزنی از اکسید وانادیم بر پایه ی نانولوله ی تیتانیا تهیه شد. تحلیل های انجام گرفته توسط آزمون $Raman$ و XRD حضور فاز آاناتاز را در کاتالیست های وانادیم نشان می دهند. حضور سیلیسیم سبب ایجاد مقاومت حرارتی بالا در کاتالیست شد و پایداری لازم را به کاتالیست بخشید. تحلیل های انجام گرفته توسط آزمون های $Raman$ و XRD حاکی از پخش عالی مواد در سطح پایه می باشد. کاتالیست ساخته شده حاوی ۵ درصد وزنی وانادیم و سیلیسیم با اکسندهی CO_2 به درصد تبدیلی در حدود ۳۴/۳۱٪ گزینش پذیری پروپیلن برابر با ۵۱٪ در دمای C 550 افزایش یافت. این بهبودی و راندمان بالا می تواند به خاطر سطح ویژه بالاتر و پخش بهتر وانادیم بر روی نمونه با پایه تیتانیای اصلاح شده باشد.

واژگان کلیدی: هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، پروپیلن، نانو ساختارهای تیتانیا، پایداری حرارتی

۱- مقدمه

پروپیلن جز اصلی ترین محصولات پایه پتروشیمی قرار می گیرد که ارزش افزوده ی بیش از مواد اولیه پتروشیمی نظیر گاز و نفتا دارد. همچنان پروپیلن به دلیل بازار گسترده و بزرگش قابلیت ویژه ای در بحث اقتصادی دارد. پروپیلن یکی از محصولات کلیدی پتروشیمیایی است که به عنوان خوراک برای تولید پلیمرهای مختلف و محصولات میانی به کار می رود. مهم ترین مشتقات پروپیلن عبارتند از:

پلی پروپیلن، آکریلونیتریل، پروپیلن اکسید، فنول، اکسوالکل، اسید آکریلیک، ایزوپروپیل الکل، الیگومرها و دیگر مواد واسط مختلف که در نهایت به صورت مواد مورد نیاز صنایع الکترونیک، خودروسازی، ساختمان سازی، بسته بندی و نظیر آن مورد استفاده قرار می گیرند [2].

روش های متعارف تولید پروپیلن، عبارت اند از:

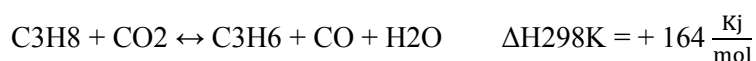
۱- کراکنگ بخار (تولید پروپیلن به صورت محصول جانبی تولید اتیلن)

۲- بازیافت جریان های FCC پالایشگاه. معمولاً پروپیلن تولیدی این روش ها کم بوده و از بازده کافی برخوردار نیست،

۳- هیدروژن زدایی اکسایشی

همان گونه که اشاره شد تولید پروپیلن به صورت هدفمند بسیار مهم و ارزشی است این مهم وقتی بهتر مشخص می شود که یادآوری گردد که امروزه پروپیلن در بسیاری از واکنش ها به عنوان محصول مشترک- اتیلن تولید می شود. از این رو می توان گفت که هیدروژن زدایی اکسایشی به عنوان یکی از روش های مهم و با گزینش پذیری بالای تولید پروپیلن ارزش به خصوصی دارد. [3]

در هیدروژن زدایی اکسایشی با دی اکسید کربن، یک آلکان با دی اکسید کربن واکنش می دهد تا اولفین متناظر و آب تشکیل شود. واکنش گرمازا است و انرژی آزاد می گردد:



هیدروژن زدایی اکسایشی هیچ قیود ترمودینامیکی ندارد و یک روش قابل اطمینان برای تولید پروپیلن است با این حال کنترل انتخاب پذیری تنها چالش اصلی پیش روی صنعتی شدن این فرآیند است چون در حین فرآیند پروپان و پروپیلن می توانند به اکسیدهای کربن و دیگر محصولات تبدیل گردند. به بیان دیگر توانای حفظ پایداری این واکنش تا حدودی بسیار سخت از این رو می توان گفت مهم ترین چالش موجود در این فرآیند افزایش پایداری این واکنش است. کاتالیست های متعددی برای واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی مورد استفاده قرار گرفته اند، اما کاتالیست های اکسید وانادیم و مولیبدن پایه دار، فعال ترین و گزینش پذیرترین آن ها بوده اند [4]. گزینش پذیرترین کاتالیست دارای پخش بالای گونه های وانادیم و مولیبدن نزدیک پوشش تک لایه که ۷/۵ V nm برای وانادیم و ۴/۸ Mo nm برای مولیبدن بوده است. اگرچه در پخش یکسان وانادیا فعالیت بیشتری دارد. حضور گونه های پلیمری و اکسیدهای وانادیم توده ای به خاطر اینکه اتم های وانادیم کمتری به مولکول های پروپان دسترسی دارند باعث کاهش فعالیت می گردد. کاتالیست های اکسید وانادیم بر پایه های متعددی از قبیل

MgO, Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃، و غیره مورد بررسی قرار گرفته‌اند. عملکرد این کاتالیست‌ها در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی به نوع پایه (به خاطر احیا پذیری و پخش و انادیا)، بارگذاری و انادیم و شرایط آماده‌سازی که بر نوع و ساختار گونه‌های سطحی VOx اثر می‌گذارد بستگی دارد [۵-۸]. همچنین خاصیت اسیدی-بازی پایه بر عملکرد کاتالیست اثر می‌گذارد. پایه نقش مهمی در پخش فاز فعال جهت در دسترس بودن، واکنش‌پذیری و اسیدی ته سایت‌های فعال و همچنین بر نسبت انتقال جرم به حرارت دارد [۹].

هیدروژن زدایی پروپان در حضور دی‌اکسید کربن یک رویکرد پایدار و ارزشمند و یک مسیر کاتالیزوری جذاب برای تولید پروپیلن با اثرات زیست محیطی کمتر از مسیر هیدروژن زدایی اکسایش معمولی با اکسیژن است. در تحقیق‌های انجام‌شده ارزش دی‌اکسید کربن به‌عنوان اکسنده‌ای خفیف مشخص گشته که با وجود اینکه قدرت اکسندگی کمتری نسبت به اکسیژن دارد ولی به دلیل داشتن شاخص‌هایی همچون:

* - عدم اکسید کردن محصولات نهایی

* - مصرف خود CO₂ در واکنش که باعث حفظ محیط‌زیست می‌شود

* - امکان استفاده در حضور بیشتر انواع کاتالیست‌ها

* - تجزیه کردن آرام و قابل پیش‌بینی پیوندهای C-H

باعث شده این اکسنده در تحقیقات جدید ارزشی چندین برابر را به خود جلب کند. ویژگی‌های شگرف این اکسنده در کنار تأثیر قابل‌قبولش باعث شده محققان در تحقیقات جدید توجهی ویژه‌ای به این اکسنده داشته باشند. در تولید صنعتی پروپیلن از پروپان (C₃H₆) روش غالب استفاده از کاتالیزور CrOx / Al₂O₃ یا Pt-Sn / Al₂O₃ در روش هیدروژن زدایی کاتالیست می‌باشد که باعث وجود مشکلاتی هم چون تولید CO₂ و نشست کک روی کاتالیست می‌شود که در بازه‌های زمانی مشخص نیاز به احیای را اجتناب‌ناپذیر می‌گرداند. به همین دلیل اکسید کردن C₃H₈ روشی اقتصادی‌تر است. اکسیدکننده مورد استفاده در این روش در بیشتر شرایط O₂ است که باعث تولید CO₂ از واکنش می‌شود و در دمای بالا موجب اکسید شدن محصول نیز می‌گردد که در نهایت موجب کاهش شدید انتخاب‌پذیری می‌گردد. علت این امر را می‌توان در وجود باندهای C=C دانست که واکنش‌پذیری محصول را بیش‌ازپیش افزایش می‌دهد. این عمر موجب گشته که در بیشتر تحقیق‌ها بازده تولید C₃H₈ به C₃H₆ تک فرآیندی معمولاً کمتر از ۱۰٪ باشد. و تنها تعداد بسیار محدودی از مقالات فرایند تک‌مرحله‌ای را بیش از ۱۰٪ گزارش کرده‌اند. این در حالی است که استفاده از CO₂ به‌عنوان اکسنده به‌راحتی توان

تبدیل را تا میزان بالای ۱۰٪ افزایش می‌دهد. از این رو و به دلیل موارد مثبت یادشده در مورد استفاده از CO₂ در سال‌های اخیر رویکرد استفاده از CO₂ به‌عنوان اکسنده بیش‌ازپیش قدرت گرفته است [1].

به‌طور کلی مطالعات نشان داده‌اند که کاتالیست وانادیا بر پایه تیتانیا فعال‌ترین کاتالیست بوده است، این در حالی است که مساحت سطح اکسید تیتانیم پایین است و اخیراً در مطالعاتی از نانولوله‌های تیتانیا که مساحت سطح بسیار بالاتری دارند نیز استفاده شده است اما این نانولوله‌ها در دماهای بالای 350C کاملاً تخریب می‌شوند. در این پژوهش اثر افزودنی سیلیسیم بر پایداری حرارتی نانولوله‌های تیتانیا مورد بحث قرار گرفته و در ادامه با سنتز کاتالیست‌های وانادیم عملکرد کاتالیست در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان بررسی شده است.

شرح نمونه‌های تولیدی و مورد بررسی قرار گرفته در این پژوهش		
شماره نمونه	شرح نمونه	نماد
۱	نانو ذرات تیتانیا (Degussa P25)	TiO ₂
۲	نانولوله‌های تیتانیا	Ti
۳	نانوساختارهای تیتانیا حاوی سیلیسیم ۰.۵٪	Si-Ti
۴	کاتالیست ۰.۵٪ وانادیا بر پایه نانولوله‌ها تیتانیا	VT
۵	کاتالیست ۰.۵٪ وانادیا بر پایه نانولوله‌ها تیتانیا حاوی سیلیسیم ۰.۵٪	Si-VT

۲- آزمایش‌ها

۲-۱-۱-۲- تولید نانولوله‌ها

محلول آبی سود با غلظت ۱۰ مولار به حجم ۲۰۰ cm³ ماده اولیه برای تولید نانولوله‌های تیتانیا بودند. سود (تهیه شده از شرکت مرک^۱) را به همراه آب مقطر دو بار یون‌زدایی شده و برای تهیه محلول به کار رفت. مقدار ۲ گرم از منبع تیتانیا در درون محلول سود ریخته شد. نمونه با محلول آبی ۰/۱M اسید نیتریک شسته شد تا هنگامی که pH مایع عبور کننده از صافی به حدود ۱۰ برسد. نمونه حاصله در درون آون در دمای ۱۱۰°C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. نمونه خشک شده در درون کوره در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. این‌ها مراحل سنتز نانولوله‌های تیتانیا بدون محتوی سیلیسیم بود، اما برای اضافه کردن سیلیسیم، در مرحله اختلاط مقدار محاسبه شده‌ای از نمک نیترات سیلیسیم به مخلوط اضافه نموده و پس از اختلاط، اتو کلاو را مطابق مراحل قبل درون آون قرار می‌دهیم.

۲-۱-۲- ساخت کاتالیست‌ها

کاتالیست‌هایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل مقدار معینی از فاز فعال وانادیا بر پایه‌ی نانو ساختارهای تیتانیا کلسینه شده مرحله قبل است. پیش ماده‌ی وانادیم بر سطح پایه‌ی مورد نظر به روش تلقیح نشانده می‌شود. ابتدا پیش ماده‌ی وانادیا تهیه شد. در محیط آبی مقادیر معینی از آمونیوم مونو وانادیت (NH₄VO₃) و اگزالیک اسید (هر دو

¹ Merck

تهیه شده از شرکت مرک) در دمای 60°C در حضور همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه واکنش دادند که در نتیجه وانادیم اگزالات به دست آمد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۲-۲-۱- دستگاه‌ها

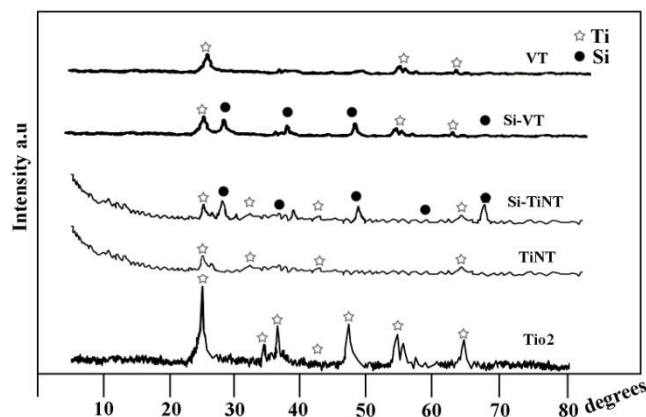
طیف‌های XRD نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس مدل PW1800 و مجهز به یک منبع تشعشع Cu-K α با طول موج 1.5418 \AA آنکستروم بررسی شد. بررسی دقیق تر ریخت‌شناسی پایه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل jeol jem-2100 (200Kv) انجام شد. به منظور اندازه‌گیری مساحت سطح، آنالیز BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini II گرفته شد. طیف‌سنجی رامان توسط دستگاه Bruker SENTERRA (2009) اندازه‌گیری شد. نور لیزر با طول موج 785 nm که در 25 mW عمل می‌کند، به عنوان منبع تهیه رامان به کار می‌رود که منجر به تغییر فرکانس فوتون‌ها در اثر برخورد با نمونه می‌شود. با توجه به فرکانس فوتون‌های بازگشتی می‌توان اطلاعاتی در مورد حرکت ارتعاشی و چرخشی مولکول‌ها کسب نمود. قابل ذکر است که آشکارسازی توسط دستگاه بار جفت شده صورت می‌پذیرد.

۲-۲-۲- آزمایش‌های درون راکتوری

به منظور بررسی فعالیت و گزینش کاتالیست‌ها در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان، در هر آزمایش مقدار 0.1 گرم از کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور توزیع دمایی بهتر، نمونه‌ها با 0.1 گرم سیلیکون کاربرد مخلوط شدند. کاتالیست پس از قرار گرفتن در راکتور بستر ثابت لوله‌ای از جنس کوارتز (با طول 50 cm و قطر داخلی 6 mm)، در فشار جوی و تحت جریان هوا با دبی 20 sccm و نرخ گرمادهی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ تا دمای 50°C گرم و سپس تحت جریان هوا تا دمای 400°C خنک شد. تا دمای 550°C به فواصل 50°C تحلیل راکتوری انجام گرفت. ترکیب درصد محصولات گازی با استفاده از کروماتوگرافی گازی Varian CP-3800 مشخص شد. نتایج بر اساس درصد تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپان به پروپیلن بر مبنای اتم کربن مورد ارزیابی قرار گرفت.

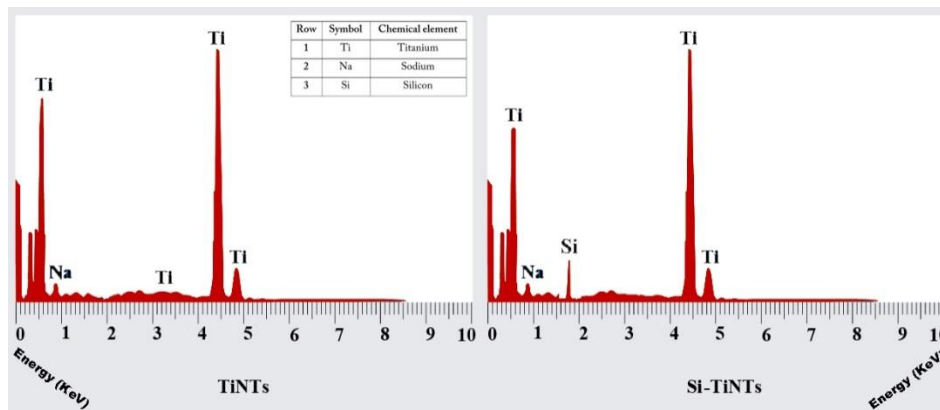
۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی ساختار فازی نمونه‌های آماده شده، پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



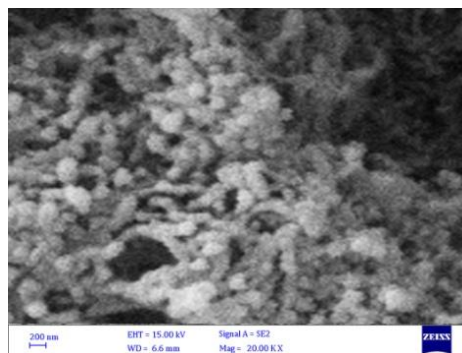
شکل ۱: الگوهای XRD برای همه نمونه‌ها

شکل TiO_2 که مربوط به پیش ماده تیتانیا است نشان می‌دهد که فاز کریستالی غالب آن آناتاز است و پیک‌های مشخصه آن در زوایای دقیق خود وجود دارند. شکل‌های (Ti و Si-Ti) به ترتیب مربوط به ساختار فازی نانولوله‌های تیتانیا بدون و با محتوای سیلیسیم می‌باشد. دارای سه پیک اصلی در زوایای یادشده هستند که نشان‌دهنده ساختار نانولوله است. وجود پیک‌های سیلیسیم در شکل (Si-Ti) را می‌توان به نشستن خوب آن روی ماده نسبت داد. شکل‌های (VT و Si-VT) پراش سنجی اشعه ایکس برای کاتالیست‌های وانادیم به ترتیب با سیلیسیم وبدون آن است. عدم حضور الگوی پراش اکسید وانادیا می‌تواند ناشی از پخش کامل گونه‌های وانادیا بر روی سطح پایه و یا تشکیل بلورهای بسیار کوچکی از وانادیا بر سطح باشد که غلظت و یا اندازه‌ی آن‌ها از ظرفیت آشکارسازی دستگاه کم‌تر است [۱۰]. آزمون EDX برای شناسایی ترکیب عناصرشان مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور مقادیر کم سدیم در هر دوپایه سنتزی به علت تکمیل نشدن مرحله اسید شویی تا حذف کامل آن بوده است که با نتایج آزمون XRD نیز تطابق دارد. وجود سدیم به‌عنوان عاملی برای پایداری حرارتی نانولوله تیتانیا نیز در مقالاتی گزارش شده است اما محتوای بالای آن که نتیجه حذف یا کمتر انجام دادن مرحله اسید شویی است مساحت سطح پایه را کاهش می‌دهد [۱۲].



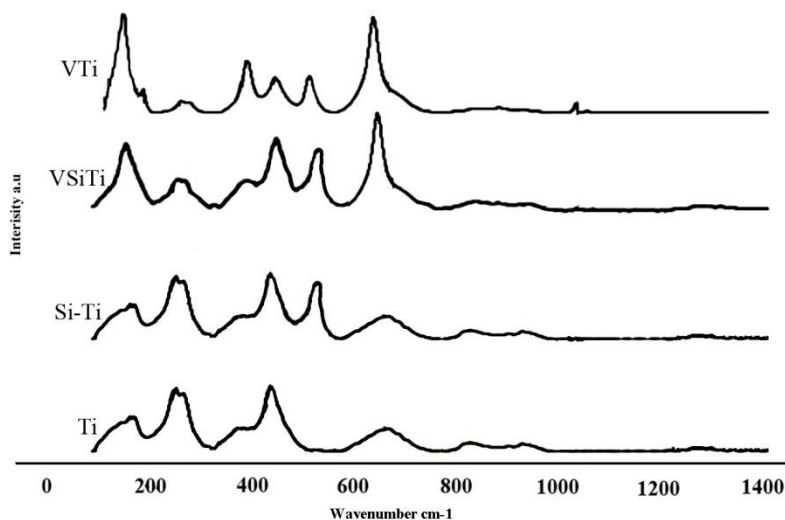
شکل ۲: آنالیز EDX از سطح نمونه‌های ۱ و ۲.

مساحت پیش ماده‌ی اولیه تولید نانولوله، برابر با $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ محاسبه شد. قابل توجه است که نانولوله‌های اسید شویی شده به مساحت $408 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ رسیدند. همچنین حجم حفرات ساختار نانولوله‌ای تقریباً ۵ برابر حجم حفرات نانو ذرات پیش ماده است که این نیز می‌تواند نشان‌دهنده ساختار لوله‌ای توخالی باشد. نانولوله‌های تهیه شده به روش ساده‌ی آب‌گرمایی در تهیه پایه‌ای با مساحت بالا موفق بوده است. تصویر برداری SEM برای نمونه‌های Si-Ti انجام گرفت که به خوبی نانولوله‌ها در آن به نمایش در آمده است.



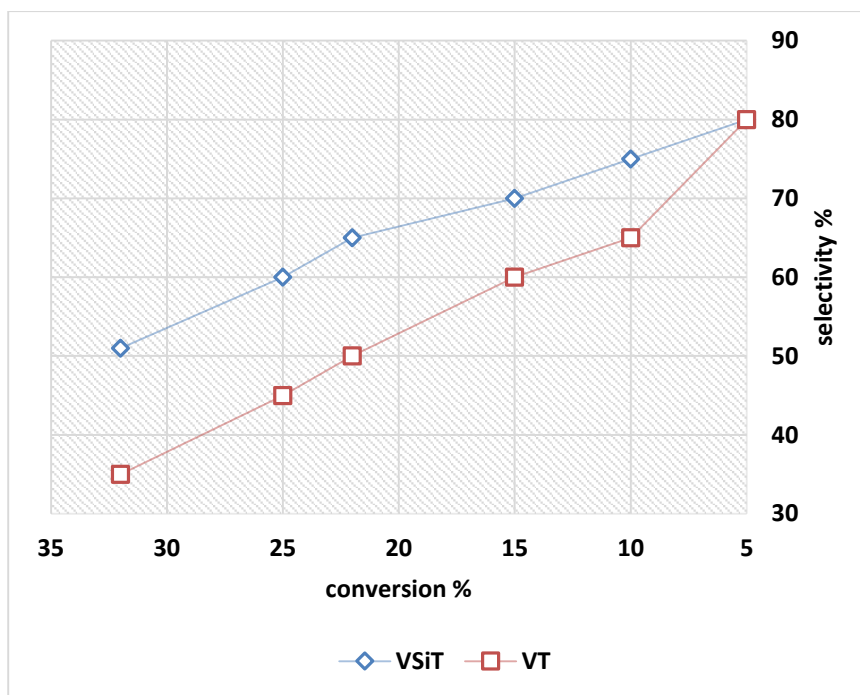
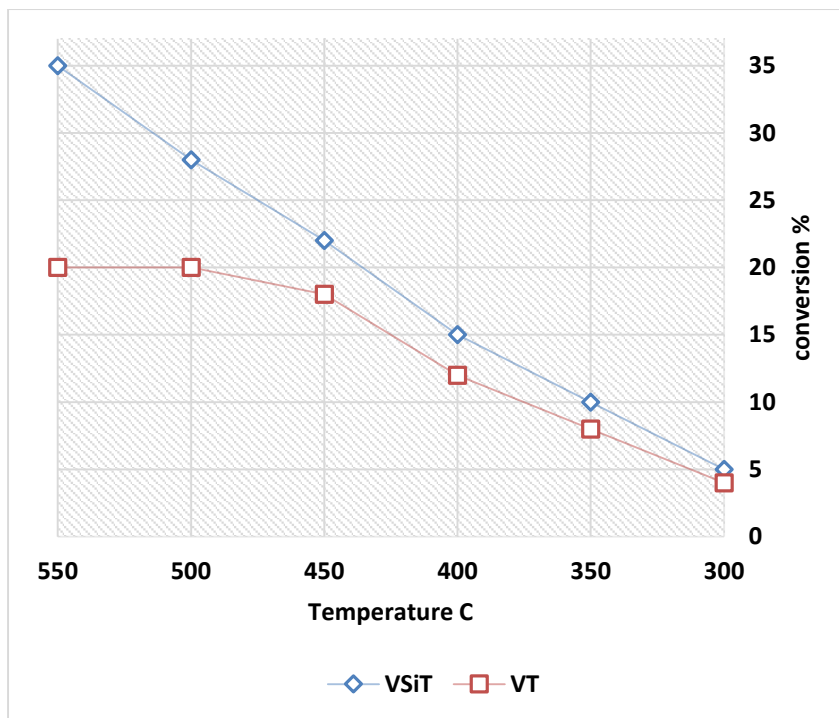
شکل ۳: تصویر SEM برای نمونه‌ی Si-Ti قبل از کلسیناسیون

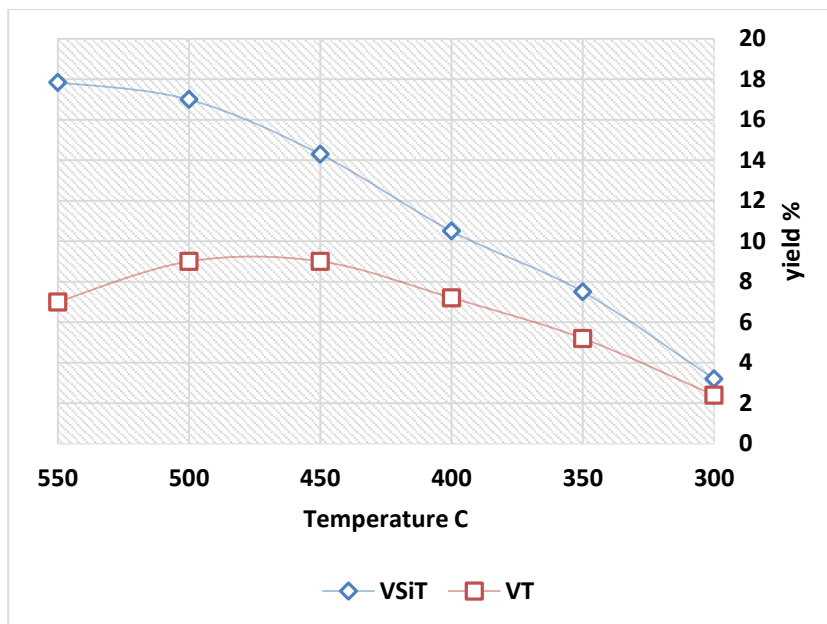
اگرچه برای کاتالیست های کلسینه شده در دمای 500°C مساحت سطح تا حد زیادی کاهش داشته است اما وجود سیلیسیم در ساختار پایه‌ی کاتالیست Si-VT نقش مؤثری در جلوگیری از تبدیل فازی و همچنین درهم‌شکسته شدن نانولوله‌ها داشته است و بر اساس داده‌ها مساحت سطح کاتالیست Si-VT در مقایسه با کاتالیست VT حتی باوجود پایه با مساحت سطح کمتر حدوداً ۳۰٪ بیشتر است. طیف‌های رامان نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل (۴) شامل دو پیک اصلی در باندهای 520 و 480 cm^{-1} هستند که مربوط به ساختار کریستالی و آمورف سیلیسوم هستند و وجود این ماده را به خوبی نشان می‌دهند. بنابراین با توجه به گزارشات بالا، طیف اصلی نانولوله‌ها در رامان مشخص شده است. [۱۶].



شکل ۵: طیف رامان

طیف رامان مربوط به کاتالیست Si-VT دارای باندهای غالب آناتاز است و سیگنال‌های روتایل به سختی تمایز پذیر هستند شدت نسبی بالاتر پیک‌های روتایل در کاتالیست VT در مقایسه با کاتالیست Si-VT نشان‌دهنده‌ی بیشتر بودن فاز روتایل است. تغییر در فازها با بارگذاری وانادیا قابل پیش‌بینی بود اما در کاتالیست با محتوای سیلیسیم این تغییرات بسیار کمتر است.

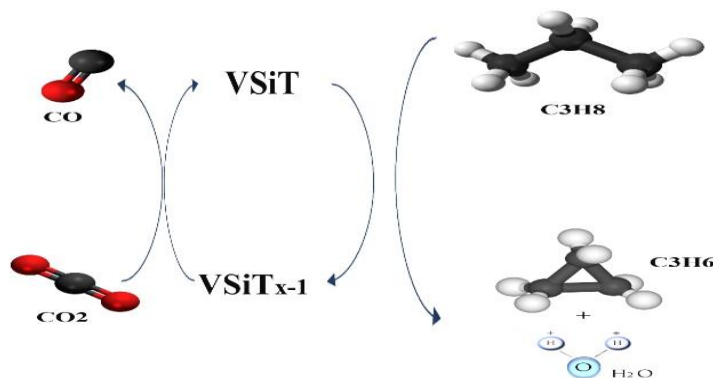




شکل ۵: عملکرد کاتالیستی نمونه‌های ۴ و ۵ در فرآیند هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان

برای مقایسه عملکرد کاتالیست‌ها، نمودارهای تغییرات مشخصه‌های درصد تبدیل پروپان و بازده تولید پروپیلن برحسب دما و همین‌طور نمودار تغییرات گزینش پذیری پروپیلن برحسب درصد تبدیل پروپان در شکل ۵ ارائه شده است. در سیستم واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان علاوه بر پروپیلن به‌عنوان محصول مطلوب، H_2O نیز تولید می‌شود. شکل (۵-الف) نمایانگر این است که با افزایش دما، درصد تبدیل پروپان افزایش می‌یابد که این نتیجه را می‌توان با نقش دما در سرعت واکنش‌ها توجیه نمود. در بعضی از مقالات بازده دمایی را بالاتر نیز در نظر گرفته‌اند که باید توجه داشت در دماهای بالاتر از $530^\circ C$ هیدروژن زدایی نیز سهم بسزایی خواهد داشت. از مقایسه کاتالیست‌ها در می‌یابیم که کاتالیست محتوای سیلیسیم به علت داشتن پایداری بالاتر در دماهای بالاتر که موجب حفظ مساحت سطح آن در دمای بالاتر می‌شود فعالیت بالاتری دارد که این موضوع به دلیل پخش خوب وانادیم و سیلیسیم در سطح کاتالیست است. بر اساس نتایج حاصله از آزمون BET کاهش سطح پایه کاتالیست VT حین کلسیناسیون در دمای بالا بسیار بیشتر از نانولوله‌ها با محتوای سیلیسیم بوده که در نهایت منجر به کاهش سطح کاتالیست متناظر نیز شده است و این خود باعث شده تا تعداد سایت‌های فعال آن نیز که محل اصلی انجام واکنش است تقلیل یابد.

از شکل (۵-ب) نیز متوجه می‌شویم که گزینش پذیری پروپیلن با درصد تبدیل پروپان رابطه عکس دارد و به عبارتی با افزایش دما گزینش پذیری پروپیلن کاهش یافته و اکسیدهای کربن بیشتری تولید می‌گردند. گونه‌های VO_x با توجه به نتایج حاصله از آزمون‌های Raman و XRD به‌خوبی بر روی سطح کاتالیست پخش شده است. در شکل (۵-ج) تغییرات بازده برحسب دما نشان داده شده است. با توجه به نتایج حضور سیلیسیم نقش مؤثری در هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان داشته به‌گونه‌ای که در دمای $550^\circ C$ درصد تبدیل پروپان را افزایش و نیز بازده تولید پروپیلن را افزایش داده است.



مکانیسم تأثیر کاتالیست

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها می‌توان دریافت که گاز CO₂ اکسندۀ ای بسیار قابل قبول و ارزشمند برای این واکنش است و از طرف دیگر روش هیدروترمال قلیایی روشی ساده و ارزان جهت تولید نانولوله‌های تیتانیا با مساحت سطح بالاست. کلسیناسیون در دمای بالا، حضور وانادیا در کاتالیست و دمای بالای واکنش منجر به سرعت بخشیدن به پدیده تف جوشی، کاهش مساحت سطح و تبدیل آناتاز به روتایل می‌گردد که با اضافه کردن سیلیسیم در حین فرآیند ساخت نانولوله‌های تیتانیا از طریق اصلاح در خواص فیزیکی شیمیایی نانولوله‌ها می‌توان اثرات تغییر فاز را به تعویق انداخت و همچنین کاهش مساحت سطح کمتری نیز داشت. با افزایش دما درصد تبدیل پروپان افزایش یافته و همچنین گزینش پذیری پروپیلن با کاهش روبرو گشته است. در کاتالیست با محتوای سیلیسیم، ۵۱٪ افزایش در تبدیل پروپان و همچنین افزایش بازده تولید پروپیلن در دمای ۵۵۰ °C مشاهده شد. همچنین این کاتالیست با بازده ۱۸٪ در تبدیل پروپان، در دمای ۵۵۰ °C بهترین عملکرد برای این واکنش را به همراه داشت.

مراجع

- [1] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, Chem. Rev. 114 (2014) 10613–10653.
- [2] Tan, S.; Hu, B.; Kim, Propane Dehydrogenation over Alumina-Supported Iron/Phosphorus Catalysts: Structural Evolution of Iron Species Leading to High Activity and Propylene Selectivity. ACS Catal. 2016, 6, 5673-5683.
- [3] Wang, G.; Zhang, H. The Role of Metallic Sn Species in Catalytic Dehydrogenation of Propane: Active Component Rather Than Only Promoter. J. Catal. 2016, 344, 606-608.
- [4] Sun X, Ding Y, Zhang B, Huang R, Su DS. New insights into the oxidative dehydrogenation of propane on borate-modified nanodiamond. Chemical Communications. 2015;51(44):9145-8.
- [5] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, Energy Technol. 5 (2017) 1–17.
- [6] F. Rezaei, A. a. Rownaghi, S. Monjezi, R.P. Lively, C.W. Jones, Energy & Fuels 29 (2015) 5467–5486.
- [7] Fattahi M, Kazemeini M, Khorasheh F, Rashidi AM. Vanadium pentoxide catalyst over carbon-based nanomaterials for the oxidative dehydrogenation of propane. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013;52(46):16128-41.
- [8] Rischard J, Antinori C, Maier L, Deutschmann O. Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene with Mo-V-MgO catalysts in a two-zone fluidized bed reactor. Applied Catalysis A: General. 2016;511:23-30.

- [9] Gannoun C, Turki A, Kochkar H, Delaigle R, Eloy P, Ghorbel A, Gaigneaux EM. Elaboration and characterization of sulfated and unsulfated V₂O₅/TiO₂ nanotubes catalysts for chlorobenzene total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;147:58-64.
- [10] Kootenaei AS, Towfighi J, Khodadadi A, Mortazavi Y. Stability and catalytic performance of vanadia supported on nanostructured titania catalyst in oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Surface Science*. 2014;298:26-35.
- [11] Guerrero-Pérez MO. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: A short review with an historical perspective. *Catalysis Today*. 2017;285:226-33.
- [12] M.A. Botavina, Y.A. Agafonov, N.A. Gaidai, E. Groppo, V. Cortés Corberán, A.L. Lapidus, G. Martra, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 840–850
- [13] S. Kawi, Y. Kathiraser, J. Ni, U. Oemar, Z. Li, E.T. Saw, *ChemSusChem* 8 (2015) 3556–3575
- [14] Kim SJ, Yun YU, Oh HJ, Hong SH, Roberts CA, Routray K, Wachs IE. Characterization of hydrothermally prepared titanate nanotube powders by ambient and in situ Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2009;1(1):130-5.
- [15] Qian L, Du ZL, Yang SY, Jin ZS. Raman study of titania nanotube by soft chemical process. *Journal of Molecular Structure*. 2005;749(1):103-7.
- [16] H. Thakkar, A. Issa, A.A. Rowanghi, F. Rezaei, *Chem. Eng. Technol.* 40 (2017) 1–10.
- [17] Heracleous E, Machli M, Lemonidou AA, Vasalos IA. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane over vanadia and molybdena supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;232(1):29-39.
- [18] H. Thakkar, S. Eastman, A. Al-Mamoori, A. Hajari, A.A. Rowanghi, F. Rezaei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 7489–7498.
- [19] Kondratenko EV, Baerns M. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O—the role of vanadia distribution and oxidant activation. *Applied Catalysis A: General*. 2001;222(1):133-43.
- [20] Al-Ghamdi S, Moreira J, de Lasa H. Kinetic Modeling of Propane Oxidative Dehydrogenation over VO_x/γ-Al₂O₃ Catalysts in the Chemical Reactor Engineering Center Riser Reactor Simulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(40):15317-32.
- [21] Liu Y, Jiang C, Chu W, Sun W, Xie Z. Novel F–V₂O₅/SiO₂ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2010;101(1):141-51.
- [22] Liu YM, Wang LC, Chen M, Xu J, Cao Y, He HY, Fan KN. Highly selective Ce–Ni–O catalysts for efficient low temperature oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis letters*. 2009 ;130(3-4):350-4.
- [23] Taylor MN, Carley AF, Davies TE, Taylor SH. The oxidative dehydrogenation of propane using vanadium oxide supported on nanocrystalline ceria. *Topics in Catalysis*. 2009;52(12):1660-8.
- [24] Machli M, Lemonidou AA. Optimization of V₂O₅–MgO/TiO₂ catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane effect of magnesia loading and preparation procedure. *Catalysis letters*. 2005;99(3):221-30.
- [25] a. H.S. Kootenaei, J. Towfighi, a. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 26–35.
- [26] Ma F, Chen S, Li Y, Zhou H, Xu A, Lu W. Nano-MgO supported CrO_x catalysts applied in propane oxidative dehydrogenation: Relationship between active chromium phases and propane reaction pathway. *Applied Surface Science*. 2014;313:654-9.

مروری بر فرآیند تولید متان از دی اکسید کربن بر پایه فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکساید

پدرام ناصحی^۱، مجتبی کنویسی^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: nasehiP@mailfa.com

چکیده

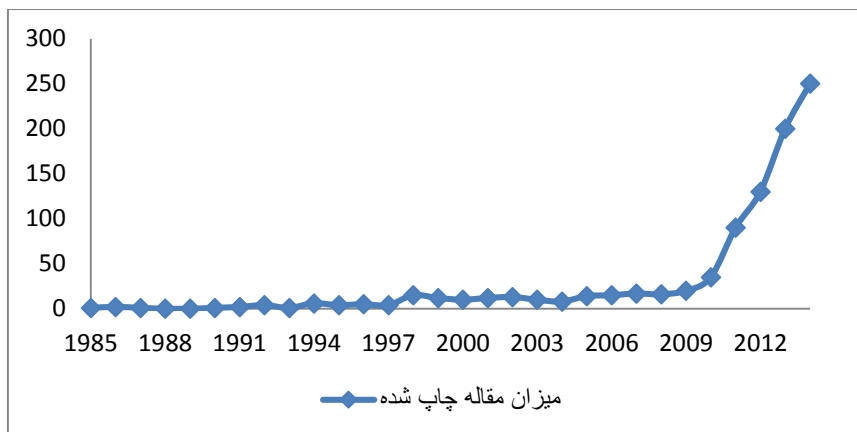
با دنیایی روبرو هستیم که محیط زیستش با مصرف سرسام آور سوخت های فسیلی به واسطه تولید CO_2 رو به نابودی رفته است. در دنیایی پیش رو لزوم یافتن راهی برای کاهش CO_2 موجود در جو موضوعی حیاتی است. مسیر فتوکاتالیستی تولید متان از دی اکسید کربن یک فرایند فتوسنتزی مصنوعی با آینده ای روشن و راهی نهایی برای مبارزه با بحران انرژی و مشکلات بحران زیست محیطی CO_2 است. فتوکاتالیست کاربردی و مهم این فرایند TiO_2 (تیتانیوم دی اکسید) است که از طرفی ارزان و در دست رس است و از طرفی پایداری شیمیایی بالایی دارد و در برابر خوردگی مقاوم است. فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکساید به صورت خالص راندمان کمی را دارد و تنها می تواند در زیر نور UV کاربردی باشد پس برای حل این مشکل و توانای انجام فعالیت در نور مرئی برای کاهش CO_2 از تغییرات مختلفی همچون افزودن مواد فلزی و غیرفلزی به ترکیب این فتوکاتالیست کمک می گیرند. مقاله پیش رو مروری کلی بر تحقیقات انجام شده بر فرایند کاهش CO_2 با استفاده از فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکساید است و در نهایت به بررسی چالش های آینده این صنعت می پردازیم.

واژگان کلیدی: دی اکسید کربن CO_2 ، تیتانیوم دی اکسید TiO_2 ، فتوکاتالیست

۱- مقدمه

در دنیایی قرار داریم با پیشرفتی خیره کننده، پیشرفتی که روزانه مرزهای علم را جابه جا می کند و امکانات فراوانی را به وجود می آورد، اما این پیش رفت تاوانی نیز دارد. شاید به جرئت بتوان گفت نسل بشر در مرز تهدید نابودی قرار گرفته است. پیش رفت دنیایی امروزی مساوی است با مصرف بیش از پیش انرژی. پیش بینی می شود تا سال ۲۰۴۰ تقاضای جهانی برای انرژی ۲۸٪ افزایش پیدا کند. [1] مصرف انرژی بیشتر به معنای سوختن بیشتر سوخت های فسیلی و در نتیجه آزادسازی گازهای آلاینده ی بیشتر در جو می باشد، گازهای که غالب آن ها را CO_2 تشکیل می دهد. [2] سوختن سوخت های فسیلی به صورت جدی مجرب به تولید CO_2 و آزادسازی آن در جو می شود، پیش بینی ها حاکی از آن است که در چند سال آینده میزان CO_2 آزاد در جو زمین به 750 Ppm میرسد، این در حالی است که میزان طبیعی آن حدود 400ppm است، این موضوع باعث آن می شود که دمای کل جهان را چیزی مابین ۲ تا ۵ درجه سانتی گراد افزایش دهد. [4, 5] در چنین شرایطی یافتن راهی برای کاهش CO_2 موجود در جو زمین به یک چالش مهم و اساسی در دنیای علم بدل شده است. برای کاهش CO_2 در جو زمین راه های فراوانی وجود دارد که از جمله آن ها می توان به جمع آوری و ذخیره سازی گاز، روش های الکترونیک و

... اشاره کرد اما در تمام این‌ها مشکل اصل ۱- تأمین انرژی مورد نیاز ۲ - عدم استفاده از گاز جمع شده است. دریمان روش‌های یادشده روش جمع‌آوری به دلیلی روش کارآمدی است اما از جمله مشکلات آن می‌توان به مشکلات حمل‌ونقل و دفع زباله اشاره کرد که به‌خودی‌خود باعث شده که در دنیای امروز این روش پیشرفت چشم‌گیری نداشته باشد [6.7.8] در میان روش‌های نوین کاهش CO₂ یکی از مدرن‌ترین روش‌های این کار استفاده از فتوکاتالیست‌های است که وسیله‌ی نور خورشید و بخار آب می‌تواند به‌سادگی CO₂ را اکسید کنند و گازهای سوختی ایجاد نمایند. گازهای همچون CH₄ و مواد سودمند مانند متانول و اسید فرمیک. این روش علاوه بر نابودی گاز آلاینده‌ی CO₂ سوختی تولید می‌کند که نیاز جامعه‌ای پیشرفته است و از طرفی نیازی به هیچ انرژی خاصی ندارد و هیچ‌گونه گاز سمی و آسیب‌زای تولید نمی‌کند. [9] در میان تمامی فتوکاتالیست‌های موجود در دنیا TiO₂ نشان داده است که یکی از قابل‌اعتمادترین فتوکاتالیست‌های موجود می‌باشد، غیر مسمی بودن، در دست رس بودن، ارزان بودن و قابلیت بالای اصلاح از ویژگی‌های کلیدی این ماده است. [10] در کل فتوکاتالیست به آن دسته از کاتالیست‌های گفته می‌شود که با دریافت نور و انرژی از نور تابیده‌شده به آن‌ها فعالیت شیمیایی خود را انجام می‌دهد [11] در این دسته از فعالیت‌ها کاتالیست میزانی مشخص انرژی را از خورشید دریافت می‌کند (نور) و با آزاد سازی الکترون فعالیت کاتالیست خود را انجام می‌دهد، از این واکنش‌ها برای گروه زیادی از واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود واکنش‌های همچون نابودسازی میکروارگانیسم‌ها گرفته تا تجزیه آب و ایجاد هیدروژن از آن. [12] اما همیشه فتوکاتالیست‌ها با محدودیت‌های مواجه هستند که TiO₂ نیز از این موضوع مستثنا نیست. TiO₂ به‌صورت خالص تنها می‌تواند در مرز نور UV فعالیت خود را انجام دهد که با درک این‌که تنها TiO₂ می‌تواند با ۴٪ از نور تابیده‌شده از طرف خورشید بر سطح خود فعالیت خود را انجام دهد مشخص می‌شود که راندمان کاری این فتوکاتالیست تا چه حدی کم و ناکافی است. [13] پس برای حل این مشکل می‌بایست این فتوکاتالیست تا حد ممکن اصلاح گردد تا این مشکل را از بین برد. [14] برای بهبود کارایی این فتوکاتالیست چندین راهکار مهم به‌صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. از این روش‌ها می‌توان به اصلاح سطح، افزایش کارایی با اتصال دادن فتوکاتالیست با مواد فلزی و غیرفلزی، تغییر مورفولوژی و سایر فن‌ها نام برد. [15] در این مقاله تلاش شده است کارایی این فتوکاتالیست و روش‌های اصلاح آن و میزان تأثیر آن برای کاهش CO₂ مورد بررسی قرار بگیرد تا میزان اثربخشی آن به‌عنوان یک فتوکاتالیست در دنیای امروز مشخص شود و از طرفی چالش‌های آینده‌ی آن مشخص گیرد و از طرفی دیگر میزان اثربخشی فرم‌های TiO₂ به‌صورت نانولوله و برگزاری شده بر روی سطح‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. شاید بررسی این مهم به تنهایی کافی باشد که بدانیم چه حجمی از مقالات در سال‌های اخیر درباره کاهش CO₂ به‌وسیله‌ی فتوکاتالیست‌های منتشر شده است. این میزان مقاله منتشر شده به‌خودی‌خود دلیلی محکم برای این است که به مهم بودن این موضوع و کارایی آن پی ببریم.



میزان مقالات چاپ شده در سال های اخیر در موضوع کاهش CO₂ به وسیله فتوکاتالیست

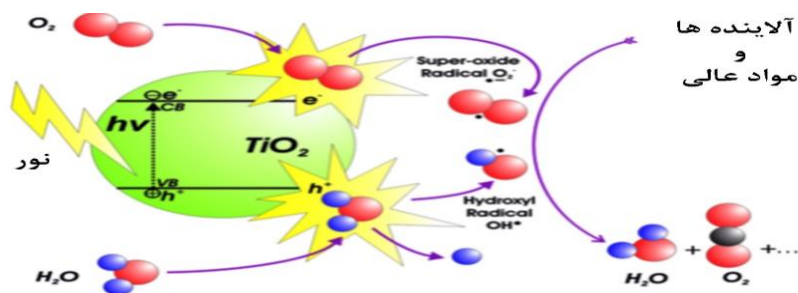
در اصل فتوکاتالیست ها را می توان به نام شتاب دهنده های واکنش نام گذاری کرد. در دنیای علم از فتوکاتالیست های فراوانی برای کاهش CO₂ استفاده شده است که در این میان می توان به ZnS ، ZrO₂ ، Ga₂O₃ ، GaP ، WO₃، ZnO ، g-C₃N₄ ، PbSe ، Bi₂S₃ ، Cds و ... اشاره کرد که در میان تمام آن ها TiO₂ از همه کاربردی تر بوده است [16-22] در این کار در نظر داریم تمام ویژگی های این فتوکاتالیست و انواع کاربرد آن را به عنوان راه حلی برای آلودگی هوا بررسی کنیم و دیدگاهی به آینده ی آن داشته باشیم.

۲- واکنش های فتوکاتالیست CO₂

۲-۱- اصول واکنش های فتوکاتالیست

فرآیندهای فوتوکاتالیستی هتروژن برای اولین بار توسط Honda و Fujishima در سال ۱۹۷۲ و به منظور شکست آب به هیدروژن و اکسیژن کشف شد. در سال های اخیر از این روش، به منظور حذف ترکیبات آلی و غیرآبی از فاز گاز و یا مایع استفاده شده است. فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نانو فتوکاتالیست هایی همانند TiO₂ با جذب یک فوتون با انرژی برابر و یا بیش تر از E_{bg} (۲/۳ الکترون ولت) توسط ذرات کاتالیست شروع می شود و در پی آن یک جفت الکترون-حفره $(h^+vb b^-)$ تولید می شوند. به دنبال تولید حامل های بار، مولکول های TiO₂ می توانند به عنوان پذیرنده و یا دهنده الکترون در برابر مولکول های اطراف عمل کنند. جفت الکترون مستقر در باند هدایت e^-cb و حفره ایجاد شده در باند ظرفیت h^+vb ممکن است دوباره با یکدیگر ترکیب شوند و به دنبال آن انرژی را به صورت گرما آزاد سازند که در این حالت هیچ واکنشی صورت نمی پذیرد؛ اما در حالتی که بارهای الکتریکی تولید شده باهم ترکیب نشوند، واکنش های اکسایش و کاهش، در

حضور ذراتی که روی سطح کاتالیست جذب شده‌اند مانند OH^- ، اکسیژن؛ اب و یا مولکول ماده آلی انجام خواهد گرفت. در شکل ۱، مکانیزه تولید بارهای الکتریکی در سطح یک فتوکاتالیست نمایش داده شده است.



شکل ۱: شما تیک واکنش TiO_2 [23]

به‌طور کلی، فتوکاتالیست‌ها مواد نیمه‌هادی هستند که در آن الکترون‌های شارژ شده از باند (VB) به باند هدایت (CB) حرکت می‌کنند. خلاف پتانسیل بین CB و VB انرژی باند گپ (bandgap energy) نامیده می‌شود [23]. در این میان فتوکاتالیست‌ها با توجه به فاصله بین CB و VB به دودسته‌ی فتوکاتالیست‌های مستقیم و غیرمستقیم ترجمه می‌شوند. در واکنش‌های فتوکاتالیست‌ها با صرف نظر از پیچیدگی‌های خاص آن به زبان ساده می‌توان به این صورت بیان کرد که در آن‌ها اگر انرژی دریافتی از خورشید بیشتر از باند گپ آن‌ها باشد و جفت الکترون‌های آزاد می‌شود که می‌تواند باعث هدایت الکتریکی و انجام واکنش گردد. مسیر اصلی واکنش‌ها هنوز به‌طور کامل شناخته نشده است؛ اما بنا بر پیشنهاد پیرکانیمی، این واکنش‌ها در پنج مرحله صورت می‌پذیرد [24].

۱. نفوذ مواد واکنش‌دهنده به روی سطح کاتالیست
۲. جذب واکنش‌دهنده‌ها روی سطح
۳. واکنش بر روی کاتالیست
۴. واکنش بر روی کاتالیست
۵. جدا شدن محصولات از سطح و نفوذ آن‌ها به درون محلول

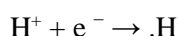
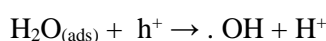
۲-۲- اصول ترمودینامیکی واکنش CO_2

برای بررسی ترمودینامیکی این واکنش می‌توان شاخص‌های مختلفی همچون شرایط نور، دمای هوا، موجود و عدم وجود نیمه‌هادی‌ها را مورد بررسی قرار داد.

در بیانی دیگر می توان بیان کرد که در نیمه هادی ممکن است CB و CV را به صورت کامل خالی یا پر نمایند یا به صورت نیمه پر یا خالی شوند. در اصل نور با انرژی کافی به سطح فتوکاتالیست برخورد می کند الکترون های که انرژی دریافت کرده اند می توانند مابین سطح CB و CV حرکت کنند و برای انجام واکنش آماده گردد.

در کل واکنش های فتوکاتالیست به عوامل زیادی بستگی دارد که از آن میان می توان به : شدت و طول موج نور ، انرژی الکترون ها . به عنوان مثال، اشعه ماوراء بنفش با طول موج پایین ، فوتون های با انرژی بالای را ایجاد می کند و می تواند جفت های الکترونی زیادی را در نیمه هادی های که انرژی باند گپ بزرگی دارند تولید کند. در کل می توان به این صورت بیان کرد که برای فعالیت های مؤثر فتوکاتالیست ها نیاز به تابش نورهای قوی UV داریم ولی در صورتی که باند گپ فتوکاتالیست تا میزان فراوان ای اصلاح شود می توان با نورهای غیر UV نیز این فعالیت را انجام داد . [25]

کربن دی اکسید از لحاظ ترمودینامیکی مولکول پایدار است که اکسایش و کاهش آن دشوار است . سازوکار تولید CH₄ از احیای فتوکاتالیستی CO₂ نسبتاً پیچیده است و بیشتر تحقیقات نشان می دهند که این فرایند شامل یک انتقال چندگانه الکترون است ، واکنش های ممکن در احیای CO₂ در محیط آبی با پتانسیل های استاندارد لازم از این قرار رخ می دهند:



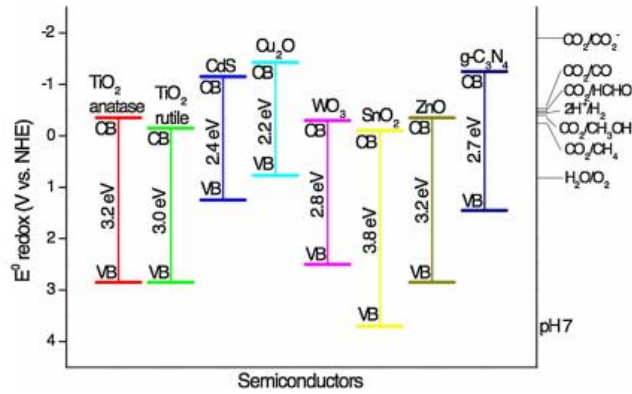
واضح است که معادلات فرایندهای چندگانه الکترونی معادلات مطلوبی اند و به انرژی خیلی کمی برای انتقال الکترون در مقایسه با فرایندهای تک الکترونی نیاز دارند. یک ابزار ساده در فرایندهای فتوکاتالیستی برای مطالعه امکان وقوع واکنش ها، موقعیت مرزهای نوار والانس و رسانش است ، که این نوارها به طور مستقیم مسیر واکنش را پیشگویی می کنند.

۲-۳- کاتالیزور TiO₂ برای کاهش فتوکاتالیست CO₂

در دنیای علم و فن آوری بیشترین کاتالیست که برای کاهش CO₂ مورد استفاده قرار گرفته است TiO₂ است . [26]

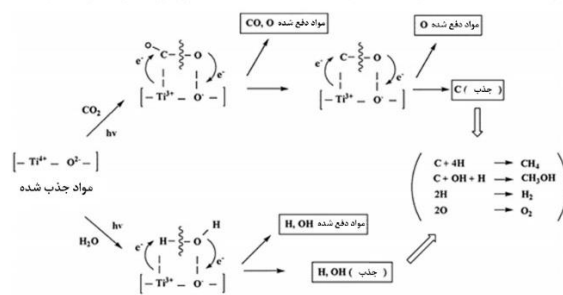
TiO₂ در دنیا به سه شکل عمده ی رویتل، آناتاز و بروکیت یافت می شود که شکاف باندی حدود 3.2 eV-3eV دارند. این فازها تأثیر بسیار زیادی بر روی کارای فتوکاتالیست دارند ، تحقیقات گوناگون نشان داده است که فاز بروکیت بیشترین تأثیر بر روی کارای فتوکاتالیست را دارا است و بیشترین میزان تولید CH₄ را از CO₂ تولید می کند . در تحقیقات گوناگون مشخص شده است که با تغییر نوع فاز می توان ماده حاصل از واکنش را نیز تغییر داد . [27]

در شکل زیر میزان تغییر باند گپ های فتوکاتالیست ها با تغییرات اصلاحی خاص نشان داده شده است که در آن ها مواد گوناگونی تشکیل شده است .



شکل ۲: انرژی باند گپ‌های فتوکاتالیست‌ها برای تولید مواد مختلف [28]

این تغییرات مهم به صورت کلی وجود دارد ولی در حال حاضر بیشتر تحقیقات بر روی کاربردهای فاز آناتاز متمرکز شده است. این تمرکز را می‌توان به دلیل ویژگی‌های کیفی ویژه‌ی فاز آناتاز بیان کرد. ویژگی‌های همچون پایداری بالا و توانایی تحمل حرارتی بالای این فاز را می‌توان دلیل اصلی انتخاب آن دانست. مسیر کلی واکنش تولید CH_4 می‌تواند به فرم زیر انجام گیرد. که در شکل شماره ۳ آمده است.



شکل ۳: نمای شما تیک کاهش فتوکاتالیست CO_2 با H_2O با استفاده از TiO_2 [29]

در جدول شماره ۲ خلاصه‌ای از برخی کارهای انجام شده با فتوکاتالیست TiO_2 آمده است. همان گونه که در جدول به خوبی مشخص است می‌توان دریافت که در استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 استفاده از لامپ UV اصلی مهم و کلیدی است. K. Koci et همکارانش در تحقیقی کلیدی به بررسی میزان فعالیت کاتالیست در نورهای مختلف پرداخته‌اند. نتایج حاصل به این شرح بوده است که تابش‌های ($\lambda < 380 \text{ nm}$) توانایی بالایی را برای انجام واکنش به وجود می‌آورند و تابش‌های بالاتر از 400 nm عملاً هیچ واکنشی را به همراه خواهند داشت. دلیل این موضوع نیز این است که تابش‌های بالاتر توانایی انتقال الکترون بین دو باند گپ را نخواهند داشت. [30] فتوکاتالیست‌هایی که تحت نور مرئی عمل می‌کنند، از دیدگاه استفاده از انرژی خورشید مطلوب هستند، زیرا لازم است از نور خورشید به‌عنوان منبع انرژی استفاده شود تا تعادل انرژی مثبت در تولید سوخت از CO_2 را داشته باشد. علاوه بر این، عملکرد محصولات تولید شده در کاهش فتوکاتالیست CO_2 با استفاده از TiO_2 به‌عنوان کاتالیزور

هنوز هم کم است. بنابراین، یک چالش بزرگ برای طراحی یک فتوکاتالیست ایدئال وجود دارد که تمامی نیازهای مهم را فرآورده سازد. روش‌های متعددی در اصلاح TiO_2 با روش‌های گوناگون بررسی شده است که در بخش‌های زیر ارائه شده است.

منبع	ملاحظات	محصولات	محیط آزمایش	فتوکاتالیست
۳۱	کاهش دهنده H_2 در محصولات دیده شد	CH_4 و C_2H_6 , CO	اشعه ماوراءبنفش زمان واکنش: ۲ ساعت	TiO_2
۳۲	بازه کریستالت نقش مهمی در فعالیت فتوکاتالیست بر پایه نانو کریستالی TiO_2 دارد	CH_4 , CH_3OH , H_2 CO	اشعه ماوراءبنفش زمان واکنش: ۲۴ ساعت	TiO_2 آناتاز
۳۳	راندمان به شدت بالا بوده است	CH_4 و H_2	اشعه ماوراءبنفش زمان واکنش: ۴ ساعت	TiO_2 گلوله‌ای شکل
۳۴	فاز brookite بیشترین سرعت برای تشکیل را از خود نشان داده است.	CH_4 و H_2	اشعه ماوراءبنفش زمان واکنش: ۶ ساعت	TiO_2 آناتاز، روتیل، brookite

جدول ۲: خلاصه‌ای از برخی کارهای انجام شده با فتوکاتالیست TiO_2 با اکسایش CO_2

۳ - کاتالیزور TiO_2 اصلاح شده برای کاهش فتوکاتالیست CO_2

روش‌های مختلفی نظیر دوپینگ آنیون / کاتیون، اتصال از نیمه‌هایها و ... توسط محققین برای اصلاح TiO_2 مورد استفاده قرار است تا این فتوکاتالیست را یک کاتالیزور ایدئال نزدیک گردانند تا بتواند فوتون‌ها را در ناحیه مرئی نور جذب کند و نرخ نوترکیب الکترون را کاهش دهد. علاوه بر این، تغییرات سطح TiO_2 نیز باهدف افزایش کاهش فتوکاتالیستی CO_2 و اکسایش آن مورد بررسی قرار گرفته است [35].

۳-۱- اثر افزودن ناخالصی‌های گوناگون بر فاصله‌ی باند گپ فتوکاتالیست

همان‌طور که در بخش قبلی توضیح دادیم، شکاف بزرگ باند TiO_2 استفاده آن را در محدوده نور مرئی محدود می‌کند [36]. بنابراین، بیشتر تحقیقات بر گسترش نوری جذب نیمه‌رسانای TiO_2 در منطقه نور مرئی متمرکز شده است. به‌طور کلی، دوپینگ TiO_2 با یک کاتیون یا آنیونی منجر به گسترش محدوده طیف جذبی نور به علت تغییر ساختار باند الکترونیکی می‌شود. [37]

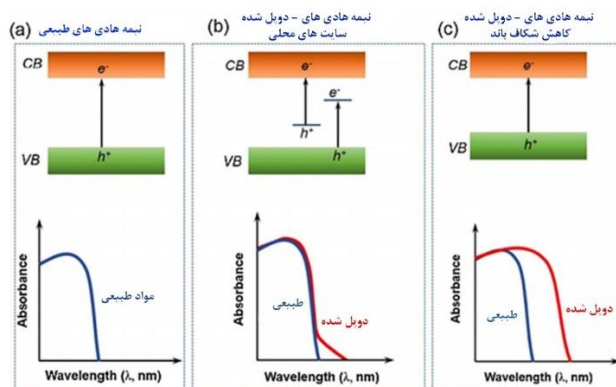
بسته به نوع دوپینگ همان‌طور که در شکل ۴ توضیح داده شده، شکاف باند ممکن است تحت تأثیر قرار بگیرد. حتی اگر پس از دوپینگ تغییر شکاف باند وجود نداشته باشد، بازهم کاتالیزور می‌تواند نور قابل مرئی را به دلیل حضور سطوح عمیق

جذب کند که در شکل ۴ (b) نشان داده شده است. مکانیسم چگونگی تغییر ساختار باند الکترونیک TiO_2 را در قسمت زیر توضیح داده می شود. [38-40]

۳-۱-۱-۱- دوپل های کاتیونی با TiO_2

اصلاح TiO_2 با مواد کاتیونی مانند فلزات واسطه، فلزات نجیب و فلزات خاکی کمیاب به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، کاتالیست های اصلاح شده با این روش قادر به جذب نور مرئی هستند. گزارش های متعددی در مورد TiO_2 دوپل شده با فلزات واسطه مانند [40] Fe, [41] Co, [42] Ni, [43] Mn, [44] V, [45] Cu, [46] Zn و ... شده است. در دوپلینگ های مختلفی که به فتوکاتالیست TiO_2 ساخته شده است، همیشه جذب نور به شدت افزایش یافته است دلیل این موضوع را می توان در به تغییر سطح الکترونی کاتالیست یافت کرد. [48]

کرک و همکاران با افزودن فلزات واسطه مختلف از قبیل Fe, Cu, Ni, Co, Mn و Cr، کاتالیزور تیتانیوم را تهیه کرد و دریافت کرد که فلزات واسطه می توانند جذب نور مرئی کاتالیست را افزایش دهند [49]. Ola et al. همچنین مشاهده کرد که جذب نور مرئی با افزایش غلظت فلزات (V, Cr و Co) که بر روی فتوکاتالیست TiO_2 افزایش می یابد. [50]. هر دو مطالعه به این نتیجه رسیدند که افزایش جذب مشاهده شده برای فتوکاتالیست دوپل شده با فلزات واسطه در نورهای مرئی ممکن است به دلیل الکترون انتقال یافته از اوربیتال های ۳ بعدی یون های فلزی به فتوکاتالیست باشد. فلزات نجیب مانند پلاتین، پالادیم، نقره و یون های طلا همچنین جذب نوری در نیمه هادی به خوبی افزایش می دهند. همچنین فلزات نجیب باند هدایت TiO_2 را کاهش دهند. [51]

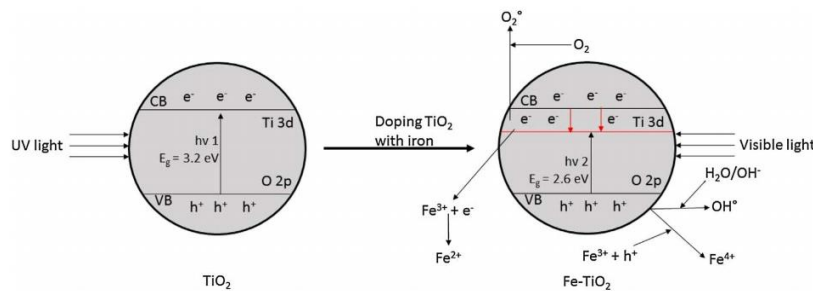


شکل ۴: فرم کلی کارکرد یک فتوکاتالیست (۱) یک نیمه هادی طبیعی (۲) یک نیمه هادی با تغییر در سایت های جذب

(۳) یک نیمه هادی با تغییر در کاهش شکاف باند گپ انرژی [38]

۲-۱-۳- دوپل های آنیونی با TiO_2

TiO_2 به طور گسترده‌ای در سایت های خود با آنیون‌هایی نظیر کربن (C)، بور (B)، سولفور (S) و نیتروژن (N) مخلوط شده است و تحقیقات فراوانی بر روی آن انجام گرفته است. [52] افزایش آنیون‌ها به فتوکاتالیست‌ها به صورت جدی توانایی این را دارد که حالت خازنی نیمه‌هادی را کاهش دهد و فاصله‌ی باندهای انرژی را کاهش دهد. به‌طور کلی دوپلینگ کردن نیمه‌هادی‌ها با مواد آنیونی باعث کاهش فاصله‌ی باندهای انرژی در فتوکاتالیست‌های می‌شود از طرفی جذب نور مرئی را برای این فتوکاتالیست‌ها افزایش می‌دهد. در شکل زیر شما تیک کلی این فرایند آورده شده است.



شکل ۵: دوپلینگ با Fe با TiO_2 ، شماتیک انرژی [53]

۲-۲-۳- اثر نیمه‌هادی دیگر روی TiO_2

در تحقیق‌های بسیاری فتوکاتالیست‌های مختلفی همچون $FeTiO_3$ ، CdS ، Cu_2O و ... با TiO_2 ترکیب شده‌اند که ویژگی‌های آن‌ها به صورت مثبت اصلاح شده است. از ویژگی‌های این ترکیبات جدید می‌توان به اصلاح جذب نور آن‌ها در مرز نورهای مرئی و کاهش باند گپ انرژی آن‌ها اشاره کرد. با سوخود و همکاران TiO_2 / CdS را با استفاده از روش سل ژل با بارگذاری ۵ تا ۵۰٪ CdS تهیه کرد. آن‌ها گزارش کردند که در مقایسه با TiO_2 خالص یا CdS ، TiO_2 / CdS با برگزاری ۵ تا ۱۰٪ از CdS فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. این فعالیت بیشتر به طور عمده ناشی از انتقال الکترون از CdS به TiO_2 است که مانع از نوترکیبی مواد محصول می‌شود. Beskehouad و همکاران اتصال Bi_2S_3 / TiO_2 را مطالعه کرد. آن‌ها غلظت‌های مختلف Bi_2S_3 روی TiO_2 مطالعه کردند و در نهایت دریافتند که بخشی بزرگ از نور مرئی را جذب می‌کند و زمانی که اتصال حاوی ۱۰ درصد وزنی Bi_2S_3 باشد، جذب در ۸۰۰ نانومتر آغاز شد و حداکثر فعالیت فتوکاتالیستی را به ارمغان می‌آورد. [54]

۲-۳-۲- اثر افزایش سطح بر کارایی فتوکاتالیست TiO_2

یکی از راه‌کارهای افزایش کارایی فتوکاتالیست‌ها افزایش سطح تماس آن‌ها است که این عمل به صورت جدی بهبود کارایی را به ارمغان می‌آورد، این مهم به این صورت عمل می‌کند که توانای جذب CO_2 را بر روی فتوکاتالیست به صورت جدی

افزایش می‌دهد. و این کار باعث افزایش تبدیل CO_2 می‌شود. لی و همکاران گزارش داده‌اند که $\text{MgO} / \text{TiO}_2$ در MgO به شدت موجب جذب CO_2 می‌شود و آغازگر واکنش با اتصال یک مولکول CO_2 به سطح است. [55]

در مواردی دیده شده است که برخی مواد مانند مواد کربنی سطح کاتالیست را کاهش داده‌اند ولی موجب افزایش جذب شده‌اند این ویژگی و این موضوع باعث شده تحقیقات فراوانی در این زمینه انجام شود. در نهایت مشخص گردید بعضی مواد با افزودن شدنشان به سطح موجب انجام واکنش‌های شیمیایی می‌شوند که جذب CO_2 را افزایش می‌دهند.

۴- کاتالیزور TiO_2 اصلاح شده برای کاهش فتوکاتالیست CO_2

همان‌گونه که تا به اینجا بیان شد TiO_2 اصلاح شده خواص بهبود یافته‌ای دارد که می‌تواند راندمان کاری تبدیل CO_2 به CH_4 را بهبود ببخشد. این مهم باعث می‌شود امیدهای فراوانی برای ایجاد کاتالیست کاربردی برای تولید CH_4 در این ده ایجاد شود. و راه روشنی را برای این صنعتی قابل پیش‌بینی کند. در تحقیقات فراوانی اثر افزودنی‌های Cu ، Au و Pt مورد بررسی قرار گرفته است و نشان‌دهنده‌ی بهبود بس‌یاز زیاد این مواد بر کارایی فتوکاتالیست هستند. Collado و همکاران مشاهده کرد که رسوب مقدار کمی Au بر روی TiO_2 کاهش CO_2 به CH_4 تحت نور UV و نور مرئی را افزایش می‌دهد. [56] در آزمایش آن‌ها مشخص گردید که باند انرژی در باز گزاری Au در حالت خالص هیچ تفاوتی را نشان نمی‌دهد ولی بعد از برگزاری این ماده میزان جذب نور به شدت افزایش می‌یابد و باعث می‌شود این فتوکاتالیست در نور مرئی نیز به واکنش خود ادامه دهد. Jeffrey و همکاران مشاهده کرد که Cu / TiO_2 یک کاتالیست قوی برای کاهش CO_2 است.

در زیر نتایج تعدادی از تحقیقات انجام شده بر روی کاتالیست‌های اصلاح شده آورده شده است.

منبع	محصول و عملکرد ($\mu\text{mol} / \text{g catalyst}$)	شرایط آزمایش	کاتالیست	ردیف
۲۲	1.5 wt% V-TiO ₂ (CH ₄ = 4.6)	- نور مرئی ۴ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	V-TiO ₂ , Cr-TiO ₂ , Co-TiO ₂	۱
۴۴	10% In-doped TiO ₂ (CH ₄ = 1156)	- نور UV ۲ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	In-doped TiO ₂	۲
۳۵	Ag-TiO ₂ (CH ₄ = 21.12)	- نور UV ۴ ساعت - واکنش با حضور آب	Ag-TiO ₂	۳
۵۰	5 wt% Pt-TiO ₂ (CH ₄ = 10)	- نور UV ۴ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	Pt-TiO ₂	۴
۳۲	1 wt% Au-TiO ₂ (CH ₄ = 74.1)	- نور UV ۱۵ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	Au-TiO ₂	۵

۵۷	N-TiO ₂ (CH ₃ OH = 20) 10 wt% N-TiO ₂ (CH ₄ = 0.93)	- نور مرئی ۲ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	N-doped TiO ₂	۶
۴۱	20 wt% FeTiO ₃ /TiO ₂ (CH ₃ OH = 1.386)	- نور مرئی و UV ۳ ساعت - واکنش با حضور بخار آب	FeTiO ₃ /TiO ₂	۷
۵۷	N ₂ H ₄ -TiO ₂ (CH ₄ = 416 ppm/g catal h)	- نور مرئی - واکنش با حضور بخار آب و CO ₂	N ₂ H ₄ -TiO ₂	۸
۱۲	3 wt% NaOH/TiO ₂ (CH ₄ = 52 μmol/g catal)	- نور مرئی ۶ ساعت - واکنش با حضور بخار آب و CO ₂	NaOH/TiO ₂	۹
۵۸	1 wt% MgO/TNTs film (CH ₄ = 251 ppm/h cm ²)	- نور مرئی ۶ ساعت - واکنش با حضور بخار آب و CO ₂	MgO/TNTs film	۱۰
۴۸	5 wt% MgO-TiO ₂ (CO = 30 μmol/g catal h)	- نور مرئی ۵ ساعت	MgO/TiO ₂	۱۱
۳۶	CuPc-TiO ₂ (HCOOH = 208.5)	- نور مرئی و UV ۸ ساعت - بخار آب	CuPc-TiO ₂	۱۲

۵ - نتیجه گیری

CO₂ یکی از گازهای مخرب موجود در جو زمین است که بشر را مجبور ساخته است برای پاکسازی میزان مازاد آن از جو روش های را پیدا کند. در میان تمامی روش های که در دنیا مورد مطالعه قرار گرفته است، کاهش فتوکاتالیست CO₂ یکی از بهترین روش های شناخته شده است. در مقاله ای بالا سعی شده تا تبدیل CO₂ به CH₄ با استفاده از فتوکاتالیست TiO₂ به صورت کلی مورد بررسی قرار گیرد تا توانایی های این فتوکاتالیست در این زمینه مشخص گردد. بر اساس نتایج مشخص شده دیده شد که این فتوکاتالیست حداقل در مقیاس آزمایشگاهی توانایی خوبی را از خود برای کاهش CO₂ نشان می دهد. این در حالی است که اصلاح خواص این فتوکاتالیست با استفاده از مواد مختلف توانای افزایش راندمان این فتوکاتالیست را به خوبی دارا است و می تواند کاربرد این مواد را در شرایط نوری مختلف افزایش دهد. اما مشکلاتی نیز در راه تجاری سازی این روش وجود دارد که از میان آنها به می توان به راندمان کم این روش و تولید محصولات ناخواسته اشاره کرد. این مواد به خودی خوب باعث شده که این روش با تجاری سازی فاصله ای بزرگ را داشته باشد، اما به صورت مشخص در تحقیقات اخیر این مشکلها در حال کاهش هستند و این موضوع این امید را می دهد که در آینده ای نزدیک شاهد تجاری سازی این روش باشیم.

۵ - مراجع

- [1] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 11 (4) (2010) 157-178.

- [2] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 12 (4) (2011) 237–268.
- [3] S. Ameen, M. Shaheer Akhtar, H.-K. Seo, H.-S. Shin, Solution-processed CeO₂/ TiO₂ nanocomposite as potent visible light photocatalyst for the degradation of bromophenol dye, *Chem. Eng. J.* 247 (2014) 193–198.
- [4] C. Fernández, M.S. Larrechi, M.P. Callao, An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (10) (2010) 1202–1211.
- [5] J.L. White, et al., Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes, *Chem. Rev.* 115 (23) (2015) 12888–12935.
- [6] Ş. Neaţu, J.A. Maciá-Agulló, H. Garcia, Solar light photocatalytic CO₂ reduction: general considerations and selected bench-mark photocatalysts, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (4) (2014) 5246–5262.
- [7] M. Tahir, N.S. Amin, Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 98–109.
- [8] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 24 (2015) 16–42.
- [9] C. Malengreux, et al., Study of the photocatalytic activity of Fe³⁺, Cr³⁺, La³⁺ and Eu³⁺ single-doped and co-doped TiO₂ catalysts produced by aqueous sol-gel processing, *J. Alloys Compd.* 691 (2016) 726–738.
- [10] M. Szkoda, K. Siuzdak, A. Lisowska-Oleksiak, Non-metal doped TiO₂ nanotube arrays for high efficiency photocatalytic decomposition of organic species in water, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* 84 (2016) 141–145.
- [11] D.-N. Liu, G.-H. He, L. Zhu, W.-Y. Zhou, Y.-H. Xu, Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by coupling Sb₂O₃, *Appl. Surf. Sci.* 258 (20) (2012) 8055–8060.
- [12] R. Mohini, N. Lakshminarasimhan, Coupled semiconductor nanocomposite gC₃N₄/TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 370–375.
- [13] H. Lin, C. Shih, Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M = Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 411 (2016) 128–137.
- [14] P.N. Gaikwad, P.P. Hankare, T.M. Wandre, K.M. Garadkar, R. Sasikala, Photocatalytic performance of magnetically separable Fe, N co-doped TiO₂-cobalt ferrite nanocomposite, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 205 (2016) 40–45.
- [15] F. Zhang, et al., Effect of surface modification with H₂S and NH₃ on TiO₂ for adsorption and photocatalytic degradation of gaseous toluene, *Appl. Catal. B Environ.* 170-171 (2015) 215–224.
- [16] J. Lei, Y. Chen, F. Shen, L. Wang, Y. Liu, J. Zhang, Surface modification of TiO₂ with g-C₃N₄ for enhanced UV and visible photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 631 (2015) 328–334.
- [17] B. Yu, et al., Photocatalytic reduction of CO₂ over Ag/TiO₂ nanocomposites prepared with a simple and rapid silver mirror method, *Nanoscale* 8 (2016) 11870–11874.
- [18] A. Inour, S. Konishi, K. Honda, Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders, *Nature* 277 (5698) (1979) 637–638.
- [19] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor, *J. Phys. Chem.* 99 (45) (1995) 16646–16654.



- [20] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (1) (2016) 35–59. [21] M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manage.* 76 (2013) 194–214.
- [22] Y. Matsubara, D.C. Grills, Y. Kuwahara, Thermodynamic aspects of electrocatalytic CO₂ reduction in acetonitrile and with an ionic liquid as solvent or electrolyte, *ACS Catal.* 5 (11) (2015) 6440–6452.
- [23] Y. Izumi, Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond, *Coord. Chem. Rev.* 257 (1) (2013) 171–186.
- [24] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flat-band potential, *J. Phys. Chem.* 92 (12) (1988) 3476–3483. [25] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study, *J. Phys. Chem.* 91 (14) (1987) 3789–3798.
- [26] H. Zhang, X. Zuo, H. Tang, G. Li, Z. Zhou, Origin of photoactivity in graphitic carbon nitride and strategies for enhancement of photocatalytic efficiency: insights from first-principles computations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (9) (2015) 6280–6288.
- [27] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.* 2 (2004) 33–177.
- [28] M. Tahir, N.S. Amin, Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels, *Energy Convers. Manage.* 76 (2013) 194–214.
- [29] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry, *ACS Catal.* 2 (8) (2012) 1817–1828.
- [30] Y. Gao, H. Wang, J. Wu, R. Zhao, Y. Lu, B. Xin, Controlled facile synthesis and photocatalytic activity of ultrafine high crystallinity TiO₂ nanocrystals with tunable anatase/rutile ratios, *Appl. Surf. Sci.* 294 (2014) 36–41.
- [31] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-Phase TiO₂ using EPR, *J. Phys. Chem. B* 454 (2003) 4545–4549.
- [32] S. Wang, J.S. Lian, W.T. Zheng, Q. Jiang, Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol – gel technique, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 260–265.
- [33] A. Dhakshinamoorthy, S. Navalon, A. Corma, H. Garcia, Photocatalytic CO₂ reduction by TiO₂ and related titanium containing solids, *Energy Environ. Sci.* 5 (11) (2012) (9217).
- [34] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 21–26.
- [35] C. Lo, C. Hung, C. Yuan, J. Wu, Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91 (2007) 1765–1774.
- [36] K. Kočí, et al., Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂, *Appl. Catal. B* 89 (3–4) (2009) 494–502.
- [37] S.S. Tan, L. Zou, E. Hu, Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour, *Catal. Today* 4 (2008) 125–129.

- [38] K. Kočí, et al., Wavelength effect on photocatalytic reduction of CO₂ by Ag/TiO₂ catalyst, *Chin. J. Catal.* 32 (5) (2011) 812–815.
- [39] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (3) (2015) 1360–1384.
- [40] Z. Ambrus, et al., Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃, *Appl. Catal. B* 81 (1–2) (2008) 27–37.
- [41] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel, Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol–gel process, *Thin Solid Films* 516 (12) (2008) 3776–3782.
- [42] T. Martínez, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, Synthesis and characterization of xerogel titania modified with Pd and Ni, *J. Mol. Catal. A Chem.* 253 (1–2) (2006) 252–260.
- [43] M.M. Mohamed, I. Othman, R.M. Mohamed, Synthesis and characterization of MnO_x/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 191 (2–3) (2007) 153–161.
- [44] I. Tsuyumoto, K. Nawa, Thermochromism of vanadium–titanium oxide prepared from peroxovanadate and peroxotitanate, *J. Mater. Sci.* 43 (3) (2008) 985–988.
- [45] G. Li, N.M. Dimitrijevic, L. Chen, T. Rajh, K.A. Gray, Role of Surface/Interfacial Cu²⁺ sites in the photocatalytic activity of coupled CuO–TiO₂ nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 112 (48) (2008) 19040–19044.
- [46] C.L. Wang, H.Y. Lee, F. Azough, R. Freer, The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system ZrTiO₄?Zr₅Ti₇O₂₄, *J. Mater. Sci.* 32 (7) (1997) 1693–1701.
- [47] D. Zhang, F. Zeng, Photocatalytic oxidation of organic dyes with visible-light-driven codoped TiO₂ photocatalysts, *Russ. J. Phys. Chem. A* 85 (6) (2011) 1077–1083.
- [48] C.-T. Hsieh, W.-S. Fan, W.-Y. Chen, J.-Y. Lin, Adsorption and visible-light-derived photocatalytic kinetics of organic dye on Co-doped titania nanotubes prepared by hydrothermal synthesis, *Sep. Purif. Technol.* 67 (3) (2009) 312–318.
- [49] C.M. Teh, A.R. Mohamed, Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review, *J. Alloys Compd.* 509 (5) (2011) 1648–1660.
- [50] Ö. Kerkez-Kuyumcu, E. Kibar, K. Dayıoğlu, F. Gedik, A.N. Akın, Ş. ÖzkaraAydınoglu, A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M=ÖCu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 311 (2015) 176–185.
- [51] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Transition metal oxide based TiO₂ nanoparticles for visible light induced CO₂ photoreduction, *Appl. Catal. A Gen.* 502 (2015) 114–121.
- [52] X. Yang, et al., Mixed phase titania nanocomposite codoped with metallic silver and vanadium oxide: new efficient photocatalyst for dye degradation, *J. Hazard. Mater.* 175 (1–3) (2010) 429–438.
- [53] L. Liu, F. Gao, H. Zhao, Y. Li, Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 349–358.
- [54] D.A. Panayotov, S.P. Burrows, J.R. Morris, Infrared spectroscopic studies of conduction band and trapped electrons in UV-photoexcited, H-Atom n-doped, and thermally reduced TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 116 (7) (2012) 4535–4544.



- [55] M.M. Rashad, E.M. Elsayed, M.S. Al-Kotb, a. E. Shalan, The structural, optical, magnetic and photocatalytic properties of transition metal ions doped TiO₂ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 581 (2013) 71–78.
- [56] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (10) (2013) 3581–3599.
- [57] A.-W. Xu, Y. Gao, H.-Q. Liu, The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles, *J. Catal.* 207 (2) (2002) 151–157. [58] J. Reszczyńska, et al., Lanthanide co-doped TiO₂: the effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 307 (July) (2014) 333–345.

سنتر تک ظرفی ۳- پیرویلین-۲- اون های استخلاف شده در حضور

کاتالیست سبز سیتریک اسید در دمای محیط

حمیده آهنکار

دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ابهر، ابهر، ایران

Hahanka@abhariau.ac.ir

چکیده

۳- پیرویلین-۲- اون های استخلاف شده در حضور سیتریک اسید به عنوان کاتالیست سبز و حلال اتانول به عنوان حلال سبز تحت شرایط دمای محیط سنتز شدند. جداسازی و خالص سازی آسان محصولات، عدم استفاده از تکنیک کروماتوگرافی، ارزانی و حمل آسان کاتالیست، خلوص بالا و بازده های بسیار خوب محصولات از مزیت های این روش هستند. ساختار شیمیایی مشتقات سنتز شده توسط FT-IR, ¹HNMR, و ¹³CNMR تایید شد. **واژگان کلیدی:** ۳- پیرویلین-۲- اون ها، کاتالیست سبز، سیتریک اسید، دمای محیط.

۱- مقدمه

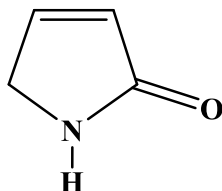
یکی از اهداف اصلی در زمینه سنتز ترکیبات پیچیده، یافتن روش هایی است که حتی الامکان دارای تعداد مراحل سنتزی کمتری باشند. واکنش های چند جزئی^۱ از برجسته ترین روش ها برای رسیدن به این مقصود است، زیرا این نوع واکنش ها امکان تهیه ترکیبات پیچیده را از مواد اولیه ساده فراهم می آورند. از آنجائی که واکنش های چند جزئی، تک ظرفی^۲ می باشند، انجام این واکنش ها آسان تر از سنتزهای چند مرحله ای می باشد. واکنش های چند جزئی کاربرد زیادی در سنتز ترکیبات هتروسیکل و کشف داروهای جدید دارند [۱-۳].

ترکیبات هتروسیکل کاربردهای زیادی در شیمی دارویی و صنعتی دارند و به طور وسیع و متنوع در ساختار موجودات زنده وجود دارند. ترکیبات هتروسیکل محدوده ی استفاده ی وسیعی در شیمی دارویی، دامپزشکی و گیاه پزشکی دارند. هم چنین از آن ها به عنوان شفاف کننده نوری ضد اکسایش، ضد خوردگی، افزودنی ها و غیره استفاده می شود. به دلیل دستیابی آسان و تغییر دلخواه در عملکرد گروه ها، استفاده ی مفید و وسیعی در ترکیبات هتروسیکل به وجود آمده است [۴،۵].

¹ Multicomponent reactions

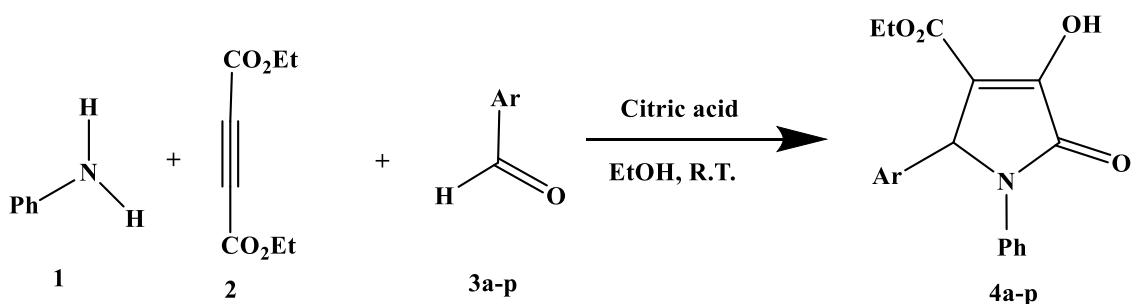
² One- pot

ترکیبات هتروسیکل حاوی ساختار ۳- پیرولین-۲- اون (شکل ۱) اهمیت بسیار زیادی در سنتز ترکیبات آلی دارند. این ترکیبات به دلیل داشتن فعالیت‌های بیولوژیکی گسترده، پتانسیل زیادی در تهیه و توسعه داروها، ترکیبات طبیعی و حشره-کش‌ها دارند [۶،۷]. ۳- پیرولین-۲- اون‌های استخلاف شده به عنوان ترکیبات مهم در فعالیت‌های دارویی و بیولوژیکی از جمله: ضد سرطان، ضد تومور، ضد باکتری، ضد میکروب، ضد التهاب و بازدارنده ویروس HIV-1 استفاده می‌شوند [۸-۱۱].



شکل ۱- ساختار مولکولی ۳- پیرولین-۲- اون

کوتینین^۳، دوکسپرام^۴، اتوسوکسیمید^۵، لاکتاسیستین^۶، سالینوس پورآمید^۷ A و (-) آزاسپیرن^۸ از داروها و ترکیبات طبیعی قابل توجه و مهم دارای ساختار ۳- پیرولین-۲- اون‌های استخلاف شده هستند [۱۲-۱۵]. گزارش‌های زیادی در خصوص استفاده از سیتریک اسید به عنوان کاتالیست در واکنش‌های چندجزیی ارائه نشده است. در این کار پژوهشی از سیتریک اسید به عنوان کاتالیست مناسب و موثر برای سنتز ۳- پیرولین-۲- اون‌های استخلاف شده در شرایط دمایی محیط استفاده شد (شمای ۱).



شمای ۱- سنتز ۳- پیرولین-۲- اون‌های استخلاف شده در حضور سیتریک اسید

- ³ Cotinine
- ⁴ Doxaparam
- ⁵ Ethosuximide
- ⁶ Lactacystin
- ⁷ Salinosporamide
- ⁸ Azaspiroene

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده از شرکت‌های مرک، آلدریچ، فلوکا خریداری شدند. حلال‌های مورد استفاده از شرکت‌های ایرانی مجلی و رازی خریداری شدند. برای انجام واکنش‌های مورد نظر از کاتالیست سیتریک اسید منو هیدرات و حلال اتانول استفاده شد. برای سنتز ترکیبات مورد نظر از آنیلین، دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات و آلدهیدهای مختلف استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

روشی که جهت پیگیری واکنش‌های انجام شده مورد استفاده قرار گرفت، کروماتوگرافی لایه نازک (Pre - Coated TLC With Silica gel) است. برای تعیین نقطه ذوب محصولات به دست آمده از دستگاه Electrothermal ۹۱۰۰ استفاده شد. طیف‌های مادون قرمز بوسیله اسپکتروفتومتر FT-IR ۶۳۰۰ Jasco تهیه گردید، طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته ¹HNMR و ¹³CNMR با دستگاه BRUKER DRX -۲۵۰ AVANCE به ترتیب در ۲۵۰ MHz و ۶۲/۵ MHz ثبت شدند.

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- روش کلی سنتز ۳- پیرولین-۲- اونی‌های استخلاف شده در حضور سیتریک اسید

مخلوطی از ۱ میلی‌مول آنیلین (۱)، ۱ میلی‌مول دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و ۱ میلی‌مول آلدهید (۳a-p) و (۲ میلی‌مول، ۴۲۰ میلی‌گرم) سیتریک اسید منو هیدرات به عنوان کاتالیست در بالن ته‌گرد حاوی ۴ میلی لیتر حلال اتانول در دمای محیط قرار گرفت. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک TLC (هگزان: اتیل استات/۱۰:۷) پی گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، محصول جامد به دست آمده در حلال اتانول با کاغذ صافی جدا و با اتانول نوبلور گردید.

۲-۳-۲- سنتز اتیل ۲- (۴- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی - ۵- اکسو- ۱- فنیل-۵،۲- دی هیدرو-۱H- پیرول -۳- کربوکسیلات در حضور سیتریک اسید (ترکیب ش ۴، جدول ۳، ردیف ۱)

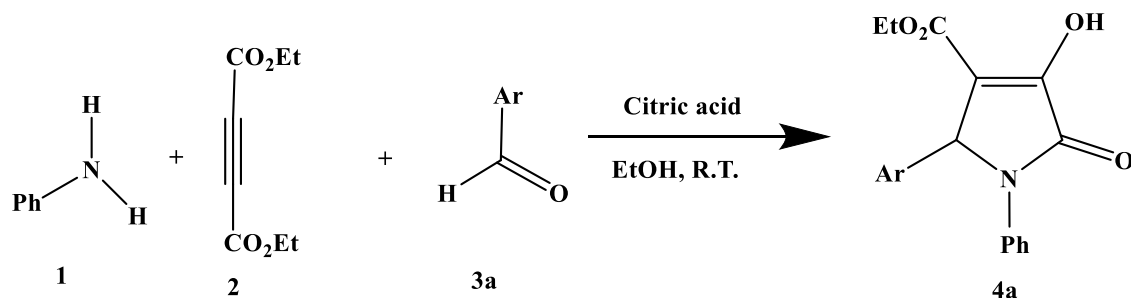
مخلوطی از (۱ میلی‌مول، ۰/۰۹۱ میلی لیتر) آنیلین (۱)، (۱ میلی‌مول، ۰/۱۶۰ میلی لیتر) دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات (۲)، (۱ میلی‌مول، ۱۴۰/۵ میلی‌گرم) ۴- کلروبنز آلدهید ۳a و (۲ میلی‌مول، ۴۲۰ میلی‌گرم) کاتالیست سیتریک اسید منو هیدرات در بالن ته‌گرد ۴ میلی لیتر حلال اتانول تحت دمای محیط قرار گرفت. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک TLC (هگزان: اتیل استات/۱۰:۷) پی گیری شد. بعد از کامل شدن واکنش، محصول جامد تولید شده در حلال اتانول با کاغذ صافی جدا و با اتانول نوبلور گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز ۳- پیرولین-۲- اونهاى استخلاف شده در حضور کاتالیست سیتريك اسيد در اين کار پژوهشى از روشى بسيار ساده، جالب و سبز برای سنتز ۳- پیرولین-۲- اونهاى استخلاف شده در حضور سیتريك اسيد منوهيدرات استفاده شد. حلال سبز اتانول و کاتالیست اسيدى سبز بکاربرده شد (شمای ۱).

۳-۲- اثر حلال‌هاى مختلف بر روى سنتز ۳- پیرولین-۲- اونهاى استخلاف شده

ابتدا، برای بهینه کردن شرایط واکنش مورد نظر، حلال‌هاى مختلف برای سنتز ترکیب ۴a مورد بررسی قرار گرفتند. اثر حلال‌هاى مختلف بر روى بازده محصول در جدول ۱ مشاهده واکنش‌ها با آنیلین ۱ (۱ میلی‌مول)، دی اتیل استیلین دی کربوکسیلات ۲ (۱ میلی‌مول)، ۴- کلرو بنزالدهيد ۳a (۱ میلی‌مول) در حضور کاتالیست سیتريك اسيد منوهيدرات (۲ میلی‌مول)، در حلال‌هاى مختلف تحت دمای محیط انجام شدند (جدول ۱). می‌شود. با توجه به نتایج، اتانول بهترین حلال برای این واکنش انتخاب شد (شمای ۲).



شمای ۲- سنتز ترکیب ۴a

جدول ۱- اثر حلال‌هاى مختلف بر روى سنتز ۳- پیرولین-۲- اونهاى استخلاف شده

بازده*	زمان (دقیقه)	حلال	ردیف
۷۰	۶۰۰	آب	۱
۷۸	۶۰۰	آب- اتانول	۲
۸۶	۶۰۰	اتانول	۳

۷۲	۶۰۰	متانول	۴
۶۲	۶۰۰	دی کلرومتان	۵
۶۸	۶۰۰	استونیتریل	۶

شرایط واکنش: آنیلین ۱ (۱ میلی مول)، دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۱ میلی مول)، ۴- کلرو بنزآلدهید ۳a (۱ میلی مول) و کاتالیست سیتریک اسید منوهیدرات (۲ میلی مول) به عنوان کاتالیست سبز در حلال های مختلف در دمای محیط.
* بازده محصول جدا شده

۳-۳- بررسی نقش کاتالیست سیتریک اسید در سنتز ۳- پیرولین-۲- اونها های استخلاف شده

نقش کاتالیست تهیه شده در سنتز ۳- پیرولین-۲- اونها های استخلاف شده در حلال اتانول مورد بررسی قرار گرفت. شرایط واکنش، از جمله مقدار کاتالیست و زمان واکنش بهینه شد. سپس، بهره وری و مقدار کاتالیست روی یک واکنش به عنوان نمونه بررسی شد. واکنش ها با آنیلین ۱ (۱ میلی مول)، دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۱ میلی مول)، ۴- کلرو بنزآلدهید ۳a (۱ میلی مول) در حضور کاتالیست سیتریک اسید منوهیدرات (۲ میلی مول)، در حلال اتانول تحت دمای محیط انجام شدند (جدول ۳). همانطوریکه در جدول ۲ دیده می شود بازده بهینه محصول مورد نظر در حضور ۲ میلی مول کاتالیست به دست می آید.

جدول ۲- اثر مقدار کاتالیست سیتریک اسید بر روی سنتز ۳- پیرولین-۲- اونها های استخلاف شده

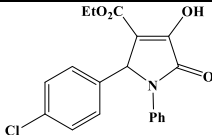
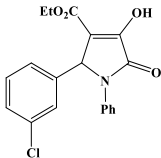
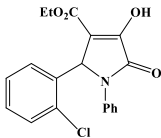
بازده*	زمان (دقیقه)	کاتالیست (۱ میلی مول)	ردیف
۱۵	۶۰۰	-	۱
۶۸	۶۰۰	۱	۲
۷۸	۶۰۰	۱/۵	۳
۸۶	۶۰۰	۲/۰	۴

شرایط واکنش: آنیلین ۱ (۱ میلی مول)، دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۱ میلی مول)، ۴- کلرو بنزآلدهید ۳a (۱ میلی مول) و مقادیر مختلف کاتالیست سیتریک اسید منوهیدرات در حلال اتانول تحت دمای محیط.
* بازده محصول جدا شده

۴-۳- نتایج سنتز ۳- پیرولین-۲- اونها های استخلاف شده در حضور کاتالیست سیتریک اسید

در این بخش آلدئیدهای آروماتیک مختلف دارای گروه‌های کشنده و دهنده الکترون در موقعیت های ارتو، متا و پارا، آلدئیدهای دارای حلقه هتروسیکل و آلدئیدهای آلیفاتیک ارزیابی شدند. آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه‌های کشنده در مقایسه با آلدئیدهای آروماتیک دارای گروه‌های دهنده سریعتر واکنش دادند (جدول ۳). بازده تمام واکنش‌ها خوب تا عالی شدند. اما با بررسی یک سری آلدئیدهای دیگر نتایج دیگری به دست آمد. استالدهید، ایزو بوتیرآلدئید، ۳- فنیل پروپیون آلدئید، ترانس- سینامالدهید، سالیسیل آلدئید، ۴- (دی‌متیل آمینو) بنزآلدئید، فورفورال و گلی‌اکسال در دمای محیط مخلوطی از مواد اولیه و ترکیبات دیگر دادند (بر اساس کروماتوگرافی لایه نازک). فرمالدهید، تیوفن- ۲- کربالدهید، پیرول- ۲- کربالدهید تحت شرایط مورد نظر محصولات با راندمان بسیار پایین دادند. افزایش زمان واکنش تاثیری در بازده محصولات آن‌ها نداشت و مواد اولیه و محصولات دیگر هم مشاهده می‌شدند.

جدول ۳- سنتز ۳- پیرولین-۲- اون‌های استخلاف‌شده در حضور کاتالیست سیتریک اسید

ردیف	آلدئید	محصول	دمای محیط	بازده*
			زمان	(دقیقه)
۱	۴- کلرو بنزآلدئید	 <p>۴a</p>	۶۰۰	۸۶
۲	۳- کلرو بنزآلدئید	 <p>۴b</p>	۶۰۰	۸۷
۳	۲- کلرو بنزآلدئید	 <p>۴c</p>	۶۰۰	۸۷

۸۷	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴d</p>	۴-فلوئورو بنزآلدهید	۴
۸۶	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴e</p>	۴-برمو بنزآلدهید	۵
۸۲	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴f</p>	۳-برمو بنزآلدهید	۶
۸۲	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴g</p>	۴-نیترو بنزآلدهید	۷
۸۵	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴h</p>	۳-نیترو بنزآلدهید	۸
۷۹	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴i</p>	۲-نیترو بنزآلدهید	۹
۸۵	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴j</p>	بنزآلدهید	۱۰

۸۱	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴k</p>	۴- فنیل بنزآلدهید	۱۱
۸۰	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴l</p>	۴- هیدروکسی بنزآلدهید	۱۲
۸۵	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴m</p>	۴- متیل بنزآلدهید	۱۳
۸۰	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴n</p>	۴- متوکسی بنزآلدهید	۱۴
۷۸	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴o</p>	۴- متیل تیو بنزآلدهید	۱۵
۸۳	۶۰۰	<p style="text-align: center;">۴p</p>	۲- نفتالن کربالدهید	۱۶

شرایط واکنش: آنیلین ۱ (۱ میلی مول)، دی اتیل استیلن دی کربوکسیلات ۲ (۱ میلی مول)، آلدهید ۲a-p (۱ میلی مول) و کاتالیست سیتریک اسید منو هیدرات (۲ میلی مول) در حلال اتانول تحت دمای محیط.

*بازده محصول جدا شده

۳-۵- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی برخی از ۳- پیرولین-۲- اونهاستخلاف شده

ساختار ترکیبات **4a-p**، با استفاده از طیف سنجی FT-IR، ¹H-NMR و ¹³C-NMR اثبات گردید. در ذیل به شرح خواص

فیزیکی و اطلاعات طیفی برخی از ترکیبات ۳- پیرولین-۲- اونهاستخلاف شده می پردازیم.

۳-۵-۱- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۲- (۴- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی -۵- اکسو-۱- فنیل-

۵.۲- دی هیدرو-*H*۱- پیرول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4a**، جدول ۳، ردیف ۱)

4a. Yield (89 %). M.p. 195-198 °C. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3307, 3067, 2982, 1733, 1499, 1015; ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃) δ_{H} 1.19 (t, 3H, $J=7.00\text{Hz}$, 2H), 4.20 (q, $J=7.00\text{Hz}$, 2H), 5.72 (s, 1H), 7.08-7.74 (m, 9H), 9.07 (br s, 1H); ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃) δ_{C} 13.97, 60.83, 61.38, 112.77, 122.26, 126.05, 128.87, 129.08, 133.74, 134.29, 135.93, 156.40, 162.76, 164.81.

۳-۵-۲- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۲- (۲- کلرو فنیل)-۴- هیدروکسی -۵- اکسو-۱- فنیل-

۵.۲- دی هیدرو-*H*۱- پیرول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4c**، جدول ۳، ردیف ۳)

4c. Yield (91 %). M.p. 204-207 °C. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3300, 3064, 2986, 1728, 1499, 1076; ¹H NMR (250.13 MHz, CDCl₃) δ_{H} 1.16 (t, $J=7.15\text{ Hz}$, 3H), 4.16 (q, $J=7.15\text{ Hz}$, 2H), 6.43 (s, 1H), 6.93-7.54 (m, 9H), 9.24 (br s, 1H); ¹³C NMR (62.90 MHz, CDCl₃) δ_{C} 13.73, 56.45, 61.34, 112.5, 119.2, 121.62, 125.82, 126.88, 127.49, 129.03, 129.64, 132.77, 136.05, 157.33, 162.72, 165.22.

۳-۵-۳- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۲- (۴- برموفنیل)-۴- هیدروکسی -۵- اکسو-۱- فنیل-

۵.۲- دی هیدرو-*H*۱- پیرول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4e**، جدول ۳، ردیف ۵)

4h. Yield (92 %). M.p. 190-193 °C. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3297, 3052, 2981, 1717, 1499, 1027; ¹H NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} 1.06 (t, $J=7.00\text{Hz}$, 3H), 3.64 (br s, 1H), 4.01 (q, $J=7.00\text{Hz}$, 2H), 6.05 (s, 1H), 7.07-7.60 (m, 9H); ¹³C NMR (62.90 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} 14.41, 60.23, 60.42, 112.20, 121.46, 122.93, 125.99, 126.70, 129.15, 131.60, 136.03, 142.07, 153.27, 162.36, 164.32.

۳-۵-۴- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- هیدروکسی -۲- (۴- نیترو فنیل)-۵- اکسو-۱- فنیل-

۵.۲- دی هیدرو-*H*۱- پیرول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4g**، جدول ۳، ردیف ۷)

4j. Yield (83 %). M.p. 181-183 °C. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3299, 3073, 2983, 1732, 1498, 1025; ¹H NMR (250.13 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} 7.06-8.05 (m, 9H), 6.25 (s, 1H), 4.00 (q, $J=7.00\text{ Hz}$, 2H), 3.97 (br s, 1H), 1.05 (t, $J=7.00\text{ Hz}$, 3H); ¹³C NMR (62.90 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{C} 14.39, 60.17, 60.26, 111.53, 122.85, 123.77, 126.03, 129.48, 130.66, 136.42, 145.21, 147.53, 153.98, 162.31, 164.45.

۳-۵-۵- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- هیدروکسی -۲- (۲- نیترو فنیل)-۵- اکسو-۱- فنیل-

۵.۲- دی هیدرو-*H*۱- پیرول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4i**، جدول ۳، ردیف ۹)

4l. Yield (82 %). M.p. 203-205 °C. **IR:** $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3294, 3080, 2982, 1732, 1499, 1021; **¹H NMR** (250.13 MHz, CDCl₃) δ_{H} 1.20 (t, $J=7.13$ Hz, 3H), 4.18 (q, $J=7.00$ Hz, 2H), 5.65 (s, 1H), 7.08–7.68 (m, 9H), 9.10 (br s, 1H); **¹³C NMR** (62.90 MHz, DMSO-d₆) δ_{C} 14.34, 54.98, 60.39, 112.19, 122.58, 125.18, 126.11, 127.84, 129.54, 131.64, 134.21, 136.65, 150.51, 153.85, 160.13, 162.26, 164.83.

۳-۵-۶- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- هیدروکسی -۲- (۴- هیدروکسی فنیل)-۵- اکسو-
۱- فنیل-۵,۲- دی هیدرو-**H**۱- پیروول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4l**، جدول ۳، ردیف ۱۲)

4n. Yield (80 %). M.p. 243-245 °C (dec.). **IR:** $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3311, 3027, 2990, 1698, 1451, 1071; **¹H NMR** (250.13 MHz, DMSO-d₆) δ_{H} 1.10 (t, $J=7.00$ Hz, 3H), 3.55 (br s, 1H), 3.99 (q, $J=7.00$ Hz, 2H), 5.93 (s, 1H), 6.55–7.69 (m, 9H), 9.34 (br s, 1H); **¹³C NMR** (62.90 MHz, DMSO-d₆) δ_{C} 14.44, 60.08, 60.78, 112.94, 115.41, 123.03, 125.67, 126.66, 129.03, 129.24, 136.79, 152.57, 157.24, 162.48, 164.27.

۳-۵-۷- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- هیدروکسی -۵- اکسو- ۱- فنیل-۲- (p- تولیل)-
۵,۲- دی هیدرو-**H**۱- پیروول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4m**، جدول ۳، ردیف ۱۳)

4b. Yield (91 %). M.p. 202-205 °C. **IR:** $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3250, 3077, 2970, 1710, 1458, 1090; **¹H NMR** (250.13 MHz, CDCl₃) δ_{H} 1.19 (t, $J=7.00$ Hz, 3H), 2.25 (s, 3H), 4.18 (q, $J=7.00$ Hz, 2H), 5.71 (s, 1H), 7.02–7.50 (m, 9H), 9.00 (br s, 1H); **¹³C NMR** (62.90 MHz, CDCl₃) δ_{C} 13.93, 21.11, 61.21, 61.32, 113.24, 122.24, 125.73, 127.36, 128.90, 128.27, 131.93, 136.33, 138.24, 156.30, 162.90, 165.11.

۳-۵-۸- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی ترکیب اتیل ۴- هیدروکسی -۲- (۴- متوکسی فنیل)-۵- اکسو- ۱-
فنیل-۵,۲- دی هیدرو-**H**۱- پیروول -۳- کربوکسیلات (ترکیب **4n**، جدول ۳، ردیف ۱۴)

4p. Yield (82%). M.p. 150-153 °C. **IR:** $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3250, 3029, 2929, 1706, 1458, 1107, 1032; **¹H NMR** (250.13 MHz, CDCl₃) δ_{H} 1.20 (t, $J=7.25$ Hz, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.19 (q, $J=7.08$ Hz, 2H), 5.69 (s, 1H), 6.74–7.46 (m, 9H), 9.15. (br s, 1H); **¹³C NMR** (62.90 MHz, CDCl₃) δ_{C} 13.98, 55.16, 61.03, 61.25, 113.21, 113.97, 122.37, 125.80, 126.71, 128.66, 128.94, 136.23, 156.38, 159.52, 162.00, 165.00.

۴- نتیجه گیری

روش گزارش شده به منظور سنتز تک طرفی ۳- پیروولین-۲- اونهاستخلاف شده در حضور کاتالیست سیتریک اسید در دمای محیط دارای مزایای بسیاری است که می توان به استفاده از کاتالیست و حلال سبز، روش ساده، جداسازی آسان محصولات، عدم استفاده از تکنیک کروماتوگرافی، نداشتن محصول جانبی خطرناک، بازده و خلوص بالا اشاره کرد.

۵- مراجع

- [1] A. Ramazani and A. Rezaei, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2852-2855.
- [2] B.M. Trost, *Science*, **1991**, *254*, 1471-1477.
- [3] M.S. Singh and S. Chowdhury, *Rsc Adv.*, **2012**, *2*, 4547-4592.
- [4] J.D. Sunderhaus and S.F. Martin, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 1300-1308.
- [5] H. Ahankar, A. Ramazani and S.W. Joo, *Res. Chem. Intermed.*, **2016**, *42*, 2487-2500.
- [6] D.L. Priebsenow and C. Bolm, *Rsc Adv.*, **2013**, *3*, 10318-10322.
- [7] H. Ahankar, A. Ramazani, K. Ślepokura, T. Lis and S.W. Joo, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 3582-3593.
- [8] M. Bavadi, K. Niknam and M. Gharibi, *Monatsh. Chem.*, **2017**, *148*, 1025-1034.
- [9] M. Saha and A.R. Das, *ChemistrySelect.*, **2017**, *2*, 10249-10260.
- [10] V. Gein, V. Yushkov, N. Kasimova, N. Shuklina, M.Y. Vasil'eva and M. Gubanova, *Pharm. Chem. J.*, **2005**, *39*, 484-487.
- [11] V. Gein, M. Armisheva, N. Kornienko and L. Gein, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2014**, *84*, 2270-2272.
- [12] L.P. Dwoskin, L. Teng, S.T. Buxton and P.A. Crooks, *J. Pharmacolo. Exp. Ther.*, **1999**, *288*, 905-911.
- [13] P. Singh, V. Dimitriou, R. Mahajan and A. Crossley, *Br. J. Anaesth.*, **1993**, *71*, 685-688.
- [14] S. Omura, T. Fujimoto, K. Otaguro, K. Matsuzaki, R. Moriguchi, H. Tanaka and Y. Sasaki, *J. Antibiot.*, **1991**, *44*, 113-116.
- [15] R.H. Felting, G.O. Buchanan, T.J. Mincer, C.A. Kauffman, P.R. Jensen and W. Fenical, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 355-357.

حذف ماده رنگزای کانگورد به روش فتوکاتالیستی با استفاده از کامپوزیت های هترو پلی آنیونی

نسرین خلفی، محمد علی رضوانی*، زینب ملکی^۱

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: khalafi.nasrin@znu.ac.ir

چکیده

رنگ‌ها از عمده‌ترین آلاینده‌های صنایع نساجی می‌باشند. بخش بسیار زیادی از فاضلاب تولیدی در صنایع نساجی ناشی از عملیات انجام شده در فرایند تر، یعنی آماده سازی، رنگرزی و تکمیل می‌باشد. فرآیند آهار گیری، یکی از بزرگترین منابع تولید آلاینده‌های فاضلاب در این صنعت می‌باشد. در این فرآیند مقدار زیادی از آهار مورد استفاده در فرآیند بافندگی، حذف شده و وارد جریان خروجی می‌گردد. در این پروژه پلی اکسومتالات ساندویچی و اکسید نیکل که خاصیت فتوکاتالیستی دارند با کیتوسان به روش سل-ژل نانو کامپوزیت شده که باعث شده بازده حذف رنگزا افزایش پیدا کند. کاتالیست مورد نظر با دستگاه های مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و مقدار بازدهی حذف رنگ با دستگاه‌های اسپکتروسکوپی و ماورائبنفش (UV-vis) بررسی شده است.

واژگان کلیدی: فتوکاتالیست، نانو کامپوزیت، پلی اکسومتالات ساندویچی، رنگزا

۱- مقدمه

اولین رنگ توسط انسان نئاندرتال حدود ۶۱۱ هزار سال پیش ساخته و استفاده شده است. اگرچه اولین رنگ آلی مورد استفاده انسان رنگ نیل ۹ بوده که ۱۱۱۱ سال پیش مصری ها در مومیایی اجساد به کار می برده اند تا اواخر قرن نوزدهم تمامی رنگ ها از منابع طبیعی مانند سبزیجات، شاخ و برگ و ریشه گیاهان، برخی میوه ها از جمله تمشک، گل ها، حشرات و برخی نرم تنان و غیره تولید می شدند. ولف از برهمکنش اسید نیتریک با رنگ نیل، اسید پیکریک تولید کرده و توانست با آن ابریشم را به رنگ زرد درآورد. پرکین توانست اولین رنگ سنتز شده که به صورت گسترده به کار گرفته شد، را کشف کند. این رنگ Mauve بود، رنگ بنفش کمرنگ که وی از گیاه پنیرک بدست آورد. پس از آن صنعت رنگ به سرعت گسترده شد. تا مدت‌ها آلمانی‌ها بزرگترین تولید کننده و صادر کننده رنگ به شمار می رفتند اما پس از جنگ جهانی دوم ایالات متحده آمریکا طلایه دار این صنعت بوده و هست. امروزه حذف رنگ از پساب‌های صنعتی مسیله بسیار مهمی شده است. رنگ‌های مصنوعی موادی آلی با ساختار پیچیده، سمی و جهش‌زا هستند. کنگو رد، رنگی اسیدی است که یک منبع آلودگی خطرناک به شمار می‌آید و زندگی انسان و سایر جانداران را تهدید می‌کند. روشهای بسیاری از قبیل فرایندهای الکتروشیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی برای

حذف رنگینه آلی کنگورد از نمونه‌های آبی وجود دارد. فوتو کاتالیست یکی از راهای موثر در حذف رنگ بوده است که با استفاده از متال اکسیدها (اکسیژن فلز) در شرایط نوری قرار گرفته و حذف صورت می‌گیرد هدف از این مطالعه، ضرورت حذف رنگینه کنگورد از محلولهای آبی و مروری بر پژوهشهای انجام گرفته برای حذف آن می‌باشد.

سرخ کنگو به انگلیسی Congo red؛ نمک سدیمی از بنزیدین دی‌آزو-بیس-۱-نفتیل‌آمین-۴-سولفونیک اسید است. که به عنوان جوهر بیولوژیکی و شناساگر اسید-باز بکار می‌رود که در محلولهای بازی سرخ و در محلولهای اسیدی آبی رنگ است. برای رنگزدایی فاضلابهای صنعتی از فرایندهای غشایی احیا شیمیایی انعقاد و لخته سازی تکنیک های الکترو شیمیایی جذب تبادل یونی تصفیه بیولوژیکی و فتوکاتالیستی . فتوکاتالیستهای ناهمگن ب عنوان یک روش کارآمد در حذف رنگزها مورد استفاده قرار گرفته است که در شرایط نور فعال شده و موجب حذف رنگزا می‌شوند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش سنتز نانو کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4\text{-NiO@CS}$

۰,۲ گرم اسید سیتریک در ۱,۵ میلی لیتر آب حل کرده پس از آن به آرامی توسط مگنت استیرر در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد ۱,۵ گرم نیکل نیترات را در آب حل کرده و به محلول اسید سیتریک به مدت ۴۵ دقیقه قطره قطره اضافه نموده به صورت ژل سبز رنگ در بیاید سپس آن را در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت دو ساعت در آون و به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده می‌شود ۰,۱ گرم کیتوسان در ۱۲ میلی لیتر اسید استیک حل کرده و ۰,۰۵ گرم از پلی‌اکسومتالاتی که بر روی بستر اکسید نیترات قرار داده شده است را به آرامی به محلول کیتوسان اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت آن را در آون تحت دمای ۷۰ درجه قرار داده می‌شود.

۲-۱-۱- روش استفاده کاتالیست در حذف رنگ

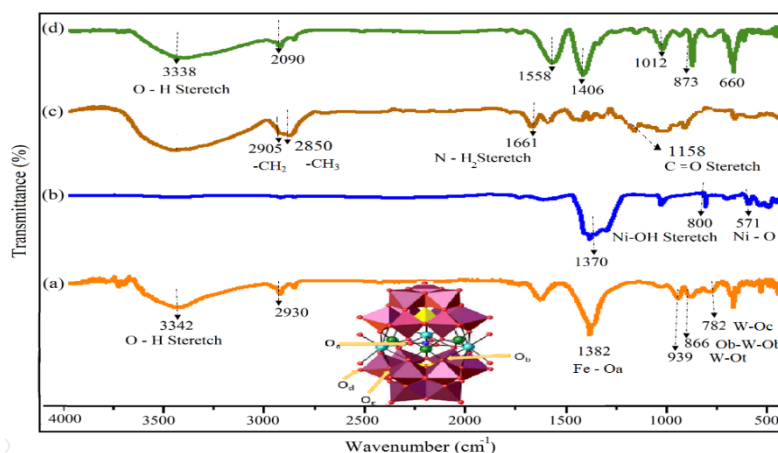
برای حذف رنگ از محلول متشکل از ۲۵ میلی‌لیتر رنگ ۲۰ پی‌پی ام کنگورد با مقدار گرمهای مختلف (۰,۰۰۵ و ۰,۰۱ و ۰,۰۲ و ۰,۰۳ و ۰,۰۴) کاتالیست $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4\text{-NiO@CS}$ در آن ریخته و به مدت زمان ۶۰ دقیقه در شرایط نور ماوراءبنفش قرار داده که در اثر تابش نور باعث حذف رنگ شده و با قرار دادن در سانتریفیوژ می‌توان رنگ را جداسازی کرد.

نتایج و بحث

۱-۳ آنالیز و نتایج مربوطه

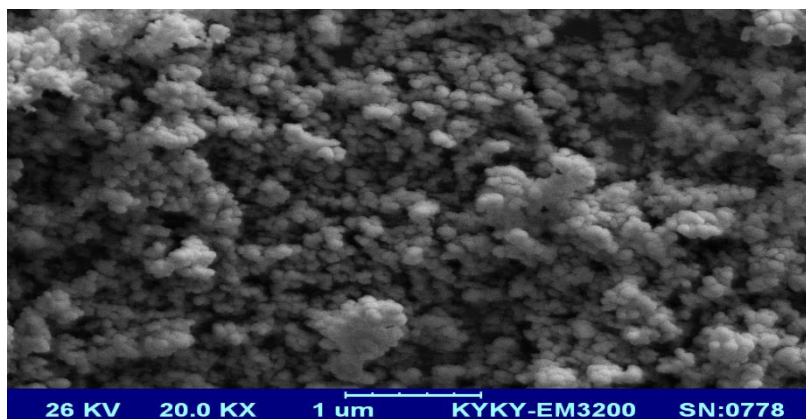
طیف FT-IR کاتالیست سنتز شده ی $\text{Fe}_2\text{W}_{18}\text{Fe}_4\text{-NiO@CS}$

طیف ارتعاشی پلی آنیون ها به ساختار آنها بستگی دارد. طیف FT-IR بسیار مشابه هتروپولی آنیون کگینی است. همانطور که ساختار کگینی داری اثر انگشت است ، ساختار ساندویچی نیز مشابه آن می باشد. اندازه گیری بر روی مطالعات ساختاری در محدوده ی 4000 تا 400 cm^{-1} انجام شده است. پیک هایی در ناحیه ی 667 cm^{-1} مربوط به طیف Fe-O است. [۱]. ارتعاش های 939 cm^{-1} و 866 و 782 cm^{-1} به ترتیب مربوط به (W-O_t) و ($\text{O}_b\text{-W-O}_b$) مربوط W-O_c است. پیک در ناحیه 3000 - 2800 متعلق به ارتعاش پیوند C-H با هیبرید SP^3 است [۲]. ارتعاشات کششی در 800 مربوط به Ni-O-H می باشد و پیک جذبی در ناحیه 571 مربوط به Ni-O می باشد [۳]. پیک هایی که مربوط به کایتوسان هستند در ناحیه ی 1661 cm^{-1} 2850 cm^{-1} 2905 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_2 و CH_3 در پیوند گلیکوزیدهای CS نسبت داده شده است و در ناحیه 1661 cm^{-1} 1589 cm^{-1} مربوطه به C=O و N-H_2 می باشند، و پیک های مربوط به ناحیه 3050 تا 3600 مربوط به تفسیر طیفهای N-H و O-H می باشند [۴]. طیف IR ماده سنتز شده پیک های مربوط به پلی اکسومتالات به خوبی در 1012 و 873 cm^{-1} نشان داده شده است و پیک هایی که در ناحیه ی 1558 cm^{-1} و 1406 cm^{-1} و 1370 cm^{-1} و 1158 cm^{-1} و 800 cm^{-1} و 571 cm^{-1} نشان داده شده است و پیک های مربوط به Ni-OH و C-O پیک داده است. طیف های مربوط به هر ۳ ماده ی اولیه مشاهده گردید و این نشانه ی خوبی است. زیرا هنگامی که باندهای مربوط به هر ۳ نمونه در طیف وجود داشته باشد، گویای این است که هر ۳ ماده به خوبی با هم ترکیب و یا می توان این گونه بیان کرد که پلی اکسومتالات استخلاف دار به خوبی بر بستر نشانده شده است و ما به سنتزی که مد نظر بوده است رسیده ایم [۵].



شکل ۱- طیف FT-IR

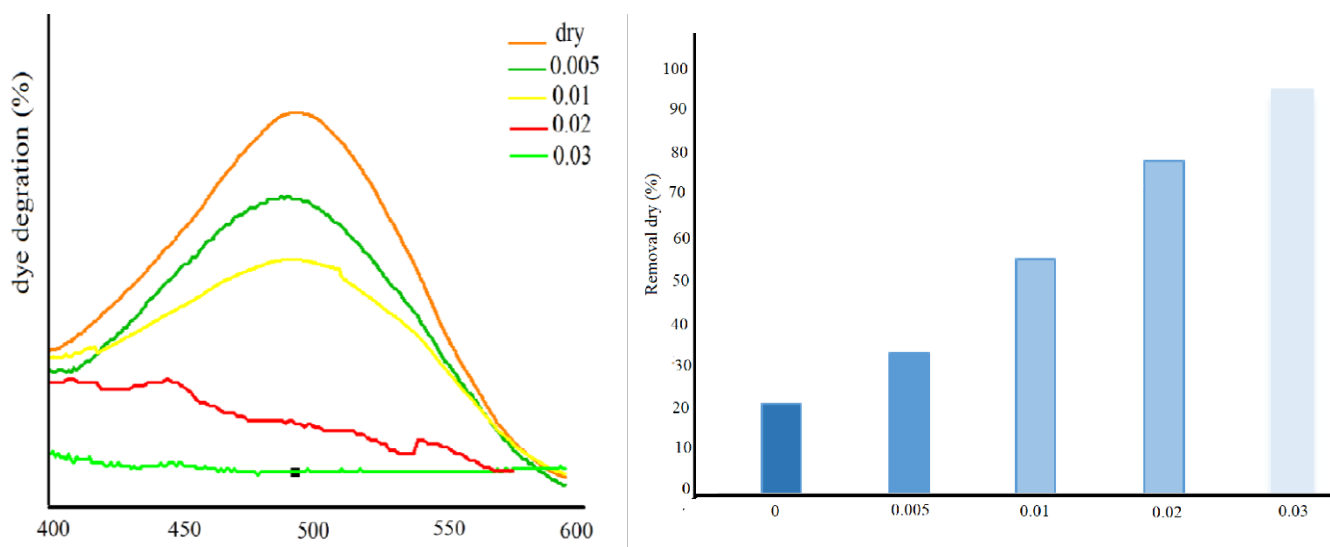
با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی می توان سایز و چگونگی سطح نانو کامپوزیت را بررسی کرد که مقدار سایز نانو کامپوزیت 30 نانومتر بوده است و شکل سطح آن حالت گویبی شکل شده است.



شکل ۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

بررسی گرم‌های مختلف در حذف رنگزا

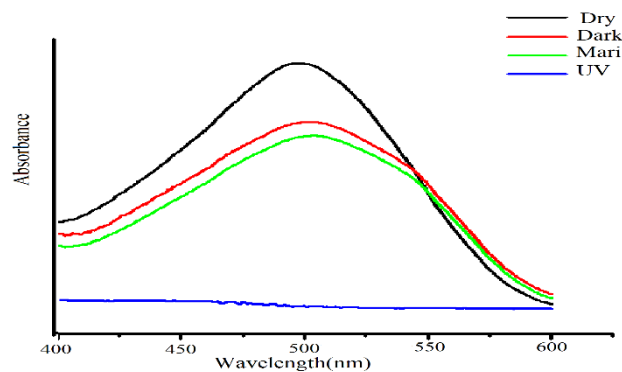
یکی از بررسی‌های مهم در حذف رنگزا تاثیر مقدار گرم‌های مختلف می‌باشد، اگر در حذف رنگ مقدار کاتالیست کم باشد نشان می‌دهد کاتالیست تاثیر بسزایی داشته و در صنعتی شدن کاتالیست به صرفه خواهد بود. بررسی کاتالیست مورد نظر نشان داده که با مقدار ۰,۰۳ گرم بازدهی حذف رنگزا به ۹۶ درصد بوده است.



شکل ۳- بررسی مقدار گرم با اسپکتروفوتومتری و ماوراءبنفش

بررسی حذف رنگزا در شرایط نوری مختلف

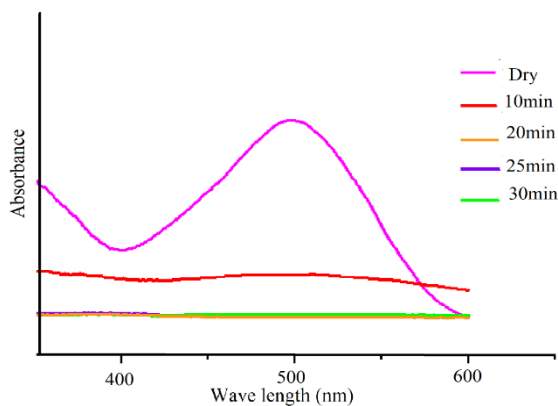
به دلیل حضور پلی‌اکسومتلات ساندویچی و نیکل اکسید (NiO) کاتالیست مورد نظر در شرایط نوری فعال شده که با بررسی در شرایط نورهای ماوراءبنفش، مرئی و تاریکی درصد راندمان حذف مشخص شده که بیشترین حذف مربوط به نور ماوراءبنفش بوده است. فتوکاتالیست در شرایط نور ماوراءبنفش الکترون ز آنها جدا می‌شود که سبب فعال شدن آن می‌شود که باعث تخریب پیوند بین کربن‌های رنگ شده حذف رنگزا رخ می‌دهد.



شکل ۴- بررسی شرایط نور با دستگاه ماوراءبنفش

بررسی حذف رنگزا در زمان و به دست آوردن زمان بهینه

یکی از بررسی های مهم در حذف رنگزا زمان واکنش آن می باشد که مقدار حذف در زمان های مختلف بررسی شده است. بهترین زمان در حذف این رنگزا به مدت ۳۰ دقیقه بوده است.



شکل ۵- بررسی مدت زمان حذف با دستگاه ماوراءبنفش

۳- نتیجه گیری

پساب های صنعتی موجب تخریب محیط زیست شده است که باعث از بین رفتن آبزیان شده و برای زیست بوم انسانها خطرهای بسیاری موجب شده است. دانشمندان با مشاهدهی این هشدار برای از بین بردن این مشکلات راههای متعددی را انتخاب کرده اند که یکی از این روشها به کار بردن فتوکاتالیستها در حذف رنگزها انتخاب شده است که نتایج مورد قبولی در حذف رنگزها داشته است. فتوکاتالیست مورد نظر به روش سل_ژل نانوکامپوزیت تشکیل داده است که سطح برخورد آن افزایش یابد که نتیجه این کار ۹۶ درصد حذف با کمترین مقدار کاتالیست و در مدت زمان کوتاهی انجام گرفته است.

۴- مراجع



- [1] A. Author, B. Author, and C. Author, *Journal*, **Year**, *Volume*, Page.
- [2] A. Author, *Title of Book*, Publisher, City (Year).
- [3] Ahangaran, F., A. Hassanzadeh, and S. Nouri, Surface modification of Fe₃O₄@ SiO₂ microsphere by silane coupling agent. *International Nano Letters*, 2013. **3**(1): p. 23.
- [4] Liang, D., et al., 2D-architecture via Self-assembly of The Novel Sandwich-type Polyoxometalate [Zn 3.2 Bi 0.8 (B- α -ZnW 9 O 34) 2] 15. *Polyhedron*, 2017.
- [5] Rezvani, M.A. and M. Aghmasheh, Synthesis and characterization of new nanocomposite TBA-PW 11 Ni@ NiO as an efficient and reusable heterogeneous catalyst in oxidative desulphurization of gasoline. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017.
- [6] Yasmeen, S., et al., Chromium (VI) ions removal from tannery effluent using chitosan-p. 1-14. :(microcrystalline cellulose composite as adsorbent. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem*, 2016. **10**(4)
- [7] Rezvani, M.A., et al., Deep oxidative desulfurization of gasoline induced by PMoCu@ MgCu₂O₄-PVA composite as a high-performance heterogeneous nanocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **333**: p. 537-544.

ساخت کاتالیزور ناهمگن بر پایه نانوذرات پالادیم در حفرات اورگانوسیلیکای منظم و کاربرد آن در فرآیند جفت شدن سوزوکی

الهام کریمی^۱، فرهاد کبیری اصفهانی^{۱*}، بابک کریمی^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، کدپستی ۴۵۳۷۱-۳۸۷۹۱، ایران، ایمیل f.kabiri@znu.ac.ir - elhamkarimi710125@gmail.com

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی، گاوزنگ، زنجان، کدپستی ۶۷۳۱-۴۵۱۳۷، ایران، ایمیل Karimi@iasbs.ac.ir

ایمیل نویسنده مسئول: f.kabiri@znu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، سنتز نانوذرات پالادیم در نانوساختار اورگانوسیلیکای منظم سنتز و خلصت کاتالیزوری آن در واکنش سوزوکی بررسی شد. بستر و نانوکاتالیزور سنتز شده توسط آنالیزهای متعددی نظیر آنالیز جذب-واجذب نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق و آنالیز پلاسمای جفت شده القای مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد که نانوساختار اورگانوسیلیکایی مزوحفره منظم به عنوان یک نانوبستر مناسب جهت تثبیت نانوذرات پالادیم به کار برده می شود و از تجمع و در نتیجه، از کاهش فعالیت نانوذرات پالادیم در طی واکنش جلوگیری می کند. همچنین گزینش پذیری و فعالیت بالای نانوکاتالیزور در تولید محصول پای آرل شایان توجه می باشد.

واژگان کلیدی: کاتالیزور ناهمگن، بستر اورگانوسیلیکای منظم، نانوذرات پالادیم، واکنش سوزوکی

۱- مقدمه

گسترش دانش بشری در زمینه علم شیمی و فرآیندهای عظیم شیمیایی منجر شده است تا علم شیمی نقش تعیین کننده ای در زندگی بشر داشته باشد، به طوری که تمامی صنایع به صورت مستقیم و یا غیر مستقیم با این علم در ارتباط هستند. یکی از ترکیباتی که نقش بسیار مهمی پیش برد واکنش های شیمیایی، شیمی سبز و اقتصاد دارد، کاتالیزورها هستند. امروزه بیش از ۸۵ درصد فرآورده های صنعتی و شیمیایی حداقل از یک مرحله کاتالیزوری در طی فرآیند تولید عبور می کنند که باعث افزایش بازده و کاهش هزینه کلی محصولات می شوند [۱].

کاتالیزور ماده ای است که موجب تغییر سرعت واکنش می شود، اگرچه در واکنش دخالت می کند ولی در انتهای واکنش به صورت دست نخورده باقی می ماند. در محیط واکنش، کاتالیزورها می توانند به صورت همگن که با مواد واکنش دهنده در یک فاز هستند و ناهمگن که با مواد واکنش دهنده در دو فاز مجزا هستند، فعالیت داشته باشند. کاتالیزوری مناسب است، که سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. مساحت سطح بالا و گزینش پذیری عالی در نانوکاتالیزورها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می شود [۲]. نانوکاتالیزورها محاسن کاتالیزورهای همگن و ناهمگن را در خود جمع کرده اند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانوکاتالیست ها پلی میان کاتالیست های همگن و ناهمگن ساخته است. مسئله مهم در استفاده از نانوکاتالیزورها جداسازی و

قابلیت بازیافت آن‌ها می‌باشد. به منظور برطرف نمودن چنین مشکلی می‌توان از بسترهای مختلف جهت تثبیت نانوکاتالیزور استفاده کرد. مهم‌ترین عامل در این بحث انتخاب صحیح بستر با مساحت سطح بسیار بالا می‌باشد که مانع از تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات فلزی شده و پایداری بسیار بالایی را ایجاد می‌کند [۳].

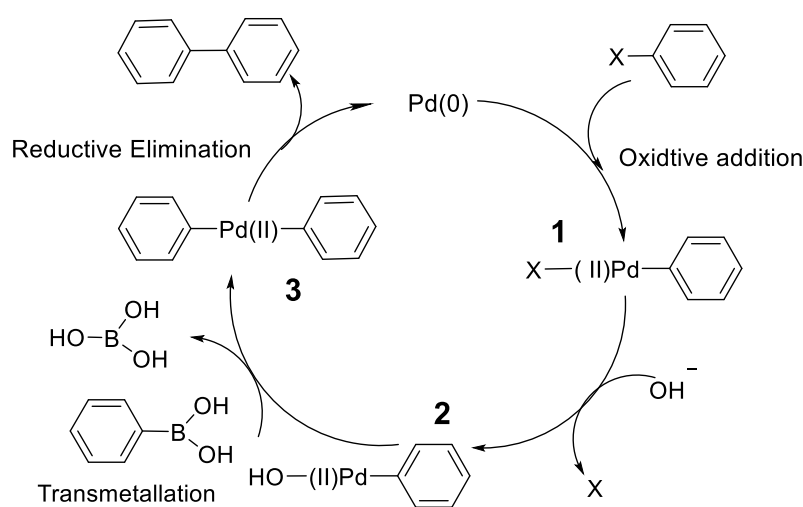
در این راستا می‌توان از بسترهای مختلفی نظیر نانوذرات مغناطیسی، کربن، سیلیکای بی‌شکل و اکسیدهای فلزی استفاده کرد. از میان بسترهای مختلف، مواد جامد و متخلخل سیلیکایی با مساحت سطح بالا و حجم حفره‌های بزرگ، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود نظم ساختاری بسیار مناسب و حجم قابل دسترس بالا، از جمله ویژگی‌های منحصر به فرد مواد مزوحفره سیلیکایی می‌باشند که منجر شده‌اند، این ترکیبات به طور گسترده‌ای در عرصه کاتالیزوری مورد توجه محققان قرار گیرند. ترکیبات اورگانوسیلیکای منظم به علت اتصال گروه‌های آلی حداقل از دو طرف با پیوند کووالانسی به بدنه ساختار سیلیکایی، از پایداری حرارتی و مکانیکی بالایی برخوردار بوده و به علت توزیع یکنواخت منافذ و تعداد بالای گروه‌های آلی، بستر مناسبی برای پایدار کردن نانوذرات و گزینه خوبی برای سیستم‌های کاتالیزوری می‌باشند [۴].

از میان پیش‌ماده‌های مختلف جهت سنتز ترکیبات مزوحفره متناوب، پیش‌ماده‌های دارای گروه‌های آروماتیک به دلیل ایجاد برهمکنش با نانوذرات، موجب اثربخشی بر فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شوند. به دلیل وجود ویژگی‌هایی از جمله مساحت سطح بالا و پایداری فیزیکی و حرارتی بالا، این کاتالیزورها در واکنش‌های مختلفی از جمله واکنش‌های اکسایشی، کراکینگ هیدروکربن‌ها و واکنش‌های هیدروژناسیون استفاده می‌شوند. به منظور افزایش فعالیت کاتالیزورها، از نانوذرات فلزی مختلفی استفاده می‌شود. در این بین نانوذرات فلزات واسطه به دلیل داشتن مساحت سطح به حجم بزرگ، انرژی مصرفی پایین و روش سنتز آسان، بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. یکی از این نانوذرات، نانوذرات پالادیم می‌باشد که به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله خواص کاتالیستی و اپتیکی، برای کاربردهای مختلف از قبیل پتروشیمی، جداسازی و ساخت کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵].

از جمله کاربردهای نانوذرات پالادیم استفاده از این ترکیبات در واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن است. واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن یکی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی است که نقش چشم‌گیری در تولید مواد شیمیایی، صنعتی و دارویی دارد. از جمله این واکنش‌ها می‌توان به واکنش سوزوکی اشاره کرد که در این واکنش یک بورونیک‌اسید و یک آریل‌هالید در حضور کاتالیزور پالادیم با یکدیگر جفت شده و محصول بای‌آریل سنتز می‌شود [۶].

در این پژوهش از بستر اورگانوسیلیکای مزوحفره متناوب برای ساخت دسته جدیدی از کاتالیزورها برپایه نانوذرات پالادیم استفاده شد. از این رو از نانو ساختار اورگانوسیلیکای بنزن-اتان به دلیل نظم ساختاری بالا و داشتن حلقه‌های آروماتیک، به منظور

تثبیت و پایدار کردن نانوذرات پالادیم استفاده شد. در ادامه کاتالیزور برپایه نانوذرات پالادیم، به روش کاهش توسط سدیم-بوروهیدرید تهیه گردید. سپس خصلت نانوکاتالیزور سنتز شده در فرآیند سوزوکی مورد بررسی قرار گرفت. طبق بررسی مکانیسم سوزوکی، گونه فعال کاتالیزوری در این مکانیسم گونه صفر است. طبق شکل ۱ در مرحله اول در اثر افزایش اکسایشی گونه‌های پالادیم صفر به پیوند $Ar-X$ ، کمپلکس پالادیم (۱) ایجاد می‌شود. در مرحله دوم در اثر تبادل لیگاندها، گونه (۲) ایجاد شده که در اثر واکنش با آنیون بورونات و انجام فرآیند تبادل فلزی، کمپلکس (۳) تولید می‌شود. در نهایت در کمپلکس ۳ حذف کاهشی اتفاق افتاده و محصول نهایی به همراه نانوکاتالیزور اولیه حاصل می‌شود. نانوکاتالیزور به دست آمده دوباره وارد چرخه کاتالیزوری شده و از طریق تکرار مراحل فوق باعث تبدیل مواد اولیه به محصولات می‌شود [۷].



شکل ۱- طرح شماتیک مکانیسم واکنش سوزوکی- میاورا

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- مواد

در این کار پژوهشی، تمام مواد واکنش‌دهنده از شرکت‌های تولید کننده مواد شیمیایی مرک، فلوکا و آلد ریچ خریداری شدند. میزان بارگذاری فلز پالادیم با استفاده از آنالیز پلاسما جفت شده القایی توسط دستگاه ICP Arcos EOP اندازه‌گیری و محاسبه گردید. آزمایش‌های جذب-وا جذب نیتروژن با بکارگیری دستگاه Belsorp- Max, BET, Inc در دمای ۷۷ درجه کلوین انجام شدند. قبل از انجام آزمایش جذب-وا جذب، همه نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۳۷۳ درجه سانتی‌گراد تخلیه‌گازی شدند. مساحت سطح با استفاده از روش BET و توزیع اندازه حفره‌ها از طریق شاخه جذبی منحنی جذب-وا جذب نیتروژن و با بکارگیری روش BJH تعیین شد. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی در محدوده دمایی ۲۵-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هوا توسط دستگاه NETZSCH STA 400 PC/PG اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین پراکندگی و ریخت‌شناسی نانوذرات کاتالیستی از

دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده شد و همچنین به منظور تعیین حضور پالادیم بر روی سطح بستر از دستگاه XFlash 6130 EDX استفاده گردید. پیشرفت واکنشها توسط صفحات کروماتوگرافی لایه نازک و دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent-6890N با آشکارساز FID دنبال شد.

۲-۱-۲-۲- روش کار

دستور کار سنتز بستر اورگانوسیلیکای مزوحفره منظم:

ماده موثر سطح پلورونیک P123، در آب مقطر در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به هم زده می شود. پس از حل شدن کامل ماده موثر سطح مخلوط بیس تری اتوکسی سایللیل اتان و بیس تری اتوکسی سایللیل بنزن را به ظرف واکنش اضافه کرده و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت به هم زده می شود. در مرحله بعد، واکنش متوقف شده و مخلوط حاصله به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط ایستا، در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد قرار می گیرد. سپس تحت همین شرایط با اتانول و پس از ۲ ساعت با استون در دمای ۵۶ درجه سانتیگراد شستشو داده می شود. در نهایت ماده جامد به دست آمده فیلتر شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد خشک می شود.

دستور کار جهت سنتز نانوکاتالیزور پالادیم بر پایه اورگانوسیلیکای مزوحفره منظم:

۲۵ میلی گرم از نانواورگانوسیلیکای مزوحفره منظم PMO به همراه ۵ سی سی آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه به منظور همگن شدن کامل، هم زده شد. سپس نمک پالادیم به مخلوط یکنواخت در حال چرخش، اضافه گردید. در ادامه برای تبدیل فلز پالادیم به نانوذرات پالادیم، سدیم بوروهیدرید به عنوان کاهنده به مخلوط حاصل اضافه شد. در نهایت، نانوکاتالیزور مورد نظر صاف شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا ساختار نهایی Pd@PMO به دست آید.

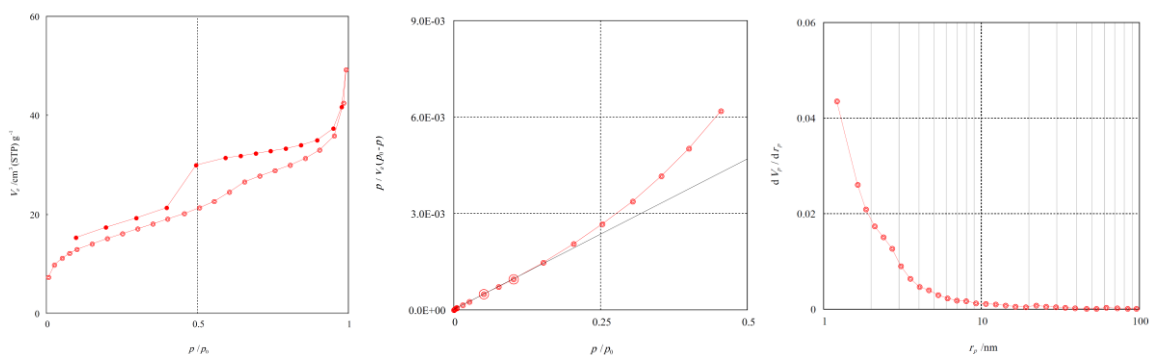
دستور کار جهت انجام واکنش سوزوکی در حضور نانوکاتالیزور Pd@PMO:

آریل بورونیک اسید، آریل هالید، باز و نانوکاتالیزور Pd@PMO در حلال مخلوط شدند و مخلوط حاصل در دمای ۶۵-۹۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. در نهایت محصول واکنش با حلال اتیل استات جداسازی شد و پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک و کروماتوگرافی گازی بررسی شد. بعد از کامل شدن واکنش مخلوط به دست آمده ابتدا تا دمای اتاق سرد شد و پس از فیلتر شدن توسط آب و اتیل استات شستشو داده شد، سپس فاز آلی جداسازی شده و حلال تبخیر شد در نهایت محصولات خالص از طریق بلورگیری مجدد و یا ستون کروماتوگرافی به دست آمدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

نتایج حاصل از آنالیز تخلخل سنجی: نمودار جذب- واجذب نیتروژن در این پژوهش یک ایزوترم نوع IV بوده و چرخه هیستریس نوع H₁ با شیب تند است که این ویژگی‌های ساختاری مربوط به خانواده‌ای از ترکیبات مزوساختار با نظم بالا می‌باشد. نوع چرخه هیستریسیس و عدم انطباق ایزوترم واجذب بر روی ایزوترم جذب نشان‌دهنده شکل کوزه‌ای مانند کانال‌ها در ناحیه مزوحفره در مقیاس نانو می‌باشد. همچنین در جذب لانگمویر در فشار نسبی زیر ۰/۱، بخش قابل توجهی از این ترکیب ساختار میکروحفره‌ای دارد و وجود میکروکانال‌های موجود در دیواره‌های کانال‌های مزوحفره را تأیید می‌کند. بر طبق محاسبات BET و BJH این نمونه دارای مساحت سطح ۵۳۳ مترمربع بر گرم و دارای حفره‌هایی با نظم نسبی و با توزیع یکنواخت و قطر میانگین در حدود ۱/۲۱ نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- منحنی جذب- واجذب نیتروژن، BET و BJH مربوط به نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن

در ادامه برای تثبیت موفقیت‌آمیز نانوذرات پالادیم و بررسی تغییرات در ویژگی‌های ساختاری نانوکاتالیزور توسط آنالیز جذب- واجذب نیتروژن مشخصه‌یابی شد. با توجه به نتایج به دست آمده نانوکاتالیزور همانند نانوساختار اورگانوسیلیکای منظم اولیه دارای ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن نوع با چرخه هیستریس بوده و طبق نتایج حاصل از BET و BJH این نمونه دارای مساحت ۳۱۶ مترمربع بر گرم و همچنین قطر حفرات ۱/۰۷ نانومتر است.

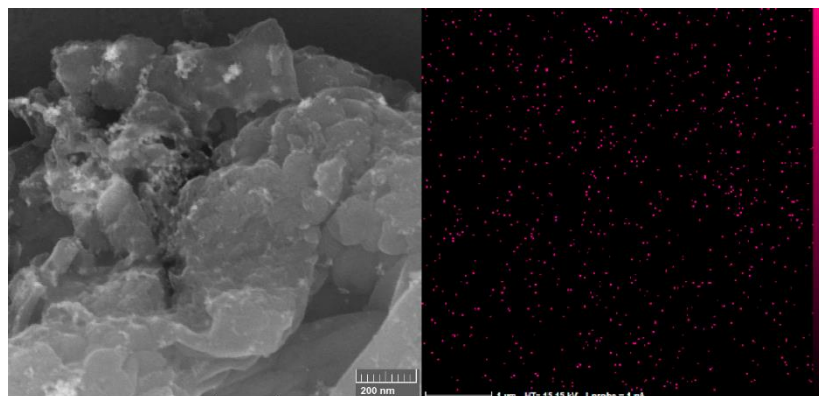
این نتایج حاکی از تثبیت موفق نانوذرات پالادیم و حفظ ساختار بستر اورگانوسیلیکای منظم پس از تثبیت نانوذرات پالادیم در رون حفرات این ساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن می‌باشد.

آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی نانوکاتالیزور Pd@PMO:

آنالیز پلاسمای جفت‌شده نشان داد که میزان بارگذاری فلز پالادیم بر روی سطح جامد در نانوکاتالیزور تهیه شده با استفاده از سدیم‌بور‌هیدرید ۰/۰۱ میلی‌مول بر گرم پالادیم است.

بررسی پراکندگی نانوذرات با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی:

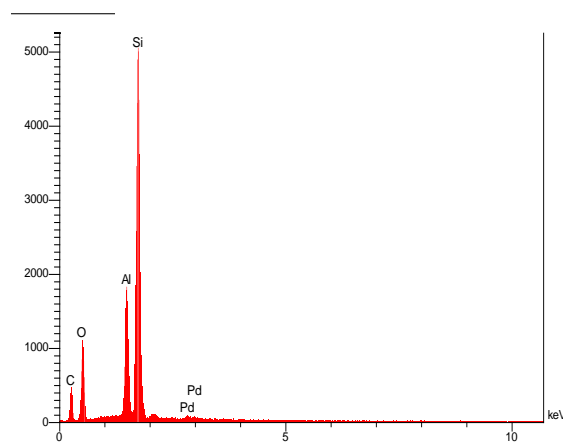
با توجه به نتایج حاصل از آنالیز، مورفولوژی نانوذرات پلادیم به شکل کروی بوده و به صورت پراکنده بر روی بستر اورگانوسیلیکای منظم تثبیت شده است. از طرفی تصاویر نشان داد که نانوذرات پلادیم به صورت یکنواخت بر روی بستر مزوحفره اورگانوسیلیکای منظم قرار گرفته است که این یکنواختی بر روی بستر مزوحفره اورگانوسیلیکای منظم قرار گرفته است که این یکنواختی موجب افزایش سطح کاتالیزور و نیز بهبود کارایی کاتالیزور می شود. زیرا یکنواختی اندازه ذرات امکان نفوذ آسان واکنش گرها و خروج محصولات را در حین فرآیند کاتالیزوری فراهم می کند.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوکاتالیزور Pd@PMO و پراکندگی نانوذرات بر روی بستر اورگانوسیلیکای منظم

بررسی نتایج حاصل از آنالیز EDX نانوکاتالیزور Pd@PMO :

نتایج حاصل از آنالیز اسپکتروسکوپ اشعه X انرژی متفرق نشان دهنده حضور نانوذرات پلادیم بر روی سطح اورگانوسیلیکای منظم می باشد. همچنین به غیر از عنصر Pd عناصر O و Si نیز وجود دارد که مربوط به پیش ماده های استفاده شده در تهیه بستر اورگانوسیلیکای منظم می باشد.



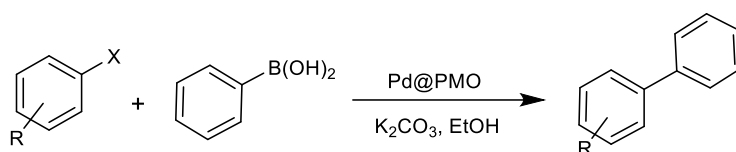
شکل ۴- آنالیز EDX کاتالیزور Pd@PMO

بررسی امکان انجام واکنش سوزوکی در حضور نانوکاتالیزور Pd@PMO:

در این مرحله از پژوهش، فعالیت نانوکاتالیزور مزوساختار Pd@PMO در واکنش جفت شدن سوزوکی ترکیبات گوناگون آریل بورونیک اسید با مشتقات آریل هالید در حضور حلال و بازهای مختلف و مقادیر مختلف نانوکاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی شرایط نشان داد که واکنش در حضور حلال آب پیشرفت چشمگیری نشان نمی‌دهد و در حضور حلال اتانول و درصد مولی کمی از کاتالیزور، دما و زمان مناسب، جفت شدن بیش از ۹۸ درصد آریل هالی دبا فنیل بورونیک اسید را سبب می‌شود.

بررسی حاصل از واکنش آریل هالیدهای مختلف نشان داد که تمام واکنش‌ها کاملاً تمیز و بدون آلودگی بوده و محصولات بی‌آریل مربوطه با بازده خوب تا عالی به دست آمدند.

جدول ۱. واکنش جفت شدن سوزوکی مشتقات مختلف آریل هالید با فنیل بورونیک اسید در حضور نانوکاتالیزور Pd@PMO در حلال اتانول



ردیف	آریل هالید	کاتالیزور (درصد مولی)	دما درجه (سانتیگراد)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)
۱		۰/۲	۶۵	۲/۵	>۹۸
۲		۰/۲	۶۵	۲/۵	۹۸
۳		۰/۳	۷۰	۲/۵	۹۸
۴		۱	۹۰	۱۴	۷۹

۴- نتیجه گیری

به‌طور کلی نتایج حاصل از پژوهش صورت گرفته نشان داد، بستر سنتز شده بستری کارآمد برای پایداری نانوذرات پالادیم بوده و کاتالیزور سنتز شده یک کاتالیزور کارا و قابل بازیافت در واکنش جفت شدن سوزوکی می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از آنالیزهای حاکی از پراکندگی مناسب نانوذرات پالادیم بر روی سطح بستر می‌باشد و سیستم کاتالیزوری مذکور می‌تواند برای تبدیل دامنه وسیعی از مواد اولیه آریل هالید و فنیل بورونیک اسید به محصولات سوزوکی تحت شرایط ملایم به کار برده شود.

۵- مراجع



- [1] Ai, J.; Biazar, E.; Jafarpour, M.; et al. Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs. *Int. J. Nanomed.* **2011**, 6, 1117.
- [2] Liu, J.; Li, X.; Zeng, X. Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste. *J. Alloys Compd.* **2010**, 494, 84.
- [3] Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. A highly active catalyst for the room- temperature amination and Suzuki coupling of aryl chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2413-2416.
- [4] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; et al. Silica- based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.
- [5] Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature.* **1999**, 402, 867.
- [6] Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; et al. Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution. *Org. Lett.* **2000**, 2, 2385-2388.
- [7] Niu, Z.; Peng, Q.; Zhuang, Z.; et al. Evidence of an Oxidative- Addition- Promoted Pd- Leaching Mechanism in the Suzuki Reaction by Using a Pd- Nanostructure Design. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9813.

سنتز، شناسایی و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی نانو ذرات منگنزاکسید دوپه شده با کاتیون ایتربیم

یونس حنیفه پور*

دانشکده شیمی، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: salari.younes1357@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش ترکیبات منگنز اکسید (Mn_3O_4) دوپه شده با کاتیون ایتربیم با روش موثر هیدروترمال در مقیاس نانو تهیه گردید. جایگزینی کاتیون ایتربیم به جای منگنز در ساختار کریستالی منگنز اکسید موجب بوجود آمدن موادی جدید با خواص فیزیکی و مورفولوژی متفاوت گردید. تکنیک های SEM ، XPS ، XRD و اسپکتروسکوپی جذبی DRS برای شناسایی مواد سنتز شده بکار گرفته شد. باتوجه به الگوهای پراش اشعه ایکس مواد تهیه شده دارای ساختار کریستالی اسپینلی منگنز اکسید می باشند. خاصیت فوتوکاتالیستی نمونه های تهیه شده برای حذف رنگ متیل نارنجی تحت فرایند فوتوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی در محیط آبی مورد استفاده و ارزیابی قرار گرفت. آزمایشات نشان می دهد که با افزایش مقدار دوپانت درصد حذف رنگ افزایش یافته و بیشترین مقدار بدست آمده برای حذف آلاینده مربوط به نمونه منگنز اکسید دوپه شده با ایتربیم ($x=0.08$) می باشد. همچنین نقش عوامل متعدد مثل غلظت رنگ، مقدار کاتالیست و زمان انجام فرایند فوتوکاتالیستی مطالعه شد. بررسی ها نشان داد در حضور عامل های تله اندازه رادیکالی و آنیونی درصد حذف رنگ بطور قابل توجهی تفاوت نشان می دهد.

واژگان کلیدی: ایتربیم، هیدروترمال، فوتوکاتالیست

۱- مقدمه

امروزه آلودگی آب و بحران انرژی در سطح جهانی بیشتر مطالعات علمی را به خود اختصاص داده است [1]. پتانسیل کاربردی ترکیبات معدنی دوپه شده با کاتیون های لانتانیدی تحقیقات گسترده ای را در زمینه های متنوع از قبیل وسایل ترموالکتریک تصویربرداری فلورسانس و نشان دار کردن مواد بیولوژیکی و دیودهای نشرکننده نور با توسعه سطوح انرژی در لابلای گاف انرژی به همراه داشته است [2-4]. بعلاوه بهینه سازی گاف انرژی با استفاده از دوپانت ها در حذف آلاینده ها و آبهای الوده توسعه پیدا کرده اند [5-7].

یکی از عوامل محدود کننده نیمه هادی ها ترکیب سریع زوج حفره-الکترون هست و این موضوع می تواند با جایگزین کردن کاتیون ها بهبود یابد. این کاتیون ها به عنوان گیرنده های الکترون-حفره عمل کرده و زمان حمل بار را افزایش می دهد و باعث کاهش احتمال ترکیب زوج الکترون-حفره میشوند. منگنز اکسید با ساختار اسپینل به عنوان اکسید فلزی مرکب از دو حالت اکسایش کاربرد های زیادی در کاتالیست های اکسیداسیون CO ، NO ، بنزن و سوپر خازن ها پیدا کرده است [8,9].

در این تحقیق روشی ساده برای تهیه منگنز اکسید خالص و ترکیبات دوپه شده آن با ایتربیم معرفی شده و عملکرد نانومواد ساخته شده در حذف رنگ متیل نارنجی به عنوان نمونه ماده آلی (جدول ۱) بررسی شده است.

جدول ۱- ویژگی های رنگ متیل نارنجی

Chemical structure	
Color index name	C.I. Acid Orange 52
Molecular formula	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
λ_{\max} (nm)	464

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- مواد

منگنز استات ۴ آبه (درصد خلوص ۹۹٪)، ایتربیم استات هیدراته (درصد خلوص ۹۹٫۹۵٪) از شرکت سیگما-آلد ریچ و هیدروکسید پتاسیم از شرکت مرک خریداری شد و بدون هیچ خالص سازی به عنوان مواد شروع کننده واکنش استفاده شد. هم چنین رنگ متیل نارنجی از شرکت Zhejiang Yide خریداری شد.

۲-۱-۲- روش کار

در روش معمول منگنز استات ۴ آبه به همراه مقادیر مناسب از ایتربیم استات هیدراته و ۱ میلی مول هیدروکسید پتاسیم را در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و ۱۵ دقیقه هم میزنیم و سپس به ظرف راکتور تفلونی ۱۰۰ میلی لیتری پوشیده شده با ظرف استیل منتقل گردید و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۷۰°C حرارت داده شد و در دمای اتاق تدریجی سرد شد. سپس محصول سیاه رنگ بدست آمده صاف و با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید.

۲-۱-۳- شناسایی

تشخیص فازهای بلوری با استفاده از دیفرآکتومتر اشعه X مدل PANalytical با استفاده از لامپ مس با $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ انجام گرفت. مورفولوژی مواد تهیه شده با استفاده از دستگاه SEM مدل JEOL JSM-6700F انجام



شد. آنالیز عنصری XPS با استفاده از دستگاه (K-ALPHA, UK) صورت گرفت و اسپکتروسکوپی DRS نمونه ها با Varian Cary 3 بدست آمد.

۲-۱-۳- ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی

فعالیت کاتالیتیکی ترکیبات سنتز شده در برابر حذف رنگ متیل نارنجی به عنوان ماده آلوده کننده مورد ارزیابی قرار گرفت. در روش معمول مقدار ۰,۱ گرم از نانوکاتالیست به صورت سوسپانسیون به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آبی رنگ مورد نظرها غلظت اولیه مشخص اضافه شد و تابش نور مرئی بوسیله لامپ فلورسانس ۴۰ وات انجام گرفت. به کمک اسپکتروسکوپی UV-Vis مقادیر جذب محلول بدست آمد و با استفاده از فرمول ۱ میزان حذف رنگ به صورت درصدی محاسبه شد.

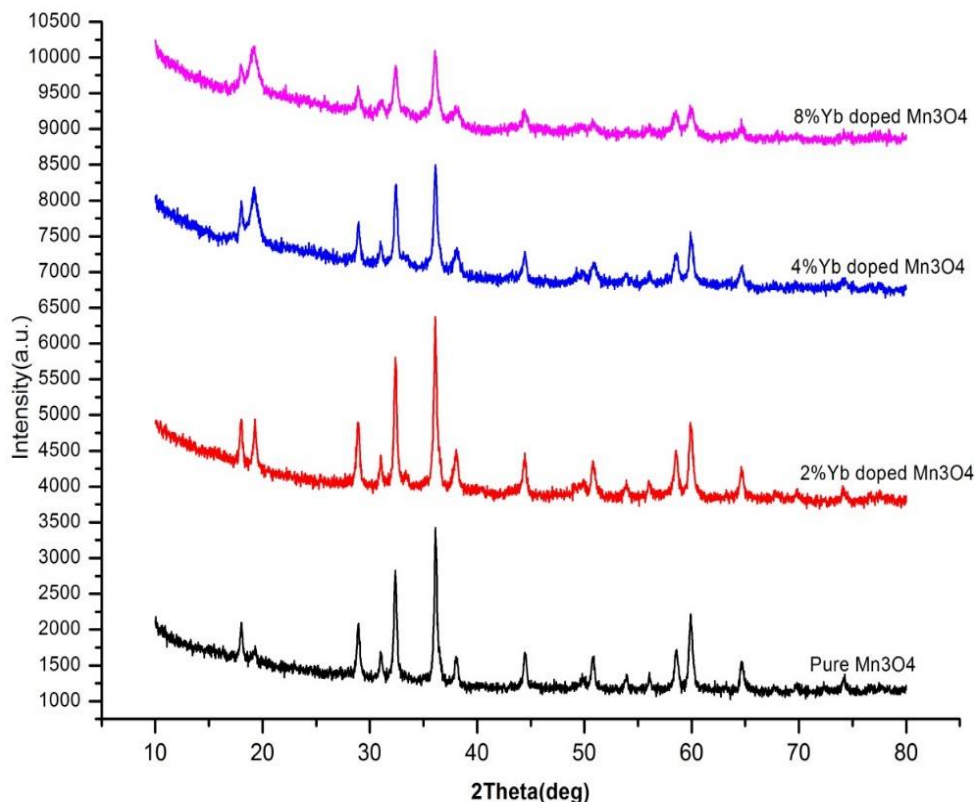
$$\text{درصد حذف رنگ} (\%) = [1 - (C / C_0)] \times 100 \quad (1)$$

برای تکرار آزمایش کاتالیست جمع آوری شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده و سپس خشک گردید و برای آزمایش جدید استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

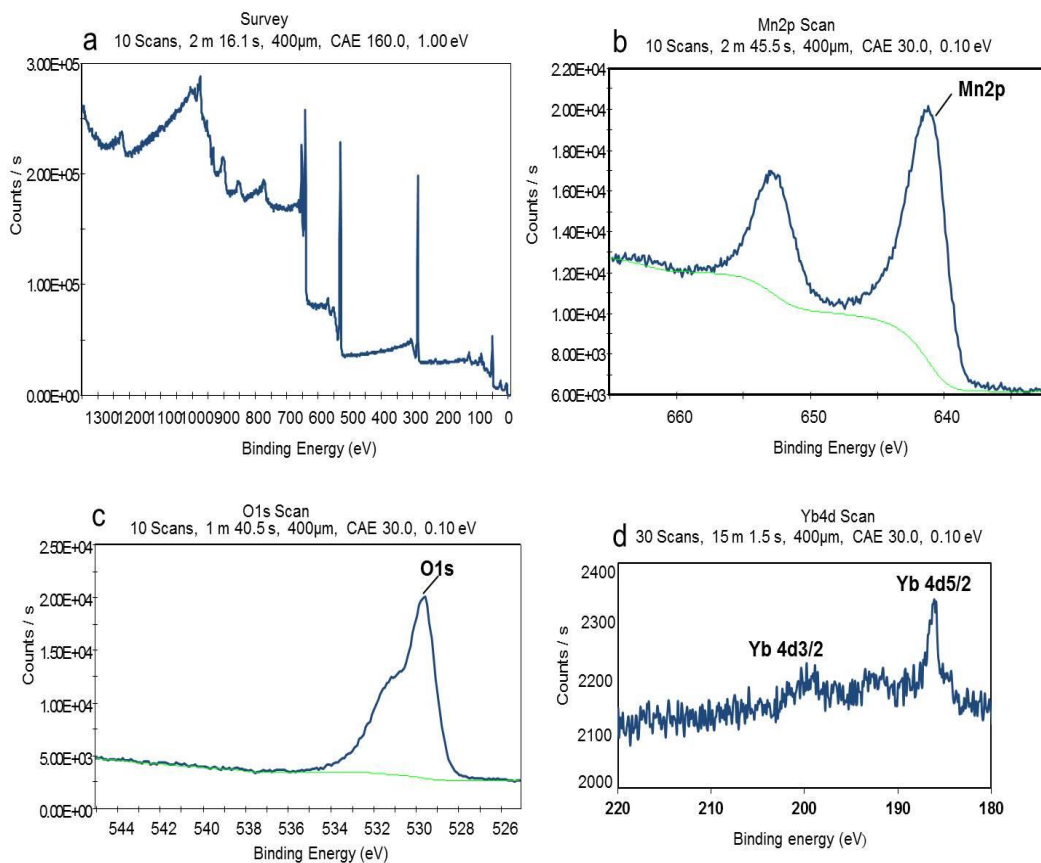
۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

پراش پودر اشعه X در شکل ۱ نشان می دهد که بلورهای Mn_3O_4 و ترکیبات دوپه شده آن با کاتیون ایتربیم به فاز اسپینل تعلق دارند (JCPDS No.18-0803) و هیچ پیک ناخالصی تا غلظت ۸ درصد دوپه در الگوی مربوطه دیده نمی شود [10].



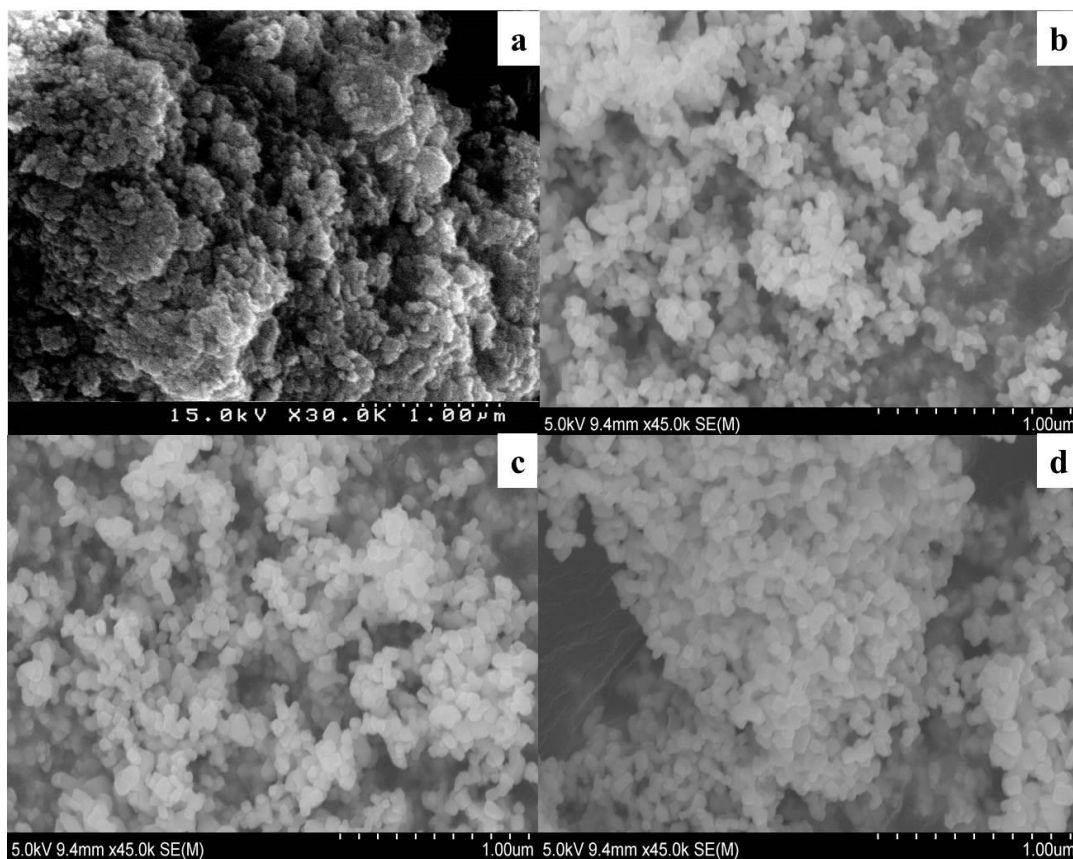
شکل ۱- الگوی P-XRD منگنزاکسید دوپه شده با کاتیون ایتربیم $Mn_{3-x}Yb_xO_4$ ($x=0$ to $x=0.08$)

آنالیز عنصری منگنزاکسید خالص و ترکیبات دوپه شده آن با روش XPS انجام گرفت. شکل ۲ الگوی XPS مربوط به نمونه ۸ درصد دوپه با ایتربیم منگنزاکسید را نشان می دهد. برای کالیبره کردن انرژی پیوند سطح C1s در مقدار 284.7 eV انتخاب شد. شکل 2b طیف باریک منگنز را نشان می دهد به طوریکه حالت های $Mn\ 2p_{3/2}$ و $Mn\ 2p_{1/2}$ با در نظر گرفتن جفت شدن اسپین اربیت در مقادیر 653.85eV و 641.69 eV ظاهر شد. همچنین پیک اصلی در 530.08 eV مربوط به O1s اکسیژن می باشد. دو پیک مشاهده شده در مرکزیت 185.88eV و 200.38 eV به حالت های $Yb\ 4d_{5/2}$ و $Yb\ 4d_{3/2}$ مربوط است [11-12].

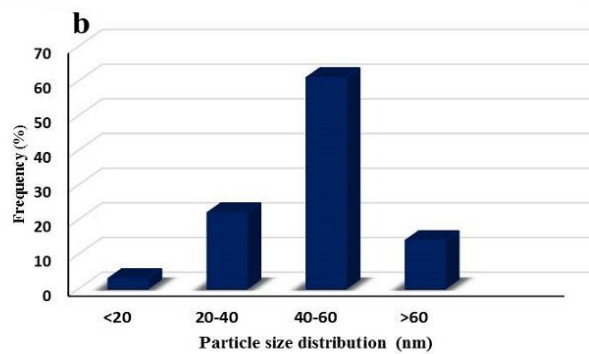
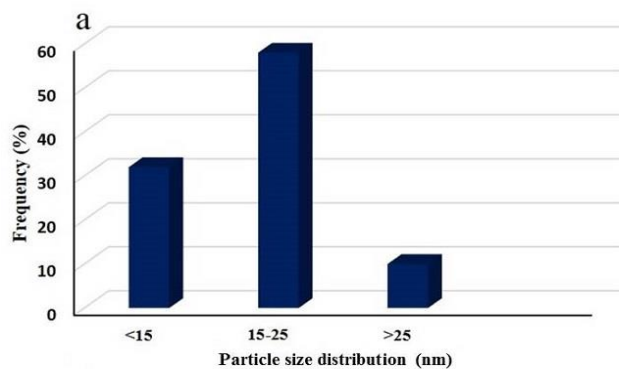


شکل 2- طیف XPS نانوذرات منگنز اکسید دوپه شده با ایتربیم ($x = 0.08$)

شکل 3(a-d) تصاویر SEM نانو ذرات سنتز شده با فرمول شیمیایی $Mn_{3-x}Yb_xO_4$ ($x=0$ to $x=0.08$) را نشان می دهد. همانگونه که از تصاویر بر می آید، دوپه کردن یونهای ایتربیم بجای کاتیونهای منگنز در شبکه کریستالی مورفولوژی نانو ذرات های Mn_3O_4 را تغییر نمی دهد و با افزایش مقدار دوپانت سایز نانو ذرات بزرگتر میشود. قطر متوسط این نانو ذرات از روی نمودار توزیع ذرات (شکل 4) برای منگنز اکسید خالص تقریباً 40- 50 نانومتر و برای نمونه 8 درصد دوپه با ایتربیم در حدود 60-15 نانومتر می باشد .



شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات سنتز شده با فرمول شیمیایی $Mn_{3-x}Yb_xO_4$ ($x=0(a), x=0.02(b), x=0.04(c), x=0.08(d)$)



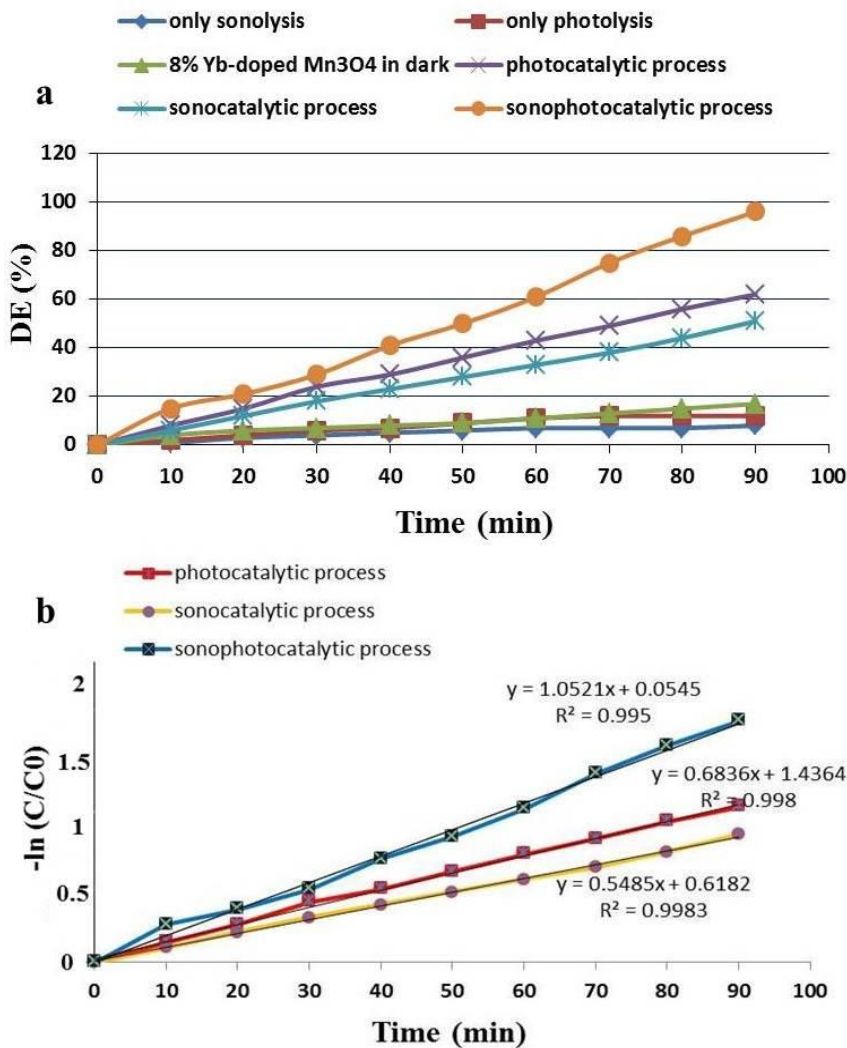
شکل ۴- اندازه توزیع ذرات مربوط به (a) Mn_3O_4 خالص and (b) 8% Yb-doped Mn_3O_4

طیفهای جذبی ترکیبات سنتزی با فرمول $Mn_{3-x}Yb_xO_4$ ($x=0$ to $x=0.08$) نشان دهنده کاهش گاف انرژی با افزایش میزان دوپه می باشد که بنظر می رسد تغییر اندازه نانوذرات بی تاثیر در آن نباشد [13-15]. گاف انرژی محاسبه شده برای غلظتهای مختلف ایتربیم در جدول ۲ آورده شده است.

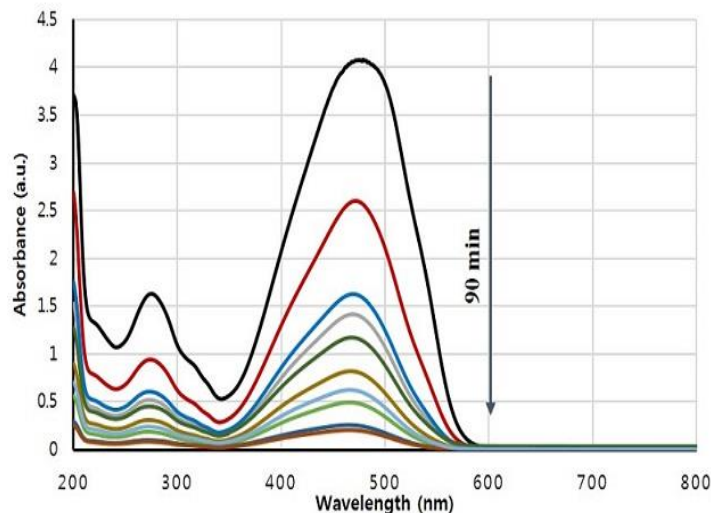
جدول ۲ گاف انرژی برای غلظتهای مختلف ایتربیم در ترکیبات $Mn_{3-x}Yb_xO_4$

۳,۴۳	۳,۴۸	۳,۵۰	۳,۵۳	گاف انرژی بر حسب الکترون ولت
۰,۰۸	۰,۰۴	۰,۰۲	۰	X (مول ایتربیم دوپه شده)

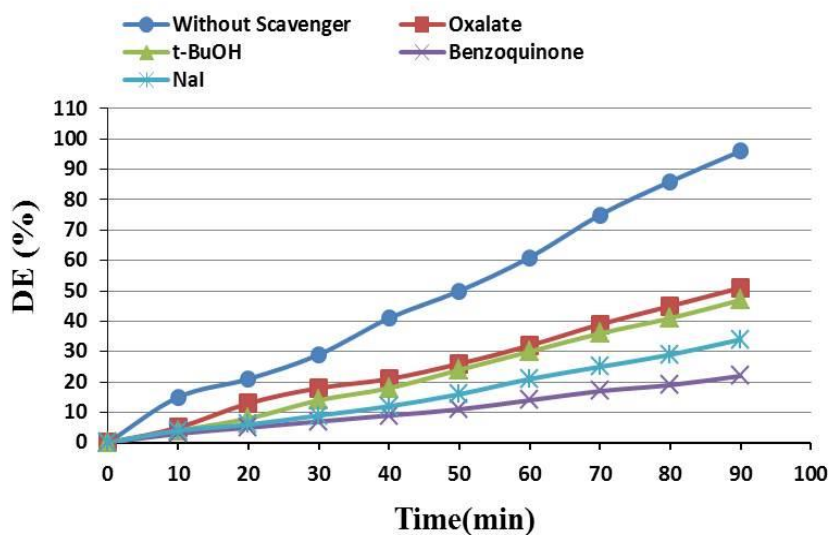
برای بررسی و مقایسه فرایندهای مختلف سونو، فوتو و سونوفوتوکاتالیست در حذف رنگ مجموعه ای از آزمایشات انجام گرفت که در شکل ۵ آورده شده است. در مورد فرایند فوتوکاتالیستی میزان حذف رنگ برابر ۶۲ درصد تحت تابش نور مرئی بدست آمد. این مقدار برابر ۵۱ درصد در فرایند سونوکاتالیستی ثبت شد. در فرایند ترکیبی سونوفوتوکاتالیستی میزان حذف رنگ به ۹۶ درصد رسید که این نتیجه در مورد نمونه ۸ درصد دوپه با ایتربیم می باشد. علت این امر میتواند به تولید بیشتر گونه های اکسیژن فعال حین فرایند ترکیبی سونوفوتوکاتالیستی باشد. نتایج نشان می دهد که با افزایش عامل دوپانت درصد حذف رنگ نیز افزایش می یابد.



شکل ۵- مقایسه فرایندهای مختلف در حذف رنگ متیل نارنجی با در نظر گرفتن شرایط زیر : [Dye] = 20 mg/L, [Catalyst] = 1 g/L
 با اندازه گیری جذب محلول در فواصل ۱۰ دقیقه بوسیله اسپکتروفوتومتر UV-Vis غلظت رنگ متیل نارنجی تحت فرایند
 سونوفوتوکاتالیتیک کاهش نشان می دهد. پس از ۹۰ دقیقه پیک اصلی رنگ مربوطه حذف شده و میزان درصد حذف رنگ
 برابر ۹۶ درصد بدست آمد (شکل ۶).



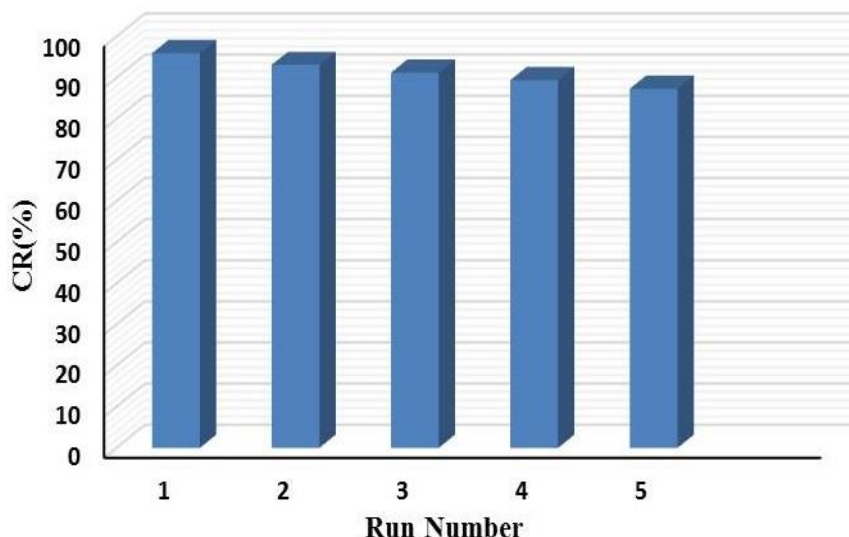
شکل ۶- طیف جذبی حذف رنگ در حضور منگنز اکسید دوپه شده با ایتربیم ($x=0.08$) تحت فرایند سونوفوتوکاتالیز درصد حذف رنگ متیل نارنجی با افزودن آنیون هایی مثل یدید اگسلات و دیگرگیرنده های رادیکالی مانند بوتانول و بنزوکینون مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. در حضور بوتانول به عنوان گیرنده رادیکال هیدروکسیل میزان حذف رنگ کاهش ۴۹ درصدی نشان میدهد. با افزودن یون یدید و اگسلات این کاهش برابر ۵۱ و ۳۴ درصد است. در حضور گیرنده رادیکالی سوپراکسید، بنزوکینون بیشترین ممانعت از عملکرد کاتالیست مشاهده میشود که برابر ۲۲ درصد می باشد.



شکل ۷- اثرات مهارکننده های مختلف بر راندمان حذف رنگ تحت شرایط زیر:

$$[\text{dye}] = 20 \text{ mg/L}, [\text{Catalyst}] = 1 \text{ g/L}, [\text{Scavenger}] = 5 \text{ mM}$$

شکل ۸ پایداری نانوکاتالیست را در استفاده مجدد در ۵ آزمایش مکرر نشان می دهد که عملکرد کاتالیست نسبت به تست اول بدون تخریب کاتالیست همراه بوده و کاهش ناچیزی نشان میدهد.



شکل ۸- راندمان حذف رنگ پس از ۵ آزمایش مکرر

۴- نتیجه گیری

نانوذرات Mn_3O_4 و ترکیبات دوپه شده بوسیله روش هیدروترمال با راندمان بالا تهیه و شناسایی شد و برای حذف رنگ متیل نارنجی تحت فرایند های فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. جایگزینی یونهای ایتربیم به جای منگنز توسط آنالیز XPS تایید شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار دوپانت فعالیت نانوکاتالیست نیز افزایش می یابد که دلیل این عملکرد رابطه مستقیم با کاهش باند گپ در نمونه های دوپه شده است. بهترین عملکرد کاتالیست مربوط به نمونه ۸ درصد دوپه تحت شرایط سونوفوتوکاتالیست بوده و با افزایش گیرنده های رادیکالی مثل آنیونها و بنزو کینون میزان حذف رنگ به طور قابل ملاحظه ای کاهش نشان میدهد. بر اساس نتایج ترکیبات دوپه شده فوق می توانند به عنوان کاتالیست موثر در حذف آلاینده های آلی مرد استفاده قرار گیرند.

5- مراجع

- [1] S. Kumar, B. Ahmed, A. Ojha, J. Das, A. Kumar, Mater. Res. Bull. **2017**, 90, 224.
- [2] T. Tachikawa, T. Ishigaki, J.G. Li, M. Fujitsuka, T. Majima, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 5348.
- [3] F. Wang, Y. Han, C.S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, Nature, **2010**, 463, 1061.
- [4] Y. Sun, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu, X. Kong, Q. Zeng, Y. Zhang, H. Zhang, J. Lumin. **2008**, 128, 15.
- [5] A. Alemi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, B.-K. Min, Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. **2011**, 390, 142.
- [6] N. Hamnabard, Y. Hanifehpour, B. Khomami, S.W. Joo, Mater. Lett. **2015**, 145, 253.
- [7] S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, N. Gohar, J. Hazard. Mater. **2009**, 170, 560.
- [8] M. Johns, P. Landon, T. Alderson T., Hutchings G. J., Chem. Commun. **2001**, 2454.
- [9] H. Einaga, S. Futamura, J. Catal. **2004**, 227, 304.



- [10] C.L. Shao, H.Y. Guan HY, Y.C. Liu, *et al.* J .Solid .Stat. Chem. **2004**, 177, 2628.
- [11] R. Al-Gaashania, , S. Radiman , A.R. Daud , N. Tabet , Y. Al-Douri, Ceram.Int. **2013**, 39, 2283.
- [12] B. P. Singh, A. K. Parchur, R. S. Ningthoujam, P. V. Ramakrishna, S. Singh, P. Singh, S. B. Rai , R. Maalej, Phys.Chem.Chem.Phys. **2014**, 16, 22665
- [13] T. Yetim, T. Tekin, Kinet. Catal. **2016**, 57, 578.
- [14] A. Khataee, A. khataee, M. Fathinia Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Ind. Eng. Chem. Res. **2013**,52,13357.
- [15] Y. Hanifehpour, B. Mirtamizdoust, M. Cheney, S.W. Joo, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **2017**, 28, 11654.

مطالعه مقایسه‌ای گوگردزدایی اکسایشی از سوخت‌های گازوئیل و بنزین توسط نانو کامپوزیت NiPOM/NiO

معصومه اقمشه، محمدعلی رضوانی*

دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: marezvani@znu.ac.ir

چکیده

گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوئیل و بنزین با استفاده از هیدروژن پراکسید/استیک اسید به کمک نانو کامپوزیت سنتز شده به عنوان کاتالیزور کارآمد، به منظور حذف آلاینده محیطی انجام گرفت. در این سیستم گوگردزدایی اکسیداسیونی (ODS) در شرایط واکنش به سولفون‌های مربوط اکسید شده و سپس توسط استخراج، حذف شد. نانو کامپوزیت $(n-C_4H_9)_4N_4[PW_{11}NiO_{39}]/NiO$ (NiPOM/NiO) سنتز شده به کمک طیف سنجی FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت و مورفولوژی آن با استفاده از تصویر SEM مورد بررسی قرار گرفته شد. میزان حذف گوگرد و خواص فیزیکی و شیمیایی در گازوئیل و بنزین در شرایط استاندارد مورد مقایسه قرار گرفته شد. میزان درصد حذف گوگرد از گازوئیل و بنزین به ترتیب ۹۷ و ۹۴ درصد محاسبه شد. از مزایای این روش می‌توان به: شرایط ملایم، هزینه کم، سادگی و سبز بودن اشاره کرد. واژگان کلیدی: کاتالیست، بنزین، گازوئیل، گوگردزدایی

۱- مقدمه

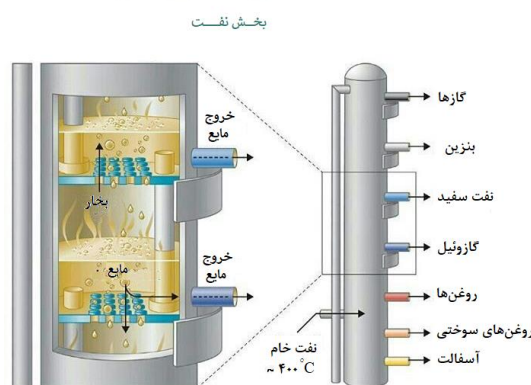
کاتالیست، فن‌آوری کلیدی در فرایندهای شیمیایی می‌باشد. با توجه به محدودیت‌های شناخته شده از واکنش‌ها، شیمی‌دانان جستجوی خود را برای واکنش‌های کاتالیزوری که قادر به غلبه بر موانع انرژی می‌باشد آغاز کرده‌اند. کاتالیست‌ها را بر حسب کاربرد و محیط واکنش به سه دسته کاتالیست‌های همگن، ناهمگن و کاتالیست‌های انتقال فاز تقسیم‌بندی می‌کنند. کاتالیزور همگن معمولاً دارای فعالیت بالا می‌باشد، اما مشکل در جداسازی، بازیافت و استفاده مجدد می‌باشد؛ در مقابل کاتالیزور ناهمگن دارای جداسازی و بازیافت آسان می‌باشد و فعالیت آن نسبت به همتایان همگن کمتر است.

علاوه بر این، جداسازی کاتالیزور همگن از محصولات کار دشواری می‌باشد، بنابراین در طول چند سال گذشته به بستر نشانی پلی‌اکسومتالات روی بسترهای مناسب به شکل کاتالیزور ناهمگن تلاش شده است. کاتالیزور ساپورت شده نه تنها می‌تواند مقدار مصرفی پلی‌اکسومتالات را کاهش دهد، بلکه مشکل جداسازی و بازیافت کاتالیست را نیز حل می‌کند. مواد گوناگون به عنوان بستر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

بنزین و گازوئیل دو مثال کلاسیک از سوخت های فسیلی است که در طول زمان به تغییرات مداوم در خصوص ویژگی هایشان پرداخته اند تا عملکردشان را در موتورهای خودرو بهبود بخشند و در عین حال، قوانین فزاینده ای را در سراسر جهان وضع شده است را برآورده می کنند.

حذف گوگرد باعث حذف بوی بد محصولات نفتی خواهد شد. در سوخت های سنگین باعث جلوگیری از خوردگی تجهیزات نفتی، آلودگی هوا و جلوگیری از انتشار دی اکسید گوگرد در محیط زیست در زمان سوختن می شود. دی اکسید گوگرد می تواند به عنوان یک عامل اصلی باران های اسیدی باشد؛ که این یک تهدید برای محیط زیست و سلامت انسان ها می باشد.

برج جداسازی تقطیر (شکل ۱)، براساس عملیات انتقال جرم بین فازها انجام می شود. در نتیجه این فرآیند براساس تفاوت در جرم مولکولی و نقطه جوش می باشد. همچنین بخش عمده ای از نفت خام را به چندین محصول جدا می کند. متداول ترین روش جداسازی، تبخیر و چگالش مکرر یا عمل تقطیر می باشد. برج های تقطیر در جداسازی ترکیباتی به کار می رود که به وسیله روش های فیزیکی قابل جداسازی نباشند. این روش جداسازی بر اساس توزیع مواد بین فاز مایع و گاز انجام می گیرد و شرط لازم برای استفاده از این روش در جداسازی تفاوت در نقطه جوش ترکیبات می باشد [۱-۴].



شکل ۱. برج جداسازی تقطیر

در این پژوهش تلاش های بسیاری به منظور توسعه کاتالیزور انتقال فاز (PTCs) اختصاص داده شده است که این کاتالیست دارای فعالیت بالا، از بین بردن محدودیت انتقال جرم و دسترسی به سایت های فعال بسترهای کاتالیزوری را بهبود می بخشد. خواص کامپوزیت سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفته شد و در نهایت به بررسی میزان حذف گوگرد از دو برش از مشتقات نفتی (گازوئیل و بنزین) پرداخته شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش ها

۲-۱-۱- مواد

مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این سنتز تجاری بوده و در دسترس می باشند. هیدروژن پراکسید ۳۰٪ حجمی، استیک اسید ۹۹/۷٪، سدیم تنگستات دی هیدرات، هیدروژن فسفات دی سدیم و تترا متیل آمونیوم بروماید از سیگما آلد ریچ خریداری شد. نیکل نیترات هگزاهیدرات و اسیدسیتریک مونوهیدرات خریداری شده از مرک می باشد. گازوئیل و بنزین مورد استفاده به ترتیب با تراکم ۰/۸۳۷ و ۰/۷۹۸ g/mL در ۱۵ درجه سانتیگراد و گوگرد کل، ۹۸ و ۴۹ درصد وزنی می باشد.

۲-۱-۲-۲-۲ روش کار

۲-۱-۲-۱-۲-۲ تهیه نانو ذرات NiO

برای تهیه نانو ذرات نیکل نیترات (NiO)، در ابتدا ۱/۹ گرم (۱۰ میلی مول) از سیتریک اسید مونوهیدرات در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. پس از انحلال کامل، این محلول قطره قطره به ۱۵ میلی لیتر از محلول آبی حاوی ۲/۹ گرم (۱۰ میلی مول) از نیکل نیترات در ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ دقیقه به صورت ژل سبز اضافه شده است. ژل بدست آمده در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت دو ساعت خشک شده و سپس نمونه خشک در ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت چهار ساعت کلسینه شد.

۲-۲-۱-۲-۲-۲ سنتز NiPOM

در ابتدا ۳/۲۹ گرم (۱۰ میلی مول) سدیم تنگستات دی هیدرات در ۲۰ mL آب مقطر حل شد و به محلول تهیه شده، ۰/۱۳ گرم (۰/۹۱ میلی مول) هیدروژن فسفات دی سدیم و ۰/۳۵ گرم (۱/۲ میلی مول) نیکل نیترات، اضافه شد. سپس pH محلول و دمای آن در ۴/۵ و ۸۰-۸۵ درجه سانتیگراد ثابت شد. محلول آبی تهیه شده از ۱/۴۵ گرم (۴/۵ میلی مول) تترا بوتیل آمونیوم بروماید به آرامی به محلول بالا اضافه شده است. محلول به شدت هم زده شد و در نهایت رسوب سفید رنگ NiPOM بدست آمد که با استفاده از کاغذ صافی، صاف و توسط استونیتریل و اتر شست و شو داده شد؛ سپس در شرایط متعارفی خشک گردید [۵].

۲-۲-۱-۲-۳ سنتز نانو کامپوزیت NiPOM/NiO

نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش سل-ژل بدست آمد. در هنگام تشکیل ژل سبز رنگ از نیکل نیترات و سیتریک اسید، محلول تهیه شده از NiPOM به آرامی به آن اضافه شد و محلول بدست آمده به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد هم زده شد؛ سپس به مدت چهار ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد.

۲-۱-۲-۴-گوگردزدایی اکسیداسیونی از گازوئیل واقعی

۵۰ میلی لیتر گازوئیل واقعی به بالن موجود در حمام آب گرم افزوده شد. ۰/۱ گرم نانوکاتالیزور به محلول فوق اضافه گشته و به منظور همگن شدن به شدت هم زده شد. مخلوطی از استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۱:۱ قطره قطره به محلول اضافه گردید. فرآیند ODS، به مدت دو ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به طول انجامید. سپس محلول در دمای اتاق سرد شد. محلول داخل بالن به دکانتور انتقال یافته و سولفون‌های موجود در گازوئیل اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر حلال استخراجی قطبی (استونیتریل) جداسازی گردید. بعد از افزودن استونیتریل، دو فاز تشکیل شد. فاز آبی را جدا نموده و این عمل دو بار تکرار شد. مقدار کل گوگرد و مرکاپتان بنزین قبل و بعد واکنش، به روش تست‌های استاندارد (ASTM D-4294 و ASTM D-3227) مشخص شده‌اند.

۲-۱-۲-۵-گوگردزدایی اکسیداسیونی از بنزین واقعی

۵۰ میلی لیتر بنزین واقعی به بالن موجود در حمام آب گرم افزوده شد. ۰/۱ گرم نانوکاتالیزور به محلول فوق اضافه گشته و به منظور همگن شدن به شدت هم زده شد. مخلوطی از استیک اسید و هیدروژن پراکسید در نسبت حجمی ۲:۱ قطره قطره به محلول اضافه گردید. فرآیند ODS، به مدت یک ساعت و در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد به طول انجامید. پس از اینکه دمای محلول به دمای اتاق رسید، سولفون‌های موجود در بنزین اکسید شده به وسیله ۱۰ میلی لیتر حلال استخراجی قطبی (استونیتریل) جداسازی گردید. فاز آبی را جدا نموده و این عمل دو بار تکرار شد. مقدار کل گوگرد و مرکاپتان بنزین قبل و بعد واکنش، به روش تست‌های استاندارد (ASTM D-4294 و ASTM D-3227) مشخص شده‌اند [۶].

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

طیف‌های FT-IR در شکل ۲ نمایش داده شده است.

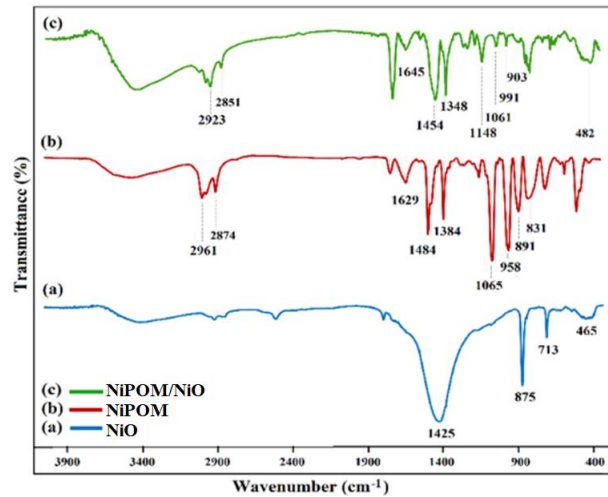
(a) پیک‌های مربوط به اکسید نیکل در ۴۶۵، ۷۱۳، ۸۷۵ و ۱۴۲۵ cm^{-1} ظاهر شده است. پیک گسترده در ۴۶۵ cm^{-1} توسط باند ارتعاشی Ni-O و ۷۱۳ مربوط به باند کششی Ni-O-H می‌باشد [۷].

(b) پیک‌های مربوط به NiPOM در ۱۰۶۵، ۹۵۸، ۸۹۱ و ۸۱۳ cm^{-1} که الگوی مشخصه ساختار پلی‌اکسومتالات کگین می‌باشد، نمایش داده شده است. پیک ۱۰۶۵ cm^{-1} مربوط به باند کششی P-O_a از چهاروجهی PO₄ اختصاص داده شده است.

باند کششی W-O_d و کشش پیوندهای اکسیژن پل W-O_b-W بین اکسیژن‌های گوشه به اشتراک گذاری شده و اکسیژن‌های لبه به اشتراک گذاری شده W-O_c-W در هشت‌وجهی WO₆ نسبت داده می‌شوند. علاوه بر این پیک‌هایی در ۱۴۸۴ و ۱۳۸۴

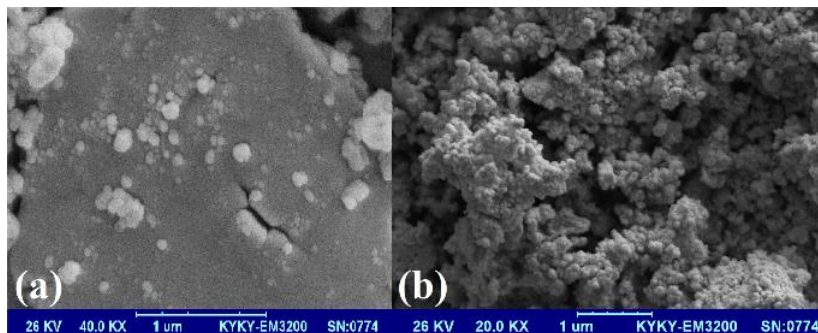
cm^{-1} مربوط به ارتعاشات قیچی مانند N^+-CH_3 ، ۲۹۶۱ و ۲۸۷۴ ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن CH_2 از کاتیون تترامتیل آمونیوم نسبت داده می‌شود [۶-۸].

(c) پیک‌های موجود در پلی‌اکسومتالات در محصول با مقداری جابجایی مشخص شده است و پیک‌های اکسید نیکل با مقداری پوشش توسط باندهای NiPOM/NiO در ۱۳۴۸، ۱۴۵۴ و ۴۸۲ مشاهده شده، که نشان دهنده تأیید سنتز موفق کامپوزیت می‌باشد.



شکل ۲. FT-IR کاتالیست

مورفولوژی سطح نمونه به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر a بستر NiO و تصویر b، NiPOM را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که NiPOM/NiO بر روی سطح اکسید نیکل با موفقیت تثبیت شده است.



شکل ۳. تصاویر SEM

۱-۱-۱-۱ بررسی تأثیر کاتالیزور NiPOM/NiO بر خصوصیات بنزین

بررسی تأثیر کاتالیزور NiPOM/NiO بر خصوصیات بنزین داده‌های بدست آمده از آنالیز در جدول ۱ تعدادی از خواص

بنزین در قبل و بعد از گوگردزایی گزارش شده است.

مشاهده شد، مقدار گوگرد کل از ۰/۸۹۴ به ۰/۰۱۴ wt.٪ کاهش یافته و همچنین مقدار مرکپتان از ۹۸ به ۴ ppm کاهش یافته است. به بیان دیگر طبق رابطه ۱ راندمان حذف گوگرد و مرکپتان به ترتیب ۹۸ و ۹۶٪ می باشد. این در حالی می باشد که دیگر خواص بنزین تغییر چندانی نداشته در نتیجه کاتالیزور در جهت حذف ترکیبات گوگردی بسیار مؤثر عمل کرده و کیفیت بنزین بدست آمده ارتقاء یافته است.

$$\text{Desulphurization \%} = \frac{(TS_1 - TS_2)}{TS_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

جدول ۱. گوگردزایی اکسیداسیونی بنزین توسط کاتالیزور NiPOM/NiO

شماره	مشخصات گازوییل	واحد	روش	قبل از ODS	بعد از ODS
۱	گوگرد کل با X-Ray	wt.٪	ASTM D 4294	۰/۴۹۸۶	۰/۰۱۴۵
۲	مرکپتان	ppm	ASTM D 3227	۹۸	۴
۳	چگالی با هیدرومتر در ۱۵ °C	g/mL	ASTM D 1298	۰/۷۹۸۶	۰/۷۹۸۵
۴	نمک	PTB	ASTM D 3230	۱۴	۱۴
۵	میزان آب با دستگاه تقطیر	vol.٪	ASTM D 4006	ناچیز	ناچیز
	IBP	°C		۴۹/۱	۴۸/۸
	FBP	°C		۲۰۹/۴	۲۰۹/۲
۶	تقطیر	vol.٪	ASTM D 86	۱۱۹/۶	۱۱۹/۴
				۱۸۷/۳	۱۸۷/۱
				۲۰۷/۶	۲۰۷/۴

۱-۱-۱-۲- بررسی تأثیر کاتالیست NiPOM/NiO بر خصوصیات گازوئیل

داده های بدست آمده از آنالیز در جدول ۲، تعدادی از خواص گازوئیل در قبل و بعد از گوگردزایی را گزارش می کند. مشاهده شد که مقدار گوگرد کل از ۰/۹۸۵ به ۰/۰۵۲ wt.٪ کاهش یافته و همچنین مقدار مرکپتان از ۲۸۷ به ۱۱ ppm کاهش یافته است. به بیان دیگر طبق رابطه ۱ راندمان حذف گوگرد و مرکپتان به ترتیب ۹۵ و ۹۶٪ می باشد. این در حالی می باشد که دیگر خواص گازوئیل تغییر چندانی نداشته در نتیجه کاتالیزور در جهت حذف ترکیبات گوگردی بسیار مؤثر عمل کرده و کیفیت گازوئیل بدست آمده ارتقاء یافته است.

جدول ۲. گوگردزایی اکسیداسیونی گازوئیل توسط کاتالیزور NiPOM/NiO

شماره	مشخصات گازوئیل	واحد	قبل از ODS	بعد از ODS اول	بعد از ODS دوم
۱	گوگرد کل	wt.٪	۰/۹۸۵۴	۰/۰۵۲۲	۰/۰۵۲۴
۲	چگالی ۱۵ °C	g/mL	۰/۸۳۷۲	۰/۸۳۷۱	۰/۸۳۷۱
۳	مرکپتان	ppm	۲۸۷	۱۱	۱۰

۱۴۴	۱۴۴	۱۴۵	°F	نقطه اشتعال	۴	
۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	vol. %	مقدار آب	۵	
-۴	-۴	-۴	°C	نقطه ابر	۶	
۱/۵	۱/۵	۱/۵	-	تست رنگ	۷	
۲/۸	۲/۸	۲/۹	cSt.	گرانروی سینماتیک در ۵۰°C	۸	
-۱۲	۱۲	-۱۲	°C	نقطه ریزش	۹	
۱۵۷/۵	۱۵۷/۶	۱۵۷/۷	°C	IBP	تقطیر	۱۰
۳۸۶/۲	۳۸۶/۳	۳۸۶/۴		FBP		

۴- نتیجه گیری

بسیاری از اختراعات اخیر و نشریات علمی به کاتالیزورهای ویژه واکنش‌های اکسیداسیون انتخابی پرداختند و سیستم کاتالیزوری شبیه‌ساز آنزیم، مورد توجه قرار گرفت. انعطاف‌پذیری ساختاری بالا، همراه با امکان تغییر ترکیب آن‌ها در حالی که ساختار آن‌ها حفظ شود؛ اجازه می‌دهد تا کاتالیزور برای کاربردهای مختلفی طراحی و مورد استفاده قرار گیرد.

تأثیر کاتالیست در برش‌های مختلف نفتی از قبیل بنزین و گازوئیل به کمک سیستم کاتالیزوری PTC مورد بررسی قرار گرفت.

بنزین، هیدروکربن سبک‌تر از گازوئیل می‌باشد، نقطه جوش پایین‌تر، شفاف‌تر و گرانروی کم‌تری دارد؛ در نتیجه میزان نفوذپذیری و تأثیر کاتالیست در بنزین به نسبت از گازوئیل بیشتر است و در نهایت حذف ۹۸ درصد برای بنزین و ۹۴ درصد برای گازوئیل مشاهده شد.

۵- مراجع

- [1] G. Fu, Y. Sanchez, and V. Mahalec, *AIChE Journal* 62, no. 4, **2016**, 1065-1078.
- [2] Yu. Zhou, Z. Guo, W. Hou, Q. Wang, and J. Wang, *Catalysis Science & Technology* 5, no. 9, **2015**, 4324-4335.
- [3] Palomeque-Santiago, J. F., R. López-Medina, R. Oviedo-Roa, J. Navarrete-Bolaños, R. Mora-Vallejo, J. A. Montoya-de la Fuente, and J. M. Martínez-Magadán, *Applied Catalysis B: Environmental* 236, **2018**, 326-337.
- [4] L. F. P. Brandão, J. W. Batista Braga, and P. A. Ziani Suarez, *Energy & Environment*, **2018**, 0958305X18776539.
- [5] J. Zhang, A. Wang, X. Li, and X. Ma, *Journal of Catalysis* 279, no. 2, **2011**, 269-275.
- [6] M. A. Rezvani, S. Khandan and M. Aghmasheh, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, **2017**, 77, 321-328.
- [7] M. N. Rifaya, T. Theivasanthi and M. Alagar, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2012**, 134-138.
- [8] R. Frenzel, D. Morales, G. Romanelli, G. Sathicq, M. Blanco, and L. Pizzio, *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 420, **2016**, 124-133.



1st Iranian Catalyst Conference (ICC), 1-2 September 2018, Zanjan, Iran



کاتالیست‌های فرآیند گوگردزدایی اکسایشی سوخت‌های هیدروکربنی

کاوه کلانتری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: kalantari_k@yahoo.com

چکیده

اکسیدهای گوگردی (SO_x) حاصل از احتراق سوخت‌های مایع هیدروکربنی یکی از عوامل اصلی آلودگی محیط زیست، باران‌های اسیدی و بیماری انسان‌ها است. گوگردزدایی عمیق برای حذف ترکیبات گوگردی از سوخت‌های مایع به عنوان منشا تولید اکسید گوگرد به یک فرآیند بسیار مهم در سال‌های اخیر تبدیل شده است. روش گوگردزدایی اکسایشی (ODS) یکی از مهمترین روش‌های نوین و موثر برای نیل به گوگردزدایی عمیق است. در مقاله حاضر به بررسی نقش کاتالیست در فرآیند گوگردزدایی اکسایشی سوخت‌های هیدروکربنی پرداخته شده است. در ابتدا به معرفی انواع روش‌های گوگردزدایی اکسایشی می‌پردازیم و در ادامه کاتالیست‌های مورد استفاده در هر روش را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

واژگان کلیدی: کاتالیست، گوگردزدایی اکسایشی، سوخت‌های هیدروکربنی.

۱- مقدمه

گسترش تکنولوژی، افزایش رشد جمعیت و استفاده روز افزون از سوخت‌های فسیلی باعث شده تا غلظت مواد آلاینده در جو افزایش یابد. یکی از این آلاینده‌ها ترکیبات گوگردی است. ملاحظات زیست محیطی حاکی از لزوم میزان بسیار پایین گوگرد در سوخت‌های هیدروکربنی است. میزان مجاز گوگرد موجود در این سوخت‌های بنزین و دیزل کمتر از ۱۰ ppm تعیین شده است [۱]. بنابراین، روش‌های گوگردزدایی، اصلاح و بهینه‌سازی این روش‌ها همواره مورد توجه محققین بوده است. روش کنونی مرسوم برای گوگردزدایی از سوخت‌های مایع نظیر بنزین، دیزل، سوخت موتورها، سوخت جت و سایر سوخت‌های مایع حمل و نقل، گوگردزدایی هیدروژنی^۱ (HDS) است. اما برای کاهش بیشتر میزان ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌ها، لازم است که برای حذف ترکیبات مقاومی مانند تیوفن^۲، دی‌بنزوتیوفن^۳ و مشتقات آن‌ها که با روش HDS با مشکلاتی روبرو است، از نوآوری‌های تکنولوژیکی دیگری به عنوان روش‌های مکمل یا جایگزین فرآیند HDS استفاده شود.

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) به عنوان یک تکنولوژی جدید جهت گوگردزدایی عمیق از خوراک‌های نفتی در نظر گرفته شده است. ODS اساساً یک فرآیند دو مرحله‌ای است: اکسایش و در ادامه جداسازی محصولات اکسیدی تولید شده. مزیت عمده فرآیند ODS دما و فشار پایین واکنش و عدم نیاز به هیدروژن گران قیمتی است که در HDS استفاده می‌-

¹ Hydrodesulfurization

² Thiophene

³ Dibenzothiophene

شود. جنبه دیگر ODS این است که ترکیبات گوگردی مقاوم در فرآیند HDS مانند دی بنزو تیوفن‌ها و مشتقات آنها با اکسایش قطبی شده و به آسانی با استخراج توسط حلال‌های قطبی جدا می‌گردند. بنابراین ODS پتانسیل بالایی دارد تا به عنوان فرآیند مکمل HDS متداول به کار رود [۲]. فرآیند ODS انواع مختلفی دارد که می‌توان به فرآیندهای اکسیداسیون میکروبی (بیولوژیکی)، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون به کمک امواج فراصوت، اکسیداسیون به کمک امواج ماکروویو و فتواکسایش اشاره داشت. به دلیل اهمیت روش‌های اکسایش شیمیایی و فتواکسایش به تشریح آنها می‌پردازیم.

۲- اکسایش شیمیایی

در این روش از اکسید کننده در حضور کاتالیست برای اکسیداسیون ترکیبات گوگردی استفاده می‌شود. کاتالیست‌ها جهت افزایش اثر اکسید کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تاکنون از اکسید کننده‌های مختلفی مانند ازن، اکسیژن، پراکسید هیدروژن، پراکسیدهای آلی، اکسید کننده‌های غیر آلی و ... استفاده شده است [۳]. کاتالیست‌های مورد استفاده در روش اکسایش شیمیایی متنوع می‌باشند که از این میان می‌توان به کاتالیست‌های اسیدی مایع و جامد اشاره کرد. سیستم‌های اسید فرمیک / H_2O_2 ، اسید استیک / H_2O_2 ، H_2O_2 / ۱۲- تنگستوفسفریک اسید / H_2O_2 [۴]، H_2O_2 / TS-1 [۵]، اسید استیک / H_2O_2 / Fe-TiO₂ [۶]، H_2O_2 / Na₂WO₄، H_2O_2 / Mo/ γ -Al₂O₃، H_2O_2 / WO_x / ZrO₂، H_2O_2 / V₂O₅، H_2O_2 به همراه کربن فعال، H_2O_2 / (Me₃TACN)Mn، TBHP / Bi-Mo / Siral، TBHP / Ti-MCM-41، TBHP / WO₃ / MoO₃ / Al₂O₃ [۷] برای اکسایش شیمیایی بکار برده شده‌اند. هرچند روش‌هایی که از آب اکسیژنه به عنوان اکسید کننده و اسیدهای آلی به عنوان کاتالیست استفاده می‌کنند سرعت گوگردزدایی بالایی دارند، اما کیفیت سوخت به دلیل حضور اسیدهای محلول در سوخت تحت تأثیر قرار گرفته و کاهش می‌یابد. بدین جهت مطالعاتی برای استفاده از کاتالیست‌های جامد اسیدی برای معرفی تکنولوژی‌های جدید و پاک‌تر گوگردزدایی آغاز شده است [۸].

هتروپلی اکسو متالیت‌ها^۱ اسیدهای جامدی هستند که به عنوان کاتالیست برای گوگردزدایی اکسایشی به کار می‌روند. ۱۲- تنگستو فسفریک اسید یکی از این کاتالیست‌ها می‌باشد. Yazu و همکارانش [۹] از ۱۲- تنگستو فسفریک اسید به عنوان کاتالیست و پراکسید هیدروژن ۳۰٪ به عنوان اکسید کننده برای حذف دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل استفاده کرد. سوخت مدل به همراه اکسید کننده و کاتالیست با استونیتریل به عنوان حلال مخلوط گردید. آن‌ها از این سیستم اکسایش برای نفت سبک شامل ۳۳۰ ppmw گوگرد استفاده کردند. زمانی که نسبت حجمی نفت به استونیتریل ۴ به ۱ است و دمای واکنش ۶۰ °C باشد، مقدار گوگرد در فاز نفتی می‌تواند به کمتر از ۱۲ ppmw کاهش یابد. با استخراج مجدد استونیتریل مقدار کل گوگرد به کمتر از ۳ ppmw می‌رسد.

¹ 12-tungstophosphoric acid

² Heteropolyoxometalates

H₂O₂ در فاز نفتی غیر قابل حل می باشد لذا دسترسی ترکیبات گوگردی به اکسید کننده با مشکلاتی همراه است. اکسایش تنها در فصل مشترک فازها اتفاق می افتد. کاتالیست انتقال فاز^۱ (PTC) می تواند ارتباط ضعیف بین آب و نفت را بهبود بخشد. استفاده از کاتالیست PTC سبب تسریع واکنش بین واکنش دهنده ها در دو فاز می شود. زمانی که مواد واکنش می دهند، واکنش دهنده های اصلی از یک فاز به فاز دیگر توسط کاتالیست جابجا می شوند، بنابراین واکنش دهنده می تواند با ماده اصلی برخورد کرده و واکنش دهد. Te و همکارانش [۱۰] از پلی اکسو متالیت ها برای اکسایش DBT، 4-MDBT و 4,6-DMDBT استفاده کردند. از H₂O₂ به عنوان اکسید کننده و از تترا اوکتیل آمونیوم برآمید به عنوان کاتالیست انتقال فاز استفاده کردند. نتایج نشان داد که ۱۲- تنگستو فسفریک اسید بسیار فعال تر از نمونه های فسفو مولیبدیک می باشد. در دمای ۵۰ °C، در مدت ۳۰ دقیقه بالای ۸۰٪ DBT و در زمان ۹۰ دقیقه ۱۰۰٪ DBT حذف می شود.

کاربرد مواد گران قیمتی نظیر [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆]، [Bmim]ZnCl₃ و [(C₄H₉)₄N]₄W₁₀O₃₂ نیز به عنوان کاتالیست برای گوگردزایی گزارش شده است [۱۱]. کاتالیست های اسمبل شده در امولسیون ها برای تعدادی از واکنش های کاتالیستی، قابل احیا و موثر می باشد. Lu و همکارانش [۱۲] از سیستم اکسایشی متشکل از H₂O₂ و کاتالیست [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆] برای حذف ترکیبات گوگردی موجود در دکالین به عنوان سوخت مدل استفاده کردند. کاتالیست در سیستم امولسیون آب/ نفت فعالیت بالاتری از خود نشان می دهد به گونه ای که تمام ترکیبات گوگردی در نمونه نفتی به آسانی با استفاده از H₂O₂ اکسید می شوند. میزان گوگرد گازوئیل پیش تصفیه شده را می توان با اکسایش و استخراج از ۵۰۰ ppmw به ۱/۸ ppmw رساند در حالی که می توان میزان گوگرد گازوئیل را از ۶۰۰۰ ppmw به ۳۰ ppmw رساند.

استفاده از سیستم های اسیدی لوئیس-برونستد مانند FeCl₃-CH₃COOH، ZnCl₂-CH₃COOH و یا BF₃-CH₃COOH به عنوان سیستم کاتالیستی و K₂Cr₂O₇ یا KMnO₄ به عنوان اکسید کننده برای اکسایش ترکیبات گوگردی گزارش شده است [۱۱، ۳]. کاربرد مایعات یونی نیز در گوگردزایی اکسایشی سوخت های نفتی گزارش شده است [۱۳]. Zhao و همکارانش [۱۴] دریافتند که DBT حل شده در نرمال اکتان در حضور H₂O₂، اسید فرمیک و مایعات یونی بر پایه پیریدینیوم به عنوان کاتالیست های انتقال فاز به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. استفاده از مایعات یونی اسیدی نتایج بسیار خوبی در گوگردزایی اکسایشی سوخت های نفتی بدون نیاز به افزودن کاتالیست خارجی نشان داده اند. خاصیت اسیدی مایعات یونی باعث می شود که آن ها نقش کاتالیست و حلال را بطور همزمان داشته باشند. لذا دیگر نیازی به استفاده از کاتالیست اضافی نخواهد بود [۱۵]. Zhao و همکارانش [۱۶] گوگردزایی اکسایشی DBT را در سوخت مدل توسط مایع یونی اسید برونستد -

¹ Phase transfer catalyst-PTC

N متیل - پیرولیدونیوم فسفات^۱ $[C_6nmp]H_2PO_4$ به عنوان حلال کاتالیستی و H_2O_2 بررسی کردند و در شرایط بهینه به حذف ۹۹/۸ درصدی DBT دست یافتند.

۳- فتواکسایش

در فرآیند گوگردزدایی فتواکسایشی، ترکیبات مقاوم گوگردی در حضور یک منبع نور مناسب در ناحیه فرابنفش، یک عامل اکسید کننده مانند پراکسید هیدروژن یا اکسیژن و در حضور و یا عدم حضور یک فتوکاتالیست اکسید می شوند. محصولات واکنش که عمدتاً سولفوکسیدها یا سولفونها هستند توسط روش‌های عمومی جداسازی مانند استخراج، جذب سطحی یا تقطیر می‌توانند از سوخت جدا شوند. انجام این فرآیند در دما و فشار محیط، امکان استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تأمین انرژی مورد نیاز برای اکسایش، استفاده از اکسیژن به عنوان اکسید کننده و حفظ کیفیت سوخت باعث جلب توجه محققان به این روش در مقایسه با سایر روش‌های اکسایش شده است. [۱۷]. اخیراً مطالعات زیادی برای حذف ترکیبات آروماتیکی گوگردی توسط روش‌های مختلف فتواکسایشی انجام شده است. در ادامه به بیان تحقیقات مهم انجام شده در زمینه گوگردزدایی فتواکسایشی به کمک فتوکاتالیست‌ها می‌پردازیم.

۴- گوگردزدایی اکسایشی فتوکاتالیستی به کمک TiO_2

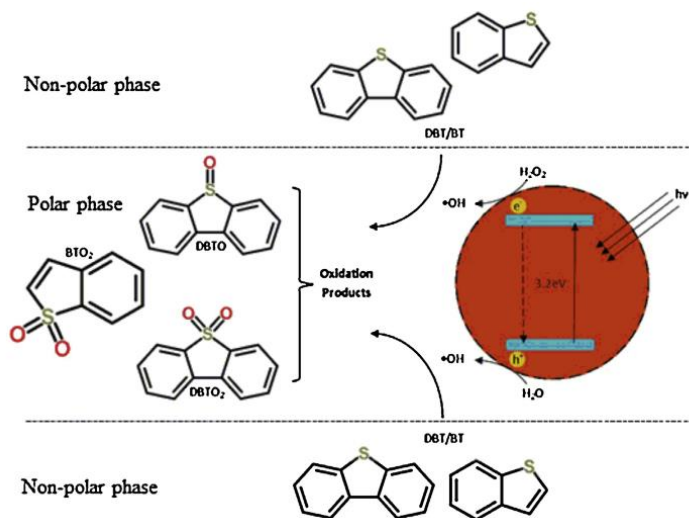
استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 به دلیل ویژگی‌ها و مزایای آن در فرآیند گوگردزدایی فتوکاتالیستی مورد توجه فراوان محققان قرار گرفته است. گزارش‌های ارائه شده پیرامون گوگردزدایی فتوکاتالیستی توسط سایر فتوکاتالیست‌ها محدود می‌باشد. از این میان می‌توان به فتوکاتالیست‌های Pt/PbS , CeO_2/MoS_2 , $BiVO_4/C_3N_4@SiO_2$ و ... که تحت تابش نور فرابنفش عمل می‌کنند اشاره کرد. استفاده از Fe_2O_3 برای حذف DBT و استفاده از $Pt-RuO_2/BiVO_4$ برای اکسایش تیوفن تحت تابش نور مرئی نیز گزارش شده است [۱۸, ۱۹]. در ادامه به بررسی اشکال مختلف استفاده از TiO_2 در واکنش‌های گوگردزدایی فتوکاتالیستی برای حذف DBT و مشتقات آن می‌پردازیم.

۴-۱- استفاده از TiO_2 خالص

Abdel-Wahab و Gaber [۲۰] در سال ۱۹۹۸ از TiO_2 با فاز کریستالی آناتاز برای اکسایش فتوشیمیایی DBT در استونیتریل استفاده کردند. Matsuzawa و همکارانش [۲۱] در سال ۲۰۰۲ اکسایش فتوکاتالیستی DBT و 4,6-DMDBT در حلال استونیتریل را به کمک کاتالیست TiO_2 تحت تابش نور فرابنفش مورد مطالعه قرار دادند. در تحقیق آنها عملکرد کاتالیستی ۴ فتوکاتالیست تجاری TiO_2 شامل PC-1, PC-2, PC-3 و P25 مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها حضور ۵- اکسید (سولفوکسید) و ۵،۵- دی اکسید (سولفون) را برای DBT و 4,6-DMDBT نشان داد. فعالیت نوع آناتاز کاتالیست TiO_2

¹ N-methyl-pyrrolidonium phosphate

(PC-1 و PC-2) کمتر از نوع روتایل (PC-3) می باشد. از میان کاتالیست های استفاده شده P25 سرعت فتواکسایش بالاتری از خود نشان داد. با استفاده از فعال ترین فتوکاتالیست یعنی P25 کاهش غلظت DBT و 4,6-DMDBT بعد از ۱۰ ساعت حدود ۳۰ و ۳۷ درصد گزارش شد [۲۲]. Dedual و همکارانش [۲۳] از TiO₂-P25 برای حذف DBT و BT در نرمال اکتان تحت تابش نور فرابنفش استفاده کردند. گوگردزایی در یک سیستم دو فازی شامل نرمال اکتان به عنوان سوخت و متانول به عنوان حلال انجام شد. H₂O₂ به عنوان اکسید کننده مورد استفاده قرار گرفت. گوگردزایی به میزان ۹۱٪ گزارش شد. تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل در اثر برانگیختگی فتوکاتالیست TiO₂ نقش مهمی در اکسیداسیون ترکیبات گوگردی دارد. شکل ۱ شماتیک فتواکسایش ترکیبات گوگردی را برای فرآیند فوق نشان می دهد. محصولات حاصل از فتواکسایش عبارتند از سولفوکسید و سولفون های DBT و BT (DBTO, DBTO₂ و BTO₂). Wang و همکارانش [۲۴] نانوذرات TiO₂ را در مایع یونی [Bmim]BF₄ توسط تابش امواج ماکروویو سنتز کردند. سوخت مدل شامل DBT محلول در نرمال اکتان به همراه مایع یونی حاوی فتوکاتالیست به صورت درجا تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفت. مایع یونی هم نقش بستری برای جذب امواج ماکروویو حین سنتز TiO₂ را دارد و هم نقش حلال را برای گوگردزایی فتواکسایشی دوفازی بازی می کند. نتایج آزمایش ها نشان داد که گوگردزایی سوخت مدل (حاوی ۵۰۰ mg L⁻¹ گوگرد) و سوخت واقعی (حاوی ۴۶۵ mg kg⁻¹ گوگرد) بعد از ۱۰ ساعت واکنش به ۹۸/۲ و ۹۴/۳٪ می رسد.



شکل ۱: شماتیک گوگردزایی فتواکسایشی دو فازی تحت تابش نور فرابنفش [۲۳]

۴-۲- استفاده از TiO₂ اصلاح ساختاری شده تحت تابش نور فرابنفش

یک روش افزایش بازده گوگردزایی، استفاده از ترکیبات متخلخل در کنار TiO₂ است. افزایش میزان جذب ترکیبات گوگردی و جلوگیری از تجمع ذرات فتوکاتالیست و گاهی اوقات خواص فتوکاتالیستی ترکیبات اضافه شده از جمله مزایای

استفاده از این مواد می‌باشد. تیتانیوم پایه مونت موریلونیتی^۱ اندازه حفرات و سطح مقطع بالاتری دارد که برای برخورد واکنش دهنده با سطح فعال کاتالیست بسیار مناسب است. علاوه بر این تیتانیوم پایه مونت موریلونیتی خواص فتوکاتالیستی بسیار خوبی از خود نشان داده است. Na و همکارانش [۸] در سال ۲۰۰۹ تیتانیوم پایه مونت موریلونیتی را به عنوان فتوکاتالیست برای حذف ۵،۲- دی متیل تیوفن^۲ (2,5-DMT) حل شده در نرمال اکتان به عنوان مدل بنزین، طی یک فرآیند گوگردزدایی فتوکاتالیستی- استخراجی در یک سیستم دو فاز نفت/ استونیتریل تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها توانستند در شرایط عملیاتی ملایم ۹۷/۴٪ ترکیبات گوگردی را اکسید کرده و از مدل بنزین خارج کنند. Robertson و Badosz [25] در سال ۲۰۰۶ از تترادکان و DBT به عنوان مدل سوخت بنزین استفاده کردند. آن‌ها فتوکاتالیست مورد نظرشان را به صورت فیلم نانوکامپوزیتی TiO₂-hectorite تهیه کردند و برای گوگردزدایی اکسایشی DBT در مدل بنزین استفاده کردند. اخیراً ژئولیت‌های حاوی تیتانیوم به دلیل خواص ویژه و فتوکاتالیستی که دارند مورد توجه قرار گرفته‌اند. Lingyan و همکارانش [۲۶] در سال ۲۰۰۴ یافتند که تیوفن توسط کاتالیست TS-1 و آب اکسیژنه به طور کامل اکسید می‌شود در حالی که DBT بدلیل ممانعت‌های فضایی اکسید نمی‌شود. Zhao و همکارانش [۲۷، ۲۸] اکسایش فتوکاتالیستی DBT را توسط آب اکسیژنه و فتوکاتالیست ژئولیت حاوی تیتانیوم (TS-1) تحت تابش امواج فرابنفش مورد مطالعه قرار دادند. از نرمال اکتان به عنوان مدل سوخت دیزل استفاده کردند. در گزارش ارائه شده توسط Zhao توزیع ذرات اکسید تیتانیوم روی ژئولیت از تجمع ذرات تیتانیوم جلوگیری کرده و باعث افزایش درصد گوگردزدایی شده است. در ضمن فتوکاتالیست‌های استفاده شده توسط روش جداسازی سانتریفیوژی قابل بازیابی هستند که از جمله مزایای فتوکاتالیست‌های جامد است. نیتريت کربن گرافیتی (g-C₃N₄) یک فتوکاتالیست غیر فلزی است که دارای انرژی باند گپ کمتری از TiO₂ (۲/۷ eV) می‌باشد که در فرآیندهای فتوکاتالیستی از جمله تخریب رنگ‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. Wang و همکارانش [۲۹] از کامپوزیت نیتريت کربن گرافیتی و TiO₂ (TiO₂/g-C₃N₄) برای گوگردزدایی سوخت مدل (استونیتریل حاوی BT، DBT و مرکاپتان‌ها) به کمک H₂O₂ تحت تابش امواج فرابنفش استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از کامپوزیت TiO₂/g-C₃N₄ باعث افزایش میزان گوگردزدایی می‌شود. تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل نقش مهمی در اکسیداسیون تریبات گوگردی دارد.

۳-۴- استفاده از TiO₂ بهبود یافته در ناحیه نور مرئی

با اینکه اغلب تحقیقات روی فعال‌سازی TiO₂ با استفاده از نور فرابنفش متمرکز شده است، این پرتو تنها ۳-۵٪ طیف خورشیدی را دربر دارد. تبدیل فعال‌سازی از محدوده UV به محدوده مرئی، می‌تواند گامی در جهت رفع عیوب فتوکاتالیست

¹ Ti- pillared montmorillonite

² 2,5-dimethylthiophene

TiO₂ باشد. مطالعات اندکی در زمینه استفاده از TiO₂ به منظور گوگردزدایی اکسایشی فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی گزارش شده است. Zarrabi و همکارانش [۳۰] از MCM-41 به عنوان پایه برای بهبود TiO₂ استفاده کردند و طی مراحل سنتز فتوکاتالیست، کربن در ساختار TiO₂ جانشانی شد. لذا فتوکاتالیست توانایی جذب نور مرئی را یافت. فتوکاتالیست C/TiO₂@MCM-41 (CTM-41) برای حذف DBT از سوخت مدل نرمال اوکتان با غلظت ۳۰۰ ppm تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت. بعد از ۵ ساعت تابش نور مرئی میزان گوگردزدایی به ۹۵/۶٪ افزایش یافت. واکنش در دمای ۶۰ °C انجام شد. DBT در فرآیند گوگردزدایی به بیفنیل^۱ تبدیل شد. Zarrabi و همکارانش [۳۱] فتوکاتالیست CTM-41 را به کمک فلز نیکل بهبود بخشیدند. آن‌ها نانوذرات فلزی نیکل را بر روی سطح فتوکاتالیست نشاندهند و فتوکاتالیست Ni/CTM-41 را برای حذف DBT از سوخت مدل تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار دادند. میزان جذب DBT و بازده گوگردزدایی با استفاده از فتوکاتالیست جدید افزایش یافت. حضور فلز نیکل باعث افزایش فعل و انفعال بین فتوکاتالیست و DBT می‌شود که منجر به افزایش بازده گوگردزدایی خواهد شد. Moradi و همکارانش [۳۲] از لانتانیوم و پلی اتیلن گلاکول برای بهبود TiO₂ و فعال سازی آن تحت تابش نور مرئی استفاده کردند. آن‌ها از فتوکاتالیست La/PEG/TiO₂ برای اکسایش DBT محلول در استونیتریل به عنوان سوخت مدل و H₂O₂ در دمای محیط تحت تابش نور مرئی استفاده کردند. اثر شرایط عملیاتی مختلف بر روی بازده گوگردزدایی مورد بررسی قرار گرفت. Zaid و همکارانش [۳۳] از فلزات آهن و مس برای افزایش خاصیت جذب نور مرئی TiO₂ استفاده کردند. آزمایشات نشان داد که فلزات آهن و مس در سطح فتوکاتالیست خوبی تثبیت شده بودند. فتوکاتالیست Cu-Fe/TiO₂ برای حذف DBT محلول در دودکان به عنوان سوخت مدل در یک فرآیند دو مرحله‌ای فتواکسایش- استخراج بکار برده شد. در مرحله اول (فتواکسایش)، سوخت مدل در حضور فتوکاتالیست و H₂O₂ تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرند. محصولات فتواکسایش سولفوکسید و سولفون DBT می‌باشند که در مرحله دوم (استخراج) توسط مایع یونی کولین کلرید-گلیسرول^۲ (CG IL) طی دو مرحله تکرار استخراج می‌شوند. در تحقیقات گذشته ما نیز از نانوفتوکاتالیست‌های TiO₂ دوپ شده با نیتروژن و آهن برای اکسایش DBT در سوخت مدل تحت تابش نور مرئی استفاده شد. هوا به عنوان اکسید کننده بکار گرفته شد. نتایج آزمایشات نشان دادند که کاتالیست‌های تولید شده توانایی مناسبی برای اکسایش DBT تحت تابش نور مرئی دارند [۳۴, ۳۵].

۵- نتیجه گیری

فرآیند گوگردزدایی اکسایشی یکی از موثرترین روش‌های گوگردزدایی عمیق جهت دستیابی به استانداردهای زیست محیطی است. روش‌های اکسایش شیمیایی و فتواکسایش به عنوان مهمترین گونه‌های گوگردزدایی اکسایشی مورد بررسی

¹ Bypheyl

² Choline chloride-glycerol ionic liquid (CG IL)

قرار گرفتند. روش گوگردزدایی اکسایشی شیمیایی قادر به حذف مناسب و بالای ترکیبات گوگردی سنگین است اما مشکلاتی نیز به همراه دارد. در روش گوگردزدایی فتواکسایشی TiO_2 به عنوان مهمترین فتوکاتالیست تحت تابش نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به مشکلات نور فرابنفش از یک سو و در دسترس بودن نور خورشید به عنوان منبع نور مرئی از سویی دیگر تلاش‌های فراوانی برای تولید فتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی در حال انجام است.

۶- مراجع

- [1] C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.
- [2] Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) Production, *Catalysis Today* 153 (2010) 1-68.
- [3] H. Song, J. Gao, X. Chen, J. He, C. Li, Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant, *Applied Catalysis A: General*, 456 (2013) 67-74.
- [4] X. Ma, A. Zhou, C. Song, A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption, *Catalysis Today*, 123 (2007) 276-284.
- [5] L. Kong, G. Li, X. Wang, Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H_2O_2 under mild conditions, *Catalysis Letters*, 92 (2004) 163-167.
- [6] U. Arellano, J. Wang, M. Timko, L. Chen, S.P. Carrera, M. Asomoza, O.G. Vargas, M. Llanos, Oxidative removal of dibenzothiophene in a biphasic system using sol-gel Fe TiO₂ catalysts and H₂O₂ promoted with acetic acid, *Fuel*, 126 (2014) 16-25.
- [7] W.A.W.A. Bakar, R. Ali, A.A.A. Kadir, W.N.A.W. Mokhtar, Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel, *Fuel processing technology*, 101 (2012) 78-84.
- [8] Deep desulfurization of model gasoline over photoirradiated titanium-pillared montmorillonite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1465-1470.
- [9] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil, *Energy & Fuels*, 15 (2001) 1535-1536.
- [10] M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/ H_2O_2 and formic acid/ H_2O_2 systems, *Applied Catalysis A: General*, 219 (2001) 267-280.
- [11] J. Gao, W. Ma, L. Yuan, Y. Dai, C. Li, Catalytic oxidative desulfurization mechanism in Lewis-Brønsted complex acid, *Applied Catalysis A: General*, 467 (2013) 187-195.
- [12] H. Lü, J. Gao, Z. Jiang, F. Jing, Y. Yang, G. Wang, C. Li, Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$ catalyst assembled in emulsion droplets, *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 369-375.
- [13] A.W. Bhutto, R. Abro, S. Gao, T. Abbas, X. Chen, G. Yu, Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62 (2016) 84-97.
- [14] D. Zhao, Y. Wang, E. Duan, J. Zhang, Oxidation desulfurization of fuel using pyridinium-based ionic liquids as phase-transfer catalysts, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1803-1806.
- [15] X. Chen, Y. Guan, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, X. Yuan, C. Wang, G. Yu, Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock, *Fuel*, 146 (2015) 6-12.
- [16] D. Zhao, J. Wang, E. Zhou, Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence of H_2O_2 , *Green Chemistry*, 9 (2007) 1219-1222.
- [17] G. Zhang, F. Yu, R. Wang, Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils, *Petroleum & Coal*, 51 (2009) 196-207.



- [18] F.-t. Li, Y. Liu, Z.-m. Sun, Y. Zhao, R.-h. Liu, L.-j. Chen, D.-s. Zhao, Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene under simulated sunlight irradiation with mixed-phase Fe₂O₃ prepared by solution combustion, *Catalysis Science & Technology*, 2 (2012) 1455-1462.
- [19] F. Lin, D. Wang, Z. Jiang, Y. Ma, J. Li, R. Li, C. Li, Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO₄ with dual co-catalysts Pt and RuO₂ under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6400-6406.
- [20] J. Photochem. Photobiol. A, 114 (1998) 213-218.
- [21] S. Matsuzawa, J. Tanaka, S. Sato, T. Ibusuki, Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 149 (2002) 183-189.
- [22] Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 183-189.
- [23] G. Dedual, M.J. MacDonald, A. Alshareef, Z. Wu, D.C. Tsang, A.C. Yip, Requirements for effective photocatalytic oxidative desulfurization of a thiophene-containing solution using TiO₂, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1947-1955.
- [24] X.-j. Wang, F.-t. Li, J.-x. Liu, C.-g. Kou, Y. Zhao, Y.-j. Hao, D. Zhao, Preparation of TiO₂ in ionic liquid via microwave radiation and in situ photocatalytic oxidative desulfurization of diesel oil, *Energy & Fuels*, 26 (2012) 6777-6782.
- [25] Photooxidation of dibenzothiophene on TiO₂/hectorite thin films layered catalyst, *J. Colloid Interf. Sci.*, 299 (2006) 125-135.
- [26] Mild oxidation of thiophene over TS-1/ H₂O₂, *Catal Today*, 93-95 (2004) 341-345.
- [27] Photocatalytic Oxidation Desulfurization of Diesel Oil Using Ti-containing Zeolite, *Petroleum Science and Technology*, 27 (2009) 1-11.
- [28] Z. Juan, Z. Dishun, Y. Liyan, L. Yongbo, Photocatalytic oxidation dibenzothiophene using TS-1, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 528-531.
- [29] C. Wang, W. Zhu, Y. Xu, H. Xu, M. Zhang, Y. Chao, S. Yin, H. Li, J. Wang, Preparation of TiO₂/gC₃N₄ composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization, *Ceramics International*, 40 (2014) 11627-11635.
- [30] M. Zarrabi, M.H. Entezari, E.K. Goharshadi, Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by C/TiO₂@ MCM-41 nanoparticles under visible light and mild conditions, *RSC Advances*, 5 (2015) 34652-34662.
- [31] M. Zarrabi, M.H. Entezari, Modification of C/TiO₂@ MCM-41 with nickel nanoparticles for photocatalytic desulfurization enhancement of a diesel fuel model under visible light, *Journal of colloid and interface science*, 457 (2015) 353-359.
- [32] S. Moradi, M. Vossoughi, M. Feilizadeh, S.M.E. Zakeri, M.M. Mohammadi, D. Rashtchian, A.Y. Booshehri, Photocatalytic degradation of dibenzothiophene using La/PEG-modified TiO₂ under visible light irradiation, *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 4151-4167.
- [33] H.F.M. Zaid, F.K. Chong, M.I.A. Mutalib, Photooxidative-extractive deep desulfurization of diesel using Cu-Fe/TiO₂ and eutectic ionic liquid, *Fuel*, 156 (2015) 54-62.
- [34] K. Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi, S.J. Royaei, Enhancing the photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using visible light responsive Fe and N co-doped TiO₂ nanoparticles, *Ceramics International*, 43 (2017) 973-981.
- [35] K. Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi, S.J. Royaei, Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light, *Ceramics International*, (2016).

بررسی ویژگی‌های فوتو کاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در نانوکامپوزیت‌ها

حمید جهانگیر اصفهانی^{۱*}، ایمان شهابی قهفرخی^۱، رحمت اله پورعطاء^۲

^۱ دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲ دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hamid.jahangiri@znu.ac.ir

چکیده

دی‌اکسید تیتانیوم یکی از ترکیبات موجود در طبیعت است که دارای خواص فوتوکاتالیستی می‌باشد. این ویژگی سبب شده تا پرتودهی با طول موج معین توسط پرتو فرابنفش الکترون‌های تراز ظرفیت این ترکیب را برانگیخته کند و با ایجاد حفره و واکنش با آب رادیکال‌های آزاد تولید شود که عامل اکسیداسیون در پلیمر می‌باشد. علاوه بر این از دی‌اکسید تیتانیوم جهت افزایش آب‌گریزی توسط فعالیت فوتوکاتالیستی یاد شده و افزایش زبری نسبی، سفید کردن رنگ مواد، ضد عفونی و از بین بردن باکتری‌ها استفاده می‌شود.

واژگان کلیدی: نانو دی‌اکسید تیتانیوم، فوتوکاتالیست، فرابنفش

۱- مقدمه

استفاده از فناوری نانو، از جدیدترین پیشرفت‌ها در عرصه‌های صنعتی می‌باشد. نانو ذرات به موادی اطلاق می‌شود که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در ابعاد نانو و کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد [۱]. علاوه بر این، استفاده از نانو ذرات سبب شده تا با افزایش نسبت سطح به حجم، میزان فصل مشترک سطح نانوذره افزایش یابد. به این ترتیب تخلخل و فضای خالی، با نانو ذرات پر می‌شود و مسیری غیرمستقیم ایجاد می‌شود. به طور کلی نسبت سطح به حجم بالا و ایجاد برهمکنش‌های بیشتر، باعث می‌شود که استفاده از نانو پرکننده‌ها به بهبود قابل توجهی در خواص فیزیکیوشیمیایی مواد حاصل کمک کنند [۲]. امروزه استفاده از کاتالیزورهایی که با تابش نور فعال می‌شوند (فوتوکاتالیست) بسیار رایج است. یکی از این فوتوکاتالیست‌ها، دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد که غیر مضر بودن آن برای انسان و محیط‌زیست اثبات شده است [۳].

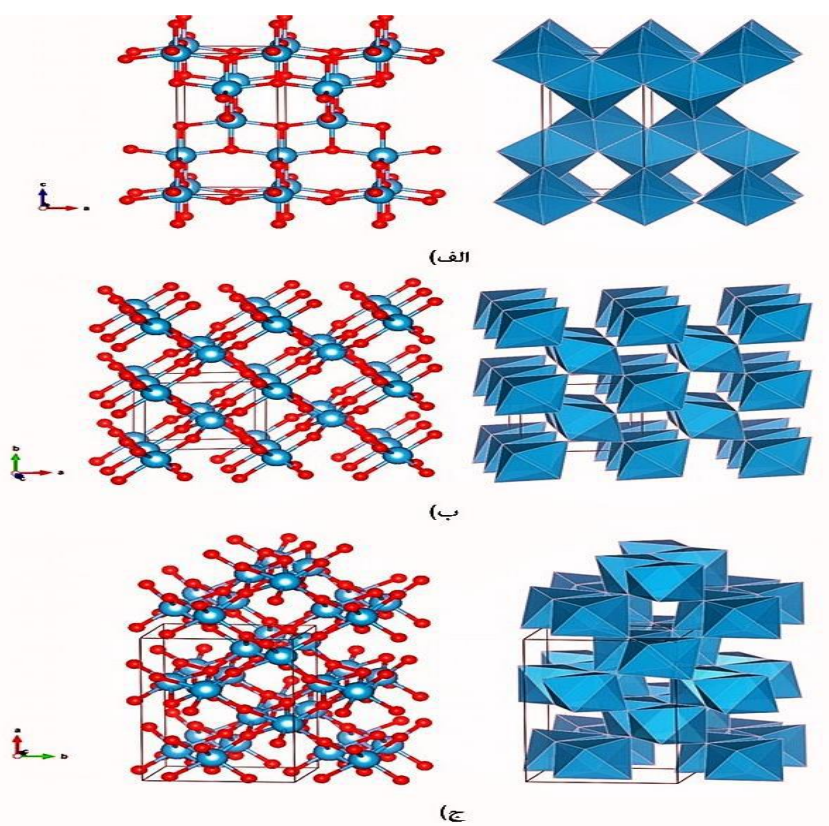
۲- فوتو کاتالیست های نیمه‌هادی

ترکیباتی هستند که در اثر تابش نور واکنش‌های شیمیایی در سطح آن‌ها تسریع می‌شوند. چون معمولاً فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی جامد هستند تغییرات متعددی در اندازه و توزیع آن‌ها، مساحت سطح، ساختار سطحی و کریستالی آن‌ها می‌توان ایجاد کرد. با بررسی‌های مختلفی که بر روی فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی توسط انرژی نوری با کارایی بالا انجام شده است، می‌توان امکان فعال شدن آن‌ها را فراهم نمود [۴].

۳- نانو دی‌اکسید تیتانیوم

دی‌اکسید تیتانیوم که با نام‌های اکسید تیتانیوم یا تیتانیا شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO_2 می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) نوعی اکسید فلزی خنثی و نیمه‌هادی می‌باشد که به‌عنوان یک فوتوکاتالیست منحصربه‌فرد شناخته شده است

و به دلیل سمیت کم، پایداری بالا، سازگاری زیستی فوق‌العاده و واکنش‌پذیری نوری جایگاه ویژه‌ای در صنعت شیمی و پلیمر پیدا کرده است. این نانوذره به سه شکل کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت (شکل ۱) یافت می‌شود که در این میان نوع آناتاز بیشترین سهم فوتوکاتالیستی را دارا می‌باشد. [۵] دی‌اکسید تیتانیوم، نیز با دوز مشخصی به‌طور گسترده در مواد غذایی و لوازم‌آرایی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علاوه بر این با توجه به فعالیت‌های ضد میکروبی دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان از آن در ساخت بسته‌بندی‌های فعال استفاده نمود. تمام خصوصیات دی‌اکسید تیتانیوم نیز در نانو دی‌اکسید تیتانیوم وجود دارد با این تفاوت که به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانو دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به انواع میکرونی آن، راندمان کار به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. از سوی دیگر زمانی که اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ابعاد نانومتری کاهش می‌یابد فعالیت فوتوکاتالیستی آن نیز افزایش می‌یابد [۶]



شکل ۱- ساختار کریستالی و مولکولی دی‌اکسید تیتانیوم. (الف) آناتاز. (ب) روتایل. (ج) بروکیت

۴- بهبود رنگ مواد توسط دی‌اکسید تیتانیوم

TiO₂ به‌عنوان یک رنگ‌دانه سفید مورد استفاده قرار می‌گیرد که به دلیل پایداری بسیار بالا و جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی به‌عنوان منبع رنگ‌دانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است و برای بهبود رنگ مواد مورد پژوهش قرار گرفته است [۷].

۵- فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم

پرتو فرابنفش طیفی از امواج الکترومغناطیسی است که در محدوده ۴۰۰ - ۱۰۰ نانومتر قرار دارد. به علت تأثیرات متفاوتی که از این پرتو مشاهده شده است آن را به سه ناحیه A، B و C تقسیم بندی کرده اند. ناحیه فرابنفش نوع A که نزدیک به نور مرئی می باشد در محدوده ۴۰۰ - ۳۱۵ نانومتر، فرابنفش نوع B در محدوده ۳۱۵ - ۲۸۰ نانومتر و فرابنفش نوع C در محدوده ۲۸۰ - ۱۰۰ نانومتر قرار دارد که نزدیک به پرتوایکس است [۸]. به طور کلی فرابنفش C، پرتوی ترین نوع فرابنفش محسوب می شود و قدرت تخریبی آن بالاتر از انواع دیگر است. با تابش این پرتو به محلول نشاسته یا فیلم نشاسته، به علت ایجاد رادیکال آزاد و تغییر پیوندها، ویژگی های پیکری زنجیره نشاسته دستخوش تغییراتی می شود [۹، ۱۰].

این نیمه هادی (TiO_2) دارای دو باند ظرفیت (پر از الکترون) و هدایت (خالی از الکترون) می باشد. بین این دو باند فاصله خاصی (گاف انرژی) قرار دارد که تحت تابش پرتو فرابنفش با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر الکترون های موجود در لایه ظرفیت TiO_2 برانگیخته شده و به لایه هدایت منتقل می شوند. در نتیجه این انتقال جفت الکترون-حفره پدید می آید و چون الکترون هایی که به باند هدایت منتقل شده اند بسیار ناپایدار و فعال می باشند (به علت سطح انرژی شکاف-باند بسیار بالای این نانوذره که حدود $3/2$ الکترون ولت برای نوع آناتاز می باشد) مجدداً الکترون از تراز بالاتر (باند هدایت) به تراز پائین تر (باند ظرفیت) بازمی گردد [۱۱]. حفره هایی که با تابش نور ایجاد شده اند پس از واکنش با آب سبب تولید رادیکال های آزادی همچون آنیون سوپر اکسید، هیدروکسیل، اکسیژن منفرد و پراکسید هیدروژن می شود. بدین ترتیب اگر ترکیبی در مجاورت TiO_2 باشد امکان اکسیداسیون و احیاء آن فراهم می گردد [۱۲].

۶- خاصیت آنتی باکتریال دی اکسید تیتانیوم

اکسید تیتانیوم قادر است که هر دو نوع باکتری های گرم مثبت و گرم منفی را نابود سازد. هر چند که تأثیر آن بر روی باکتری های گرم منفی بیشتر از باکتری های گرم مثبت است؛ زیرا باکتری های گرم مثبت قادرند حول خود پوسته محافظ تولید کنند. غلظت مؤثر اکسید تیتانیوم برای کشتن باکتری ها با توجه به اندازه ذرات، شدت و طول موج نور مورد استفاده ۱۰۰۰ ppm - ۱۰۰ گزارش شده است [۱۴].

۷- دی اکسید تیتانیوم و افزایش آب گریزی

زمانی که با افزودن نانو دی اکسید تیتانیوم به یک پلیمر در مقیاس نانومتری یک سطح زبر تشکیل شود، فصل مشترک بین هوا و آب (هنگامی که قطره آبی، روی سطح پلیمر قرار گرفته است)، افزایش یافته و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می شود؛ بنابراین قطره آب شکل کروی به خود می گیرد و امکان ایستایی قطرات آب روی سطح از بین می رود [۲].

۸- تأثیر دی‌اکسید تیتانیوم در پلیمر های بسته بندی

اولیائی و همکاران (۱۳۹۴)، تأثیر مقادیر مختلف نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم را در تهیه فیلم نشاسته مورد مطالعه قراردادند. آن‌ها دریافتند که با افزایش مقادیر نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم تا یک حد خاص، زبری نسبی افزایش یافته و نفوذپذیری به بخار آب کاهش می‌یابد. آن‌ها دریافتند که افزایش آب‌گریزی این فیلم به علت افزایش زبری نسبی توسط TiO_2 و پخش یکنواخت این نانوذره در لابه‌لای شبکه پلیمری می‌باشد ولی افزایش بیش از اندازه این نانو ذره اثر معکوسی در میزان آب‌گریزی خواهد داشت [۱۵].

پنگ فی و همکاران (۲۰۱۳)، تأثیر افزودن نانو دی‌اکسید تیتانیوم را بر روی خواص ساختاری فیلم نشاسته- پلی کاپرولاکتون (PCL) مورد آزمون قراردادند. نتایج نشان داد که با اضافه کردن نانو ذرات TiO_2 ، ساختار شبکه‌ای پرپیچ‌وخمی در کامپوزیت نشاسته-PCL تشکیل می‌شود. آنان گزارش کردند که با اضافه کردن TiO_2 ، خواص مکانیکی و مقاومت در برابر آب کامپوزیت به‌طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱۶].

زلفی و همکاران (۲۰۱۴)، بیونانو کامپوزیت‌هایی بر پایه کفیران- ایزوله پروتئین آب‌پنیر- نانو دی‌اکسید تیتانیوم تولید کردند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانو دی‌اکسید تیتانیوم در این بیوپلیمرها میزان حلالیت در آب، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و جذب رطوبت کاهش یافته است. بررسی خواص مکانیکی نیز نشان داد که افزودن این نانوذره باعث کاهش استحکام کششی و افزایش کشش‌پذیری فیلم‌ها شده است [۱۷].

ژو و همکاران (۲۰۰۹)، همچنین لی و همکاران (۲۰۱۱) طی پروژه‌ای افزودن نانو ذرات TiO_2 در ماتریس فیلم ایزوله پروتئین آب‌پنیر (WPI) مورد بررسی قرار دادند. این محققان ویژگی‌های ریزساختاری، توپوگرافی و نوری زیست کامپوزیت‌های $WPI - TiO_2$ را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک در بین نانو ذرات TiO_2 و مولکول‌های بیوپلیمر WPI باعث کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب و بهبود خواص مکانیکی می‌شود. همچنین حضور نانوذرات TiO_2 به میزان ۱٪ موجب ایجاد رنگ سفید در پلیمر و ممانعت از عبور پرتوهای نور UV و مرئی به میزان بسیار بالایی در این فیلم شده است [۱۸، ۱۹].

یان و همکاران (۲۰۱۲)، نانو کامپوزیت‌هایی بر پایه نشاسته- پلی ونیل الکل (PVA)- دی‌اکسید تیتانیوم با روش کاستینگ تهیه کردند. آن‌ها تأثیر نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم بر روی ویژگی‌ها و خواص فیزیکی فیلم را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که با اضافه کردن نانوذره TiO_2 خواص فیزیکی بهبود پیدا می‌کند. با افزایش مقدار TiO_2 تا ۱۵ درصد وزنی، مقاومت کششی

فیلم افزایش قابل توجهی پیدا کرده است. درحالی که ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش یافته است. همچنین آنان دریافتند که با افزایش محتوای نانو ذرات، مقاومت در برابر آب نانو کامپوزیتها افزایش می یابد [۲۰].

اسریکومار و همکاران کامپوزیتی بر پایه نشاسته و پلی ونیل الکل تهیه کردند. آنان به بررسی تأثیرات نانوذره دی اکسید تیتانیوم بر روی مرفولوژی، خواص حرارتی و مکانیکی فیلم تولیدی پرداختند. آنان گزارش کردند که با افزایش مقدار نانوذره دی اکسید تیتانیوم، درجه تبلور ترکیب نشاسته- پلی ونیل الکل افزایش می یابد. نتایج حاصل از مطالعات تنش- کرنش نیز نشان داد که در مقادیر بالاتر TiO_2 خواص کششی افزایش می یابد و همچنین درصد ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می یابد. آنان نشان دادند که با افزودن TiO_2 آب گریزی نشاسته نیز افزایش یافته است [۲۱]

۹- نتیجه گیری

با توجه به پیشرفت صنعت و توسعه فناوری نانو، استفاده از این مواد روز به روز در حال افزایش است. نانو دی اکسید تیتانیوم یکی از نانو ذراتی است که غیر سمی و سازگار با محیط زیست می باشد. این اکسید فلزی بیشتر جهت ایجاد رنگ سفید در پلیمر، افزایش زبری و آبریزی، به عنوان ماده ضد عفونی کننده (آنتی باکتریال) همچنین به عنوان پرکننده فضای خالی شبکه پلیمری کاربرد دارد. امروزه از این ترکیب در صنایع بسته بندی، نساجی، ساختمان سازی و تولید رنگ استفاده می شود. امید است که در آینده نه چندان دور از این اکسید فلزی علاوه بر مصارف یاد شده در صنایع دیگر نیز مورد استفاده قرار گیرد.

۱۰- مراجع

1. Sorrentino, A. G. Gorrasi, and V. Vittoria, Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 2007. 18(2): p. 84-95.
2. Li, X.M. D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, 2007. 36(8): p. 1350-1368.
3. Ochiai, T. and A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 2012. 13(4): p. 247-262.
4. Obata, K. H. Irie, and K. Hashimoto, Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO_2 thin films under visible light. *Chemical Physics*, 2007. 339(1-3): p. 124-132.
5. Li, Z. et al. Comparison of the killing effects between nitrogen-doped and pure TiO_2 on HeLa cells with visible light irradiation. *Nanoscale research letters*, 2013. 8(1): p. 96.
6. Simonsen, M.E. et al. Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008. 200(2-3): p. 192-200.
7. Lin, F. Preparation and characterization of polymer TiO_2 nanocomposites via in-situ polymerization. 2006, University of Waterloo.



8. Kovács, V. et al. UV-B radiation modifies the acclimation processes to drought or cadmium in wheat. *Environmental and experimental botany*, 2014. 100: p. 122-131.
9. Goudarzi, V. I. Shahabi-Ghahfarrokhi, and A. Babaei-Ghazvini, Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules*, 2017. 95: p. 306-313.
10. Campos, A.d. et al. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. *Polymer degradation and stability*, 2012. 97(10): p. 1948-1955.
11. Linsebigler, A.L. G. Lu, and J.T. Yates Jr, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 1995. 95(3): p. 735-758.
12. Li, Z. et al. Study on the visible-light-induced photokilling effect of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles on cancer cells. *Nanoscale research letters*, 2011. 6(1): p. 356.
13. Rahmani, A. et al. Photocatalytic disinfection of coliform bacteria using UV/TiO₂. *Journal of research in health sciences*, 2009. 9(1): p. 1-6.
14. Li, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 2008. 42(18): p. 4591-4602.
15. اولیائی، س ا و همکاران. تولید و بررسی نانوساختار و خواص فیزیکوشیمیایی فیلم زیست کامپوزیت نشاسته حاوی نانوذرات TiO₂. فناوری های نوین غذایی. ۱۳۹۴. سال دوم . شماره ۸ . ص ۸۷-۱۰۱
16. Fei, P. et al. Effects of nano-TiO₂ on the properties and structures of starch/poly (ε-caprolactone) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 130(6): p. 4129-4136.
17. Zolfi, M. et al. Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 2014. 65: p. 340-345.
18. Zhou, J. S. Wang, and S. Gunasekaran, Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of food science*, 2009. 74(7): p. N50-N56.
19. Li, Y. et al. Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids*, 2011. 25(5): p. 1098-1104.
20. Yun, Y.H. et al. Preparation and physical properties of starch-based nanocomposite films with the addition of titanium oxide nanoparticles. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2012. 13(1): p. 59-64.
21. Sreekumar, P. M.A. Al-Harthi, and S. De, Reinforcement of starch/polyvinyl alcohol blend using nano-titanium dioxide. *Journal of Composite Materials*, 2012. 46(25): p. 3181-3187.

سنتر و تعیین مشخصات پروسکایت‌های دوگانه $(B'=Co, Ni) La_2MnB'O_6$ و مقایسه با تک پروسکایت‌های متناظر

حسن بهرامن^۱، سارا مقصودی^{۱*}، حسین انارکی^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران.

^۲ گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران.

*E-mail: maghsodi_mahshahr@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق اکسید فلزهای مخلوط معروف به پروسکایت به روش سل-ژل که یکی از بهترین روش‌ها برای ساخت این نوع اکسیدها به دلیل سهولت در ساخت، کیفیت و خلوص بالا، قیمت مناسب و ساخت در دمای پایین می‌باشد، سنتر و از نظر مشخصات مقایسه شدند. در این راستا سه نوع تک پروسکایت $LaMnO_3$ ، $LaNiO_3$ و $LaCoO_3$ و دو نوع پروسکایت دوگانه (دابل) La_2MnNiO_6 و La_2MnCoO_6 به روش سل-ژل سنتر طی سه مرحله (حرارت دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۱ درجه بر دقیقه، از دمای ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۳ درجه بر دقیقه و تثبیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت) کلسینه شده‌اند. سپس توسط آنالیزهای XRD برای تعیین ساختار کریستالی، BET برای تعیین مساحت سطح ویژه و SEM برای مشخص شدن مورفولوژی تعیین مشخصات شده‌اند.

واژگان کلیدی: سل-ژل، پروسکایت، پروسکایت دوگانه، کریستال

۱- مقدمه

پروسکایت‌ها دسته‌ای از مواد کریستالی با فرمول عمومی ABO_3 هستند که در ساختار آن‌ها A کاتیون بزرگ‌تر به صورت ۱۲ تایی و B کاتیون کوچک‌تر به صورت ۶ تایی در کنوردیناسیون با آنیون‌های اکسیژن قرار دارند، به این صورت که هر کدام از اتم‌های اکسیژن به وسیله ۲ کاتیون از سایت B و ۴ کاتیون از سایت A قرار گرفته است [۱]. در پروسکایت‌های تک (ABO_3) کاتیون سایت A بزرگ‌تر و اغلب یک عنصر خاکی کمیاب یا قلیایی است که به ۱۲ آنیون اکسیژن هم‌هنگ شده است. به طور معمول کاتیون سایت B یک فلز انتقالی کوچک‌تر است که در چارچوب اکسیژن قرار دارد [۲].

ساختار ساده‌ی پروسکایت‌های تک ABO_3 می‌تواند به شیوه‌ی مناسب با ترکیب دو نوع از کاتیون‌های سایت B با اختلاف‌های مناسب در اندازه و بار الکتریکی اصلاح شود. تعداد زیادی از این ترکیبات گزارش شده است، اما شایع‌ترین جایگزینی $A_2B'B''O_6$ تاکنون توصیف شده است. این طبقه زیرین پروسکایت‌ها که پروسکایت‌های دوگانه نامیده می‌شود. ترکیب احتمالی کاتیون‌های

این پروسکایت‌ها باعث شده که طیف گسترده‌ای از ترکیبات که از نقطه نظر کاربردی نیز بسیار جذاب می‌باشند را شامل شود [۳ و ۴]. مطالعه اکسیدهای فلز واسطه با ساختار پروسکایت دوگانه، در ابتدای دهه‌ی ۱۹۵۰ شروع شد و پس از آن اولین مطالعه در مورد ساختارهای A_2BWO_6 ($A=Ba, Sr; B=Fe, Co, Ni$) در سال ۱۹۵۹ توسط فرزیا و همکارانش انجام گرفت. مطابق مطالعه آن‌ها ترکیبات استرانسیم در دمای اتاق یک انحراف چهاروجهی نشان داده اند اما در دماهای بالا مکعبی می‌شوند [۵].

روش‌های زیادی از جمله پچینی، واکنش حالت جامد، سیترات، روش پلاسما و روش‌های الکتروشیمیایی و ... برای تولید نانو ذرات پروسکایتی وجود دارد. اما روش سل-ژل به دلیل تولید نانو ذراتی با کیفیت بالا و اندازه‌های یکسان دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالایی نسبت به دیگر روش‌ها می‌باشد. در این روش با مخلوط کردن پیش ماده‌های سنتز با نسبت‌های معین دو یا چند اکسید فلز مختلف، در یک مرحله محصولات آلیاژی سنتز می‌شود. با روش‌های پلاسما، الکتروشیمیایی و چگالش از فاز نیز می‌توان موادی با این خصوصیات تولید کرد اما هیچ کدام از این روش‌ها قادر به رقابت با روش سل-ژل نیستند. روش سل-ژل قادر است مواد با خلوص بسیار بالا (با ۹۹,۹۹ درصد خلوص) را تولید کند. همچنین این روش قادر است نانو مواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری (۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد) نسبت به روش‌های دیگر که محدوده دمایی بسیار بالایی (بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتیگراد) دارند را تولید کند.

با مخلوط کردن نمک‌های اولیه متفاوت می‌توان سامانه‌های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک‌های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می‌گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می‌کنند. می‌توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می‌توان به صورتی طراحی کرد که باعث بوجود آمدن تخلخل‌های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد [۶ و ۷].

در تحقیق پیش رو سه نوع تک پروسکایت $LaMnO_3$ ، $LaNiO_3$ و $LaCoO_3$ و دو نوع پروسکایت دوگانه (دابل) La_2MnNiO_6 و La_2MnCoO_6 به روش سل-ژل سنتز و در دمای $800^\circ C$ طی سه مرحله (حرارت دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۱ درجه بر دقیقه، از دمای ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۳ درجه بر دقیقه و تثبیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت) کلسینه شده‌اند. سپس توسط آنالیزهای XRD برای تعیین ساختار کریستالی، BET برای تعیین مساحت سطح ویژه و SEM برای مشخص شدن مورفولوژی تعیین مشخصات شده‌اند.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- روش ساخت پروسکایت‌ها

برای ساخت تک پروسکایت‌های ABO_3 (A=La; B=Mn, Co, Ni)، ابتدا محلول نسبتاً غلیظی از اسید سیتریک، اتیلن گلایکول و مقدار کمی آب مقطر به وسیله همزن مخلوط می‌گردد و عمل اختلاط تا زمانی ادامه داده می‌شود که یک محلول کاملاً همگن و یکنواخت و نسبتاً غلیظ بدست آید. پس از بدست آمدن محلول مورد نظر حال مقدار از پیش توزین شده‌ی پیش ماده‌ی سایت B یعنی نیترات منگنز $(Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، نیترات کبالت $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ یا نیترات نیکل $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ به محلول اضافه می‌شود و روی همزن مغناطیسی با دمای ۶۵-۷۰ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود. این مرحله تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که یک محلول شفاف بدست آید. سپس مقدار توزین شده پیش ماده‌ی سایت A که نمک نیترات لانتانیوم $(La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ می‌باشد به محلول اضافه می‌شود. قابل ذکر است نسبت مولی ۵ = نیترات سایت B / اسید سیتریک و ۱ = اسید سیتریک / اتیلن گلایکول در نظر گرفته شده است. با همزدن و حرارت دادن به محلول، محلول به ژل تبدیل می‌شود و در ادامه کار ژل به حالت اسفنجی تبدیل می‌شود. عملیات خشک کردن با حرارت دهی طی زمان ۲۴ ساعت صورت می‌گیرد. پس از خشک شدن کامل ژل، کلسینه کردن طی سه مرحله انجام می‌شود: مرحله اول حرارت دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ ۱ درجه بر دقیقه، مرحله دوم از دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۳ درجه بر دقیقه و مرحله سوم تثبیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت.

مراحل ساخت پروسکایت‌های دوگانه $La_2MnB'O_6$ (B'=Co, Ni) به روش سل-ژل نیز همانند ساخت پروسکایت‌های تک می‌باشد. فقط در انجام محاسبات باید در نظر گرفت که در سایت A در این ساختار La با نسبت استوکیومتری ۲ و در سایت B دو فلز منگنز و Ni به صورت همزمان وجود دارند. قابل ذکر است تمامی مواد مورد استفاده ساخت شرکت Merck آلمان می‌باشد.

۲-۲- تعیین مشخصات

ساختار بلوری پروسکایت‌ها با آنالیز پراش اشعه X (XRD) به وسیله دستگاه دیفرکتومتر مدل X'Pert Pro از شرکت PANalytical با استفاده از تابش Cu-K α بررسی شد. شدت پراش برای تمام نمونه‌ها در محدوده $2\theta < 70^\circ$ و $2\theta > 20^\circ$ با اندازه‌ی گام برابر با 0.3° و زمان ۲ ثانیه در هر گام اندازه‌گیری شده انجام شد.

مساحت سطح ویژه و میزان تخلخل پروسکایت‌ها بوسیله دستگاه Quantachrome Nova Win2 ساخت کشور آمریکا و به روش BET چند نقطه‌ای انجام شده است.

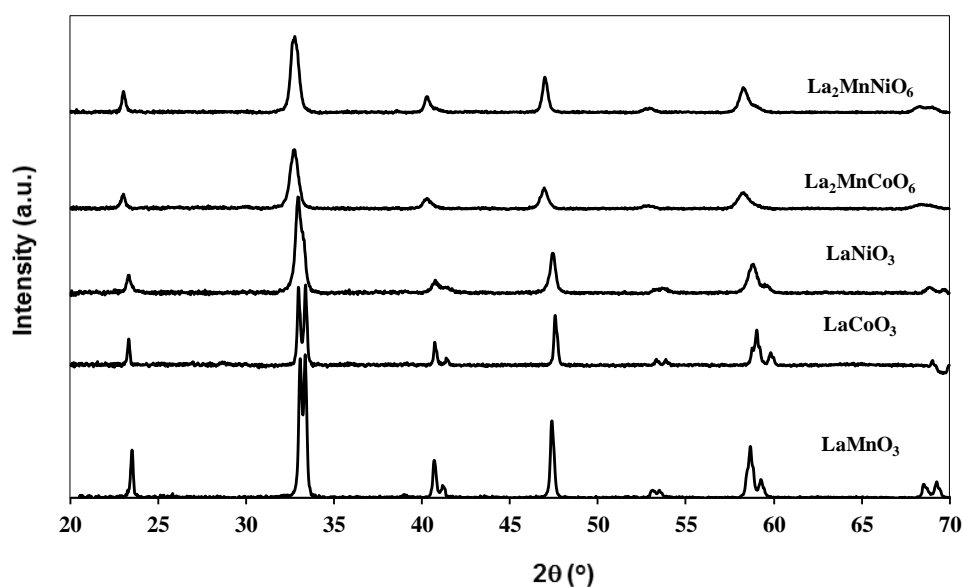
مورفولوژی با آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) توسط دستگاهی با مدل TESCAN

MIRA3 ساخت کشور چکسلواکی تعیین گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز XRD

نمودارهای طیف XRD تک پروسکایت‌های سنتز شده به روش سل-ژل (LaMnO_3 , LaNiO_3 و LaCoO_3) و پروسکایت‌های دوگانه ($\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ و $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$) که در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه گردیده در شکل ۱ ارائه شده است. طیف‌های حاصل با مقایسه با داده‌های موجود در Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) شناسایی می‌گردند. همچنین برای تفسیر طیف‌ها از نرم‌افزار X'PertHighScore استفاده شد.



شکل ۱- طیف XRD تک پروسکایت‌ها و پروسکایت‌های دوگانه سنتز شده به روش سل-ژل و کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.

با توجه به شکل ۱، بالاترین پیک‌ها در 2θ در محدوده $32/5^\circ$ تا $32/9^\circ$ می‌باشند که پیک شاخص پروسکایت‌ها می‌باشد. در الگوی پراش تمام پروسکایت‌ها حضور مواد دیگر بسیار ناچیز بوده و با پیک‌های شاخص هم‌پوشانی نداشته است. فقط در نمونه LaCoO_3 یک هم‌پوشانی در پیک شاخص و سه پیک دیگر دیده می‌شود که به یون Co^{3+} نسبت داده می‌شود که به شبکه ساختار پروسکایت متصل است. با توجه به پراش در $33/346^\circ$ و شدت ۹۴ درصد در پیک شاخص این پیک به نمونه نسبت داده می‌شود. با کاهش ظرفیت Co باعث حرکت پیک شده است بنابراین پیک در $32/965^\circ$ و شدت ۱۰۰ درصد هم پیک مربوط به پروسکایت می‌باشد. با توجه با مقادیر d-spacing و کاهش از $2/71495$ آنگستروم به $2/6868$ آنگستروم نشان می‌دهد که یون Co^{3+} با

۰/۵۲ آنگستروم به شبکه متصل است و در واقع با افزایش ظرفیت Co از ۵۰/۲۷ نانومتر به ۵۵/۲۲ نانومتر که با رابطه شرر (رابطه ۱) در پیک‌های مربوطه محاسبه می‌شود نشان می‌دهد که Co متصل شده به شبکه می‌تواند باعث خصوصیات متفاوت شود.

اندازه متوسط کریستال‌های سنتز شده (d_{XRD})، توسط رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه شد. رابطه شرر، رابطه‌ای برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت‌ها بر اساس داده‌های نمودار طیف پراش پرتو ایکس نمونه است.

$$d_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [1]$$

که در این رابطه k ضریب شکل کریستالیت و ثابتی برابر با ۰/۸۹ یا ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود، λ طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس (۰/۱۵۴ nm)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM)، θ زاویه میان پرتوهای پراش شده بر حسب درجه و d_{XRD} اندازه کریستال‌ها بر حسب نانومتر می‌باشد. جدول ۱ اندازه متوسط ذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. اعداد موجود در این جدول گواه بر این است که اندازه متوسط کریستال‌های سنتز شده برای پروسکایت‌های دوگانه کمتر از تک پروسکایت‌های متناظر می‌باشد.

جدول ۱. اندازه متوسط کریستال‌ها (d_{XRD}) با استفاده از رابطه‌ی شرر برای پروسکایت‌های سنتز شده به روش سل-ژل

نمونه	d_{XRD} (nm)
LaMnO ₃	۴۸/۶۹
LaNiO ₃	۲۵/۷۳
LaCoO ₃	۵۵/۲۲
La ₂ MnCoO ₆	۱۴/۴۲
La ₂ MnNiO ₆	۱۶/۴۳

طبق اعداد بدست آمده در جدول ۱ اندازه متوسط کریستال‌های سنتز شده در محدوده‌ی تقریبی ۱۴ تا ۵۵ نانومتر می‌باشد. طبق گزارشات تحقیقات انجام شده توسط Julia E. Tascia و همکاران [۸]، اندازه کریستالیت پروسکایت‌های دوگانه La₂MnCoO₆ و La₂MnNiO₆ که به روش CIT سنتز شده، به ترتیب ۱۷/۶ و ۲۰/۷ نانومتر بدست آمده است. همچنین در تحقیق KuanLun Pan و همکاران [۹] که به روش پچینی La₂MnCoO₆ را سنتز کردند اندازه متوسط کریستال‌ها را ۴۳/۷ نانومتر بدست آوردند. در تحقیقی که E. Krupicka و همکاران [۱۰] به روش سیترات پروسکایت‌های LaMnO₃، LaNiO₃ و LaCoO₃ را سنتز کردند، اندازه متوسط کریستال‌ها را به ترتیب ۳۷/۷۸، ۱۴/۵۲ و ۱۵/۳۹ نانومتر بدست آوردند. به طور کلی می‌توان گفت که روش سنتز و دمای کلیسناسیون دو فاکتور تاثیرگذار در اندازه کریستال‌ها می‌باشند.

۳-۲ آنالیز BET

مقادیر سطح ویژه پروسکایت‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز BET محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. بیشترین سطح ویژه مربوط به پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ و برابر با $18/17 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد و کمترین آن مربوط به تک‌پروسکایت LaCoO_3 و برابر $3/67 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. پروسکایت‌ها طبق تحقیقات گزارش شده در قبل به طور معمول مقادیر سطوح ویژه‌ی اندکی دارند، اما استفاده از روش سنتز سل-ژل می‌تواند راهی تأثیرگذار در افزایش نسبی سطوح ویژه‌ی پروسکایت‌ها باشد. از اعداد جدول ۲ مشهود است که مقادیر سطح ویژه پروسکایت‌های دوگانه بیشتر از تک پروسکایت‌های متناظر می‌باشد. افزایش سطح ویژه یکی از عوامل بهبود عملکرد پروسکایت‌ها و افزایش میزان فعالیت آن‌ها در کاربردهای کاتالیستی محسوب می‌شود.

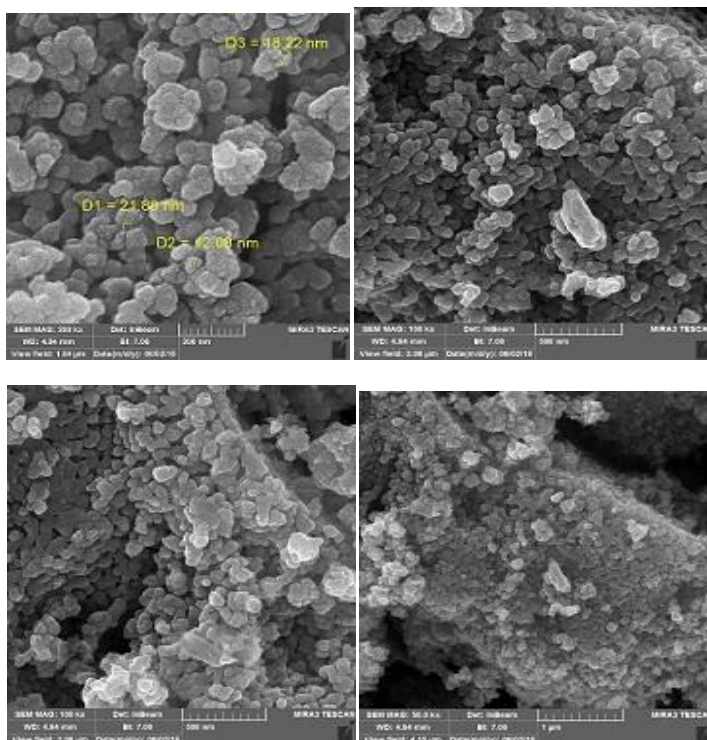
جدول ۲- مقادیر سطح ویژه‌ی پروسکایت‌های تک و دوگانه‌ی سنتز شده به روش سل-ژل

نمونه	سطح ویژه BET (m^2/g)
LaCoO_3	۳/۶۷
LaNiO_3	۱۱/۷۷
LaMnO_3	۱۲/۹۲
$\text{La}_2\text{MnCoO}_6$	۱۳/۲۱
$\text{La}_2\text{MnNiO}_6$	۱۸/۱۷

۳-۳ آنالیز SEM

برای تعیین مورفولوژی پروسکایت‌های تک و دوگانه‌ی سنتز شده به روش سل-ژل که در دمای 800 درجه سانتیگراد کلسینه گردیده تصاویر SEM تهیه شده است که برای نمونه تصاویر مربوط به برای پروسکایت $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ در شکل ۲ ارائه شده است. تصاویر نشان می‌دهند که پروسکایت‌ها ساختاری کاملاً اسفنجی، متراکم و متخلخل دارند. همان طور که در شکل‌ها مشخص است، پدیده کلوخگی در ساختار پروسکایت مشاهده نمی‌شود. کلوخگی پدیده‌ای است که به ذرات به هم چسبیده‌ی ذرات گفته می‌شود و وجود این پدیده منجر به کاهش سطح ویژه می‌شود.

در اولین تصویر ارائه شده در شکل ۲ اندازه ذرات سنتز شده روی شکل نشان داده است که متوسط اندازه ذرات تقریباً در محدوده 12 تا 22 نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- تصاویر SEM پروسکایت برای پروسکایت $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ سنتز شده به روش سل-ژل

۴- نتیجه گیری

سه نوع تک پروسکایت LaMnO_3 ، LaNiO_3 و LaCoO_3 و دو نوع پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ و $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ به روش سل-ژل سنتز شده‌اند. سل-ژل یکی از بهترین روش‌ها برای ساخت این نوع اکسیدها به دلیل سهولت در ساخت، کیفیت و خلوص بالا، قیمت مناسب و ساخت در دمای پایین می‌باشد. کلسیناسیون طی سه مرحله (حرارت دهی تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۱ درجه بر دقیقه، از دمای ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ ۳ درجه بر دقیقه و تثبیت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت) انجام شده است. در الگوی پراش XRD تشکیل فاز پروسکایت در تمام نمونه‌ها اثبات شده است و حضور مواد دیگر بخصوص در پروسکایت‌های دوگانه بسیار ناچیز بوده و با پیک‌های شاخص هم‌پوشانی نداشته است و اندازه متوسط کریستال‌های محاسبه شده به روش سل-ژل برای پروسکایت‌های دوگانه کمتر از تک پروسکایت‌های متناظر می‌باشد. تصاویر SEM ساختاری کاملاً اسفنجی، متراکم و متخلخل را نشان می‌دهد که اندازه ذرات در حدود ۱۲-۲۲ nm می‌باشد. مقادیر سطح ویژه BET پروسکایت‌های دوگانه بیشتر از تک پروسکایت‌های متناظر می‌باشد و بیشترین سطح ویژه مربوط به پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ و برابر با $17/18 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

مراجع

- [۱] ص. دانشوریان، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی ماهشهر، (۱۳۹۵).
- [۲] ط.س. هاشمی فر و ع. مختاری، "بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیس پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن"، مجله‌ی پژوهش سیستم‌های بس ذره‌ای ویژه نامه کنفرانس سیستم‌های بس ذره‌ای (کپه‌ای و نانومقیاس)، ۱۳۹۴.



- [3] I. Kobayashi, T.H. Kimura, K. Sawada Terakura and Y. Tokura, *Nature*, **1998**, 395, 677–680.
- [4] C.D. Brandle and V.J. Fratello, *Journal Materials Research society*, **1990**, 5, 2160–2164.
- [5] J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, Z. Wu, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, 172-173, 18–26.
- [6] J. Prado-Gonjal, A.M. Are´valo-Lo´pez, E. Mora´n, *Materials Research Bulletin*, **2011**, 46, 222–230.
- [7] A.M. Buckley and M. Greenbaltt, *Journal of Chemical Education*, **1994**, 71(7), 599-602.
- [8] J.E. Tasca, A.E. Lavat, M.G. González, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **2017**, 5, 235–241.
- [9] K.L. Pan, G.T. Pan, S. Chong, M.B. Chang, *Journal of Environmental Sciences*, **2018**, 69, 205-216.
- [10] E. Krupicka, A. Reller, and A. Weidenkaff, *Crystal Engineering*, **2002**, 5, 195-202.

بررسی الکتروکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکتروکاتالیستهای آلیاژی بر پایه پالادیم - طلا و پالادیم - پلاتین

اسماعیل حبیبی^{۱*}

^۱ پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: e.habibi@urmia.ac.ir

چکیده

در پروژه حاضر بمنظور دستیابی به الکتروکاتالیستهای آندی مناسب جهت استفاده در پیل سوختی الکلی با سوخت اتیلن گلیکول در ابتدا نانو ساختارهای آلیاژی بر پایه پالادیوم - طلا و پالادیوم - پلاتین بروش احیای الکتروشیمیایی و با نسبتهای آلیاژی مختلف سنتز شدند. پس از بررسی خواص فیزیکی شیمیایی و الکتروشیمیایی کاتالیستهای تهیه شده خواص الکتروکاتالیزی آنها برای اکسایش اتیلن گلیکول بروش های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با کاتالیست پالادیم تنها مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که آلیاژهای بر پایه پالادیم در مقایسه با پالادیم تنها رفتار کاتالیزی مناسبی برای اکسایش اتیلن گلیکول از خود نشان می دهند.

واژگان کلیدی: اتیلن گلیکول، پیل سوختی قلیایی، پالادیم، پلاتین، طلا، الکترواکسیداسیون

۱- مقدمه

پیل سوختی ابزاری است که انرژی شیمیایی حاصل از واکنش یک اکسید شونده (سوخت) و اکسید کننده (اکسیژن هوا) را در سطح یک الکتروکاتالیست مناسب به انرژی الکتریکی تبدیل می کند [۱]. ترکیبات مختلفی نظیر هیدروژن و انواع مختلفی از الکلهای به عنوان سوخت در پیل های سوختی به کار می روند. پلی آنها با توجه به ویژگی منحصر بفردشان نظیر ارزان و در دسترس بودن و دانسیته انرژی تئوری بالا در سال های اخیر بعنوان یکی از بهترین سوخت ها در پیل های سوختی الکلی قلیایی مطرح شده اند [۲]. جهت جلوگیری از آلودگی حاصل از روش های حرارتی و افزایش بازده تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی بایستی روش تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی بصورت مستقیم باشد. مطالعات نشان داده که الکتروشیمی بهترین تکنولوژی برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی بوده و پیل های سوختی مهمترین ابزار الکتروشیمیایی برای رسیدن به این خواسته مهم می باشند [۱].

در سال های اخیر با توجه به ویژگی های منحصر بفرد پیل های سوختی الکلی قلیایی تحقیقات گسترده ای بر روی آنها بعنوان یک منبع تولید انرژی الکتریکی برای کاربرد در وسایل قابل حمل در حال انجام می باشد [۴]. در این نوع پیل سوختی بمنظور امکان استفاده از سوخت های الکلی از غشاهای مبادله کننده آنیونی^۱ استفاده می شود. به همین خاطر از آنها تحت عنوان

^۱ - Anion Exchange Membranes (AEM)

پیل‌های سوختی با غشا مبادله کننده آنیونی ۲ نیز یاد می‌شود [۵]. همچنین وجود غشا آنیونی در اثر حذف کاتیون‌های متحرک از تشکیل رسوبات کربناتی در پیل سوختی جلوگیری می‌کند. مقایسه بین پیل‌های سوختی با غشا مبادله کننده پروتونی و پیل‌های سوختی قلیایی نشان دهنده این واقعیت است که این نوع از پیل‌ها با توجه به سینتیک بالای اکسایش سوخت‌های الکلی در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی و همچنین سرعت بالای احیای اکسیژن در کاتد عملکرد تئوری بالایی نسبت به پیل‌های سوختی با غشا مبادله کننده کاتیونی از خود نشان می‌دهند [۶-۷]. در همین راستا در پژوهش حاضر بمنظور توسعه کاتالیست‌های آندی جهت استفاده در اکسایش اتیلن گلیکول در محیط قلیایی نانو ساختارهای آلیاژی بر پایه پالادیم سنتز و جهت اکسایش اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفته اند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی بشرح زیر می‌باشند:

متیل تری متوکسی سیلان از شرکت فلوکا. پودر گرافیت با خلوص بالا، متانول، اتیلن گلیکول، پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، هگزاکلروپلاتینیک اسید، H_2PdCl_4 و $AuCl_3$ از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تهیه کلیه محلول‌ها از آب مقطر بدست آمده در آزمایشگاه استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات

آزمایش‌های الکتروشیمیایی صورت گرفته در این کار تحقیقاتی به وسیله دستگاه Autolab ساخت شرکت ECOchemie B.V هلند متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است.

۲-۳- روش تهیه الکتروکاتالیستها

الکترودهای کمپوزیتی کربنی بعنوان بستر جهت ترسیب الکتروکاتالیست بروش زیر سنتز شدند:

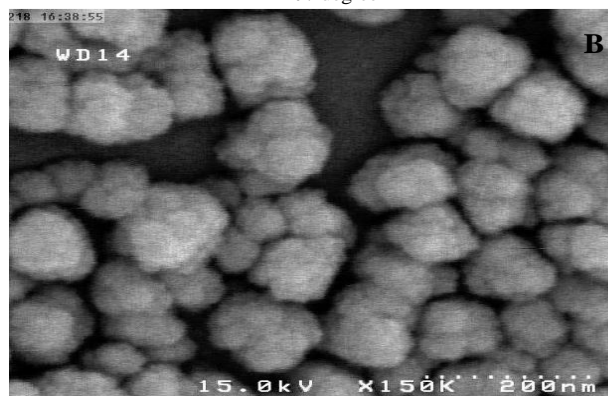
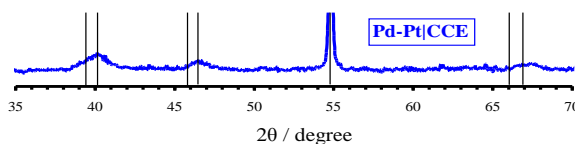
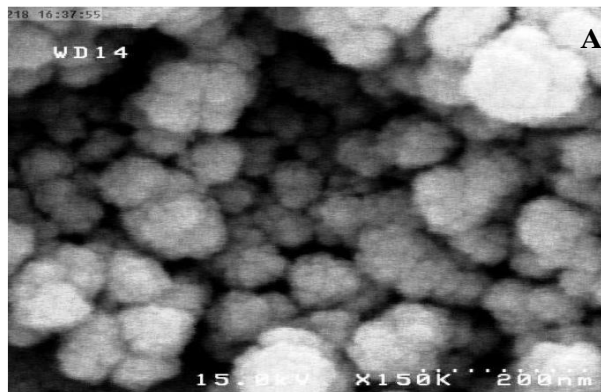
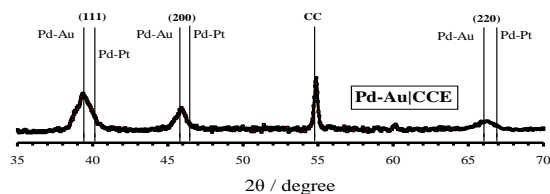
مقدار مناسبی از متیل تری متوکسی سیلان بعنوان عامل تشکیل دهنده شبکه سه بعدی الکترودها با متانول بعنوان حلال و اسید کلریدریک بعنوان کاتالیزور مخلوط و برای زمان تقریبی ۱۵ دقیقه هم زده شدند سپس مقدار مناسبی از پودر گرافیت به محلول اضافه شد و پس از یکنواخت کردن پودر درون محلول خمیر حاصل قالب گیری و پس از خشک شدن بعنوان

الکتروود مورد استفاده قرار گرفت. بمنظور ترسیب الکتروکاتالیستها در سطح بستر محلولهایی با نسبتهای مختلف از کاتیونهای فلزی داخل اسید سولفوریک تهیه شدند و الکتروترسیب کاتالیستها با اعمال پتانسیل ثابت منفی دو دهم ولت به الکتروود انجام گرفت میزان کاتالیست ترسیبی در سطح از روی میزان بار عبوری از مدار کنترل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

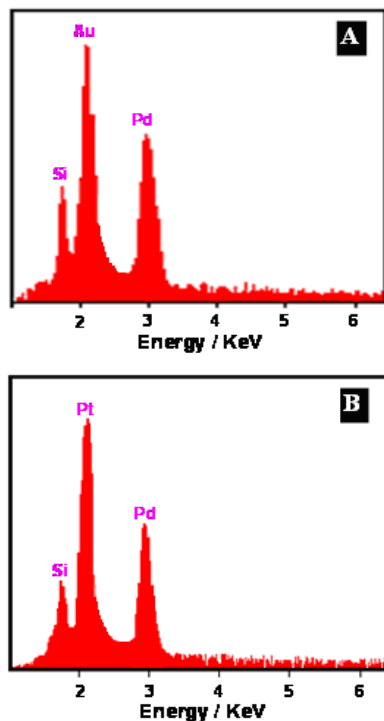
با توجه به اینکه خواص الکتروکاتالیستی ذرات فلزی ترسیب داده شده بر روی سطوح مختلف بستگی به اندازه و ساختار آنها دارد اطلاع از ساختار و اندازه این ذرات در کاربرد و کارایی این گونه الکتروکاتالیستها در زمینه‌های مختلف دارای اهمیت زیادی می‌باشد. یکی از روش‌های معمول برای مطالعه ساختار و اندازه این گونه الکتروکاتالیستها، استفاده از طیف پراش اشعه ایکس و تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه ساختار کریستالی و اندازه ذرات ترسیبی در سطح از اسپکتروسکوپی الکترونی روبشی و طیف بینی اشعه X استفاده شده است. تصاویر HR-SEM از سطح کاتالیستهای آلیاژی Pd-Au و Pd-Pt بترتیب در شکل (۱) قسمت A و B نمایش داده شده است. همانطور که از این تصاویر دیده می‌شود در هر دو مورد ذرات آلیاژی در سطح الکتروود تجمع یافته و تشکیل کلوخ‌هایی با ابعاد بزرگ در حدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر را داده اند. با دقت در این تصاویر مرز بین ذرات تشکیل دهنده هر کلوخ دیده می‌شود. اندازه این ذرات در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس کاتالیستهای آلیاژی سنتز شده

طیف اشعه ایکس کاتالیستهای سنتزی در ضمیمه همین شکل نشان داده شده اند. با توجه به ظاهر شدن پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای هر دو آلیاژ و عدم ظاهر شدن پیک‌های مربوط به پلاتین، پالادیم و طلا تنها در طیف مربوط به آلیاژها می‌توان اظهار کرد که پالادیم با پلاتین و طلا تشکیل آلیاژی با ساختار FCC داده است. شکل (۲) طیف‌های پراش انرژی اشعه ایکس مربوط به الکترو کاتالیستهای آلیاژی پالادیم-طلا (قسمت A) و پالادیم-پلاتین (قسمت B) را نشان می‌دهد. پیک‌های ایجاد شده در انرژی‌های ۲،۲، ۹،۷ و ۱۱،۴ کیلو الکترون ولت مربوط به طلا، پیک حاصل نزدیک به ۴،۹ کیلو الکترون ولت مربوط به پالادیم و پیک‌های حاصل در انرژی‌های ۲،۳، ۹،۸ و ۱۱،۳ کیلو الکترون ولت نشان دهنده حضور

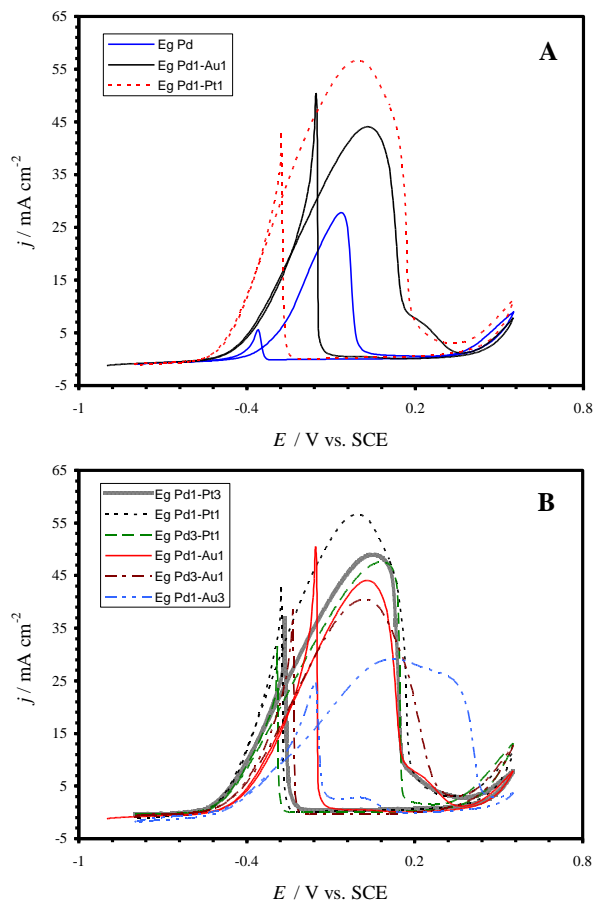
پلاتین در نمونه ها می باشد. همانطور که از مقایسه این سه طیف مشاهده می شود در همه طیفها پیک در انرژی ۱,۹ کیلو الکترون ولت مشاهده می شود که مربوط به سیلیسیوم موجود در ساختار بستر میباشد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس کاتالیستهای آلیاژی سنتز شده

ولتاموگرامهای اکسایش نیم مولار اتیلن گلیکول در سطح الکترودهای مختلف در محلول سه دهم مولار پتاسیم هیدروکسید و با سرعت روبش پتانسیل پنج میلی ولت بر ثانیه در شکل (۳) قسمت A نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی این شکل را می توان در موارد ذیل خلاصه کرد:

شدت جریان و پهنای پیک اکسایشی اتیلن گلیکول در سطح الکترودهای آلیاژی بمراتب بیشتر از الکترودها اصلاح شده با پالادیم تنها می باشد. پتانسیل آغازی اکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترودهای آلیاژی بمیزان قابل توجهی بسمت پتانسیل های منفی جابجا شده است که این شیفت منفی پتانسیل برای آلیاژ Pt-Pd در مقایسه با آلیاژ Au-Pd بمراتب بیشتر می باشد. جریان و پتانسیل پیک اکسایشی در روبش برگشت برای الکترودهای آلیاژی بزرگتر از الکترودها پالادیم تنها می باشد. شکل (۳) قسمت B ولتاموگرامهای اکسایش اتیلن گلیکول را در سطح کاتالیستهای آلیاژهای پالادیم- پلاتین و پالادیم- طلا با نسبت های آلیاژی مختلف نشان می دهد (شرایط آزمایشی همانند شرایط شکل A می باشد).



شکل ۳- ولتاموگرامهای مربوط به اکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکترودهای آلیاژی در مقایسه با کاتالیست پالادیم (A) و کاتالیستهای آلیاژی با نسبتهای مختلف (B).

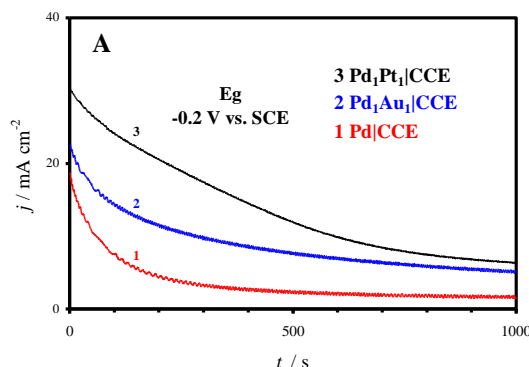
نتایج حاصل از بررسی این شکل بشرح ذیل می باشند:

- آلیاژهای پالادیم- پلاتین در مقایسه با آلیاژهای پالادیم- طلا رفتار کاتالیزی مناسبی برای اکسایش اتیلن گلیکول از خود نشان می دهند.

- در هر دو مورد آلیاژی، نسبت های یکسانی از فلزات آلیاژدهنده بهترین رفتار کاتالیزی را برای اکسایش اتیلن گلیکول از خود نشان می دهند.

- با افزایش میزان فلز آلیاژ دهنده با پالادیم پتانسیل پیک اکسایشی برگشتی بسمت پتانسیل های مثبت جابجا می شود. بمنظور مطالعه پایداری الکترودهای آلیاژی برای اکسایش اتیلن گلیکول کرومواپروگرام های اکسایش این الکل در سطح الکترود کاتالیستهای مختلف با اعمال پتانسیل منفی دو دهم ولت رسم شدند که در شکل (۴) نمایش داده شده اند. همانند نتایج حاصل از ولتامتری چرخه ای در طول زمان آزمایش جریان ها در سطح الکترودهای آلیاژی نسبت به الکترود پالادیم بیشتر می باشند. با اینکه جریان ها در سطح الکترود پالادیم- پلاتین بیشترین می باشند ولی پایداری جریان سکوی اکسایشی برای

الکتروکاتالیست پالادیم- طلا بالاتر می‌باشد که نشان دهنده مقاومت زیاد این الکتروکاتالیست در مقابل مسمومیت با گونه‌های حدواسط می‌باشد.



شکل ۴- کرومپروگرامهای مربوط به اکسایش اتیلن گلیکول در سطح الکتروکاتالیستهای آلیاژی در مقایسه با کاتالیست پالادیم

۴- نتیجه گیری

الکتروکاتالیستهای آلیاژی بر پایه فلزات نجیب بروش اعمال پتانسیل ثابت و از محلولهایی با نسبت های مختلف کاتیونی از این فلزات در سطح بستر کربن کمپوزیت بطور موفق سنتز شدند بررسی های بر پایه پراش اشعه ایکس نشان داد که کاتالیستهای سنتزی دارای ساختار شبکه ای مکعبی مراکز وجوه پر میباشند. اکسایش اتیلن گلیکول در سطح این کاتالیستها در مقایسه با کاتالیست پالادیم تنها و بکمک تکنیکهای ولتامتری چرخه ای و کرومپرومتری نشان داد که کاتالیستهای آلیاژی و با نسبت های مساوی از فلزات آلیاژ دهنده رفتار الکتروکاتالیزی بهتری برای اکسایش پلی ال از خود نشان میدهند و دارای پایداری بیشتری میباشند.

۵- مراجع

- [۱] J. Xuan, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni, *Renew. Sustain. Energy*. **2009**, ۱۳: 1301-131.
- [۲] C. Lamy, J.-M. Leger, L. piles, *J. Phys. IV* **1994**, 4: 253-257.
- [۳] H. Ewe, E. Justi, M. Pesditschek, *Energy Convers.* **1975**, 15: 9-14.
- [۴] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochim. Acta*. **2008**, 53: 2610-2618.
- [۵] L. An, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Q.X. Wu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, 35: 4329-4335.
- [۶] C. Jin, J. Zhu, R. Dong, Q. Huo, *Electrochim. Acta* **2016**, 190: 829-834.
- [۷] E. Habibi, H. Razmi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 17: 16800-16809.

مطالعه ای مقایسه ای تئوری تابعی چگال بر روی ساختار هندسی، پایداری و طیف زیر قرمز کمپلکس های دو ظرفیتی بیس استیل استونات مس و نیکل

اسماء زارعی^۱، فرزاد گندمی^{۲*}

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، رامسر، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه فردوسی، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: farzad.gandomi@mail.um.ac.ir

چکیده

با استفاده از محاسبات نظری مبتنی بر نظریه تابعی چگال^۱ (DFT) انرژی و اختلاف آن، فرکانس های ارتعاشی موثر در قدرت فلز-لیگند، طیف زیر قرمز و همچنین پارامتر های ساختاری مولکول $Ni(acac)_2$ و $Cu(acac)_2$ با دو نوع صورتبندی محاسبه و تغییرات آن در فاز گازی مقایسه گردید. سطح محاسباتی B3LYP بوده که با تابع پایه 6-311++G(d,p) در این تحقیق به کار گرفته شده است. D_{2h} پایدارترین حالت با چندگانگی^۲ تریپلت^۳ شناخته شد که اختلاف انرژی بین صورتبندی ها نزدیک بوده و احتمال حضور همزمان آن ها در ترکیب را نشان می دهد. طیف های زیر قرمز تجربی با نتایج نظری بدست آمده مقایسه شد. فرکانس های بدست آمده از محاسبات نظری توافق قابل قبولی با فرکانس های تجربی داشتند و برای تخصیص ارتعاشات کششی فلز-لیگند و گروه کربونیل موثر واقع شدند.

واژگان کلیدی: پیوند فلز-لیگند، ساختار هندسی، استیل استونات مس (II)، استیل استونات نیکل (II)، DFT، طیف سنجی زیر قرمز.

مقدمه

β -دی کتون ها دارای خواص منحصر به فردی هستند که در علوم و صنعت حائز اهمیت می باشد. وجود دو گروه کربونیل در β -دی کتونها، عامل مهمی جهت استفاده از آن ها بعنوان سوپسترا برای کاتالیست های همگن و غیرهمگن و کاتالیست های بسپارش است [1,2].

اغلب کمپلکس های دی کتون آنهایی هستند که نسبت های ترکیبی از $M(diketo)_2$ و $M(diketo)_3$ را دارند. کمپلکس های ترکیب اولی ساختارهایی دارند که بر اساس ساختار هشت وجهی اتم بین شش اتم اکسیژن قرار می گیرد. این مولکولهای تریس کیلیت با گروه نقطه ای D_3 به صورت ایزومر نوری وجود دارد.

¹ Density functional theory

² Multiplicity

³ Triplet

در مواردی که کمپلکس لیگاندهای نامتقارن دای کتو داشته باشد یعنی هنگامی که $R \neq R'$ باشد، ایزومرهای هندسی نیز ایجاد می شود [3]. در تحقیق حاضر به بررسی ساختار و قدرت پیوند کمپلکس بیس استیل استونات مس (II) $Cu(acac)_2$ و مقایسه آن با کمپلکس بیس استیل استونات نیکل (II) $Ni(acac)_2$ می پردازیم.

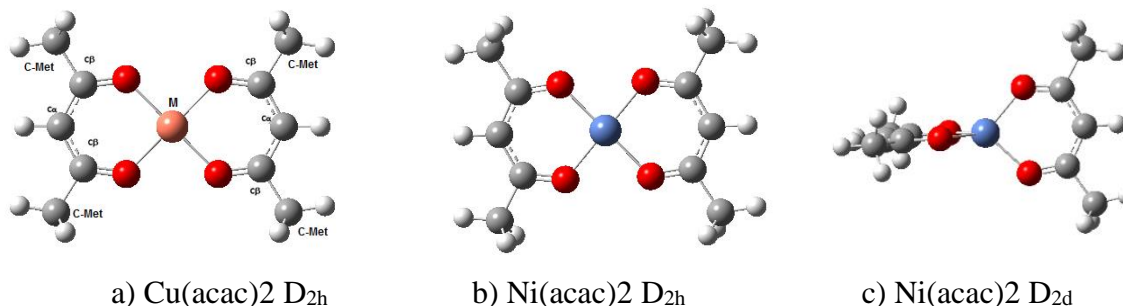
۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد

۲-۱-۱- تهیه کمپلکس ها

استیل استونات مس $Cu(C_5H_7O_2)_2$ یک کمپلکس داخلی از ترکیبات آلی فلزی است. یک ویژگی مشخص از ساختار آن، حضور یک گروه بندی حلقه ای است که توسط اتم فلزی با دو اتم الکترون دهنده از مولکول آلی بوجود می آید. ساختار بلوری استیل استونات مس با استفاده از مطالعات پراش اشعه X ایجاد شده است. گروه فضایی بلور C_{2h} و مولکول مسطح است، اتم مس در مرکز تقارن است و توسط چهار اتم اکسیژن در یک صفحه مشترک احاطه شده است. فاصله $Cu-O$ کوچکترین مقدار ممکنش را در پیکربندی مربعی به میزان 1.96 \AA^4 دارد [4].

یکی دیگر از ترکیبات مورد مطالعه، $Ni(acac)_2$ (شکل ۱). در حین تبلور، این کمپلکس آرایش یافته و در نتیجه تمام اتم های نیکل به صورت کئوردیناسیون با دو اکسیژن اضافی لیگاند همسایه به صورت $Ni(acac)_2$ هماهنگ شده اند [5].



شکل ۱- ساختار هندسی بهینه شده ی کمپلکس ها

۲-۱-۲- روش کار

محاسبات کوانتومی با استفاده از برنامه گوسین ۱۶ انجام شده است. محاسبات بر مبنای نظریه DFT در سطح B3LYP [6,7] با مجموعه پایه $6-311++G^{**}$ صورت پذیرفته است.

اهمیت تغییرات طول پیوند Cu-O (فلز-لیگاند) در سال های اخیر بستر مناسبی را برای مقالات تحقیقاتی طیف سنجی در این زمینه فراهم نموده است، چنانکه با جایگزینی استخلاف های گوناگون و یا جایگزینی فلز مرکزی و بررسی تاثیر آنها بر این طول پیوند و تغییرات فرکانس های ارتعاشی به ویژه فرکانس کششی متقارن و نامتقارن Cu-O یک شاخه ی مهم از طیف سنجی و شیمی محاسباتی را بوجود آورده است. در این مقاله نیز با جایگزینی فلزات مس و نیکل در کمپلکس استیل استونات و با در نظر گرفتن حالات تقارنی ممکن به صورت مسطح D_{2h} و عمود D_{2d} بررسی و اختلاف انرژی آن ها مورد بحث قرار گرفته است. نبود فرکانس منفی در این کمپلکس نیز روند محاسبات را تصدیق می نماید. در شکل ۱ بعنوان نمونه ساختار هندسی بهینه شده کمپلکس های مورد مطالعه نمایش داده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ انرژی و پایداری

ساختار مولکولی بیس استیل استونات مس و نیکل (II) بررسی های DFT برای این کمپلکس ها دو حالت تقارنی D_{2d} و D_{2h} را پیش بینی می کند و چندگانگی های مورد بررسی نیز برای کمپلکس مس ۲ و برای کمپلکس نیکل ۱ و ۳ در نظر گرفته شد.

حالت تقارنی D_{2h} پایدارترین حالت برای هر دو کمپلکس بود با این تفاوت که در کمپلکس نیکل یک حالت پایدار D_{2d} نیز مشاهده شد. اختلاف انرژی کنفورمرهای مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. انرژی های نسبی کنفورمرهای Ni(acac)₂ و Cu(acac)₂ با تقارن های متفاوت بر حسب (Kcal.mol⁻¹)

Symmetry	D _{2h}	D _{2h}	D _{2h}	D _{2d}
Multiplicity	2	1	3	3
Metal	Cu	Ni	Ni	Ni
ΔE	132.2	0.01	0.0	0.1

طبق اطلاعات جدول ۱ پایداری کمپلکس های نیکل در هر دو حالت مسطح و عمود به هم نزدیک و از کمپلکس مسطح بیشتر است، همچنین پایدارترین حالت متعلق به کمپلکس مسطح نیکل با چندگانگی تریپلت است. پایدارترین ساختار مولکولی بهینه شده Ni(acac)₂ در شکل ۱(b) نمایش داده شده است، برای درک بهتر پارامترهای ساختاری بهینه شده این کمپلکس ها در شکل ۱(a) استیل استونات مس با تقارن D_{2h} نمایش داده شده است با این تفاوت که موقعیت اتم های مورد بحث در جدول ۲ نیز معرفی شده است.

۳-۲ ساختار هندسی

اثرات فلز مرکزی بر روی طول پیوند فلز و اکسیژن بررسی شده است. طبق نتایج نظری، طول پیوندهای C=C و C-O در Ni(acac)₂ نسبت به کمپلکس مشابه Cu(acac)₂ اندکی افزایش و طول پیوند Cu-O کاهش یافته است. همچنین فاصله

O..O در $Ni(acac)_2$ مسطح نسبت به سایر ترکیبات کاهش یافته است. این نتایج پیش بینی می کند که قدرت پیوند فلز - اکسیژن در کمپلکس D_{2h} شکل یافته از $Ni(II)$ و $(acac)_2$ در مقایسه با ترکیبات مشابه بیشتر است. (جدول ۲) در استیل استونات مسطحی نیکل با چندگانگی سینگلت^۵ نیز مشاهده می شود که طول پیوند C-C_{Met} کوتاهتر از طول پیوند C-C_{Met} سایر کمپلکس هاست علت این امر آن است که افزایش طول C=O و کاهش اختلاف طول های C-C_{Met} در کمپلکس نیکل استیل استونات نسبت به سایر فرم های نشان دهنده کاهش رزونانس لیگاند در مقایسه با کمپلکس است. در جدول ۲ پارامترهای ساختاری از جمله طول پیوند و زوایای پیوندی محاسبه شده برای هر دو کمپلکس مس و نیکل ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود طول پیوند فلز لیگاند برای کمپلکس استیل استونات نیکل با چندگانگی سینگلت پایینترین مقدار را دارد که حاکی از استحکام پیوند و در نتیجه قدرت پیوند بین فلز-اکسیژن می باشد.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری کمپلکس های $Ni(acac)_2$, $Cu(acac)_2$ محاسبه شده در سطح B3LYP/6-311++G(d,p)

Parameters	$Cu(acac)_2$	$Ni(acac)_2$	
Symmetry	D_{2h} M=2	D_{2h} M=1/M=3	D_{2d} M=3
Calculation		Theoretical	
Basis Set		6-311++G**	
Bond length			
M – O	1.943	1.863/1.952	1.939
O-C β	1.273	1.274/1.274	1.275
C β -C α	1.403	1.401/1.404	1.404
C β -C _{Met}	1.511	1.509/1.511	1.510
O...O	2.791	2.724/2.759	2.790
C α -H	1.081	1.081/1.081	1.081
Bond angle			
OMO	91.8	93.9/89.9	92.0
OC β C α	125.3	124.9/124.7	124.9
MOC β	127.0	127.0/128.6	127.1
C α C β C _{Met}	115.0	120.4/119.9	119.8
OC β C _{Met}	116.3	114.8/115.4	115.3
C β C α C β	123.7	122.4/123.5	124.1

۳-۳ ارتعاشات فلز-لیگاند

طبق طیف ارتعاشی تجربی، حرکات کششی مربوط به پیوند Cu-O در $Cu(acac)_2$ در اعداد موجی پایینتری نسبت به $Ni(acac)_2$ ظاهر شده است به طوریکه برای $Cu(acac)_2$ در فرکانس 440 cm^{-1} و برای $Ni(acac)_2$ مسطح در فرکانس 461 cm^{-1} ظاهر شده است. نتایج تجربی طیف زیر قرمز [9] مطابق جدول ۳ این حرکت ارتعاشی مهم را در فرکانس به ترتیب 518 cm^{-1} و 521 cm^{-1} گزارش شده است، که این توافق خوبی را با نتایج بدست آمده از محاسبات تئوری رقم می زند. با

⁵ Singlet

این حال بیشترین حرکات کششی مربوط به فلز-لیگاند می تواند به صورت جفت شده با دیگر حرکات ارتعاشی و اعداد موجی بالاتر نیز ظاهر گردد.

جدول ۳: مقایسه ی پارامتر های وابسته به قدرت فلز - لیگند برای $\text{Cu}(\text{acac})_2$ و $\text{Ni}(\text{acac})_2$ بر حسب cm^{-1}

Complex/ Symmetry	Multiplicity	va C-O	vs C-O	va O-Cu-O	vs O-Cu-O
Theoretical / Experimental ^f					
$\text{Cu}(\text{acac})_2$ D2h	2	1606	1625	451/518	440/455
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ D2h	1	1601	1620	476	461
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ D2h	3	1599	1616	456/521	463
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ D2d	3	1599	1616	463	443

۴- نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از محاسبات کوانتومی بوسیله برنامه گوسین ۱۶ و نظریه تابعی چگال DFT سعی شده است کمپلکس های استیل استونات مس و نیکل از نظر استحکام پیوند بین فلز-لیگند با یکدیگر مقایسه شوند. پارامتر های ساختاری، اختلاف انرژی، قدرت پیوند فلز-اکسیژن و برخی از فرکانس های ارتعاشی کششی نشان داده شده است که دو تقارن D_{2h} و D_{2d} در کمپلکس نیکل استونات نسبتاً برابری داشتند (0.01 KCal^{-1}) محاسبات کوانتومی حاکی از آن است که کمپلکس استیل استونات نیکل پایداری بیشتری نسبت به کمپلکس استیل استونات مس داشته و استحکام بین فلز-لیگند در آن بیشتر است. همچنین در نتایج حاصل از فرکانس کششی فلز لیگاند بین نتایج تئوری و تجربی توافق خوبی برقرار است.

۵- مراجع

- [1] W.R. Cullen, E.B. Wickenheiser, *J. Organomet. Chem.* 370 (1989) 141.
- [2] F.D. Lewis, A.M. Miller, D.G. Salvi, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3173
- [3] J. Falckler, J.P. Progor, *Inorg. Chem.*, 7 (1966) 36.
- [4] I. P. Aleksandrova, *Strukturnoi Khimii*, Vol. 4, No. 2, (1963) 231.
- [5] A.V. Soldatov,, G. Smolentsev, A. Kravtsova, G Yalovega, M. C. Feiters, G. A. Metselaar, Y. Joly, *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 1866.
- [6] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [7] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.
- [8] D. A. THORNTON, *Coordination Chemistry Reviews*, 104 (1990) 173.

بررسی تاثیر حضور آلوتروپهای آلفا و بتای اکسید سرب در تقویت رفتار الکتروکاتالیستی نانو ساختارهای پالادیم در اکسایش سوخت در پیل سوختی الکلی گلیسرولی

اسماعیل حبیبی^{۱*}

^۱ پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: e.habibi@urmia.ac.ir

چکیده

در پروژه حاضر بمنظور بررسی تاثیر حضور گونه های مختلف اکسید سرب در رفتار الکتروکاتالیزی کاتالیستهای آندی و دستیابی به الکتروکاتالیستهای آندی مناسب جهت استفاده در پیل سوختی الکلی گلیسرولی در ابتدا بستر کربن-سرامیک بعنوان یک بستر متخلخل جهت ترسیب کاتالیستها سنتز شد سپس بکمک روشهای الکتروشیمیایی گونه های مختلف اکسید سرب آلفا و بتا در سطح بستر سنتز شدند در مرحله آخر نانو پالادیم و ساختارهای آلیاژی بر پایه پالادیوم بروش احیای الکتروشیمیایی و با نسبتهای آلیاژی مختلف در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده با گونه های اکسید سرب سنتز شدند. پس از بررسی خواص فیزیکی شیمیایی و الکتروشیمیایی کاتالیستهای تهیه شده خواص الکتروکاتالیزی آنها برای اکسایش گلیسرول بروش های مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که گونه اکسید سرب آلفا تاثیر بسزایی در افزایش خواص الکتروکاتالیزی نانو ساختارهای بر پایه فلزات نجیب در اکسایش گلیسرول دارد.

واژگان کلیدی: گلیسرول، پیل سوختی الکلی، فلز نجیب، اکسید سرب

۱- مقدمه

پیل های سوختی بعنوان یکی از مهمترین ابزار تولید انرژی در آینده مطرح می باشند. پیل سوختی یک دستگاه تبدیلی انرژی است که به لحاظ نظری تا زمانی که ماده اکسید کننده و سوخت در الکترودهای آن تأمین شود قابلیت تولید انرژی الکتریکی را دارد [1]. پیل های سوختی الکلی قلیایی بعنوان یکی از انواع مختلف پیل های سوختی بدلیل مزایای فراوانی نظیر دمای پایین کارکرد و در نتیجه شروع به کار سریع و سینتیک بالای اکسایش سوخت های الکلی در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی و همچنین سرعت بالای احیای اکسیژن در کاتد عملکرد تئوری بالایی نسبت به پیل های سوختی الکلی اسیدی از خود نشان می دهند. گلیسرول با توجه به ویژگی منحصر بفردش نظیر ارزان و در دسترس بودن و دانسیته انرژی تئوری بالا در سال های اخیر بعنوان یکی از بهترین سوخت ها در پیل های سوختی الکلی قلیایی مطرح شده است. ما در کار قبلی خود نشان دادیم که فلزات نجیب خواص الکتروکاتالیستی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان میدهند [2]. بررسیهای انجام گرفته در مورد الکتروکاتالیست های آندی پیل های سوختی با سوخت های متفاوت از انواع الکل ها گرفته تا

اسید فرمیک و سدیم بوروهیدرید نشان دهنده این میباشند که حضور فلز ثانویه و تشکیل آلیاژهای فلزی خواص ذرات الکتروکاتالیست را برای اکسایش سوخت بمیزان قابل توجهی افزایش میدهد. مخصوصاً زمانی که هردو فلز موجود در ساختار آلیاژ خاصیت الکتروکاتالیزی برای اکسایش سوخت داشته باشند این اثر بمیزان قابل توجهی افزایش می‌یابد [3-5]. همچنین تاثیر تقویت کنندگی اکسیدهای فلزی گوناگون در افزایش خواص الکتروکاتالیزی ذرات فلزی در ساختار آند پیل سوختی نیز کاملاً اثبات شده است [6, 7]. سو ۱ و همکاران قابلیت بالای الکتروکاتالیست Pd-TiO₂ را برای اکسایش گلیسرول در محیط قلیایی نشان داده اند [8]. همچنین تاثیر مثبت PbOx سنتز شده بروش شیمیایی در افزایش توان الکتروکاتالیزی پلاتین برای اکسایش اتانول توسط سافردینی^۲ نشان داده شده است.

در این کار نیز بمنظور نشان دادن تاثیر همزمان آلیاژهای فلزی و اکسید فلزات در افزایش خواص الکتروکاتالیزی ذرات برای اکسایش اتیلن گلیکول و گلیسرول و همچنین تاثیر نوع ساختار کریستالی اکسید در خواص کاتالیزی ذرات، α-PbO₂ و β-PbO₂ بروشهای مختلف الکتروشیمیایی در سطح بستر کربن سرامیک سنتز شدند سپس نانو ذرات Pd، Pd-Pt، Pd-Au و بصورت پتانسیو استاتیک داخل ماتریس اکسیدی ترسیب شدند و خواص کاتالیزی آنها برای اکسایش گلیسرول در محیط قلیایی مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی بشرح زیر می‌باشند:

متیل تری متوکسی سیلان از شرکت فلوکا. پودر گرافیت با خلوص بالا، متانول، گلیسرول، استات سرب، نیترات سرب، اسید سولفوریک، هگزاکلروپلاتینیک اسید، H₂PdCl₄ و AuCl₃ از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در تهیه کلیه محلول‌ها از آب مقطر بدست آمده در آزمایشگاه استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات

آزمایش‌های الکتروشیمیایی صورت گرفته در این کار تحقیقاتی به وسیله دستگاه Autolab ساخت شرکت ECOchemie B.V هلند متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است.

۲-۳- روش تهیه الکتروکاتالیستها

¹ - Su

² - Suffredini

ابتدا بستر کاتالیستی کربن-سرامیک با استفاده از تکنیک سل-ژل و بروش تهیه شدند.

مقدار مناسبی از متیل تری متوکسی سیلان بعنوان عامل تشکیل دهنده شبکه سه بعدی الکرود با متانول بعنوان حلال و اسید کلریدریک بعنوان کاتالیزور مخلوط و برای زمان تقریبی ۱۵ دقیقه هم زده شدند سپس مقدار مناسبی از پودر گرافیت به محلول اضافه شد و پس از یکنواخت کردن پودر درون محلول خمیر حاصل قالبگیری و پس از خشک شدن بعنوان الکرود مورد استفاده قرار گرفت.

تشکیل α -PbO₂ در سطح الکرود کربن-سرامیک

تشکیل اکسید سرب آلفا در سطح الکرود با استفاده از روش گالوانو استاتیک صورت گرفت.

در این روش به منظور تشکیل اکسید آلفا در سطح الکرود جریان ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع سطح الکرود به الکرود کار اعمال شد. محلول الکرولیت حاوی ۲۰ میلی مولار استات سرب داخل ۰/۳ مولار هیدروکسید پتاسیم میباشد. مقدار اکسید ترسیبی با کنترل مقدار بار عبوری در طول الکرود ترسیب اکسید قابل کنترل می باشد.

تشکیل β -PbO₂ در سطح الکرود کربن-سرامیک

در این روش فیلم β -PbO₂ از طریق روبش چرخه‌ای پتانسیل الکرود بین ۱/۲-۱/۶ ولت نسبت به الکرود شاهد و با سرعت روبش ۳۰ میلی ولت بر ثانیه از درون محلول ۲۰ میلی مولار استات سرب در الکرولیت حامل ۰/۱ مولار اسید نیتریک بر سطح الکرود کربن-سرامیک نشانده شد. فیلم تشکیل شده به این روش برنگ سیاه می باشد. مقدار اکسید در سطح الکرود با تعداد چرخه های روبش پتانسیل و یا مدت زمان ترسیب قابل کنترل می باشد.

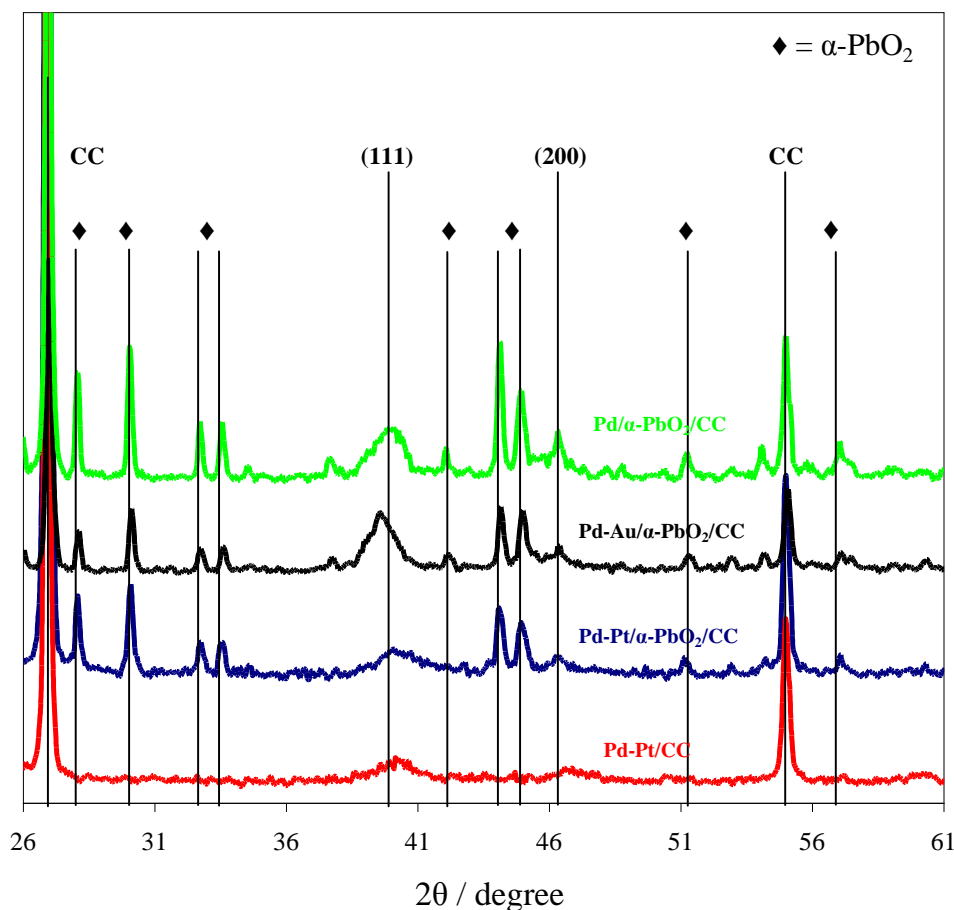
تهیه الکرود کربن-سرامیک اصلاح شده با اکسیدهای سرب بار گذاری شده با پالادیم، پالادیم-پلاتین و پالادیم-طلا

پس از تهیه الکرودهای کربن-سرامیک اصلاح شده با گونه های اکسید سرب در مرحله بعدی نانو ذرات پالادیم، پالادیم-پلاتین و پالادیم-طلا بروش پتانسیو استاتیک و با اعمال پتانسیل منفی در سطح الکرودها ترسیب شدند. بدین منظور از محلول های ۶ میلی مولار پالادیم، پلاتین-پالادیم و یا طلا-پالادیم با نسبت های غلظتی ۱:۲، ۱:۱ و ۲:۱ استفاده شد. در طول عمل الکرولیز محلول با سرعت یکنواخت هم زده میشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

با توجه به اینکه خواص الکتروکاتالیتیکی ذرات فلزی ترسیب داده شده بر روی سطوح مختلف بستگی به اندازه و ساختار آنها دارد اطلاع از ساختار و اندازه این ذرات در کاربرد و کارایی این گونه الکتروکاتالیست‌ها در زمینه‌های مختلف دارای اهمیت زیادی می‌باشد. یکی از روش‌های معمول برای مطالعه ساختار و اندازه این گونه الکتروکاتالیست‌ها، استفاده از طیف پراش اشعه ایکس و تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد. لذا در این کار پژوهشی نیز برای مطالعه ساختار کریستالی و اندازه ذرات ترسیبی در سطح از اسپکتروسکوپی الکترونی روبشی و طیف بینی اشعه X استفاده شده است.



شکل ۱- طیفهای پراش اشعه ایکس کاتالیستهای سنتز شده

طیف اشعه ایکس کاتالیستهای سنتزی در شکل ۱ نشان داده شده اند با بررسی پیکهای ایجاد شده نتایج حاصل بشرح ذیل میباشند:

- در طیف $Pd|\alpha-PbO_2|CCE$ پیک (۱۱۱) در زاویه 40.12° درجه ایجاد شده است که نسبت به پیک (۱۱۱) $Pd|CCE$ بمیزان 0.17° درجه شیفت منفی در زاویه پیک مشاهده میشود (که نشاندهنده کاهش اندازه ذرات میباشد) ولی پارامتر شبکه

تغییر نکرده و مقدار آن ۰.۲۲۲ نانومتر می‌باشد. اندازه ذرات پالادیم در این نمونه از روی پیک (۱۱۱) ۸.۸۰ نانومتر بدست آمد که نسبت به Pd|CCE (۱۰ نانومتر) کاهش محسوسی را نشان می‌دهد.

- عدم وجود پیکهای مربوط به پلاتین تنها و پالادیم تنها در طیف Pd-Pt|CCE نشانگر این نکته است که پلاتین و پالادیم در این نمونه تشکیل آلیاژ داده اند. پیک مربوط به (۱۱۱) در این نمونه در زاویه ۴۰.۲۶ درجه با مقدار پارامتر شبکه ۰.۲۲۲۲ نانومتر تشکیل شده است. سایز ذرات از روی پیک (۱۱۱) مقدار ۸.۸۵ نانومتر بدست آمد.

- مقایسه طیف XRD مربوط به Pd-Pt|α-PbO₂|CCE با طیف Pd-Pt|CCE نشانگر اینست که پیک (۱۱۱) آلیاژ در حضور اکسید سرب باندازه ۰.۱۳ درجه شیفت منفی دارد که همراه با افزایش پهناي پیک میباشد. این پدیده منجر به کاهش اندازه ذرات آلیاژ Pd-Pt به مقدار ۶.۲۷ نانومتر شده است.

- پیک (۱۱۱) مربوط به نمونه Pd-Au|α-PbO₂|CCE در زاویه ۳۹.۶۰ درجه تشکیل شده است و مقدار d برابر با ۰.۲۲۸ درجه میباشد. اندازه ذرات Pd-Au از روی پیک (۱۱۱) مقدار ۹.۸۸ نانومتر بدست آمد. عدم وجود پیکهای مربوط به پلاتین و طلای تنها در این طیف نشانگر تشکیل آلیاژ Pd با Au میباشد. مقایسه این مقادیر با مقادیر بدست آمده برای Pd|α-PbO₂|CCE نشان میدهد که در اثر وجود Au پیک (۱۱۱) مربوط به Pd|α-PbO₂|CCE بسمت زاویه‌های کوچکتر شیفت پیدا کرده است و وارد شدن Au به ساختار با توجه به اندازه کریستالی بزرگتر باعث افزایش فاصله بین صفحات (d) شده است.

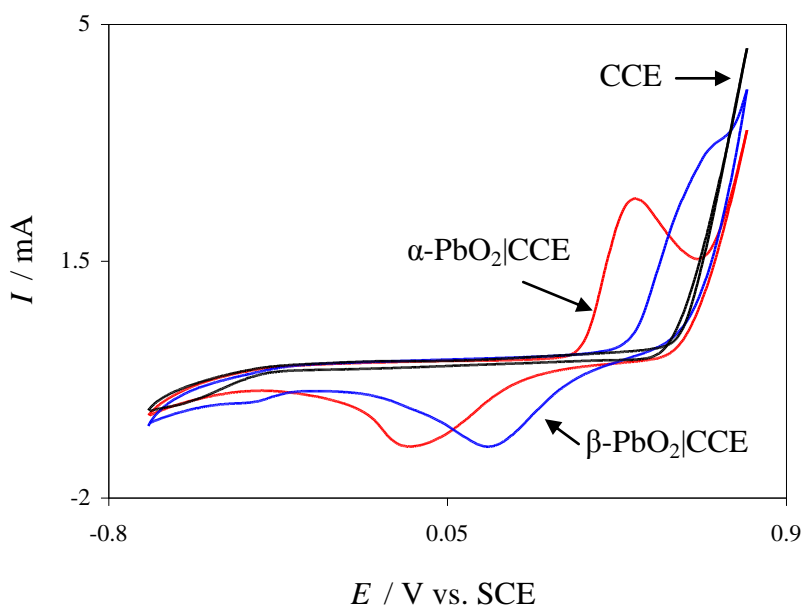


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس کاتالیستهای آلیاژی سنتز شده

تصویر میکروسکوپ الکترونی با رزولوشن بالا (HR-SEM) از سطح الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با $\alpha\text{-PbO}_2$ در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشهود می‌باشد نانو ذرات $\alpha\text{-PbO}_2$ با ساختار گل کلمی و چگالی بالا در سطح الکتروود تشکیل شده اند. هر واحد گل کلمی از تجمع تعداد زیادی ذره اکسیدی با ابعاد تقریبی ۳۰-۵۰ نانومتر تشکیل شده اند.

۲-۳- بررسی‌های مبتنی بر روش‌های الکتروشیمیایی

ولتاموگرام‌های الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با گونه‌های مختلف اکسید سرب تهیه شده بروش گالوانو استاتیک در محلول ۰.۳ مولار هیدروکسید پتاسیم و با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل ۰.۷- تا ۰.۸ ولت در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود هر دو گونه اکسید الکتروفعال می‌باشند. در روبش رفت پتانسیل پیک آندی اکسایش در پتانسیل ۰.۵۴ ولت برای $\alpha\text{-PbO}_2$ و ۰.۷۲ ولت برای $\beta\text{-PbO}_2$ ظاهر شده است. در روبش برگشت پتانسیل پیک کاتدی گونه آلفا در پتانسیل ۰.۱۳ و گونه بتا در پتانسیل ۰.۰۶- ولت ظاهر شده است.

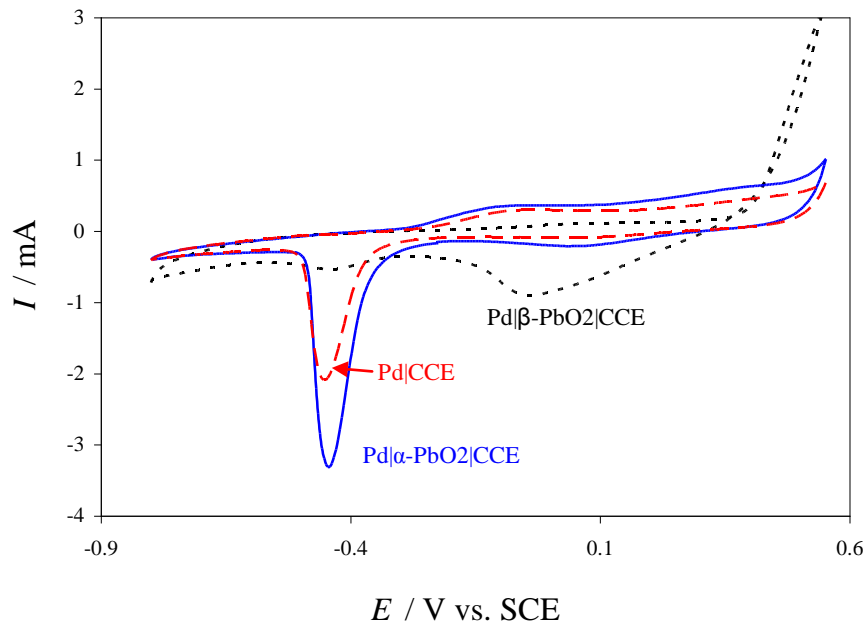


شکل ۳- ولتاموگرام‌های گونه های مختلف اکسید سرب در مقایسه با الکتروود کربن سرامیک برهنه

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود های $\alpha\text{-PbO}_2\text{/CCE}$ و $\beta\text{-PbO}_2\text{/CCE}$ بار گذاری شده با پالادیم

شکل (۴) ولتاموگرام‌های الکتروودهای Pd/CCE ، $\text{Pd}/\beta\text{-PbO}_2\text{/CCE}$ ، $\text{Pd}/\alpha\text{-PbO}_2\text{/CCE}$ را با مقدار پالادیم ۰.۲ میلی گرم بر سانتیمتر مربع نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود (به احتمال زیاد) ترسیب پالادیم در سطح اکسید بتا بمیزان

کمی صورت گرفته است (پیک ضعیفی برای احیای اکسید پالادیم در ناحیه پتانسیل‌های -0.45 ولت دیده میشود) و این الکتروود رفتار مناسب الکتروشیمیایی از خود نشان نمیدهد. در مورد الکتروود تهیه شده با اکسید آلفا ظهور پیک کاتدی قوی احیای اکسید پالادیم در -0.45 ولت نشان دهنده ترسیب موفق پالادیم در سطح این اکسید میباشد. مقایسه ولتاموگرامهای $\text{Pd}|\alpha\text{PbO}_2|\text{CCE}$ با $\text{Pd}|\text{CCE}$ نشان دهنده افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی پالادیم داخل ماتریس اکسید میباشد بطوریک مقدار S_E از روی پیک احیای اکسید پالادیم 61.5 متر مربع بر گرم بدست آمد که در مقابل 40.7 متر مربع بر گرم بدست آمده برای الکتروود $\text{Pd}|\text{CCE}$ افزایش 50 درصدی را نشان می‌دهد. (توضیح اینکه در این قسمت سنتز گونه های اکسیدی بروش گالوانو استاتیک و با اعمال جریان 2 میلی آمپر بر سانتیمتر مربع صورت گرفته است که شرایط بهینه میباشد) باتوجه به نتایج حاصله در ادامه سایر بررسی‌ها بر روی اکسید آلفا صورت گرفته است.



شکل ۴- ولتاموگرامهای الکترودهای $\text{Pd}|\text{CCE}$ و $\text{Pd}|\beta\text{-PbO}_2|\text{CCE}$ ، $\text{Pd}|\alpha\text{-PbO}_2|\text{CCE}$

بررسی الکترواکسایش گلیسرول در سطح کاتالیستهای سنتزی

ولتاموگرامهای اکسایش 0.5 مولار گلیسرول در سطح الکترودهای مختلف آلیاژی و غیرآلیاژی تقویت شده با اکسید سرب و همچنین بدون حضور اکسید سرب و با سرعت روبش پتانسیل 10 میلی ولت بر ثانیه در شکل (۵) قسمت A نشان داده شده است. نتایج حاصل از این بررسی را می‌توان در موارد ذیل خلاصه کرد:

- در اثر حضور اکسید سرب جریانهای اکسایشی گلیسرول بصورت قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند.

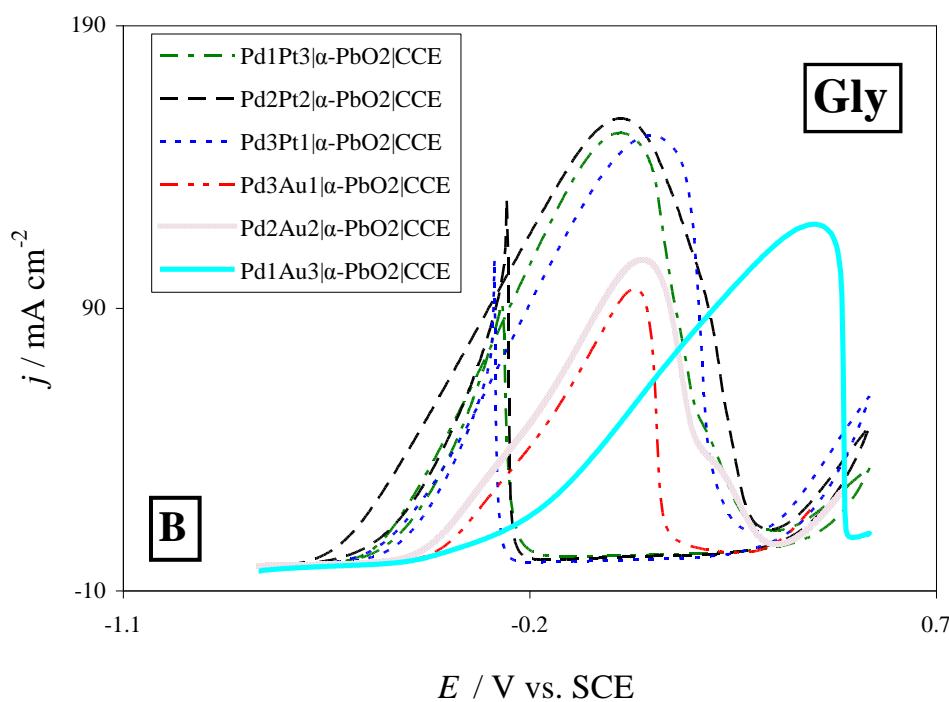
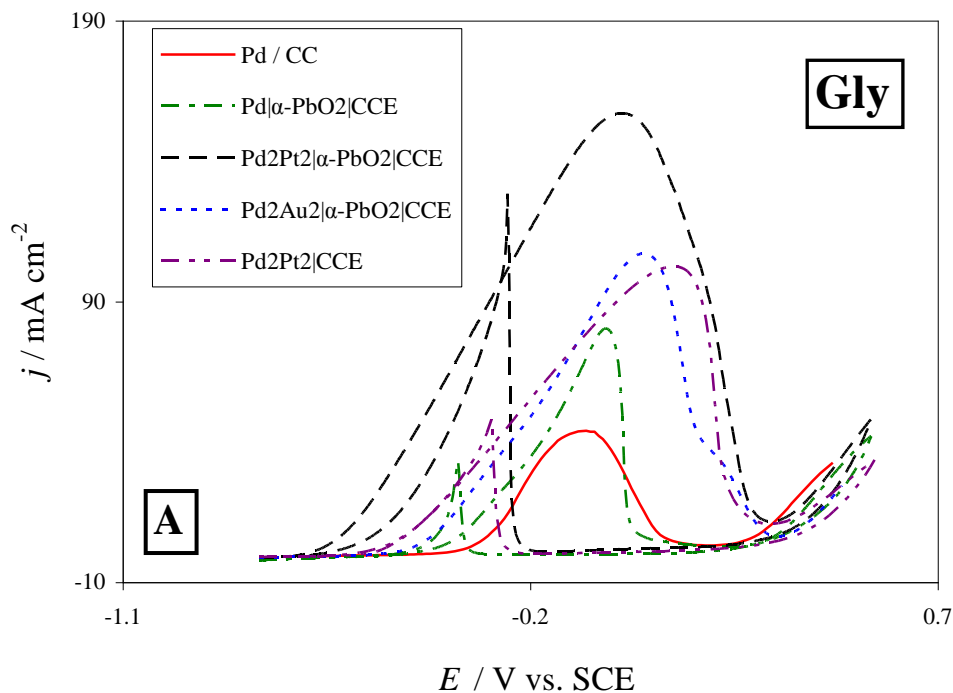
- سیستم آلیاژی پالادیم-پلاتین در سطح الکتروود کربن سرامیک در مقایسه با پالادیم تنها رفتار الکتروکاتالیزی بهتری برای اکسایش گلیسرول نشان میدهد.

- اثر تقویتی اکسید سرب بر آلیاژ پالادیم-پلاتین در افزایش نسبتا زیاد جریانهای اکسایشی و همچنین شیفت منفی پتانسیل پیک اکسایشی میباشد و برخلاف اکسایش اتیلن گلیکول حضور اکسید باعث شیفت منفی پتانسیل آغازی نیز میشود.

- الکتروود اصلاح شده با آلیاژ پالادیم-طلا نیز برخلاف آنچه که در اکسایش اتیلن گلیکول مشاهده شد خاصیت الکتروکاتالیزی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان میدهد ولی رفتار کاتالیزی آن به خوبی آلیاژ پالادیم-پلاتین نیست

شکل (۵) قسمت B ولتاموگرامهای اکسایش گلیسرول را در سطح الکتروود اکسید سرب اصلاح شده با آلیاژهای پالادیم-پلاتین و پالادیم-طلا با نسبت‌های آلیاژی مختلف نشان میدهد (سایر شرایط آزمایشی همانند شرایط شکل B میباشد). نتایج حاصل از بررسی این شکل بشرح ذیل میباشد:

- آلیاژهای پالادیم-پلاتین در مقایسه با آلیاژهای پالادیم-طلا رفتار کاتالیزی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان می‌دهند.
- در هر دو مورد آلیاژی نسبت‌های یکسانی از فلزات آلیاژدهنده رفتارهای کاتالیزی مناسبی برای اکسایش گلیسرول از خود نشان می‌دهند.
- در مورد آلیاژ پالادیم-پلاتین تغییر نسبت پالادیم به پلاتین تاثیر چندانی بر جریانهای اکسایشی ندارد ولی باعث جابجا شدن پتانسیل آغازی اکسایش می‌شود.



شکل (۵): ولتاموگرامهای اکسایش گلیسرول در سطح الکترودهای اصلاح شده مختلف (A) و الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با اکسید سرب بارگذاری شده با نسبت‌های آلیاژی مختلف پالادیم-پلاتین و پالادیم-طلا (B).

۴- نتیجه گیری

گونه اکسید سرب آلفا در افزایش سطح فعال و رفتار الکتروکاتالیزی پالادیم در اکسایش گلیسرول نقش بسزایی دارد. الکتروکاتالیستهای آلیاژی بر پایه پالادیم پلاتین تقویت شده با گونه اکسید سرب آلفا در مقایسه با آلیاژ پالادیم طلای تقویت شده رفتار کاتالیستی بهتری برای اکسایش گلیسرول از خود نشان میدهد.

۵- مراجع

- [۱] J. Xuan, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni, *Renew. Sustain. Energy*. **2009**, ۱۳: 1301–131.
- [۲] C. Lamy, J.-M. Leger, L. piles, *J. Phys. IV* **1994**, 4: 253–257.
- [۳] H. Ewe, E. Justi, M. Pesditschek, *Energy Convers.* **1975**, 15: 9–14.
- [۴] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochim. Acta*. **2008**, 53: 2610–2618.
- [۵] L. An, T.S. Zhao, S.Y. Shen, Q.X. Wu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2010**, 35: 4329–4335.
- [۶] C. Jin, J. Zhu, R. Dong, Q. Huo, *Electrochim. Acta* **2016**, 190: 829–834.
- [۷] E. Habibi, H. Razmi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 17: 16800–16809.

سنتز و بررسی رفتار ابر خازنی نانو ساختارهای هیبریدی بر پایه اکسید ایریدیوم

اسماعیل حبیبی^{۱*}، حیدر بهنمون^۱

^۱ پژوهشکده نانو فناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: e.habibi@urmia.ac.ir

چکیده

ابرخازن ها مانند خازنهای معمولی وسایل ذخیره کننده انرژی الکتریکی هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را میتوانند در خود ذخیره کنند. بسترهای مختلف غیرکربنی و بر پایه کربن نظیر گرافن به عنوان بستر الکتروکاتالیست با ظرفیت بالای خازنی مورد استفاده قرار گرفته اند. گرافن و مواد مبتنی بر گرافن مانند گرافن اکساید به عنوان یکی از این بسترها میباشند که اخیرا مورد توجه محققان قرار گرفته اند. در این کار جهت گسترش کاتالیستهای با ظرفیت خازنی بالا نانو ساختار هیبریدی سه گانه بر پایه اکسید ایریدیوم، گرافن اکساید- نقاط کوانتومی گرافنی به روش الکتروسنتز در سطح بستر کربن-کمپوزیت سنتز شده و خواص خازنی آنها در سیستم سه الکترودی متصل به دستگاه پتانسیواستات/کالوانو استات مورد مطالعه قرار گرفت. الکترو کربن-سرامیک بکمک تکنیک سل ژل سنتز شد و بعنوان بستر متخلخل جهت الکتروتربسب ساختار هیبریدی از گرافن اکساید و نقاط کوانتومی گرافنی بکار برده شد. بررسی مورفولوژی بستر کمپوزیتی حاصل (CCE/GO-GQD) نشاندهنده سطح بالا و تخلخل زیاد آن بود. بستر حاصل رفتار الکتروشیمیایی مناسبی از خود نشان داد و ظرفیت ویژه آن بکمک منحنی های شارژ دشارژ رسم شده بکمک تکنیک کروم پتانسیومتری برابر با ۱۱۷ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع بدست آمد اصلاح الکتروشیمیایی سطح حاصل با نانو ساختارهای اکسید ایریدیوم منجر به افزایش ظرفیت خازنی تا مقدار ۲۶۲٫۸ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع شد.

واژگان کلیدی: اکسید ایریدیوم، کربن-سرامیک، ابرخازن، گرافن

۱- مقدمه

امروزه با پیشرفت علم و فناوری نیاز جوامع بشری به انرژی و ذخیره سازی آن افزایش یافته است. ذخیره انرژی به صورت انرژی پتانسیل در سیستم های هیدروالکتریکی (آب ذخیره شده پشت سدها) و به صورت بالقوه در سوختها (نظیر زغال سنگ، نفت و هیدروژن) موارد آشنای ذخیره انرژی هستند. انرژی الکتریکی به دو روش کلی می تواند ذخیره شود: (۱) به صورت غیرمستقیم در باتری ها یا پیل های سوختی که در طی آن واکنش های اکسایش-کاهش در آند و کاتد انجام گرفته و با آزادسازی بار الکتریکی و جریان بین دو الکتروود با پتانسیل های مختلف، موجب انجام کار الکتریکی می شوند. (۲) به طور مستقیم با روش الکترواستاتیکی و با جدایی بارهای مثبت و منفی روی صفحات یک خازن انرژی غیرفارادی^۱ ذخیره می شود. بازدهی این دو روش اساسا بیشتر از سیستم های احتراق سوخت می باشد. ابر خازن نوعی خازن الکتروشیمیایی است که ظرفیت ذخیره انرژی فوق العاده زیادی را داراست. ابرخازن ها مانند خازن های معمولی وسایل ذخیره کننده ی انرژی الکتریکی

هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را می‌توانند در خود ذخیره کنند. ابرخازن‌ها حدواسط بین باطری‌ها و خازن‌های معمولی هستند [۱، ۲].

خازن‌های اولیه بر خلاف باطری‌ها که قادر به نگهداری انرژی زیاد با قدرت کم بودند، می‌توانستند انرژی‌ای با قدرت بالا در خود ذخیره کنند اما این انرژی زود به پایان می‌رسید. ابرخازن‌ها با ترکیب ذخیره انرژی با قدرت زیاد و همچنین میزان زیادی از انرژی، این مشکل را تا حدودی رفع کردند. ابر خازن بارها را به شکلی شبیه به الکتروسیته ساکن به صورت یون‌هایی در سطح الکترودها ذخیره می‌کنند. بدین ترتیب بار الکتریکی در سطح بین دو الکترودها و الکترولیت ذخیره می‌شود. برای تولید ابرخازن از گرافن یا اکسید فلزات استفاده می‌شود [۳].

ابرخازن‌ها براساس مکانیسم ذخیره انرژی به دو دسته بزرگ تقسیم می‌شوند: ۱- خازن‌های دولایه الکتریکی، ۲- شبه خازن‌ها. در خازن‌های الکتروشیمیایی دو لایه الکتریکی، جدایی بارهای الکتریکی (غیر فارادیک) مختلف علامت در فصل مشترک‌های الکترودهای خازن/الکترولیت سبب ذخیره سازی انرژی می‌شود. در الکترودهای خازن دولایه الکتریکی (سطوح فلزی یا کربنی) بار ذخیره شده ترکیبی از الکترون‌های اضافی لایه هدایت در نزدیک سطح به همراه دانسیته بار متقابل کاتیون‌ها یا آنیون‌های الکترولیت در سمت محلول است که در کنار هم دولایه الکتریکی را تشکیل می‌دهند. آلوتروپی‌های کربن مانند گرافیت، گرافن و کربن نانو تیوب رفتار خازنی دولایه الکتریکی دارند [۴].

شبه خازن‌ها ذخیره بار بر روی سطح الکترودها با مکانیسم کاملا متفاوتی انجام می‌دهند. مکانیسم ذخیره بار در شبه خازن‌ها مشابه باتری‌ها است که طی یک فرآیند فارادیک انجام می‌شود و شامل انتقال بار در طول دولایه الکتریکی است. اما برخلاف باتری‌ها که به صورت ایده‌آل در یک پتانسیل خاص انتقال بار انجام می‌شود در شبه‌خازن‌های الکتروشیمیایی، بار عبور کرده از فصل مشترک تابع پیوسته‌ای از پتانسیل می‌باشد. اکسیدهای فلزی و پلیمرهای هادی مانند پلی آنیلین و پلی پیرول رفتار شبه خازنی دارند. شبه خازن‌ها به دلیل وجود فرآیند فارادیکی، ظرفیت بیشتری نسبت به خازن‌های لایه دوگانه داشته اما به دلیل تغییرات فازی در حین فرآیند فارادیک، پایداری شارژ-دشارژ آن‌ها نسبت به خازن‌های لایه دوگانه کمتر است [۵].

. در این کار جهت گسترش کاتالیست‌های با ظرفیت خازنی بالا نانو ساختار هیبریدی سه گانه بر پایه اکسید ایریدیوم، گرافن اکساید- نقاط کوانتومی گرافنی به روش الکتروسنتز در سطح بستر کربن-کمپوزیت سنتز شده و خواص خازنی آنها در سیستم سه الکترودی متصل به دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات مورد مطالعه قرار گرفت. الکترودها کربن سرامیک بکمک تکنیک سل ژل سنتز شد و بعنوان بستری متخلخل جهت الکتروتروسیب ساختار هیبریدی از گرافن اکساید و نقاط کوانتومی گرافنی بکار برده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی بشرح زیر می باشند:

متیل تری متوکسی سیلان از شرکت فلوکا. پودر گرافیت با خلوص بالا، متانول، اسید سولفوریک و ایریدیوم کلراید از شرکت مرک آلمان خریداری شده و بدون خلص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. در تهیه کلیه محلول ها از آب مقطر بدست آمده در آزمایشگاه استفاده شده است.

۲-۲- تجهیزات

آزمایش های الکتروشیمیایی صورت گرفته در این کار تحقیقاتی به وسیله دستگاه Autolab ساخت شرکت ECOchemie B.V هلند متصل به کامپیوتر از طریق حد واسط USB برای داده پردازی اطلاعات، انجام گرفته است.

۲-۳- روش تهیه الکتروکاتالیستها

جهت تهیه بستر کربن-سرامیک مقدار مناسبی از متیل تری متوکسی سیلان بعنوان عامل تشکیل دهنده شبکه سه بعدی الکرود با متانول بعنوان حلال و اسید کلریدریک بعنوان کاتالیزور مخلوط و برای زمان تقریبی ۱۵ دقیقه هم زده شدند سپس مقدار مناسبی از پودر گرافیت به محلول اضافه شد و پس از یکنواخت کردن پودر درون محلول خمیر حاصل قالبگیری و پس از خشک شدن بعنوان الکتروود مورد استفاده قرار گرفت. توضیح اینکه قبل از استفاده سطح الکتروود بروش الکتروشیمیایی فعالسازی شد.

در کار حاضر از روش اصلاح شده هامر برای تهیه گرافن اکسید از گرافیت استفاده شد. مقدار ۱ گرم پودر گرافیت به مخلوطی از سولفوریک اسید (۳۰CC) و فسفریک اسید (۳CC) که در یک حمام یخ صفر درجه تحت همزن مغناطیسی قرار داشت، به آهستگی اضافه شد. سپس ۱ گرم آمونیوم نیترات، به طور آهسته و در مدت نیم ساعت به این مخلوط افزوده شد. در ادامه، در حالی که همزن مغناطیسی در حال چرخش است، ۶ گرم از پودر پرمنگنات پتاسیم به صورت خیلی آهسته و به تدریج در مدت یک ساعت به این مخلوط اضافه شد به صورتی که دمای مخلوط نباید از ۵ درجه بالاتر می رفت (مرحله حساس). بعد از اتمام افزایش مواد فوق، مخلوط به مدت ۲ ساعت دیگر نیز تحت همزدن در دمای زیر ۵ درجه قرار گرفت که در این مرحله رنگ مخلوط، سیاه رنگ است. سپس با استفاده از یک هیتر برقی دمای مخلوط تا ۴۰ درجه افزایش یافته و به مدت ۱ ساعت با استفاده از همزن برقی، همگن شد که در این مرحله رنگ محلول سبز لجنی است. سپس دمای این مجموعه تا ۹۸ درجه افزایش یافته و به مدت ۱ ساعت نیز تحت همزدن قرار گرفت که در این مرحله، رنگ محلول از سبز لجنی به قهوه ای سوخته تغییر می یابد. بعد از اتمام این مدت، محلول مورد نظر، قطره قطره به آب مقطر یخ زده با حجم ۲۰۰ میلی

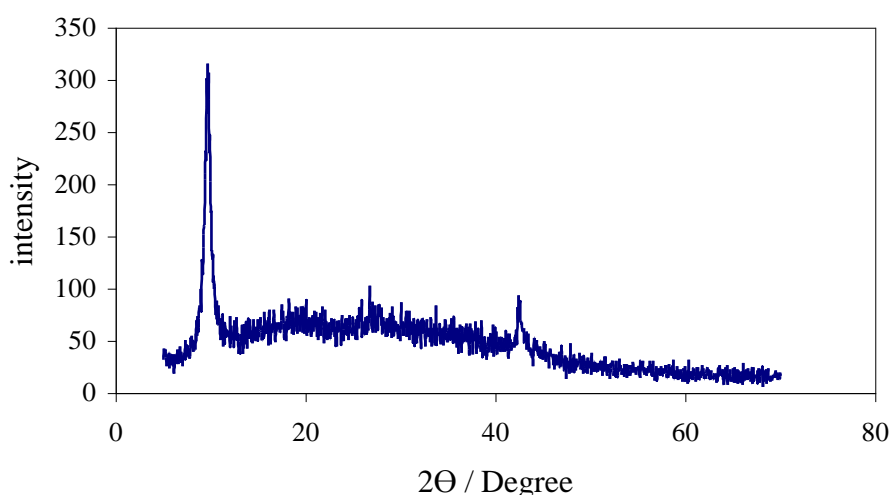
لیتر اضافه گشته و بعد از گذشت ۵ دقیقه از این مرحله، ۵ میلی لیتر محلول آب اکسیژنه به آن اضافه گردید. در نهایت، محلول مورد نظر، سانتریفیوژ شده و اول ۴ مرتبه با آب دیونیزه شستشو یافت، سپس یک مرتبه نیز با هیدروکلریک اسید ۵ درصد تحت شستشو قرار گرفت و در آخر، ۲ مرتبه دیگر نیز با آب دیونیزه این عمل تکرار شد. نمونه بدست آمده در آون تحت دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت تحت خلا قرار گرفته و خشک شد. سنتز نقاط کوانتومی گرافنی بروش تراکم واحدهای ساختاری اسید سیتریک صورت گرفت.

بمنظور اصلاح سطح الکتروود کربن-سرامیک با گرافن اکساید و نقاط کوانتومی گرافنی محلولهایی با غلظت ۱ میلی گرم بر میلی لیتر از ترکیبات گرافنی سنتز و ساختارهای گرافنی بروش ولتامتری چرخه ای در سطح بستر کربن-سرامیک سنتز شدند. در نهایت بمنظور ترسیب نانو ساختارهای اکسید ایریدیوم در سطح بستر الکتروودی گرافنی الکتروود در محلول کلرید ایریدیوم حاوی کربنات پتاسیم شناور شد و پتانسیل الکتروود در محدوده ۰٫۲ الی ۱٫۲ ولت برای چرخه های متوالی روبش شد

۳- نتایج و بحث

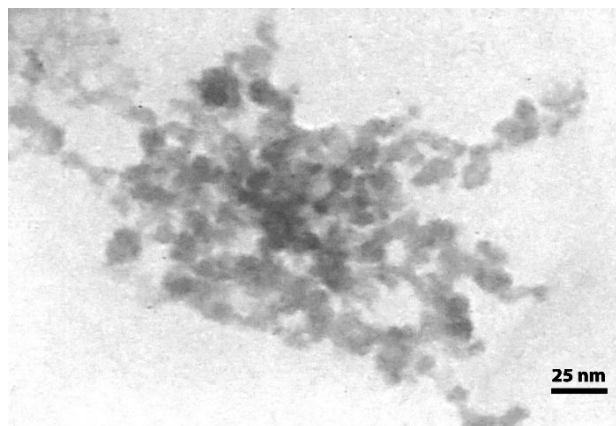
۳-۱- آنالیز و نتایج مربوطه

XRD تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده ای این شیوه می باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه ی ماکسیمم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می باشد وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال ها می باشد.



شکل ۱ طیف اشعه X گرافن اکسید

شکل (۱) طیف اشعه X گرافن اکسید را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می شود پیک برجسته با شدت زیاد در زاویه ۱۰,۹ و با آرایش کریستالی (۰۰۱) مربوط به گرافن اکسید خالص بوده و پیک شاخص آن است.

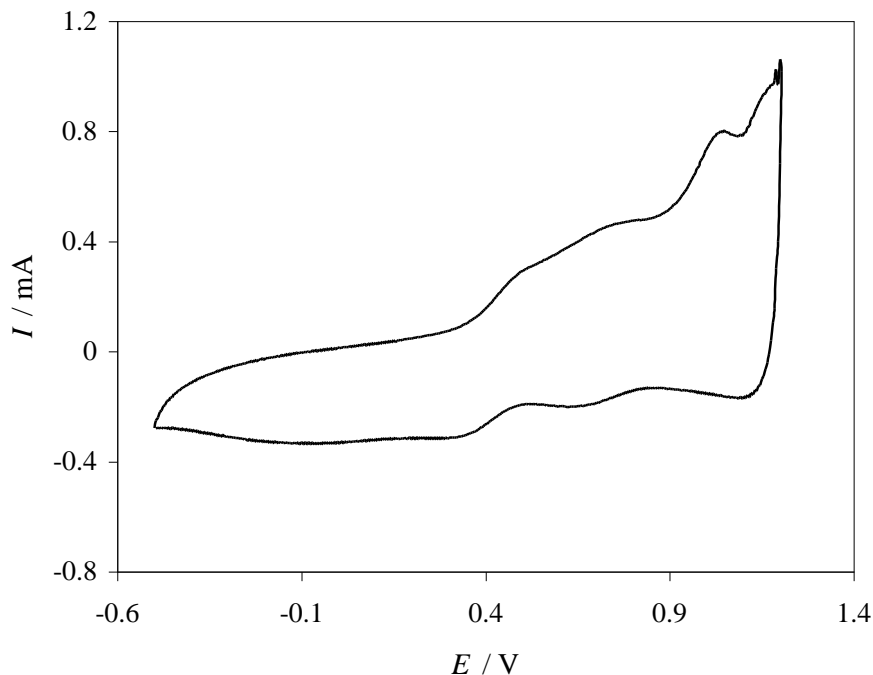


شکل ۲ تصویر TEM از نقاط کوانتومی گرافن (GQDs)

شکل (۲) تصویر TEM نانوذرات نقاط کوانتومی گرافن را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشهود است اندازه این نانو ذرات از ۵ تا ۱۵ نانومتر متغیر می باشد. وجود ذراتی با اندازه های بزرگتر در شکل ناشی از پخش شدن نا مناسب محلول و به هم چسبیدگی و تجمع یافتگی نانو ذرات در هنگام گرفتن تصویر می باشد.

۳-۲- بررسیهای مبتنی بر ولتامتری چرخه ای

بمنظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای سنتزی ولتاموگرام آنها در داخل محلول اسید سولفوریک با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه رسم شدند. که برای الکترودهود **CCE/GO-GQD/IrO₂** در شکل ۳ نمایش داده شده است. پیکهای مربوط به فعالیت الکتروشیمیایی اکسید ایریدیوم در پتانسیلهای بالاتر از ۰,۴ ولت کاملاً مشهود میباشند.



شکل ۳ ولتاموگرام مربوط به $CCE/GO-GQD/IrO_2$ در محلول اسید سولفوریک

۳-۳- بررسی رفتار خازنی الکترودهای سنتزی با استفاده از تکنیک کرونو پتانسیومتری

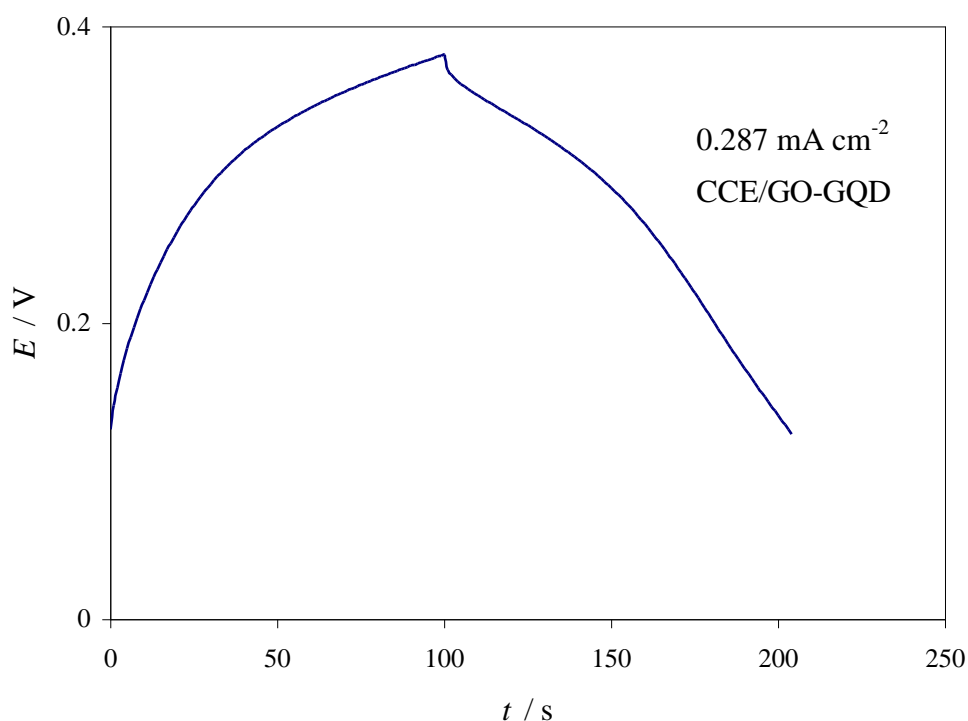
در روش های گالوانوستایی، برای انجام واکنش الکترودی از شدت جریان ثابت استفاده می شود. با عبور جریان از الکتروود و انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح آن، غلظت گونه الکترولیز شونده کاهش یافته، بر غلظت محصول واکنش افزوده می شود و چون پتانسیل الکتروود پیوسته از غلظت سطحی گونه ها متاثر می شود، بنابراین با گذشت زمان پتانسیل الکتروود نیز تغییر می نماید. از اینرو در روش های گالوانوستایی، برای پیگیری فرایندهای الکتروودی، تغییرات پتانسیل الکتروود را نسبت به زمان ثبت می کنند و منحنی بدست آمده را کرونو پتانسیوگرام می نامند. معمولاً، بررسی رفتار و محاسبه ظرفیت خازنی با استفاده از روش کرونو پتانسیومتری در دو مرحله شارژ و دشارژ انجام می گیرد که می توان ظرفیت خازنی را مطابق رابطه زیر محاسبه کرد [۶].

$$C_s = \frac{i \times t}{\Delta V}$$

در این رابطه، i دانسیته جریان دشارژ بر حسب آمپر بر گرم یا آمپر بر سانتیمتر مربع، t زمان دشارژ بر حسب ثانیه، ΔV عرض پنجره پتانسیل بر حسب ولت و C_s ظرفیت ویژه بر حسب فاراد بر گرم یا فاراد بر سانتیمتر مربع میباشد.

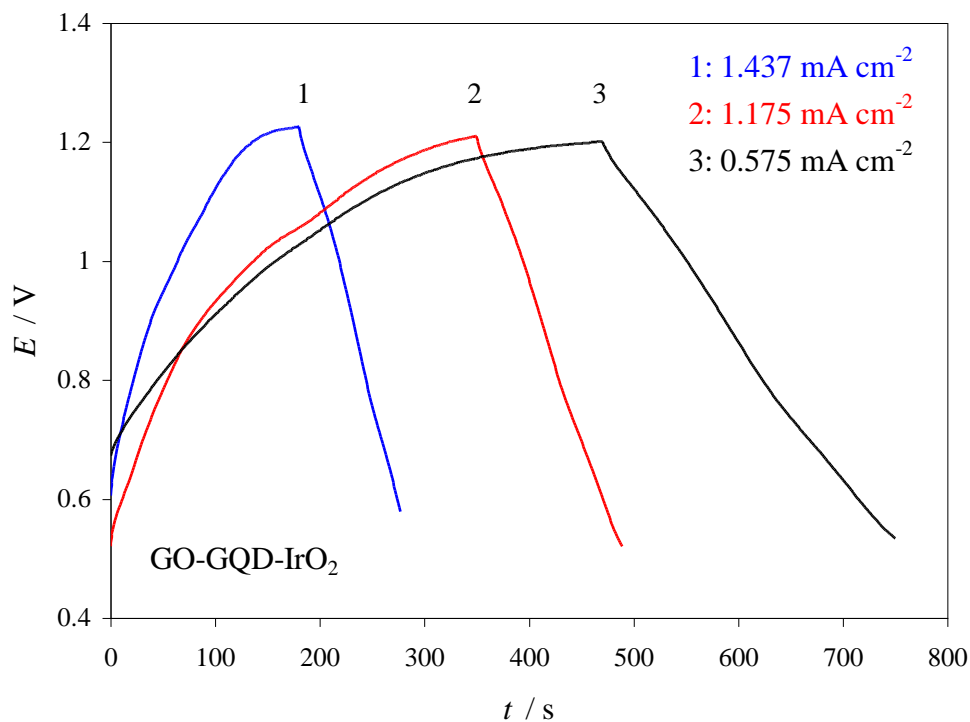
اگر ابر خازن لایه دوگانه داشته باشیم؛ منحنی شارژ و دشارژ خطوط راست با شیب $C/1$ است که کاملاً متقارن هستند. متقارن بودن منحنی های شارژ و دشارژ حاکی از برابری ظرفیت در فرایندهای شارژ با دشارژ است. اگر رفتار شبه خازنی هم در ابرخازن دخیل باشد؛ انحرافات از خط راست به وجود آمده که در این صورت منحنی شارژ و دشارژ کاملاً متقارن نخواهند بود.

منحنی شارژ-دشارژ الکتروود CCE/GO-GQD در محلول هیدروکسید پتاسیم ۱ مولار در جریان 0.287 میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در شکل 4 نشان داده شده است. منحنی شارژ دشارژ تقریباً متقارن مشاهده میشود. ظرفیت ویژه الکتروود برابر با 117 میلی فاراد بر سانتیمتر مربع محاسبه شد.

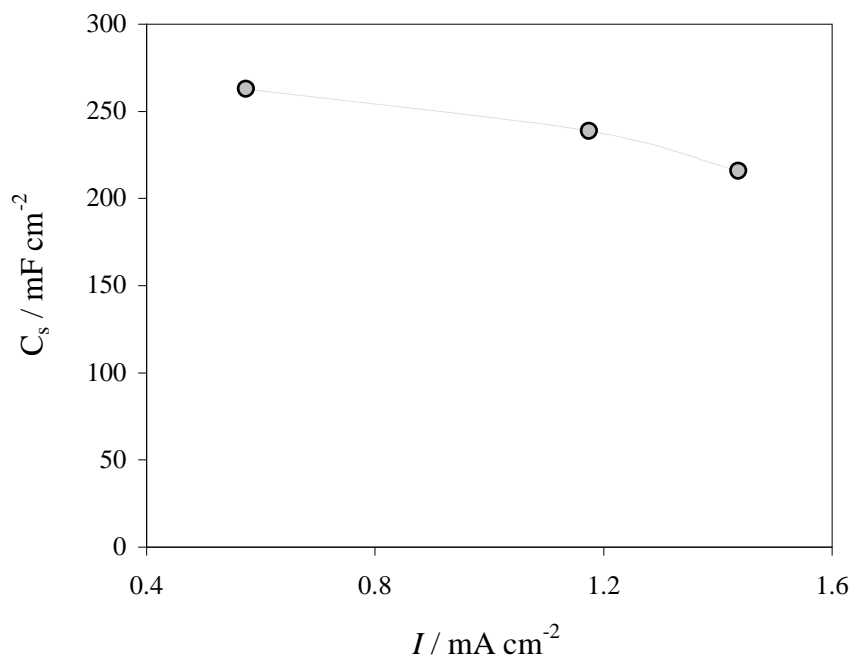


شکل 4 منحنی های شارژ دشارژ الکتروود CCE/GO-GQD در محلول قلیایی

منحنیهای شارژ دشارژ الکتروود CCE/GO-GQD اصلاح شده با اکسید ایریدیوم در جریانهای شارژ دشارژ مختلف در شکل 5 نشان داده شده است. شکل 6 مقادیر C_s محاسبه شده را نشان میدهد. کاهش ظرفیت ویژه الکتروود اصلاح شده با افزایش دانسیته جریان به دلیل بالا بودن سرعت فرایند فارادیک در دانسیته جریان های بالاست که این خود موجب می شود؛ تمام سطوح ایریدیوم اکسید در رفتار خازنی سهم نداشته باشد.



شکل 5 منحنی های شارژ دشارژ الکتروود CCE/GO-GQD/IrO₂ در جریانهای مختلف



شکل 6 تغییرات ظرفیت ویژه با جریان برای الکتروود CCE/GO-GQD/IrO₂

۴- نتیجه گیری

الکتروود کربن سرامیک بکمک تکنیک سل ژل سنتز شد و بعنوان بستری متخلخل جهت الکتروتورسیب ساختار هیبریدی از گرافن اکساید و نقاط کوانتومی گرافنی بکار برده شد. بستر حاصل رفتار الکتروشیمیایی مناسبی از خود نشان داد و ظرفیت ویژه آن بکمک منحنی های شارژ دشارژ رسم شده بکمک تکنیک کرونو پتانسیومتری برابر با ۱۱۷ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع بدست آمد اصلاح الکتروشیمیایی سطح حاصل با نانو ساختارهای اکسید ایریدیوم منجر به افزایش ظرفیت خازنی تا مقدار ۲۶۲,۸ میلی فاراد بر سانتیمتر مربع شد. نتایج حاصل نشاندهنده این میباشد که نانو ساختار هیبریدی بر پایه ساختارهای گرافنی و اکسید ایریدیوم سنتز شده در این کار ظرفیت خازنی بالایی داشته و در توسعه ابرخازنهای الکتروشیمیایی میتواند مورد استفاده قرار بگیرد.

۵- مراجع

- [۱] P. Sharma, T.S. Bhatti, *Energy Conversion and Management* ۲۰۱۰, 51: 2901-2909.
- [2] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci*, **2008**, 3: 1196-1202.
- [۳] R. Kotz, M. Hahn, R. Gallay, *Journal of Power Sources* ۲۰۰۶, 154: 550-558.
- [4] O. John, M. Bockris, K. Amulya, N. Reddy, *Modern Electrochemistry, Ionics, Second edition*, **2002**.
- [5] A. Safavia, S.H. Kazemic, H. Kazemia, *Electrochemical Acta*, **2011**, 56: 9191-9198.
- [6] J. Wang, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 399: 21-28.

سنتز آلکیل ۲-(۵و۳-دی فنیل-۱-H-پیرازول-۱-ایل) آکریلات در حضور نانوذرات MgO

سید عیسی امینی^{*۱}

^{*}دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

issa_amini@ymail.com

چکیده

پروتونه شدن ۱:۱ تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و آلکیل استیلن کربوکسیلاتها توسط ۳، ۵-دی فنیل پیرازول منجر به ایجاد نمکهای وینیل تری فنیل فسفونیم می شود که این نمکها برای تولید ایلیدهای فسفر پایدار دستخوش واکنش استخلافی الکتروفیلی با باز مزدوج می شوند. تبدیل ایلیدهای فسفر پایدار به آلکیل ۲-(۵و۳-دی فنیل-۱-H-پیرازول-۱-ایل) آکریلات در سیستمهای بدون حلال تحت شرایط حرارتی (۳۰، ۸۰°C دقیقه) و تابش میکروویو (۰/۱۸ KW، ۱ دقیقه) در حضور نانوذرات MgO (MgO NPs) با بازده بالا و مدت زمان کم کاتالیز می شود.

واژگان کلیدی: نانوذرات MgO، ایلیدهای فسفر پایدار، مشتقات N-وینیل پیرازول

۱- مقدمه

قابلیت تبدیل فسفر (III) به فسفر (V)، پیوندهای نسبتاً قوی بین فسفر و اتمهای اکسیژن و گوگرد، و حضور اوربیتال خالی ۳d در اتم فسفر باعث شده است تا واکنشگرهای آلی فسفر کاربرد فراوانی در سنتز مواد آلی داشته باشند. فسفر سه ظرفیتی می تواند به عنوان یک هسته دوست آغازگر واکنش باشد تا از یک سو با ایجاد بار منفی در یک قسمت مولکول آن را فعال تر سازد و از سوی دیگر باعث پایداری بار منفی نزدیک خود شود. از جمله واکنشگرهای مهم فسفر، ایلیدهای فسفر می باشند که در سنتز بسیاری از ترکیبات آلی بکار می روند. ایلیدهای فسفر در محدوده وسیعی از واکنشهای مربوط به شیمی سنتزی، بویژه سنتز محصولات طبیعی یافت می شوند و ترکیباتی با فعالیت دارویی و بیولوژیکی کاربرد دارند. [۱-۳].

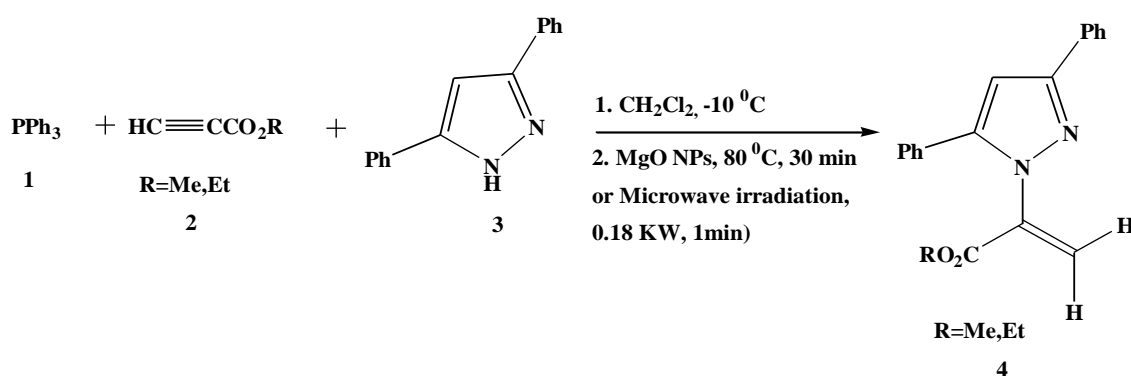
کاتالیزوهای جامد به عنوان کاتالیزورهای بازیافت شونده و برگشت پذیر از محیط واکنش، دفعات زیادی مورد استفاده قرار می گیرند. این خصوصیات، باعث افزایش مراحل یک فرایند، بهبود آن از لحاظ اقتصادی و تولید صنعتی سازگار با طبیعت می شود. در سالهای اخیر، نانو ذرات به عنوان کاتالیست توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. نانو ذرات در مقایسه با ذرات توده ای شکل، به علت وسعت خیلی زیاد و واکنش پذیری بالای مساحت سطح آنها، فعالیت کاتالیستی بالایی از خود نشان می دهند [۴-۵]. امیدواریم در یک روش آسان سنتز ترکیبات مربوط به مشتقات N-وینیل پیرازول از واکنش بین تری فنیل فسفین و آلکیل استیلن کربوکسیلاتها توسط ۳، ۵-دی فنیل پیرازول در سیستمهای بدون حلال تحت شرایط حرارتی (۳۰، ۸۰°C دقیقه) و تابش میکروویو (۰/۱۸ KW، ۱ دقیقه) در حضور نانوذرات MgO با بازده بالا و مدت زمان کم دست یابیم.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد

۲-۱-۱-مواد

مواد اولیه‌ای که در این تحقیق استفاده شد عبارتند از: تری‌فنیل‌فسفین، متیل و اتیل استیلن کربوکسیلات، ۳ و ۵-دی‌فنیل پیرازول، سیلیکاژل پودری، MgO معمولی، نانو ذرات MgO و حلال دی‌کلرو متان که همگی از شرکت مرک تهیه شده بود. روشی که جهت پیگیری واکنش‌های انجام شده مورد استفاده قرار گرفت کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بود. برای تعیین نقطه ذوب از دستگاه Electrothermal 9300 استفاده شد. دستگاه میکروویو استفاده شده در این آزمایشات دستگاه میکروویو سامسونگ بود.



شکل ۱- سنتز آلکیل-۲-(۳-دی‌فنیل-۱-ایمیدازول-۱-یل) آکریلات در حضور نانوذرات MgO

۲-۱-۲-روش کار

به محلولی از تری‌فنیل‌فسفین ۱ (۱ میلی مول) و ۳، ۵-دی‌فنیل پیرازول ۳ (۱ میلی مول) در حلال دی‌کلرومتان (۱۰ میلی لیتر) که به کمک هم‌زن مغناطیسی هم زده شد محلولی از آلکیل‌استیلن کربوکسیلات ۲ (۱ میلی مول) در دی‌کلرومتان (۵ میلی لیتر) در دمای ۱۰°C- (حمام یخ و نمک) بصورت قطره قطره در مدت ۱۰ دقیقه اضافه گردید. ۵ دقیقه پس از هم‌خوردن واکنش در حمام یخ و نمک، ۰/۲ گرم نانوذرات MgO به آن افزوده شد و مخلوط تحت خلا کاملاً خشک شد. سپس مخلوط واکنش تحت شرایط حرارتی (۸۰°C، ۳۰ دقیقه) و تابش میکروویو (۰/۱۸ KW، ۱ دقیقه) قرار داده شد که پیشرفت واکنش به روش TLC مورد بررسی قرار گرفت. محصول بدست آمده با کروماتوگرافی ستونی (سیلیکاژل پودری و حلال پترولیوم اتر- اتیل استات) جداسازی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

پروتونه شدن ۱:۱ تولید شده از واکنش بین تری فنیل فسفین و آلکیل استیلن کربوکسیلاتها توسط ۳، ۵-دی فنیل پیرازول منجر به ایجاد نمکهای وینیل تری فنیل فسفونیم می شود که این نمکها برای تولید ایلیدهای فسفر پایدار دست خوش واکنش استخلافی الکتروفیلی با باز مزدوج می شوند. نانوذرات MgO تبدیل ایلیدهای فسفر پایدار به مشتقات N-وینیل پیرازول در سیستمهای بدون حلال تحت شرایط حرارتی (۸۰°C، ۳۰ دقیقه) و تابش میکروویو (۰/۱۸ KW، ۱ دقیقه) را کاتالیز نمود. همچنین MgO معمولی (مرک، ۱ گرم) به جای نانوذرات MgO در این واکنش استفاده شد که زمان واکنش طولانی و بازده محصول کم بود. توسط مقدار ۰/۲ گرم نانوذرات MgO در یک میلی مول واکنشگرها شرایط بهینه حاصل شد. و توسط مقدار بیشتر نانوذرات MgO (۰/۳ گرم)، همان نتیجه بدست آمد (جدول ۱).

جدول ۱. سنتز آلکیل ۲-(۳-دی فنیل H-۱-پیرازول-۱-یل) آکریلات در شرایط مختلف

Entry	Catalyst	MW(kw)/ Time (min)	Temp (°C)/ Time (h)	Yield (%) ^a
1	Neat	0.18/3	90/48	55
2	MgO (Merck) (1g)	0.18/1	80/0.5	70
3	MgO NPs (0.2 g)	0.18/1	80/0.5	91
4	MgO NPs (0.3 g)	0.18/1	80/0.5	91

^aIsolated yield

۴- نتیجه گیری

در یک روش آسان سنتز ترکیبات مربوط به مشتقات N-وینیل پیرازول از واکنش بین تری فنیل فسفین و آلکیل استیلن کربوکسیلاتها توسط ۳، ۵-دی فنیل پیرازول در سیستمهای بدون حلال تحت شرایط حرارتی ملایم (۸۰°C، ۳۰ دقیقه) و تابش میکروویو (۰/۱۸ KW، ۱ دقیقه) در حضور نانوذرات MgO با بازده بالا و مدت زمان کم دست یافتیم. همچنین تاثیر شرایط بدون کاتالیزور، کاتالیزور MgO معمولی و نانوذرات MgO در این واکنش بررسی شد (جدول ۱). توسط مقدار ۰/۲ گرم نانوذرات MgO در یک میلی مول واکنشگرها شرایط بهینه حاصل شد.

۵- مراجع

- [1] A. Ramazani, I. Amini, and A. Massoudi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2004**, 179, 1459.
- [2] A. Ramazani, S. Salmanpour, and I. Amini, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2008**, 184, 699-704.
- [3] A. Ramazani, L. Yousefi, E. Ahmadi, and A. Souldozi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*. **2004**, 179, 1459.
- [4] A.P. Wight, and M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589-3614.
- [5] C. Xu, G. Chen, C. Fu, and X. Huang, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 2229- 2230.

مروری بر تاثیر ارتقا دهنده‌های فلزات واسطه در فرایند رفرمینگ متان

محمد نظری^۱، سید مهدی علوی^{۲*}

^۱دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.nazari241370@gmail.com

چکیده

تاثیر ارتقا دهنده های فلزات واسطه بر روی کاتالیست Ni/Al_2O_3 که با روش های مختلف از جمله روش هم رسوبی، سل-ژل و اشباع سازی آماده شده است در فرایندهای رفرمینگ متان (رفرمینگ خشک و رفرمینگ با بخار) بررسی شده است. بعد از بررسی نتایج برای این ارتقا دهنده ها نشان داده می شود که اضافه کردن مقدار کمی (برای هر ارتقا دهنده مقدار یا مقادیر بهینه وجود دارد) از این فلزات در برخی موارد باعث افزایش قابل توجهی در فعالیت کاتالیست و پایداری آن می شود که برای فلزات واسطه‌ی مختلف این افزایش متفاوت است. اضافه کردن ارتقا دهنده به سیستم کاتالیستی به صورت کلی در یک مقدار بهینه اثراتی نظیر ایجاد کوچکترین میانگین اندازه ذرات Ni توزیع اندازه ذرات باریک و بالا رفتن توانایی کاهنده شدن که در مجموع باعث افزایش فعالیت کاتالیست می شود را به همراه دارد، به عنوان مثال اضافه کردن 2%wt از عنصر اینتربوم به کاتالیست Ni/Al_2O_3 در فرایند رفرمینگ متان باعث افزایش فعالیت، پایداری و انتخاب پذیری کاتالیست می شود در حالی که اضافه کردن به مقدار بیش از 2%wt یا کمتر از آن باعث عملکردی معکوس در کاتالیست می شود.

کلمات کلیدی: رفرمینگ متان، کاتالیست Ni/Al_2O_3 ، گاز سنتز

• مقدمه

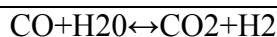
امروزه هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا می تواند مانند گازوئیل و گاز طبیعی بسوزد و یا در سلول های سوختی به الکتریسته تبدیل شود بدون اینکه هیچ کربنی از فرایند خارج شود، همچنین استفاده از هیدروژن به عنوان خوراک اصلی بسیاری از واحدها نظیر واحد آمونیاک، متانول سازی، هیدروژناسیون و غیره در صنایع شیمیایی و پتروشیمی به صورت گسترده در حال رشد است. [۱-۳]

امروزه ۸۵-۸۰٪ هیدروژن تولیدی در جهان توسط فرایند رفرمینگ متان و هیدرو کربن های سبک تولید می شود و این به دلیل وفور گاز طبیعی (منبع اصلی متان) و داشتن مزایای اقتصادی نسبت به دیگر فرایندها می باشد

جدول ۱. واکنش ها و کاربردهای گاز سنتز و همچنین نسبت H_2/CO مورد نیاز آن فرایند را نشان می دهد.

جدول (۱) واکنش های تولید و کاربردهای گاز سنتز [۴]

کاربرد	واکنش	نسبت H_2/CO
تولید اگزا الکل ها، پلی کربنات ها، فرمالدئید	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	۱
سنتز متانول، سنتز فیشر-تروپش	$CH_4 + 0.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	۲
تولید هیدروژن برای سنتز آمونیاک	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	>۳



استفاده از فلزات نجیب بر پایه‌ی اکسید فلزات به صورت گسترده‌ای برای فرایند های فرمینگ متان در مقالات مختلف گزارش شده است. عمده فلزات نجیب مورد استفاده در این فرایند ها به ترتیب Pt, Rh, Pd, Ni و Ru می‌باشد. هر کدام از این فلزات به صورت خاص زمانی که برای شرایط واکنش فرمینگ متان انتخاب می‌شوند مشخصه یابی و حالت ویژگی خاص خود را دارند. لذا تحقیقات علمی برای تعریف فعالیت کاتالیست باید انجام شود و عملکرد کاتالیست و محدودیت های نظیر، فعالیت کاتالیست، انتخاب پذیری و پایداری حرارتی کاتالیست بررسی شود. در مطالعات انجام گرفته بر روی کاتالیست های فلزات نجیب، عملکرد فلزاتی مانند Pt و Rh به عنوان فاز فعال در فرایند فرمینگ متان مناسب گزارش شده است. [۵] مشخصاتی که فلزات نجیب را برای این دسته از فرایند ها با ارزش می‌کند شامل :

- فعالیت بالا بدین معنی که ظرفیت بالای در تبدیل متان به گاز سنتز
- پایداری حرارتی خوب
- انتخاب پذیری مناسب
- مقاومت بالا در برابر کک گرفتگی روی سطح کاتالیست.

مورد آخر باعث افزایش طول عمر مفید کاتالیست می‌شود. استفاده از فلزات نجیب به خصوص Pt و Rh به عنوان فاز فعال برای فرایند کاتالیستی فرمینگ متان به دلیل نتایج بهینه مورد توجه قرار گرفته است. اما بزرگترین مانع پیش رو در استفاده از این فلزات قیمت بالای آنها می‌باشد [۵] در طول تحقیقات علمی بدست آمده، فلز Ni زمانی که تحت شرایط واکنش فرایند فرمینگ متان قرار می‌گیرد، از لحاظ عمل کردی و انتخاب پذیری با نتایجی که از فلزات Pt و Rh بدست می‌آید قابل مقایسه است لذا Ni به دلیل قیمت مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است لذا بدون در نظر گرفتن نوع واکنش فرمینگ، Ni به عنوان فاز فعال کاتالیست برای این واکنش ها در نظر گرفته می‌شود. [۶] فرایند فرمینگ متان، یک واکنش به شدت گرما زا است (دمای واکنش در محدوده ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) [۷] لذا سیستم کاتالیستی (گونه‌ی فعال + پایه) در این فرایند باید از لحاظ پایداری حرارتی عملکرد مناسبی داشته باشد. در این مورد Al_2O_3 یک گزینه‌ی معمول و مناسب برای استفاده به عنوان پایه است زیرا این اکسید مقاومت بالای حرارتی (تا دماهای بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) دارد. [۸] با این حال اکسید های فلزی دیگری نظیر TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , ZnO نیز برای فرایند فرمینگ متان استفاده اما Al_2O_3 به دلیلی که دلیل توانایی ارتقا پایداری حرارتی کاتالیست معمول ترین پایه در این دسته از فرایند ها می‌باشد. [۹] به دلیل اینکه کاتالیست فرایند شیمیایی فرمینگ متان شامل چنین شرایطی است توجه خاصی باید به مشخصات مقاومتی کاتالیست برای جلوگیری یا مینیمم کردن کلوخه شدن گونه‌ی فعال شود. کلوخه شدن گونه‌ی فعال یکی از فاکتور های است که باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود، بنابراین باید با استفاده از پایه‌ی مقاوم کاتالیست از آن جلوگیری شود. با این حال، انتخاب نوع پایه‌ی کاتالیست با توجه به فرایند کاتالیستی که پایه در آن عمل می‌کند انتخاب شود. به عنوان مثال، اگر فرایند کاتالیستی مقدار زیادی اکسیژن برای انجام شدن لازم داشته باشد، ترجیح داده می‌شود که از فلز اکسیدی که توانایی ذخیره‌ی اکسیژن در ساختار اتمی خود را داشته باشد استفاده شود. [۱۰] به عنوان مثال CeO_2 به عنوان پایه. کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به طور مرسوم برای فرمینگ هیدرو کربن های سبک به دلیل فعل و انفعال قوی و یکپارچه و مخصوصا به دلیل ارزان بودن استفاده می‌شود، از مشکلات

پیش روی استفاده از این کاتالیست غیر فعال شدن و کاهش پایداری این کاتالیست به دلیل کک گرفتگی بر روی سطح کاتالیست است. [۱۱] بعضی از تحقیقات نشان می‌دهد حضور ماده‌ی سوم می‌تواند پایداری کاتالیست در دمای بالا با تشکیل مقدار بسیار کم کک و فعالیت بالا که همزمان با هم باعث افزایش بازده هیدروژن تولیدی می‌شوند را افزایش دهد. به طور خاص گزارش شده است که کاتالیست نیکل ساخته شده و اصلاح شده با مقدار کمی از فلزات واسطه نظیر Mo, Co, La, Ag, Cu عملکرد پایدار تری از خود در فرایند کراکینگ، هیدروژناسیون و رفرمینگ با بخار نشان می‌دهد. با اضافه کردن فلزات واسطه نه تنها نرخ ککینگ کاهش می‌یابد بلکه شروع آن نیز به تعویق می‌افتد. از دیگر مزایا کنترل انتخاب پذیری کاتالیزور برای رسیدن به محصول مورد نظر می‌باشد. [۱۰-۱۲] به عنوان مثال، تست‌های TG، XRD, TPR, SEMDTA برای یک نمونه کاتالیست Ni/Al₂O₃ در فرایند رفرمینگ متان نشان می‌دهد اضافه کردن ارتقا دهنده‌ی La₂O₃ به میزان ۳٪ به کاتالیزور اصلی باعث کاهش کک گرفتگی تا ۱/۳ مقدار اولیه می‌شود. [۱۳] شکل ۱. فلزاتی که در فرایند رفرمینگ متان به عنوان گونه‌ی فعال و ارتقا دهنده استفاده می‌شوند را نشان داده شده است.

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18													
Period																															
1																	1			2											
																	H			He											
2	3	4											5	6	7	8	9	10													
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne													
3	11 12												13 14		15	16	17	18													
	Na Mg												Al Si		P	S	Cl	Ar													
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36													
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54													
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
6	55	56	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86													
	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
7	87	88	**	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118												
	Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo												
			*Lanthanoids *															57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
			**Actinoids **															89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
																		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

شکل (۱). فلزاتی که به صورت عمده برای واکنش‌های رفرمینگ و تجزیه متان استفاده می‌شود:

به عنوان گونه‌ی فعال یا جز دوم (ارتقا دهنده) استفاده می‌شود M به عنوان جز فعال استفاده می‌شود M به عنوان جزء دوم [۱۴]

• آماده سازی کاتالیست

روش‌های زیادی برای تهیه کاتالیست‌های فرایند رفرمینگ اعمال می‌شود به عنوان مثال برای تهیه کاتالیست Ni/Al₂O₃ همراه با ارتقاء دهنده‌ی Mo پیش‌سازنده‌ی کاتالیست به وسیله‌ی رسوب هم‌زمان یک مخلوط از محلول‌های نیترات Ni و نیترات آلومینیوم با سدیم کربنات با نرخ مولی Ni/Al=3/1 آماده می‌شود. سپس پیش‌سازنده با آب شسته می‌شود و به مدت ۴۸ ساعت در ۶۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۵ ساعت در ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک می‌شود و سپس در هوا با دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه می‌شود. (NiO/Al₂O₃). Mo به وسیله‌ی اشباع کردن اکسید پیش‌سازنده توسط محلول آمونیوم هپتا مولیبدین تهیه می‌شود. بعد از خشک کردن (همراه و بدون Mo) دوباره در هوا

در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت کلسیناسیون انجام می گیرد. محتوای مولیبدن (0.05%, 0.0%) & 0.2% می باشد. [۱۵]

برای آماده سازی کاتالیست نیکل بر پایه ی گاما آلومینا با ارتقاء دهنده های La_2O_3 و CeO_2 در فرایند فرمینگ خشک متان کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ توسط اشباع سازی مرطوب $\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{SN}_2=151 \text{ m}^2/\text{g}$)، حجم کل تخلخل ها 0.53 ml/g، قطر میانگین تخلخل ها 14.08 nm) با محلول مایع نیترات نیکل آماده شده است. جامد اشباع شده به صورت متوالی در دمای ۳۹۳ کلوین به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و به مدت ۲ ساعت در هوای ۷۷۳ کلوین کلسینه شده است. ارتقا دهنده های La_2O_3 و CeO_2 توسط اشباع اولیه مرطوب $\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ با محلول مایع $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ آماده می شود و با خشک کردن در دمای ۳۹۳ کلوین به مدت ۱۲ ساعت و کلسینه کردن به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۷۳ کلوین دنبال می شود. مقدار Ni و لانتانیم یا سریم در این مطالعه با در صد وزنی اتمهای Ni, La و یا Ce در کاتالیست ارجاع داده می شود [۱۶]

برای آماده سازی کاتالیست بسیار پایدار $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با ارتقا دهنده عنصر ایتریوم برای فرمینگ خشک به صورت زیر تهیه میشود:

کاتالیست $\text{Ni}(20 \text{ wt}\%)/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ شامل مقادیر مختلف Yb (1-8 wt%) توسط روش سل-ژل آماده شده است. ۳۲,۰۶ گرم آلومینوم ایزوپروپوکسید (آلدریچ Aldrich) با ۲۵۰ میلی لیتر از آب دی یونیزه شده شامل 1.5 wt% نیتریک اسید در ۸۰ درجه ی سانتی گراد برای سه ساعت با هم زدن شدید هیدرولیز شده است. این فرایند باعث تولید یک سل بوهمیت (AlOOH) می شود. به صورت جدا گانه ۶,۲۳ گرم از $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و مقدار از پیش تعیین شده ی ایتیریوم نیترات به ژل بوهمیت اضافه می شود. به محصول ژل همزمان (CO-gel) اجازه داده می شود که (بدون هم زدن) در دمای اتاق در یک بشر به مدت ۴۸ ساعت بماند تا حلال آن تبخیر شود. در نهایت ژل ترکیب در دمای ۸۰۰ درجه به مدت ۶ ساعت در هوای ثابت کلسینه می شود. در ادامه این کاتالیست ها به صورت $\text{Ni}-x\text{Yb}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 1, 2, 3$) برای اهداف 4, 6, 8 wt% ارجاع داده می شوند. نمونه های مرجع (NiO) نیز توسط روند مشابه ای آماده شده است. برای مقایسه ای 8wt% Yb به پودر آماده شده ی $\text{Ni}-0\text{Yb}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (از طریق سل-ژل) با استفاده از روش اشباع مرطوب بار گذاری می شود. این کار شامل به کار گرفتن Yb_2O_3 (Merck) تجاری در یک سوپانسیون مایع پودر $\text{Ni}-0\text{Yb}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (آماده شده از طریق سل-ژل) از طریق میکس شدید قبل از کلسیناسیون است. [۱۷]

• آنالیز ارتقا دهندها (مباحث کیفی و کمی):

قبل تر هم اشاره شد که حضور ماده ی سوم به عنوان ارتقا دهنده می تواند پایداری کاتالیست در دمای بالا با تشکیل مقدار بسیار کم کک و فعالیت بالا که همزمان باعث افزایش بازده هیدروژن تولیدی می شوند را افزایش دهد. برای کاتالیزور $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با ارتقا دهنده ی Mo در فرایند فرمینگ متان با بخار مساحت سطح کل کاتالیست (جدول ۲) با اضافه کردن اکسید Mo کاهش می یابد. این نشان دهنده ی این می باشد که تخلخل های با شعاع کم بلوکه می شوند و به صورت موثری شعاع میانگین تخلخل ها افزایش پیدا می کند. شعاع میانگین تخلخل محدوده ای بین 45-50 A دارد در حالی که در نمونه با 2% Mo به 60 A افزایش پیدا می کند که نشان دهنده ی گسترش تخلخل ها می باشد. در تعیین مساحت سطح فلز (جدول ۲) ، یک نسبت مولی استوکیومتری 1:1 H:Ni و بدون جذب H_2 توسط مولبدین فرض شده است.

جدول (۲) سطح فعال و مساحت سطح و شعاع میانگین تخلخل ها [۱۵]

Mo (%)	مساحت سطح (m ² /g cat)	سطح ویژه (m ² /g Ni)	شعاع میانگین تخلخل ها (Å)
0.0	97.9	۱۳۸,۲	۴۹,۱
0.05	97.7	۳۶,۸	۴۹
0.5	89.8	۴۷,۳	۴۵,۶
1	89.3	۷۲,۷	۴۵,۹
2	78.3	۷۳	۶۴

همانطور که در جدول ۲ مشخص است با اضافه کردن Mo کاشه مساحت سطح قابل توجه است. برای تایید این موضوع می توان به کاتالیست هایی که توسط برویسی و همکاران آماده شده است رجوع کرد. [۱۸]

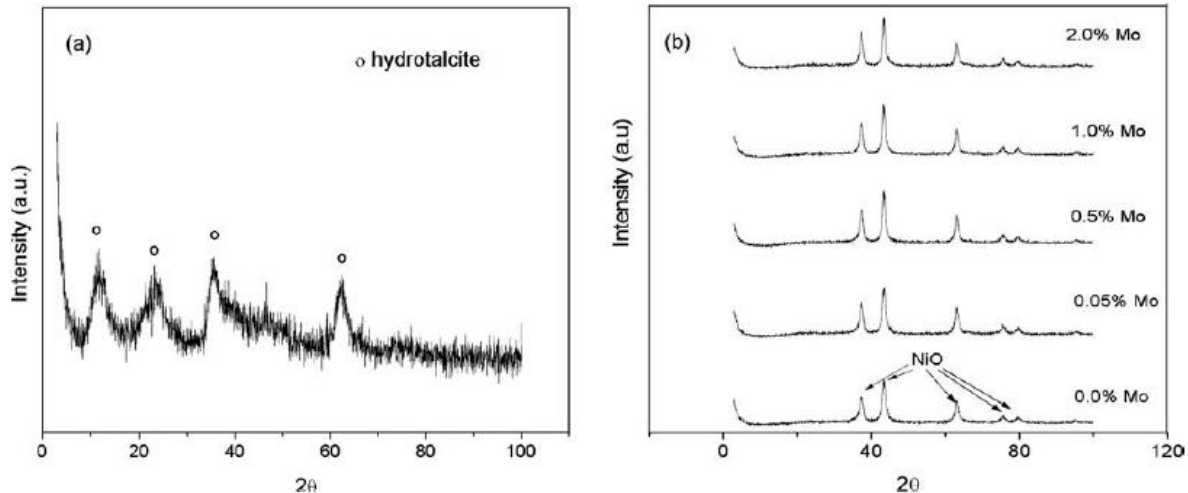
کاهش مساحت فلز ممکن است به دلایل مختلف باشد:

- کلوخه شدن در طول عملیات گرمایی کاتالیست
- تشکیل جز Ni-Mo-O که ممکن است پایداری حرارتی بالا تری داشته باشد
- تبدیل Ni عنصری به گونه های ترکیبی
- جدایی فاز NiO در حضور Mo
- تشکیل ذرات بزرگ و ایجاد سطح کمتر

افزافه کردن Mo باعث کاهش مساحت فلز نمی شود و دلیل آن این است که گونه ی Ni توسط گونه های MoOx در کاتالیست Ni-Mo/γ-Al₂O₃ پوشیده می شود.

• آنالیزهای XRD:

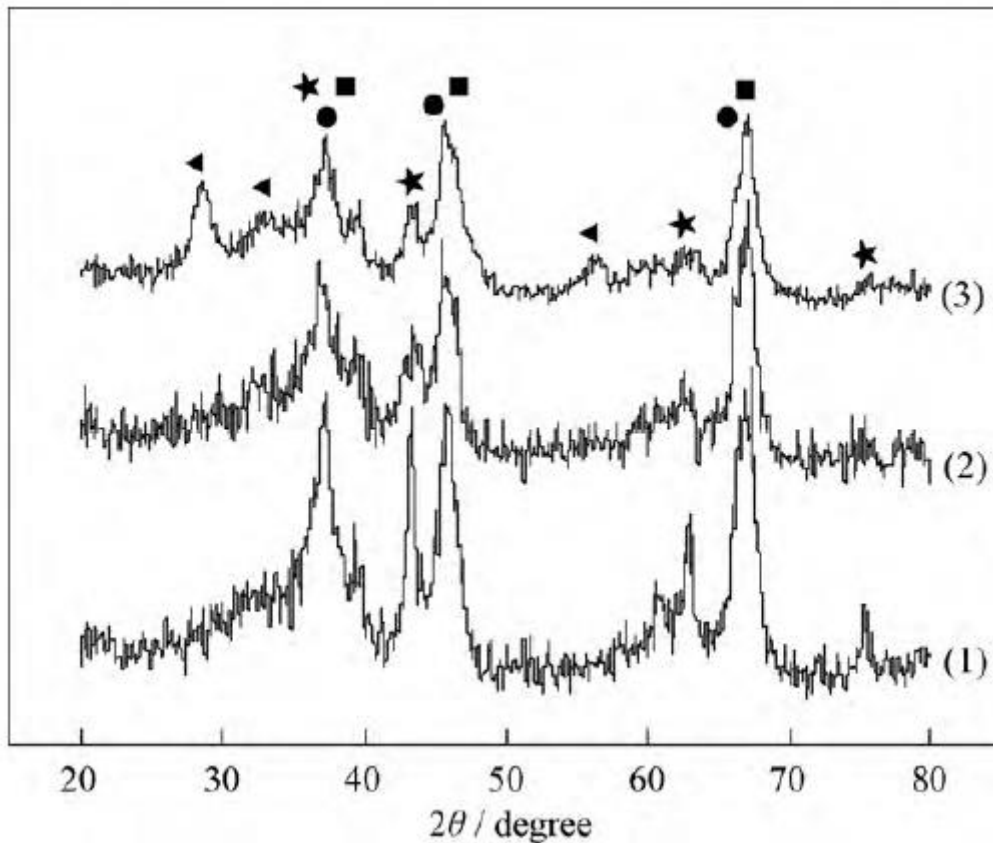
در شکل ۲ (a) الگوی XRD برای پیش سازه، وجود ساختار هیدرو تالیک با پیک های پهن که نشان دهنده ی ساختار کریستالی ضعیف است را نشان می دهد. دوسینگنال در ۴۰ و ۴۵ درجه با شدت کم وجود دارد که نشان دهنده ی حضور هیدروکسید نیکل است. این اجزا انتظار می رفت که وجود داشته باشند زیرا قبلا نشان داده شده است که برای نسبت مولی Ni/Al بین ۲ و ۳ پیش سازنده کاتالیست ساختار هیدرو تالیکی همراه با هیدروکسید نیکل یا Al را دارد. در شکل ۲ (b) الگوی XRD برای کاتالیست نشان داده شده است که ساختار کریستالی بیشتری نسبت به پیش سازنده برای کاتالیست در این الگو مشخص است. سیگنال ها حضور NiO را نشان می دهند. اگر چه پیک اصلی آلومینا با پیک اصلی NiO بر هم منطبق شده اند و لذا پیک های ۳۷ و ۴۵ درجه در شکل ۲ (b) مجموع پیک های آلومینا و NiO است. کاتالیستی که در این کار تهیه شده پیک های قوی تر و بهتری را نسبت نمونه ای که با همین روش اما با نسبت مولی Ni/Al=1.5:1 تهیه شده [۱۹] از خود نشان می دهد، که در واقع نشان دهنده ی این نکته است که افزایش بار نیکل باعث افزایش کریستالیت می شود در حالی که حضور مولبدین باعث تغییر قابل ملاحظه ای در الگوی XRD می شود. هیچ بازتابی ناشی از اکسید مولبدین یا نیکل مولبدیت به خاطر مقدار کم Mo مشخص نشده است



شکل (۲) (a) الگوی XRD برای پیش سازه‌ی کاتالیست (b) الگوی XRD برای کاتالیست، برای کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با ارتقا دهنده‌ی Mo در فرایند فرمینگ متان با بخار آب [18]

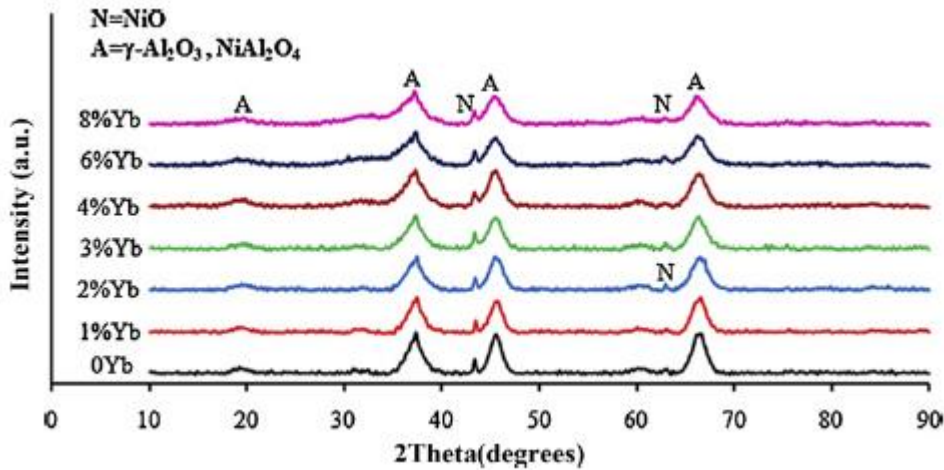
شکل ۳. الگوی XRD کاتالیست کلسینه شده در دمای ۷۷۳ کلوین را نشان می‌دهد. پیک در زاویه‌ی پراش 37.3, 43.3, 62.9 درجه و ۷۵.۴ درجه که پیک فاز NiO است. [۲۰]

قطر ذرات NiO براساس پیک NiO در زاویه ۴۳,۳ درجه محاسبه می‌شود (قطر ذرات NiO در $10\% \text{NiO}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $10\% \text{NiO}/3\% \text{CeO}_2-3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ و $10\% \text{NiO}/3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۴۲ و ۲۵ و ۹ نانومتر است. شدت پیک های فاز NiO در $10\% \text{NiO}/3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ و $10\% \text{NiO}/3\% \text{CeO}_2-3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ از پیک های $10\% \text{NiO}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ضعیف تر است که دلیل این واقعیت باشد که پراکندگی گونه‌ی NiO به دلیل ارتقا دهنده های CeO_2 و La_2O_3 همگن تر می‌شود. قطر ذرات NiO در $10\% \text{NiO}/3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $10\% \text{NiO}/3\% \text{CeO}_2-3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ و $10\% \text{NiO}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ کوچکتر از $10\% \text{NiO}/\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ است. پیک ها در زاویه‌ی پراش ۳۷,۱ و ۴۵,۷ و ۶۷ پیک های $\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ فاز نیکل آلومینا (NiAl_2O_4) ممکن است در این کاتالیست به دلیل واکنش Al_2O_3 با NiO تشکیل شود ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$) به دلیل پیک پهن و قرار گیری فاز های $\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ و NiAl_2O_4 روی هم تمایز بین این دو فاز از طریق XRD کار سختی خواهد بود. تشکیل فاز اسپینل در کاتالیست مبتنی بر NiO- Al_2O_3 مربوط به دمای کلسیناسیون کاتالیست است. هر چه دمای کلسیناسیون بیشتر باشد. درصد یون Ni^{2+} که به اسپینل تبدیل می‌شود بیشتر می‌شود. این تبدیل در دمای کلسیناسیون ۱۰۲۳ کلوین کامل می‌شود. به دلیل اینکه دمای کلسیناسیون در این مطالعه ۷۷۳ کلوین است مقدار اسپینل در تمام کاتالیست های مبتنی بر Ni این مطالعه محدود است. پیک در زاویه پراش ۲۸,۵ و ۳۳ و ۵۶,۳ مربوط به فاز CeO_2 در کاتالیست $10\% \text{NiO}/3\% \text{CeO}_2-3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}-\text{Al}_2\text{O}_3$ می‌باشد. فاز های شامل لانتانیم در کاتالیستی که با لانتانیم بار گذاری شده است به دلیل پراکندگی بالای آن و خواص کریستالی ضعیف مشخص نمی‌شود. [۱۶ و ۲۰ و ۲۱]

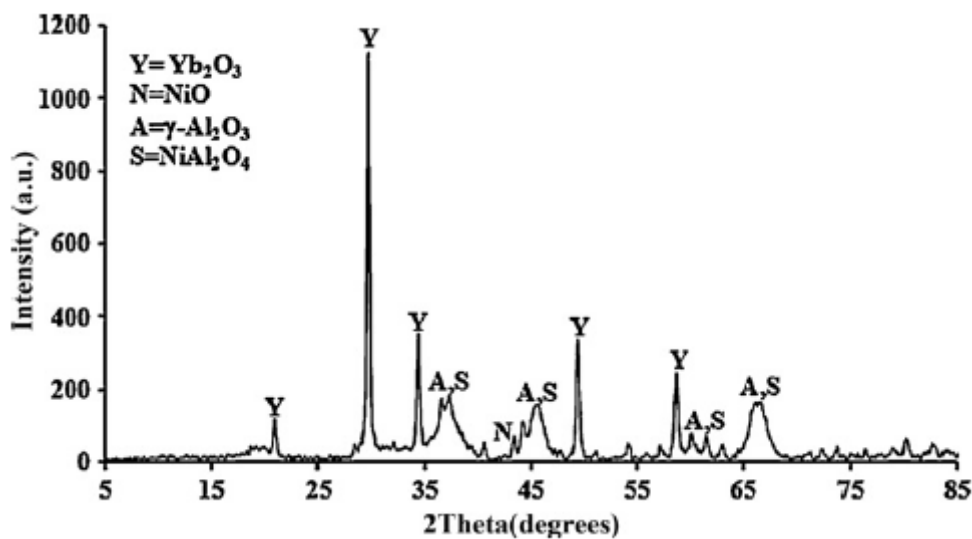


شکل (۳) الگوی XRD نمونه های کلسینه شده NiO (*), $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ (■), NiAl_2O_3 (●), CeO (▲).
 (۱) $10\% \text{NiO}/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$, (۲) $10\% \text{NiO}/3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ و (۳) $10\% \text{NiO}/3\% \text{CeO}_2-3\% \text{La}_2\text{O}_3-\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ در فرایند
 رفرمینگ خشک متان [۲۰]

الگوی XRD برای کاتالیست ارتقا یافته با Yb شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی XRD تمام مواد شامل خطهای پراش مشخصات برای فازهای $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ (و یا NiAl_2O_4) و NiO می باشد. به صورت قابل توجه ای خطوط پراش که نشان دهنده ی حضور Yb_2O_3 می باشد، حتی برای بار ۸% wt Yb در الگو ظاهر نمی شود. نبود خطوط پراش برای Yb_2O_3 در مواد تهیه شده (به صورت خاص برای مواد با بار Yb بالا) توسط آنالیز هدایتی XRD مخلوط $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ و Yb_2O_3 که شامل ۸% wt Yb است بیشتر بررسی شده است (شکل ۵). الگوی پراش بدست آمده برای این مخلوط نشان داد که اگر Yb در مواد تهیه شده در فرم کریستالی Yb_2O_3 باشد در مقدار استفاده شده به صورت واضح تشخیص داده می شود. بنابراین Yb در کاتالیست NI قطعاً در فاز کریستالی Yb_2O_3 نیست و خوشبختانه به صورت فاز آمورف Yb_2O_3 (و یا بخشی از فاز آمورف دیگر) و یا در حالت بسیار پراکنده که نمی تواند توسط الگوی XRD مشخص شود در کاتالیست حضور دارد.

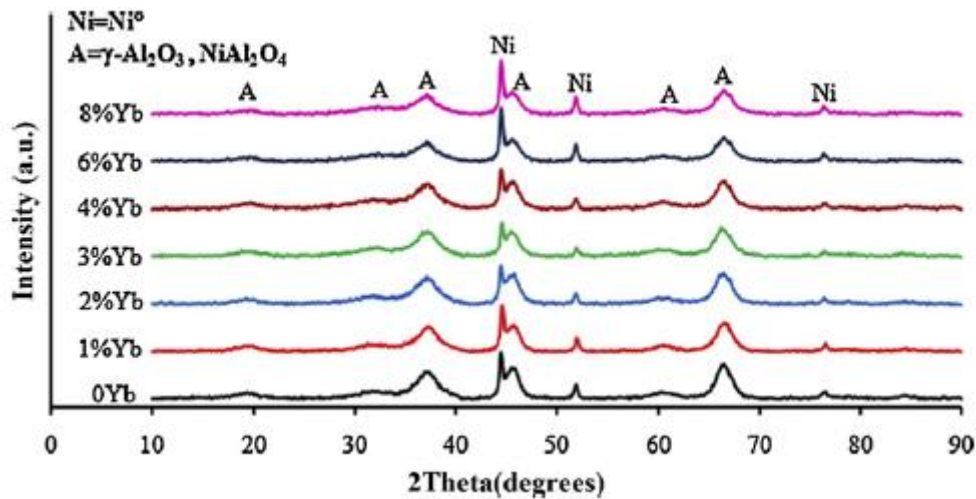


شکل (۴) الگوی XRD برای کاتالیست Ni/ Y-Al₂O₃ ارتقا یافته با Yb و تهیه شده از روش سل ژل برای فرایند رفرمینگ خشک [۱۷]



شکل (۵) الگوی XRD برای یک مخلوط کاتالیستی Ni/ Y-Al₂O₃ و 8 wt% Yb تهیه شده از روش سل-ژل [۱۷]

الگوی XRD بدست آمده برای مواد همراه با Yb و بدون Yb بعد از کاهیده شدن در شرایط (در یک جریان مخلوط H₂ و He در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت) در شکل ۶ نشان داده شده است. در این الگوها دیده می شود که بعد از عملیات کاهش نمونه هیچ پیکی از NiO را نشان نمی دهد. پیک های بدست آمده در زاویه ی پراش تقریباً ۴۴٫۶ و ۵۱٫۹ و ۷۶٫۵ درجه مربوط به زوایای (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) Ni⁰ می باشد. در این شکل نیز هیچ خط پراشی برای مواد مبتنی بر Yb در این مطالعه مشاهده نشده است. شعاع میانگین ذرات NiO (در کاتالیست قبل از کاهش) و Ni⁰ (در کاتالیست کاهیده شده) بر اساس پهنای پیک ها Ni و NiO که از رابطه ی شرر نتیجه شده محاسبه شده اند و در جدول ۴ مقادیرشان آورده شده است. میانگین قطر ذرات NiO در محدوده ی ۱۵٫۶nm تا ۲۶٫۶ nm است که با افزایش مقادیر Yb به صورت کمی افزایش پیدا می کند با این حال این چنین ویژگی برای ذرات Ni در کاتالیست کاهیده شده با 2% wt Yb بدست نیامد و این کاتالیست میانگین اندازه ذرات (11.5 nm) کوچکتری نسبت به کاتالیست بدون Yb دارد. این کاتالیست همچنین بیشترین انقباض (۵ nm) در (NiO→Ni⁰) در اندازه ذرات را بعد از کاهش از خود نشان داده است درحالی که کاتالیست بدون Yb یک افزایش اندازه ذرات (2%) را بعد از کاهش به همراه دارد که نشان دهنده ی این است که Yb نقشی موثر در پایداری ذرات Ni در طول مرحله ی کاهش را دارد.



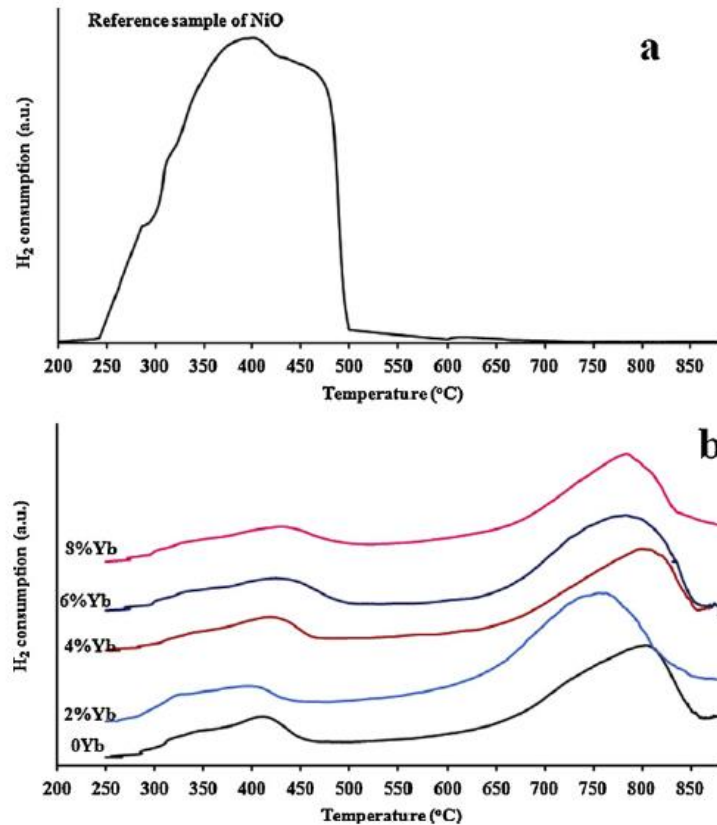
شکل (۶) الگوی XRD کاتالیست Ni/ γ -Al₂O₃ ارتقا نیافته و ارتقا یافته با Yb تهیه شده با روش سل-ژل در فرایند رفرمینگ خشک متان [۱۷]

جدول (۴) اندازه ذرات (nm) گونه‌ی Ni در کاتالیست کاهش شده و کاهش نشده Ni/ γ -Al₂O₃ با مقادیر مختلف Yb [۱۷]

Yb(% wt)	0	2	4	6	8
NiO (کاتالیست کاهش نشده)	۱۵,۶	۱۶,۲	۱۸,۱	۲۱,۳	۲۶,۶
Ni ⁰ (کاتالیست کاهش شده)	۱۵,۹	۱۱,۵	۱۵,۳	۱۷,۹	۲۱,۷

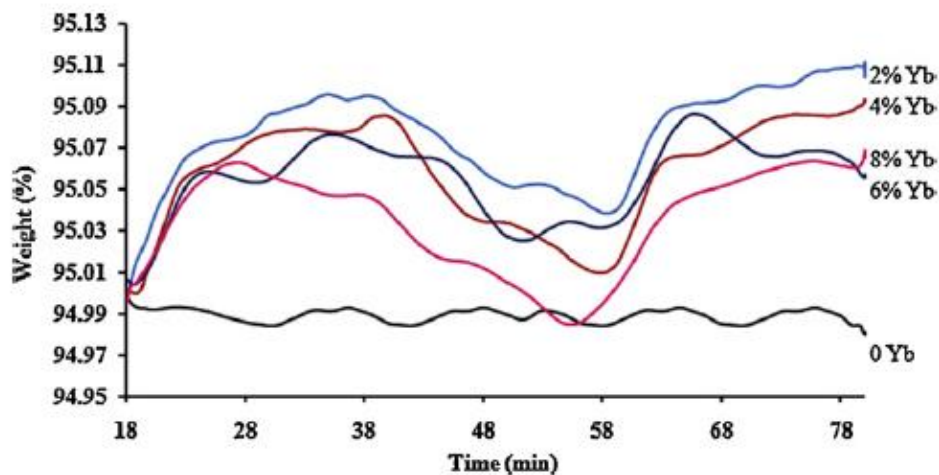
• آنالیزهای TGA-DTA و TPR:

قابلیت کاهش کاتالیزور Ni/ γ -Al₂O₃ ارتقا یافته و ارتقا نیافته با استفاده از TPR مطالعه شده است. شکل (۷) پروفایل TPR کاتالیست NiO بدون پایه را برای مقایسه به نمایش می‌گذارد. این پروفایل نشان می‌دهد که کاهش Ni در ۲۴۰ درجه سانتیگراد شروع می‌شود و در ۴۰۰ درجه سانتیگراد به ماکزیمم می‌رسد. در شکل (۷) (b) برای تمامی کاتالیست‌ها دو ناحیه کاهش وجود دارد. ناحیه با دمای پایین (۲۷۰-۴۹۰ °C) و ناحیه با دمای بالا (۶۰۰-۸۰۰ °C) که به ترتیب نشان دهنده‌ی کاهش NiO و نیکل آلومینای غیر استوکیومتری در Ni/ γ -Al₂O₃ می‌باشد. بر مبنای مقدار H₂ مصرفی در دو ناحیه‌ی دمایی اکثریت Ni اکسید شده هم در مواد شامل Yb و بدون Yb در ناحیه‌ی دوم (برای کاهش نیکل آلومینا) قرار دارد.



شکل (۷) پروفایل TPR برای کاتالیست های (a) NiO و (b) Ni/ Y-Al₂O₃ ارتقا یافته با Yb [۱۷]

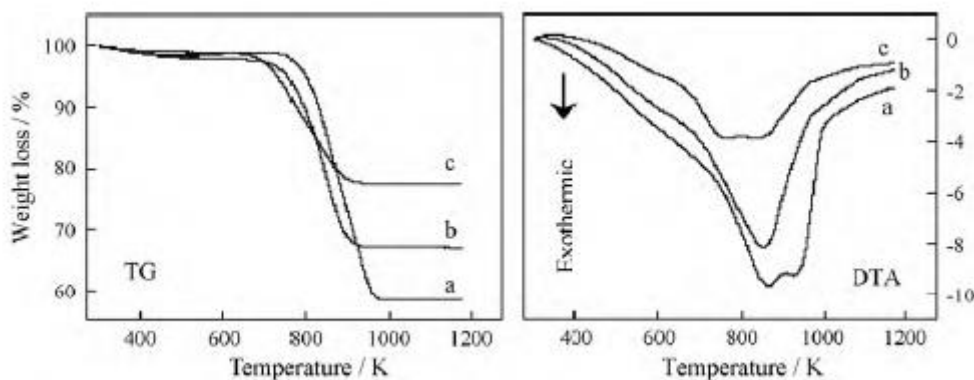
در پروفایل TPR موجود در شکل ۸ می توان مشاهده کرد که Yb اضافه شده تاثیر مشابه بر دماهایی که در آن ماکزیمم نرخ کاهش Ni اتفاق می افتد را برای هر چهار کاتالیست که Yb به آن اضافه می شود را ندارد. در این کاتالیست ها ماده ای که شامل 2% wt Yb است دمای پایین قابل ملاحظه ای برای ماکزیمم کاهش Ni موجود در حالت نیکل الومینای غیر استوکیومتریک دارد. کاهش Ni در ذرات NiO در این کاتالیست خاص نیز به مقدار کمی از دمای پایین مشاهده شده برای مواد شامل Yb بدون Yb بیشتر می باشد



شکل (۸) تغییر وزن کاتالیست Ni/ Y-Al₂O₃ خالص و ارتقا یافته با Yb تهیه شده از روش سل ژل در طول چرخه ی نیتروژن ← اکسیژن ← نیتروژن ← اکسیژن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد [۱۷]

اکسید سریم نیز تاثیر مشابه ای دارد اضافه کردن CeO_2 اتم های اکسیژن را به Ni در کاتالیست اکسیدی متصل می کند که باعث فعال تر شدن و قابلیت کاهش بیشتر در کاتالیست $Ni/Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ خواهد شد. [۲۲] این نوع تاثیر می تواند بر روی قابلیت کاهش NiO در پیش سازندهی کاتالیست اجرا شود (با اضافه کردن Yb_2O_3) لذا تصمیم گرفته شد که جذب/ ذخیره اکسیژن در مواد در کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ همراه با Yb و بدون Yb بررسی شود. که نتیجه این بررسی در شکل ۸. نشان داده شد. برای کاتالیست ارتقا یافته با Yb مشاهده می شود که زمانی که جریان گاز از نیتروژن به اکسیژن تغییر می کند وزن مواد شروع به افزایش با زمان می کند اما برای کاتالیست بدون ارتقا دهنده تغییر قابل ملاحظه ای در وزن مشاهده نشده است. وزن نمونه ارتقا یافته با زمانی که جریان به نیتروژن دوباره تغییر داده می شود نیز کاهش می یابد تغییر وزن در این آزمایشات نشان دهندهی این است که اکسیژن به داخل یا خارج ساختار اکسید انتقال پیدا می کند. که ممکن است در فرایند کاهش شرکت کند. نتایج بالا پیشنهاد می کند اکسید ایتريوم توانایی دوباره اکسید شدن و در نتیجه امکان ایجاد برهمکنش با NiO برای تشکیل YbO_2 و Ni را دارد.

در شکل ۹. آنالیز DTA برای بررسی اثر اکسیدهای CeO_2 و La_2O_3 نشان داده شده است. در آنالیز DTA برای کاتالیست C پیک گرماده به دمای پایین تری انتقال پیدا کرده است. و مساحت پیک هم با اضافه کردن مقدار La_2O_3 و CeO_2 به تدریج کم شده است و این به دلیل این است که گونه های کربنی پراکنده شده در این کاتالیست اکسیده شده اند و گونه ی کربنی پراکنده شده در کاتالیست C به راحتی نسبت به بقیه اکسید می شود. ولذا دمای پیک گرماده برای این کاتالیست از کاتالیست a پایین تر است. در آنالیز TG در شکل ۹. تغییر وزن به ترتیب برای کاتالیست های a و b و c برابر ۴۱، ۳۱ و ۲۱ است که این نشان دهندهی این مطلب است که کاتالیست C در طول مدت ۸ ساعت واکنش نسبت به کاتالیست بدون ارتقا دهنده مقدار کک گرفتگی (نشست کربن) کمتری داشته است.

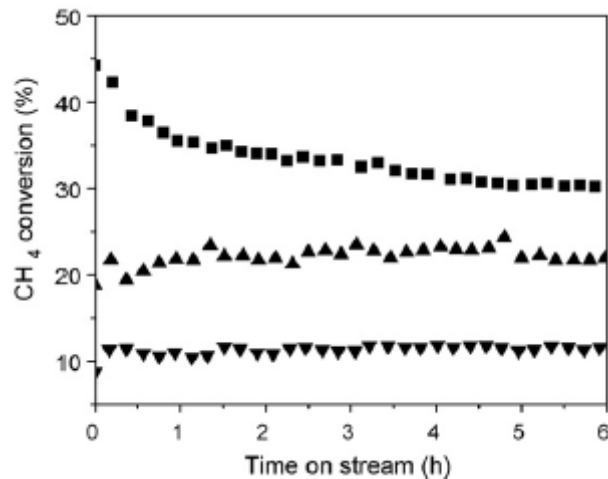


شکل (۹) آنالیز TG-DTA برای کاتالیست با ۸ ساعت کار کرد (a) $10\%NiO/\gamma-Al_2O_3$ (b) $10\%NiO/3\%La_2O_3-\gamma-Al_2O_3$ و (c) $10\%NiO/3\%CeO_2-3\%La_2O_3-\gamma-Al_2O_3$ در فرایند رفرمینگ خشک متان [18]

• فعالیت و عملکرد کاتالیست همراه با ارتقا دهنده:

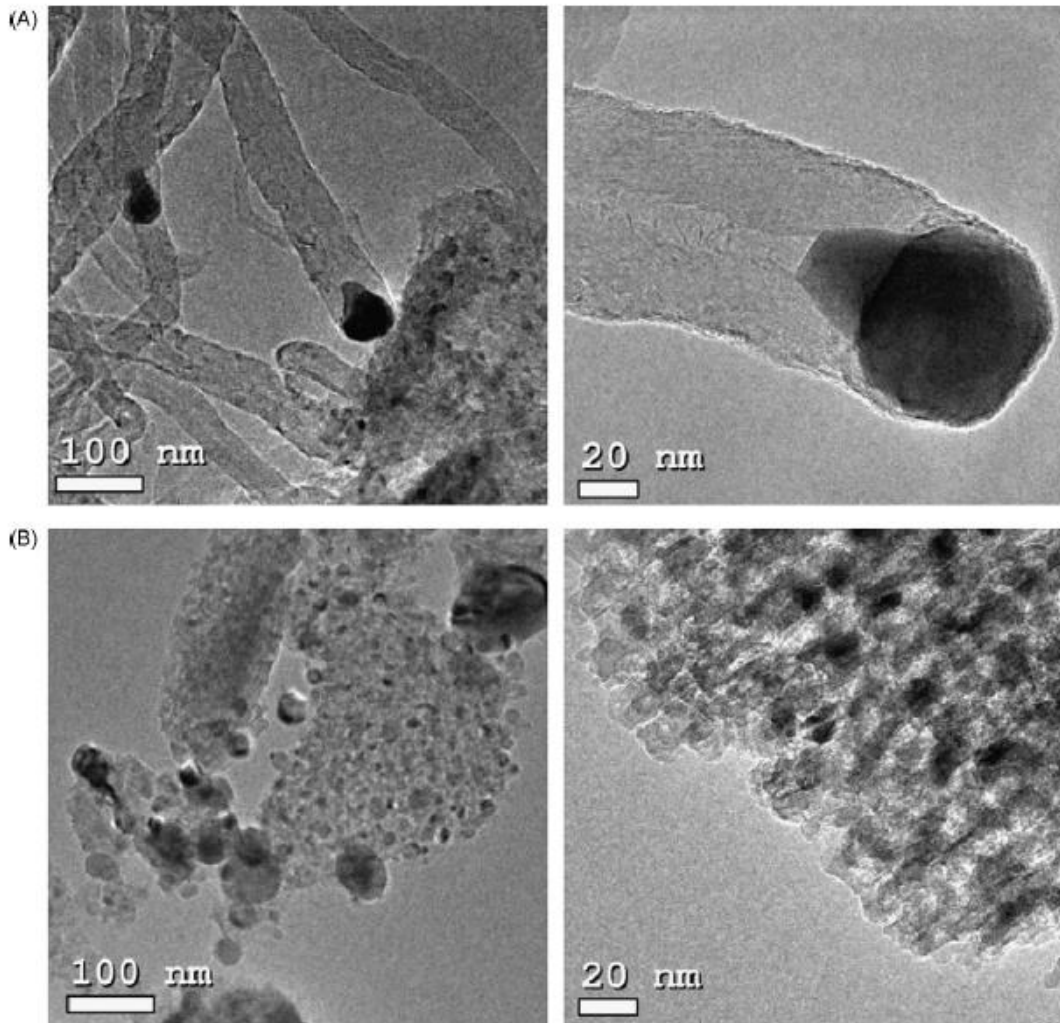
آنچه که در مطالعات تجربی بر روی ارتقا دهنده ها بدست آمده نشان دهندهی این بوده است که اضافه کردن ارتقا دهنده در یک مقدار بهینه باعث بالا رفتن پایداری کاتالیست می شود به عنوان مثال برای کاتالیست Ni بر پایه ی آلومینا که با فلز نقره ارتقا یافته است [۲۳] در فرایند رفرمینگ متان با بخار افزایش فعالیت قابل توجه ای مشاهده می شود همانطور که در شکل. نشان داده است کاتالیست بدون ارتقا دهنده Ag درصد تبدیل بالاتری دارد اما در طول مدت زمان کوتاه (۱)

ساعت) در جریان شروع به افت می‌کند طوری که اگر دمای راکتور به ۹۹۳ درجه سانتی گراد برسد بعد از این مدت زمان (۱ ساعت) راکتور بلوک می‌شود و افت فشار شدیدی به جریان اعمال می‌شود در حالی کاتالیست 0.3Ag15NiAl تقریباً پایداری مناسبی دارد و اگر محتوای Ag بیشتر از 0.3 wt % باشد کاتالیست بدون افزونه های کربنی همانگونه نتایج TEM در شکل ۱۱ نشان می‌دهد ثابت می‌ماند.



شکل (۱۰) تبدیل CH₄ با زمان در طول تست پایدار اجرا شده در ۸۷۳ کلوین و H₂O/CH₄=0.5 برای کاتالیست های 15NiAl (■) و

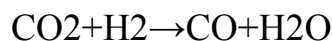
0.3Ag15NiAl (▲) و 0.6Ag15NiAl (▼) [۲۳]

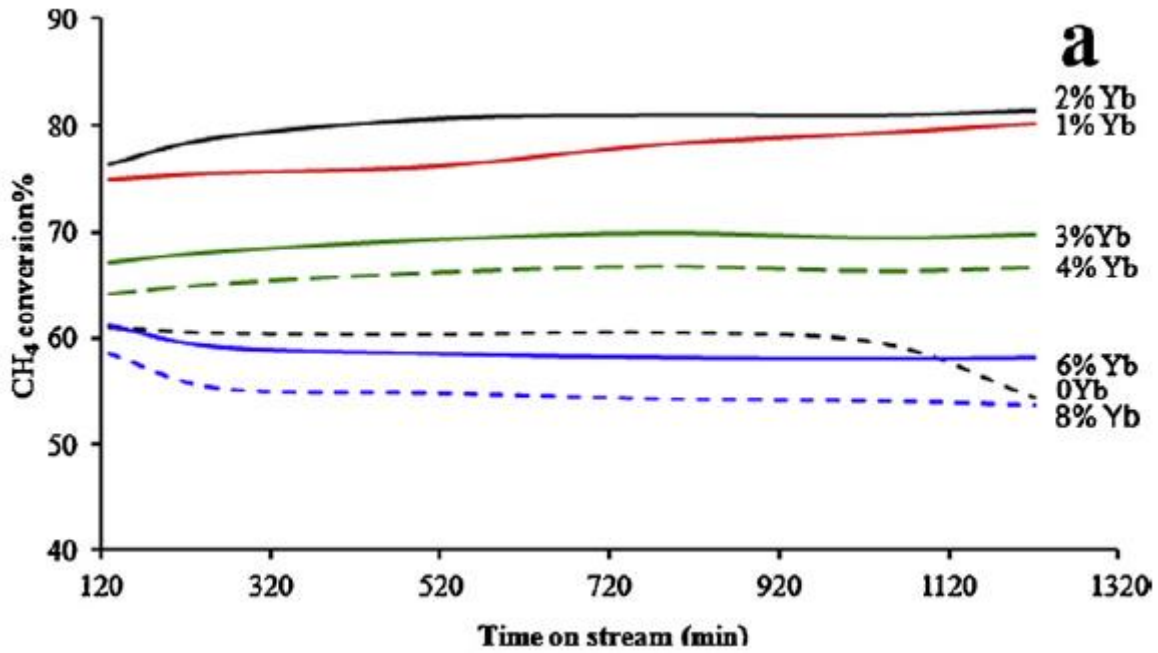


شکل (۱۲) عکس های TEM نمونه های (A) 15NiAl and (B) 0.3Ag15NiAl در تست پایداری جریان در رفرمینگ متان با بخار آب در ۸۷۳ کلوین به مدت ۶ ساعت [۲۳]

همانطور که از شکل ۱۱ مشخص است در تصویر A که کاتالیست بدون ارتقا دهنده بررسی شده است بعد از ۶ ساعت ورودی تخلخل ها نظیر آنچه که در عک 20nm نشان داده شده است مسدود می شود که باعث غیر فعال شدن کاتالیست می شود. اما در کاتالیست همراه با ارتقا دهنده ی نقره می بینیم که مقدار کربن پراکنده شده روی کاتالیست نسبت به حالت بدون ارتقا دهنده کم تر می باشد.

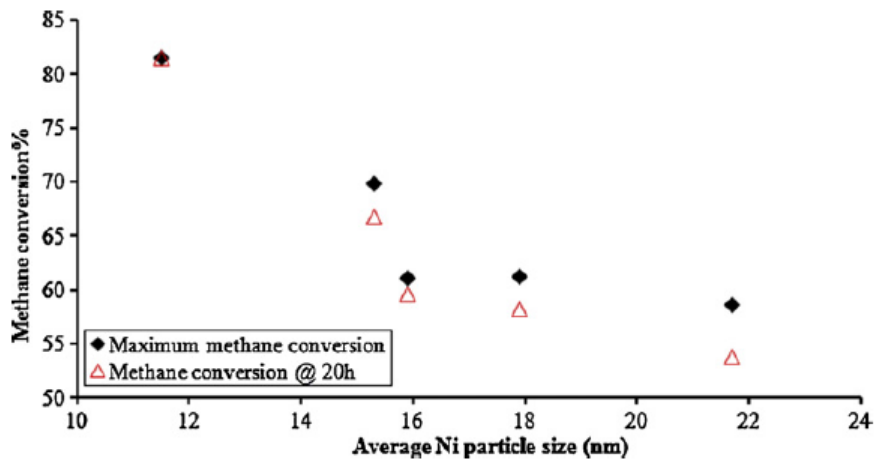
برای کاتالیست Ni/Al₂O₃ که ارتقا دهنده ی ایتیریوم به آن اضافه شده است در فرایند رفرمینگ خشک متان داریم با توجه به نتایج حاصل از شکل ۱۲ دیده می شود که کاتالیست با 2% wt به صورت مشخصی از بقیه ی کاتالیست ها بر حسب تبدیل CH₄ فعال تر است. این ارتقا دهنده با این نسبت وزنی می تواند درصد تبدیل بین ۷۵ تا ۸۱٫۵٪ در طول ۲۰ ساعت مطالعه دست پیدا کند (تبدیل تعادلی CH₄ در شرایط واکنش 91.5 درصد است). اما دلیل اینکه ارتقا دهنده ها با مقادیر وزنی متفاوت فعالیت کمتری دارند این می باشد که افزایش حضور ارتقا دهنده ها باعث می شود که واکنش های RWGS (انتقال معکوس آب گاز) در شرایط واکنش اتفاق بیافتد





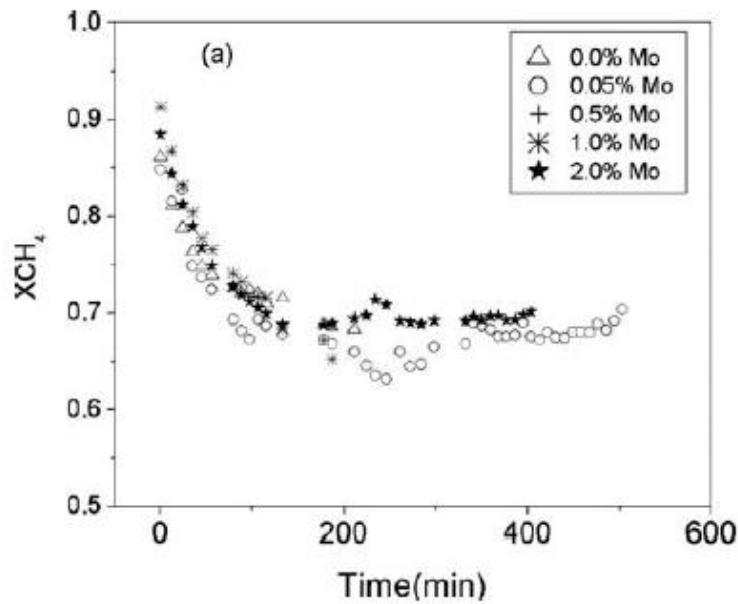
شکل (۱۲). تاثیر محتوای Yb (% wt) بر درصد تبدیل متان در فرایند فرمینگ خشک متان در 700 C و $GHSV = 5.2 \times 10^4 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ و $CO_2:CH_4 = 1.0$ و زمان جریان ۲۰ ساعت. [۱۷]

روند مشاهده شده در فعالیت برای کاتالیست همرا با Yb و بدون Yb رابطه‌ی شدیدی با اندازه ذرات Ni دارد. (شکل ۱۳). به این صورت که با کاهش میانگین اندازه ذرات Ni درصد تبدیل CH_4 افزایش پیدا می‌کند. [۱۷]



شکل (۱۴) تبدیل CH_4 در مقابل میانگین اندازه ذرات Ni [۱۷]

برای کاتالیست نیکل بر پایه‌ی آلومینا با ارتقا دهنده‌ی مولبدین در فرایند فرمینگ با بخار با توجه به شکل ۱۵. کاتالیست شامل 0.05% Mo یک تبدیل پایدار ۶۰٪ به مدت ۵۰۰ دقیقه با تبدیل اولیه‌ی CH_4 حدود ۸۰٪ را نشان می‌دهد. این موضوع تعیین میکند که مقدار کم Mo ترکیب شده با مقدار کم Ni پایداری کاتالیست را بهبود می‌بخشد که باعث تشکیل کربن کمتری نسبت به حالت بدون مولبدین می‌شود



شکل ۱۵. تبدیل کلی متان (Steam/methane=4:1) به مدت ۳۰ ساعت [۱۹]

• نتیجه گیری

کاتالیست Ni/Al₂O₃ ثابت کرده است که فعالیت بالایی را برای فرایند های رفرمینگ متان می تواند داشته باشد و به دلیل قیمت کم آن ظرفیت بالای را برای ساخت در صنعت دارد، لذا اصلاح هر چه بهتر این کاتالیست همواره مد نظر محققین در این زمینه بوده است. حضور ماده ی سوم (ارتقا دهنده) با مطالعه ی مناسب و پیدا کردن شرایط بهینه برای مقدار این ماده ی سوم در شرایط فرایند باعث کاهش کک گرفتگی و فعالیت کاتالیست در دماهای بالاتر و پایداری کاتالیست می شود. جدول ۵. خلاصه ای از ارتقا دهنده های فلزات واسطه و عملکرد آنها را نشان می دهد.

جدول (۵) مقایسه ی کاتالیست های نیکل در فرایندهای رفرمینگ متان و ارتقا دهنده های مختلف [۱۵-۲۸]

کاتالیست	ارتقا دهنده و محل قرار گیری آن	مقدار مناسب (%wt)	فرایند	دمای عملیات (C)	مدت واکنش	پایداری کاتالیست بدون ارتقا دهنده	پایداری کاتالیست همراه با ارتقا دهنده
Ni/Al ₂ O ₃	Y روی فلز	۲	رفرمینگ خشک متان	۷۰۰	۲۰ ساعت	کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۶۰ تا ۵۵	تقریباً ثابت با تبدیل متان بین ۷۰ تا ۸۱
Ni/Al ₂ O ₃	Ag روی فلز	6	رفرمینگ با بخار آب متان	۶۷۳	۶ ساعت	کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۴۵ تا ۳۰	تقریباً کاملاً ثابت با درصد تبدیل متان بین ۹ تا ۱۲
Ni/Al ₂ O ₃	Le ₂ O ₃ روی فلز	3	رفرمینگ خشک متان	۸۰۰	۸ ساعت	به شدت کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۹۰ تا ۸۵	کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۸۸ تا ۸۵

Ni/Al ₂ O ₃	Le ₂ O ₃ +Ce روی فلز O ₂	3%+3%	رفرمینگ خشک متان	800	۸ ساعت	به شدت کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۹۰ تا ۸۵	تقریباً ثابت با درصد تبدیل بین ۸۸ تا ۸۷ متان
Ni/Al ₂ O ₃	Mo روی فلز	0.05	رفرمینگ با بخار آب متان	-	۳۰ ساعت	کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۹۰ تا ۷۰	کاهش یابنده با درصد تبدیل بین ۹۰ تا ۷۰ متان
Ni-MCM-41	Pt روی فلز	0.8	رفرمینگ خشک متان	-	۷۰ ساعت	به شدت کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۶۵ تا ۲۲	ثابت شده با درصد تبدیل متان ۸۵ درصد تقریباً ثابت
Ni/Al ₂ O ₃	Pt روی فلز	0.3	رفرمینگ خشک متان	۶۵۰	۵ ساعت	به شدت کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۴۰ تا ۰ درصد	ثابت شده با در صد تبدیل متان ۷۸ درصد تقریباً ثابت
Ni/Al ₂ O ₃	Pr روی پایه	۱۰	رفرمینگ خود حرارتی	۸۰۰	۵۰ ساعت	به شدت کاهش یابنده با در صد تبدیل متان بین ۹۸ تا ۹۰ درصد	ثابت شده با در صد تبدیل ۹۸ درصد تقریباً ثابت
Ni/Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ روی پایه	10	رفرمینگ خود حرارتی	۸۰۰	۲۵ ساعت	کاهش یابنده با درصد تبدیل متان بین ۹۲ تا ۸۹ درصد	ثابت شده با درصد تبدیل متان ۹۵ درصد تقریباً ثابت

منابع

- [1]. Ahmed, S. and M. Krumpelt, "Hydrogen from Hydrocarbon fuels for fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001. **26**(4): p. 291-301.
- [2]. O'Hayre, R., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B., *Fuel Cell Fundamentals*. 2006, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [3]. R. U. Ayres, H. Turton and T. Casten, "Energy Efficiency, Sustainability and Economic Growth," *Energy*, Vol. 32, No. 5, 2007, pp. 634-648. doi:10.1016/j.energy.2006.06.005
- [4]. Ming, Q., Healey, T., Allen L., and P. Irving, "Steam reforming of hydrocarbon fuels" *Catalysis Today*, 2002. **77**(1-2): p. 51-64
- [5]. Monnet, F.; Schuurman, Y.; Aires, F. J. C. S.; (2000). Toward new Pt- and Rh-based catalysts for methane partial oxidation at high temperatures and short contact times, *Surface chemistry and catalysis*, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Vol. 3, Issue 7, pp. 577-581.



- [6]. D.A.J. Michel Lifgart, J.A. Pieterse "The Role of promoters for Ni catalysts in low temperature (membrane) steam methane Reforming." *Applied Catalysis A: general* 405(2011) 108-119
- [7]. Liu K, Song C, Subramani V. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*: Wiley Online Library; 2010
- [8]. Kepinski L, Stasinska T, Borowiecki T. Carbon deposition on Ni/Al₂O₃ catalysts doped with small amounts of molybdenum. *Carbon* 2000;38:1845–56.
- [9]. J.F. Munera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, et al., *J. Catal.* 245 (2007) 25–34.
- [10]. Cheng, Z. X.; Zhao, J. L (2001). Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. No . 205, pp. 31-36. ISSN
- [11]. Lemonidou A.A. & Vasalos I.A., "Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO/Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A*, Vol. 228, pp. 227-235, 2002.
- [12]. Aksoylu AE, }Onsan IZ. Interaction between nickel and molybdenum in Ni–Mo/catalysts. II: CO hydrogenation. *Appl Catal A* 1998;168:399–407.
- [13]. Ruiqin Yang, Chuang Xing, Chengxue Lv, Lei Shi, Noritatsu Tsubakib" Promotional effect of La₂O₃ and CeO₂ on Ni/-Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄" *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 92–100
- [14]. Zhang J, Wang H, Dalai AK. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis* 2007;249:300.
- [15]. Zhang L, Wang X, Tan B, Ozkan US. Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni–Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009;297:26.
- [16]. Ruiqin Yanga, Chuang Xingb, Promotional effect of La₂O₃ and CeO₂ on Ni/Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄, *Applied Catalysis A: General* 385 (2010) 92–100
- [17]. Mohamad Hassan Amin, Kshudiram Mantri, Highly stable ytterbium promoted Ni/_-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane *Applied Catalysis B: Environmental* 119– 120 (2012) 217– 226,
- [18]. Kepinski L, Stasinska T, Borowiecki T. Carbon deposition on Ni/Al₂O₃ catalysts doped with small amounts of molybdenum. *Carbon* 2000;38:1845–56
- [19]. Assaf EM, Assaf JM. Catalisadores Ni/Al₂O₃ Promovidos com Molibdênio para a Reação de Reforma a Vapor de Metano. *Quim Nova* 2003;26:181–7.
- [20]. R. Wang, J. Zhang, F. He, S. Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 235 (2005)302–310.
- [21]. J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Appl. Catal. A: Gen.* 106 (1993) 73–82.
- [22]. H. Li, H. Xu, J. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 1–8.



- [23]. N.V. Parizotto” Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke
- [24]. Dapeng Liua, Wei Ni Evelyn Cheoa” A comparative study on catalyst deactivation of nickel and cobalt incorporated MCM-41 catalysts modified by platinum in methane reforming with carbon dioxide” Catalysis Today 154 (2010) 229–236
- [25]. Ying Wang, Jun Peng, Chen Zhou, Zi-Yian Lim, Chunzheng.Wu’ Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al₂O₃catalysts with an application in the Autothermal reforming of methan’ international journal of hydrogen energy 3 9 (2014) 778-787
- [26].Ying Wang,, Li Wang, Ning Gan, Zi-Yian Lim, Chunzheng Wu ‘Evaluation of Ni/Y₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrogenproduction by autothermal reforming of methane’ international journal of hydrogen energy 3 9 (2014) I0971-I0979
- [27]. Mohamad Amin, James Tardio, Suresh. Bhargava” Investigation on the Role of Lanthanide Promoters in Promoted g-alumina-supported Nickel Catalysts for Dry Reforming ofMethane”2013
- [28]. Supaporn Therdthianwong Apichai Therdthianwong, Chairut Siangchina” Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂” I international journal of hydrogen energy 33 (2008) 991 – 999

ایجاد و بررسی خواص پایداری و الکتروکاتالیستی پوشش‌های نانوساختار نیکل- تنگستن مورد استفاده در تولید هیدروژن

پریسا جامعی راد*، محمود علی اف خضرایبی^۱، قاسم براتی، علیرضا صبور روح اقدام^۱

دپارتمان مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
^۱دانشیار دانشگاه تربیت مدرس

ایمیل نویسنده‌ی مسئول: parisajameei@yahoo.com

چکیده

امروزه با صنعتی شدن زندگی انسان، آلودگی‌های ناشی از سوختن سوخت‌های فسیلی اجتناب ناپذیر است؛ لذا نیاز به حفظ و نگهداری منابع تجدید ناپذیر انرژی بیش از پیش احساس می‌شود. هدف از مطالعه حاضر، بکارگیری روشی ساده، اقتصادی و تکرارپذیر جهت ایجاد ساختارهایی از مواد است که خواص الکتروکاتالیستی کاتد را در فرآیند تولید هیدروژن بهبود می‌بخشد. در این پژوهش ساختار پیکان-مانند پوشش‌های نیکل-تنگستن با استفاده از کمترین تجهیزات و ساده‌ترین مواد اولیه ایجاد شده است. در قدم اول پوشش‌های نیکل-تنگستن به روش جریان پالس معکوس، از حمام سیتراتی آبکاری و سپس با بکارگیری ترکیبی از اسیدهای مناسب در مدت زمان‌های مشخص اچ شدند و سرانجام به نانوساختار مدنظر رسیدند. ریزساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها به ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف‌سنجی اشعه ایکس انرژی متفرق مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی خواص الکتروکاتالیستی پوشش‌های حاصل با روش‌های ولتامتری روبش خطی، ولتامتری چرخه‌ای و کرومپتانسیومتری در محلول ۱ مولار هیدروکسید پتاسیم انجام شد. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد، پوشش‌های نیکل-تنگستن آبکاری و اچ شده، از فعالیت بالاتری نسبت به سایر پوشش‌های نیکل-تنگستن آبکاری برخوردار بودند. وجود اضافه پتانسیل ۱۶۹mV در چگالی جریان 10 mA cm^{-2} و شیب Tafelی معادل 130 mV dec^{-1} در مقایسه با پلاتین، گواهی بر این ادعا است. در این بین فرآیند اچ کردن نیز مورفولوژی پوشش‌ها را بگونه‌ای تغییر داد که باعث افزایش ترپذیری سطح کاتد، افزایش میزان هیدروژن در تماس با سطح و نهایتاً افزایش تعداد حباب‌های آزاد شده از روی سطح کاتد شد. طبق نتایج آزمون‌های کرومپتانسیومتری، نمونه‌های آبکاری و اچ شده‌ی حاصل، پایداری الکتروکاتالیستی خوبی از خود نشان دادند بدین ترتیب که پتانسیل سطح نمونه‌ها در حین آزاد شدن حباب هیدروژن، با گذشت زمان ثابت باقی ماند.

واژگان کلیدی: الکتروکاتالیست، آبکاری نیکل-تنگستن، فرآیند تولید هیدروژن، نانوساختار

۱- مقدمه

براساس پیش‌بینی دانشمندان تقاضای مصرف و تولید انرژی در آینده افزایش سریع و نگران‌کننده‌ای خواهد داشت؛ لذا با توجه به نیاز روزافزون به منابع انرژی و کاهش منابع سوخت فسیلی، استفاده از تکنولوژی سوخت پاک جایگاه ویژه‌ای دارد [۱, ۲]. در این بین، فرآیند تولید هیدروژن می‌تواند یک زیرساخت مناسب برای تولید سوخت پاک و غیرآلاینده در نسل‌های آتی باشد [۳]. واکنش تولید هیدروژن ($2H^+ + 2e^- = H_2$)، یک نیم واکنش الکتروشیمیایی از واکنش کلی تجزیه آب می‌باشد ($2H_2O = 2H_2 + O_2$) که به انرژی آزادی در حدود 237 KJ mol^{-1} (معادل با اضافه پتانسیل $1/23 \text{ V}$) به عنوان انرژی فعالسازی جهت تجزیه‌ی آب به گازهای هیدروژن و اکسیژن نیاز دارد. فلزات گران‌بهای چون پلاتین با کاهش اضافه پتانسیل مورد نیاز، بهترین فعالیت الکتروکاتالیستی را از خود نشان می‌دهند؛ اما کمیاب بودن و قیمت بالای این دسته از فلزات کاربرد صنعتی آنها را ناممکن نموده‌است [۴]. فلزات گروه واسطه مانند نیکل، مولیبدن، تنگستن، کبالت و ... به جهت خواص الکتروکاتالیستی مطلوب، فراوانی منابع و قیمت مناسب راهی برای پیشبرد این فناوری می‌باشند [۵]. در بین آلیاژهای پایه نیکل، نیکل-تنگستن به عنوان الکتروکاتالیستی پایدار و فعال در فرآیند تولید هیدروژن مطرح می‌شود که در دهه‌ی اخیر توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌است. روشهای پیشرفته‌ای چون پاشش حرارتی، پاشش پلاسمایی و روش‌های پوشش‌دهی از فاز بخار به منظور پوشش‌دهی نیکل-تنگستن وجود دارند که روش‌های پرهزینه‌ای محسوب می‌شوند؛ ضمن اینکه به جهت تفاوت در نقطه‌ی ذوب نیکل و تنگستن (نیکل: 1445°C و تنگستن: 3410°C) و انحلال کم این دو فلز در یکدیگر، تکنیک‌های پوشش‌دهی در دمای بالا جهت ساخت پوشش‌های عاری از عیب مناسب نخواهند بود [۶]. لذا آبکاری به عنوان تکنیکی ساده، در دسترس و مقرون به صرفه برای ساخت پوشش‌های نیکل-تنگستن مطرح می‌شود. تاکنون پژوهشگران متعددی به بررسی خواص الکتروکاتالیستی نیکل-تنگستن پرداخته‌اند. اغلب این پژوهش‌ها به بررسی اثر ترکیب شیمیایی پوشش‌های نیکل-تنگستن بر خواص الکتروکاتالیستی می‌پردازند. نانزیمان و همکارانش [۷] با بکارگیری تکنیک هیدروترمال در کنار آنالینگ توانسته‌اند پوشش‌های نیکل-تنگستن را بر روی فوم نیکل ایجاد کنند. در این پژوهش هیبرید ایجاد شده خواص الکتروکاتالیستی مطلوبی را در فرآیند تولید هیدروژن از خود نشان داد. وانگ و همکاران [۸] نیز با استفاده از نیروی جاذبه تحت بزرگی‌های مختلف، نیکل-تنگستن را بگونه‌ای آبکاری کرده‌اند که زبری مطلوبی با درصد تنگستن مشخصی در پوشش حاصل شد. بهترین نتیجه در جاذبه‌ای به بزرگی ۲۵۶ خود را نشان داد. در پژوهشی دیگر هنگ و همکارانش [۹] توانسته‌اند با استفاده از درصد‌های مختلف تنگستن در حمام آبکاری، نیکل-تنگستن را بگونه‌ای آبکاری کنند که طیف وسیعی از نسبت‌های مولی تنگستن در پوشش بدست آید. بهترین خواص الکتروکاتالیستی گزارش شده در پوشش $Ni_{59}W_{41}$ حاصل شد.

علاوه بر ترکیب شیمیایی به عنوان یک خاصیت ذاتی در بهبود خواص الکتروکاتالیستی، توجه به ساختار پوشش‌های فلزی نیز تأثیر به‌سزایی در بهبود عملکرد الکتروکاتالیست‌ها دارد. با توجه به این مطلب، محققان علم مواد و مهندسی سطح به دنبال طراحی ساختارهایی از مواد هستند که بتوانند سطح فعال مؤثر را برای جذب یون هیدروژن افزایش دهند. تکنیک اچ انتخابی یک عنصر از مجموع عناصر موجود در یک پوشش می‌تواند ساختارهای جالب توجهی را به منظور افزایش مناطق فعال سطحی ایجاد کند [۱۰]. لذا با یافتن محلول‌های مناسب اچ در مدت زمان‌های بهینه می‌توان ساختارهایی الگودهی شده از مواد ایجاد کرد. بطور کلی هدف از انجام این پژوهش استفاده از تکنیکی ساده، تکرارپذیر و کم هزینه جهت ایجاد ساختاری از پوشش نیکل-تنگستن است که در کنار خواص ذاتی این ماده بتواند با افزایش سطح فعال مؤثر منجر به بهبود خواص الکتروکاتالیستی حاصل شود. لذا در قدم اول با آگاهی از نحوه‌ی تأثیر پارامترهایی چون ترکیب حمام، دما، چگالی جریان، pH و ... بر روی پوشش‌های آبکاری، پوشش نیکل-تنگستن با ترکیب شیمیایی مشخص و ساختار کنترل شده آبکاری می‌شود؛ در قدم بعدی با استفاده از محلول‌های اچ مناسب در مدت زمان‌های مشخص ساختار نهایی با خواص الکتروکاتالیستی مطلوب حاصل می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نمونه‌های مسی به مساحت 1 cm^2 به عنوان کاتد در فرآیند آبکاری، اتانول برای چربی‌گیری نمونه‌ها، محلول HCl ۱۰٪ برای اسیدشویی، نمونه‌های نیکل (با مساحتی دو برابر نمونه های مسی) به عنوان آند مصرف شونده، حمام آبکاری حاوی: 90 g dm^{-3} سترات سدیم، 40 g dm^{-3} تنگستات سدیم، 80 g dm^{-3} سولفات نیکل، 7 g dm^{-3} کلرید آمونیوم؛ محلول‌های آمونیاک (۲۵٪ حجمی) و اسید سولفوریک (۱۵٪ حجمی) برای تنظیم pH حمام آبکاری؛ اسیدها و بازهای مورد نیاز جهت اچ کردن: اسید نیتریک، اسید استیک، اسید سولفوریک، هیدروکلریک اسید، هیدروژن پروکسید، آمونیوم هیدروکسید، اسید فسفریک و هیدروفلوئوریک اسید.

۲-۲- روش کار

مشکل تردی پوشش‌های نیکل-تنگستن ناشی از تنش‌های کششی باقیمانده در پوشش آبکاری یکی از محدودیت‌های استفاده از تکنیک آبکاری است. از این رو با بکارگیری آبکاری پالس معکوس، حین اعمال سیکل آندی با انحلال ضخامتی از پوشش ایجاد شده، می‌توان تنش کششی ایجاد شده در سیکل کاتدی را تا حد قابل قبولی کاهش داد. لذا در این پژوهش از آبکاری پالس معکوس جهت ایجاد پوشش‌های بدون ترک نیکل-تنگستن استفاده شده است. ابتدا نمونه‌های مسی را تا شماره‌ی ۶۰۰ سمباده زدیم سپس در حمام التراسونیک حاوی اتانول به مدت ۲۰ دقیقه چربی‌گیری کردیم. نمونه‌ها را در محلول HCl ۱۰٪ به مدت ۲۰ ثانیه در دمای

اتاق اسیدشویی کردیم سپس با آب دی یونیزه شسته و بلافاصله در حمام آبکاری قرار دادیم. آندهای مصرفی با فاصله ۲ سانتیمتر از کاتد در دو طرف کاتد قرار گرفتند. دما و pH حمام آبکاری به ترتیب در رنج 3 ± 70 درجه سانتی‌گراد و 1 ± 0.8 تنظیم شدند. با استفاده از همزن مغناطیسی سرعت چرخش محلول حین آبکاری به ۲۵۰ دور در دقیقه رسانده شد. با استفاده از دستگاه پالسر متصل به رکتیفایر آبکاری پالس معکوس صورت گرفت. چرخه‌ی کار آبکاری (D.C)، متوسط جریان اعمالی (I_a) و فرکانس (f) طبق معادلات ۱-۳ محاسبه شدند:

$$D.C = \frac{T_c}{T_a + T_c} \quad (1)$$

$$I_a = \frac{I_c T_c - I_a T_a}{T_a + T_c} \quad (2)$$

$$f = \frac{1}{T_a + T_c} \quad (3)$$

که در آن I_c چگالی جریان کاتدی، I_a چگالی جریان آندی، T_c زمان اعمال پالس کاتدی و T_a زمان اعمال پالس آندی است. چگالی جریان یک پارامتر مؤثر در ساختار پوشش آبکاری حاصل است [۵، ۱۱]؛ بگونه‌ای که چگالی جریان‌های پایین باعث بوجود آمدن ساختارهای ریز با مورفولوژی فشرده می‌شوند در صورتیکه چگالی جریان‌های بالاتر ساختارهای سوزنی-شکل را ایجاد می‌کنند [۱۲]. با توجه به مطالعات انجام شده و آزمایش‌های صورت گرفته، بهینه شرایط آبکاری در جدول ۱ انتخاب شد.

جدول ۱- پارامترهای آبکاری پالس معکوس جهت آبکاری پوشش نیکل-تنگستن

چگالی جریان	چگالی جریان کاتدی	مدت زمان کل	چرخه‌ی کار	زمان	زمان سیکل	زمان سیکل کاتدی (%)
(A dm ⁻²)	(A dm ⁻²)	(ثانیه)	(%)	(%)	(%)	(%)
۱	۱۲	۶۰۰	۹۰	۰	۱۰	۹۰

در مرحله‌ی دوم آماده‌سازی، نمونه‌های آبکاری شده‌ی بدون عیب نیکل-تنگستن در اسیدهای مختلف اچ شدند. مبنای انتخاب محلول اچ، بر پایه‌ی اچ انتخابی فلز نیکل بود بطوریکه محلول اچ، ترکیبی از ۱ یا ۲ اسید اکسیدکننده قوی مانند نیتریک اسید به همراه یک اسید غیر اکسیدکننده مانند هیدروکلریک اسید باشد [۱۳]. ترکیب‌های اسیدی مورد استفاده در اچ پوشش‌های نیکل-تنگستن در جدول ۲ گزارش شده‌است. لازم به ذکر است که بازه‌ی زمان‌های انتخاب شده با توجه به مطالعات پیشین صورت گرفته و با توجه به نتایج آزمایشگاهی بطور دقیق تعیین گردیدند. مدت زمان‌ها بگونه‌ای در نظر گرفته شدند که محلول‌های اسیدی مختلف،

ضخامت یکسانی (۳ μm) از پوشش‌ها را در خود حل کنند. طبق بررسی‌های الکتروشیمیایی صورت گرفته در این پژوهش محلول شماره ۱ به عنوان محلول اچ منتخب بکار رفت؛ چراکه نمونه‌های اچ شده حاصل از محلول ۱ بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی را از خود نشان دادند که در قسمت‌های بعدی مفصل به توضیح آن پرداخته می‌شود.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول‌های اچ مورد استفاده و مدت زمان‌های اچ کردن

شماره محلول اچ	مدت زمان اچ	ترکیب شیمیایی محلول	توضیحات
۱	۵ دقیقه	5 part HNO ₃ + 2 part H ₂ SO ₄ + 5 part CH ₃ COOH	تغییر رنگ سطح پوشش به رنگ مشکی
۲	-	5 part HNO ₃ + 2 part H ₂ SO ₄ + 5 part HCl	سرفتن محلول اچ
۳	-	5 part HNO ₃ + 2 part H ₂ O ₂ + 5 part CH ₃ COOH	خوردگی شدید نمونه
۴	۵ دقیقه	4 part H ₂ SO ₄ + 1 part H ₂ O ₂ + 60 part H ₂ O (65 °C) [14, 15]	-
۵	۱۵ دقیقه	H ₂ SO ₄ 96% (21°C) [14]	بدون تغییر ساختار
۶	۳۰ دقیقه	3 part HNO ₃ + 3 part H ₃ PO ₄ + 1 part CH ₃ COOH + 1 part H ₂ O [13]	قرار گرفتن در معرض هوای آزاد هر ۱ دقیقه یکبار
۷	-	4 part HCl + 1 part H ₂ O ₂ [15, 16]	واکنش پذیری شدید ۲ اسید
۸	۸ ساعت	1 part HNO ₃ + 20 part H ₂ O [13, 14]	سرعت بسیار پایین اچ
۹	۵ دقیقه	3 part HCl + 1 part HNO ₃ + 2 part H ₂ O [15]	بدون آب در مدت زمان‌های کمتر نیز امکان پذیر است
۱۰	۸ ساعت	1 part NH ₄ OH + 2 part H ₂ O ₂ + 25 part H ₂ O [14]	سرعت بسیار پایین اچ
۱۱	۵ دقیقه	5 part HCl + 1 part HNO ₃ [15, 16]	تغییر رنگ سطح پوشش به رنگ مشکی
۱۲	-	1 part HF + 1 part HNO ₃ [15, 16]	خوردگی شدید نمونه
۱۳	۳۰ دقیقه	1 part HF + 20 part H ₂ O	بدون تغییر ساختار

۲-۳- بررسی‌های ریزساختاری

بررسی مورفولوژیکی و ریزساختاری و همچنین طیف‌سنجی اشعه ایکس انرژی متفرق (به همراه آنالیز نقشه عنصری) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) با ولتاژ شتاب ۱۵ kV (MIRA3TESCAN-XMU) مجهز به دستگاه (EDS) (SAMX, France) صورت گرفت. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Veeco - AFM CP-II) به منظور زبری سنجی سطحی مورد استفاده قرار گرفت. رفتار تریپذیری سطح کاند حین آزمون رهائش قطره توسط دوربین Dino light بررسی شد.

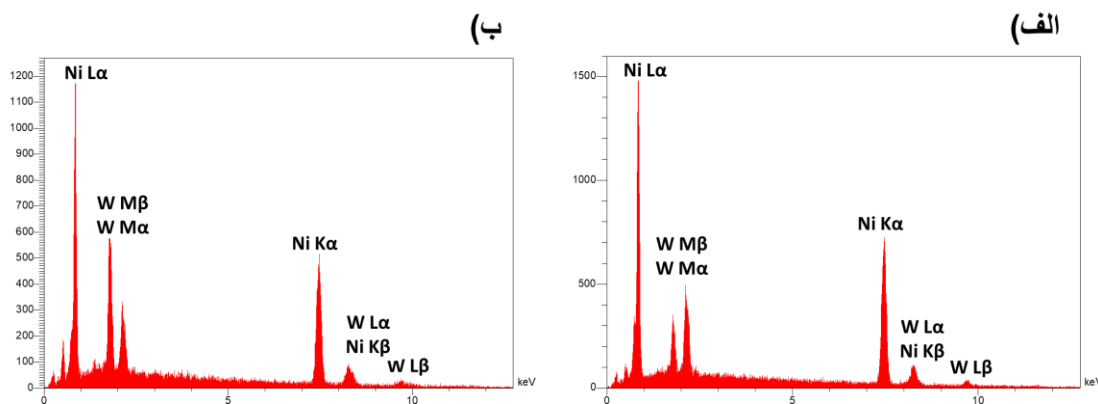
۲-۴- بررسی های الکتروشیمیایی

فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای مورد آزمون توسط آنالیز ولتامتری روبش خطی (LSV) با سرعت روبش 5 mV/s و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در ۳ سطح پتانسیل -100 ، -200 و -300 میلی‌ولت بر حسب RHE (فرکانس بین 100 mHz تا 100 kHz) مورد بررسی قرار گرفت. مدار معادل الکتریکی مطابق با نتایج EIS توسط نرم‌افزار Zview تجزیه و تحلیل شد. پایداری الکتروکاتالیستی الکترودهای مورد آزمون توسط تست‌های ولتامتری سیکلی (CV) در 1000 سیکل، کرونیوپتانسیومتری و کرونیوپتانسیومتری پله‌ای (10 پله هر پله به مدت 10 دقیقه) صورت گرفت. تمامی مطالعات الکتروشیمیایی در 200 میلی‌لیتر محلول 1 مولار KOH ($\text{pH}=14$) توسط دستگاه پتانسیواستات (SP-300) در سل سه الکترودی انجام شد؛ که در آن پلاتین، اکترود مرجع کالومال (SCE) و کاتد ساخته‌شده به ترتیب به عنوان الکترود کمکی، الکترود مرجع و الکترود کار واقع شدند. تمامی پتانسیل‌های مورد بررسی در این پژوهش بر حسب الکترود برگشت‌پذیر هیدروژن (RHE) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیزهای مورفولوژیکی و ریزساختاری

آنالیز EDS برای شناسایی کمی عناصر موجود در پوشش نیکل-تنگستن قبل و بعد از فرآیند اچ بکار رفت که نتایج آن در شکل ۱ و جدول ۳ نشان داده شده‌است. همان‌طور که از نتایج استنباط می‌شود؛ پوشش نیکل-تنگستن قبل از فرآیند اچ حاوی حدوداً 16 درصد وزنی تنگستن بود که پس از فرآیند اچ این میزان به 31 درصد رسید. در واقع می‌توان نتیجه گرفت محلول اچ مورد نظر می‌تواند به عنوان محلول اچ انتخابی نیکل معرفی گردد.

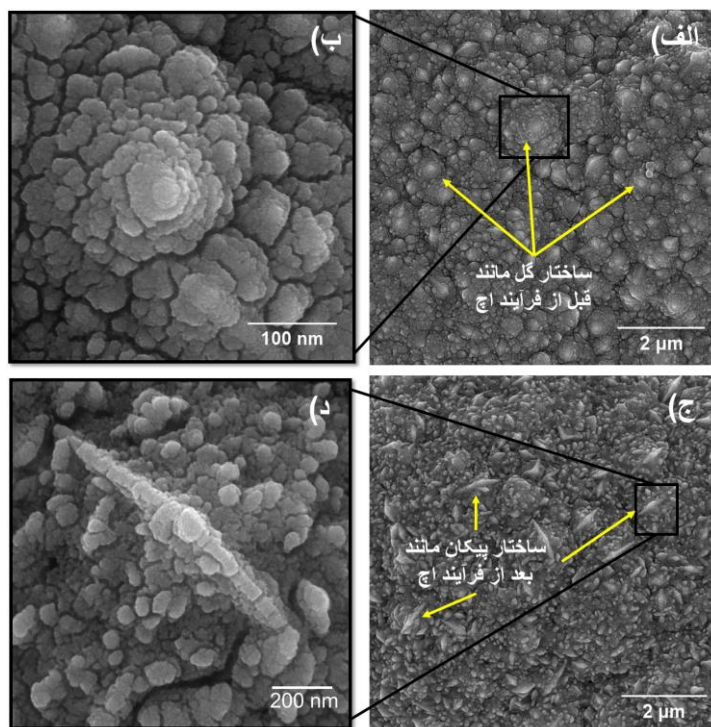


شکل ۱- طیفسنجی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی آبکاری نیکل-تنگستن (الف) قبل از اچ و (ب) بعد از اچ

جدول ۳- نتایج کمی طیفسنجی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی آبکاری نیکل-تنگستن قبل و بعد از اچ

درصد وزنی (تنگستن)	درصد وزنی (نیکل)	
۱۶/۴	۸۳/۶	نیکل-تنگستن قبل از اچ
۳۱/۰	۹۶/۰	نیکل-تنگستن بعد از اچ

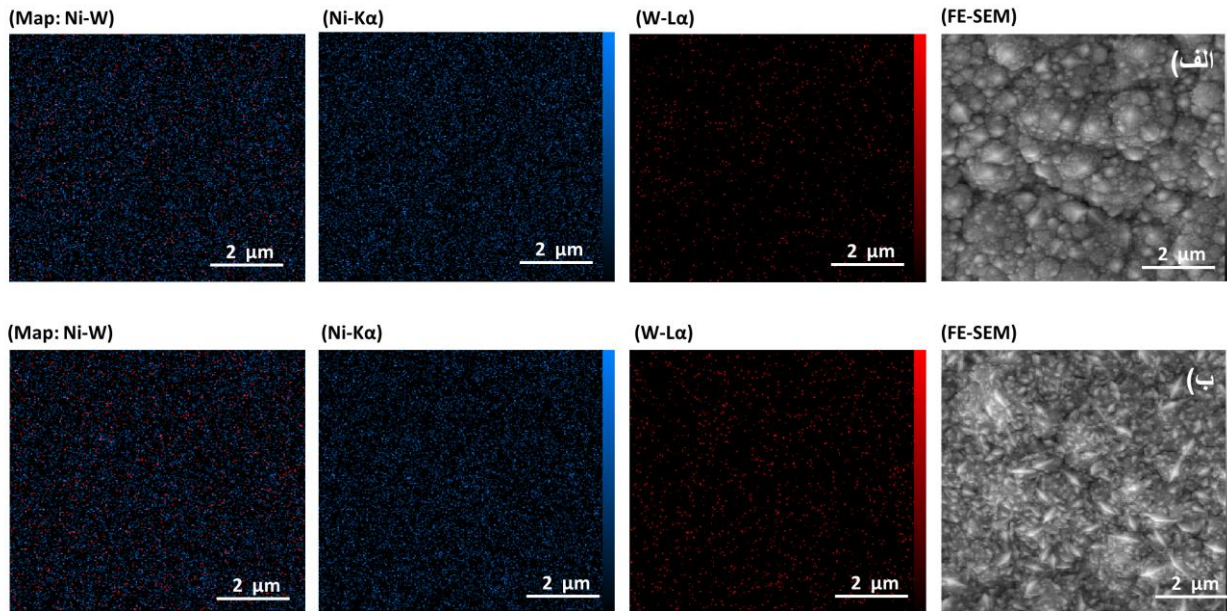
شکل ۲ تصاویر FESEM نمونه‌های نیکل-تنگستن را قبل و بعد از اچ در بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست فرآیند اچ مورفولوژی و ریزساختار پوشش را بطور کلی تغییر داد؛ بگونه‌ای که پوشش نیکل-تنگستن قبل از اچ ساختاری گل مانند داشت که پس از فرآیند اچ ساختارهای گل مانند به صورت پیکان‌هایی با نوک تیز ظاهر شد. در حقیقت می‌توان چنین بیان کرد که حذف نیکل از پوشش آبکاری در طی فرآیند اچ این ساختارهای نوک تیز را بوجود می‌آورد.



شکل ۲- تصاویر FESEM نمونه‌های آبکاری نیکل-تنگستن الف، ب) قبل و ج، د) بعد از فرآیند اچ در بزرگنمایی‌های متفاوت

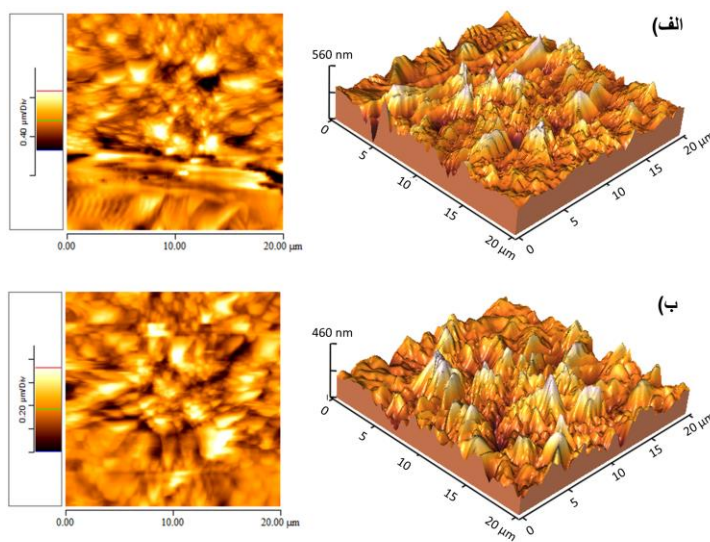
طبق تصاویر آنالیز نقشه عنصری (شکل ۳) می‌توان گفت که حذف نیکل در سرتاسر پوشش بصورت یکنواختی رخ داد؛ لذا می‌-

توان نتیجه گرفت که ساختار حاصل از فرآیند اچ بصورت الگویی تکرار شونده در کل پوشش نهایی وجود دارد.



شکل ۳- آنالیز نقشه عنصری نمونه‌های آبکاری نیکل-تنگستن (الف) قبل و (ب) بعد از فرآیند اچ

آنالیز AFM به منظور بررسی دقیق‌تر زبری سطحی پوشش نیکل-تنگستن صورت گرفت. شکل ۴ تصاویر دو بعدی و سه بعدی نمونه‌های نیکل-تنگستن را قبل و بعد از فرآیند اچ نشان می‌دهد. همان‌طور که پیداست پس از فرآیند اچ سطح نمونه زبرتر شد؛ بطوریکه متوسط زبری سطح (average surface roughness) از مقدار ۷۶ به حدود ۹۴ رسید، به ارتفاع قله‌ها اضافه شد و در مجموع مساحت واقعی سطح (real surface area) افزایش یافت. پارامترهای کمی مربوط به آنالیز صفحه‌ای تصاویر AFM در جدول ۴ گزارش شده‌است.



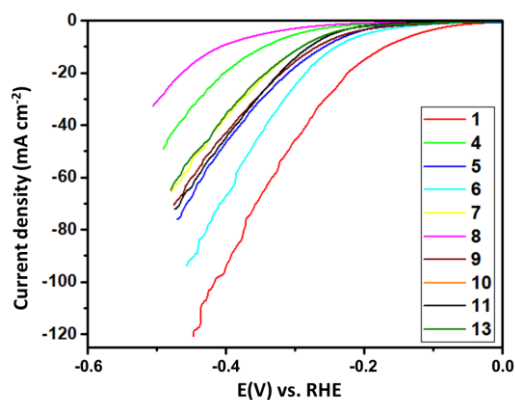
شکل ۴- تصاویر دو بعدی و سه بعدی AFM نمونه‌های نیکل-تنگستن آبکاری شده (الف) قبل و (ب) بعد از فرآیند اچ

جدول ۴- پارامترهای کمی مربوط به آنالیز صفحه‌ای تصاویر AFM نمونه‌های نیکل-تنگستن قبل و بعد از فرآیند اچ

متوسط زبری سطح (nm)	ماکزیمم ارتفاع قله (nm)	ماکزیمم عمق دره (nm)	مساحت واقعی سطح (μm^2)	
۷۶/۰۵	۵۳۲/۳	۵۸۰/۲	۴۲۶	نمونه‌ی نیکل-تنگستن قبل از فرآیند اچ
۹۳/۸۵	۲۳۹/۹	۳۸۱/۰	۴۲۸/۵	نمونه‌ی نیکل-تنگستن بعد از فرآیند اچ

۳-۲- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی

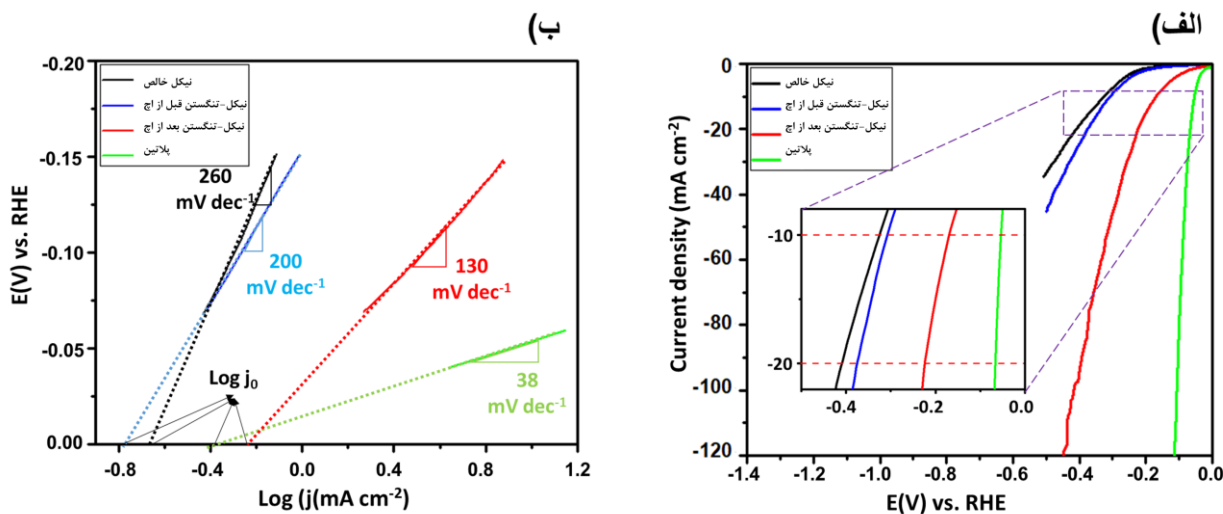
با استفاده از منحنی‌های LSV فعالیت الکتروکاتالیستی حاصل از محلول‌های اچ مختلف بر روی الکترودها مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، نمونه‌ی اچ شده با محلول شماره ۱ نسبت به سایر محلول‌ها از فعالیت بالاتری برخوردار بود. به همین جهت در ادامه‌ی مطالعات محلول ۱ به عنوان محلول اچ منتخب در بهبود خواص الکتروکاتالیستی پوشش نیکل-تنگستن مورد بررسی بیشتر قرار گرفت.



شکل ۵- منحنی LSV نمونه‌های آبکاری نیکل-تنگستن اچ شده در محلول‌های اچ مختلف

علاوه بر آنالیز LSV، شیب Tafel حاصل از منحنی‌های LSV برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی بکار گرفته شد؛ لذا با توجه به شیب Tafel مکانیزم کنترل‌کننده‌ی سرعت در فرآیند تولید هیدروژن مشخص شد [۱۷]. همان‌طور که از شکل ۵ پیداست نمونه‌ی

نیکل تنگستن آبکاری و اچ شده با نمونه‌های نیکل خالص و نیکل-تنگستن بدون اچ مقایسه شده‌است. منحنی مربوط به پلاتین نیز به عنوان فلزی ایده‌آل در محث فعالیت الکتروکاتالیستی HER مطرح شده‌است. شکل ۵-الف نشان می‌دهد که نمونه‌ی اچ شده از پتانسیل آغازین احیاء هیدروژن کمتری برخوردار بود و همچنین با روبش پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر افزایش سریع چگالی جریان مشاهده شد. از آنجا که در محث الکتروکاتالیست‌های HER هدف، رسیدن به چگالی جریان‌های بالاتر در پتانسیل‌های احیاء پایین‌تر است [۱۸]، نتیجه می‌شود که نمونه‌ی اچ شده نسبت به دو الکتروود دیگر به لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی رفتار الکتروکاتالیستی مطلوب‌تری از خود نشان داده‌است. وجود اضافه پتانسیل در چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (۱۰ mA/cm²)، برابر با ۱۶۹ مربوط به نمونه‌ی بعد از اچ در مقایسه با ۳۰۷=η₁₀ نمونه‌ی بدون اچ گواه این مدعاست. سایر پارامترهای مربوط به منحنی LSV و شیب Tafel در جدول ۵ گزارش شده‌است. یک دلیل اصلی در مشاهده‌ی چنین بهبود عملکرد می‌تواند ساختار منحصربفردی باشد که در نتیجه‌ی فرآیند اچ بوجود آمده‌است؛ بطوریکه با افزایش زبری سطح مکان‌های فعال برای جذب یون هیدروژن را بیشتر می‌کند. شیب‌های Tafel برابر با ۳۰، ۴۰ و ۱۲۰ (mV dec⁻¹) به ترتیب بیانگر مکانیزم‌های Heyrovsky، Tafel و Volmer به عنوان مکانیزم کنترل‌کننده‌ی سرعت در فرآیند تولید هیدروژن می‌باشند [۴، ۱۹]. با توجه به جدول ۵ مکانیزم Volmer مکانیزم کنترل‌کننده‌ی سرعت معرفی شد.

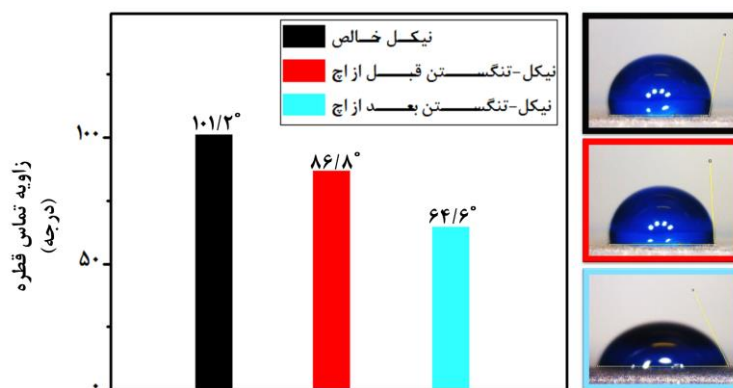


شکل ۶- الف) منحنی LSV و ب) شیب Tafel نمونه‌های نیکل خالص، نیکل-تنگستن قبل و بعد از اچ و پلاتین

جدول ۵- پارامترهای مربوط به منحنی LSV و شیب Tafel شکل ۶

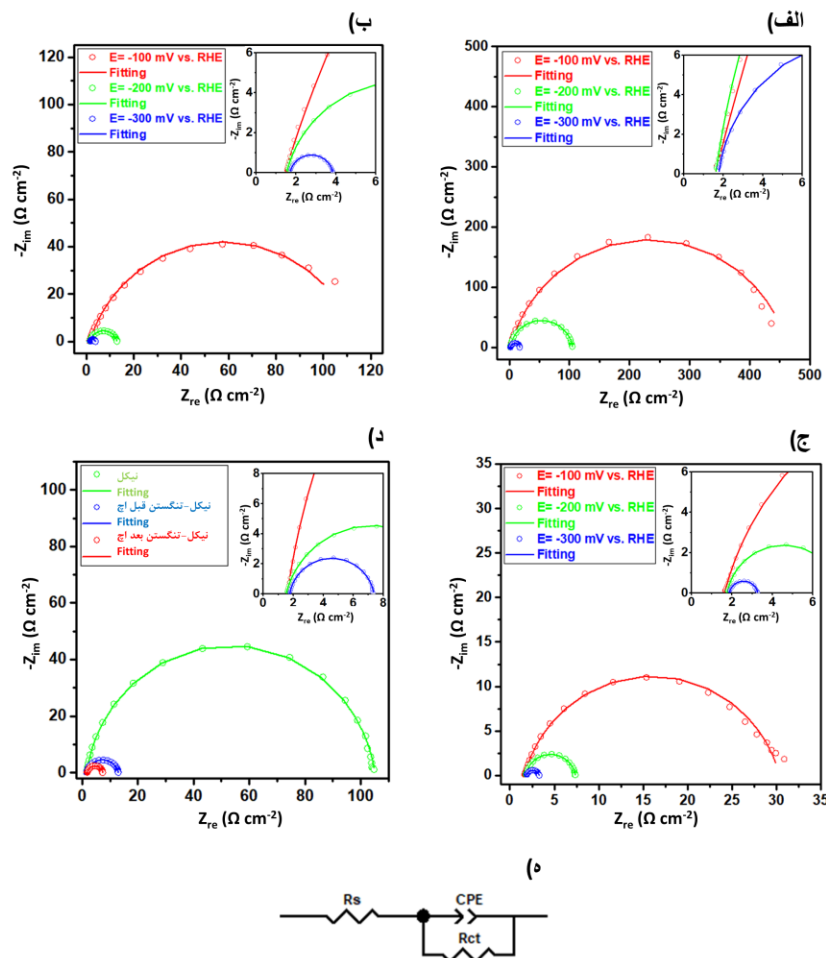
اضافه پتانسیل در چگالی جریان $20 \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$ $\eta_{20} \text{ (mV)}$	اضافه پتانسیل در چگالی جریان $10 \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$ $\eta_{10} \text{ (mV)}$	شیب تافلی $b \text{ (mv dec}^{-1}\text{)}$	
۴۰۸	۳۲۵	۲۶۰	نیکل خالص
۳۷۷	۳۰۷	۲۰۰	نیکل-تنگستن قبل از اچ
۲۲۶	۱۶۹	۱۳۰	نیکل-تنگستن بعد از اچ

در فرآیند تولید هیدروژن ۳ مرحله‌ی کلی به قرار زیر وجود دارد: ۱- انتقال H^+ به سطح کاتد، ۲- احیای H^+ جذب شده روی سطح و ۳- آزادسازی حباب H_2 . که در دو مورد آخر خواص سطحی کاتد نقش مؤثری را در تولید هیدروژن ایفاء می‌کنند؛ بطوریکه سطح کاتد هرچقدر خواص ترپذیری بیشتری داشته‌باشد، H^+ بیشتری به سطح کاتد رسیده در نتیجه میزان H_2 بیشتری نیز روی سطح آزاد می‌شود [۲۰، ۲۱]. میزان ترپذیری سطح با آنالیزهایی چون رهایش قطره و اندازه‌گیری زاویه تماس قطره با سطح قابل بررسی می‌باشد. شکل ۷ زاویه تماس (CA) قطره رها شده با سطوح متفاوتی را نشان می‌دهد. مطابق با زاویه تماس بدست آمده، سطوح به لحاظ خواص ترپذیری به دو دسته‌ی آگریز ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) و آبدوست ($10^\circ < \theta < 90^\circ$) تقسیم می‌شوند [۲۲]. همان‌طور که از شکل مشخص است نمونه‌ی نیکل-تنگستن بعد از اچ کمترین CA را از خود نشان داد لذا جزو سطوح آبدوست خوانده می‌شود که در نتیجه‌ی ترپذیری بالای سطح پس از اچ می‌باشد. نتایج حاصل از تست رهایش قطره با نتایج حاصل از منحنی‌های LSV تطابق کامل دارند؛ چراکه چگالی جریان بالاتری برای نمونه‌ی اچ شده با خواص ترپذیری بالاتر نسبت به سایر نمونه‌ها حاصل شده‌است.



شکل ۷- زاویه تماس اندازه‌گیری شده حاصل از تست رهایش قطره بر روی سطوح نیکل، نیکل-تنگستن قبل و بعد از فرآیند اچ

بررسی‌های بیشتر در زمینه‌ی فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه‌ها با توجه به آزمون EIS در ۳ سطح پتانسیل متفاوت در شکل ۸ نمایش داده شده‌است. طبق شکل ۸، نیم دایره مشاهده شده، مدار معادل الکتریکی با یک ثابت زمانی را پیشنهاد می‌دهد؛ که در آن قطر نیم دایره مقاومت انتقال بار (R_{ct})، R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول و C_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی است که چون رفتاری غیر ایده‌آل دارد با CPE نشان داده می‌شود [۲۴، ۲۳]. شکل ۸ الف تا ج نشان می‌دهد که با افزایش پتانسیل مقاومت انتقال بار برای تمامی نمونه‌ها کاهش یافت؛ لذا می‌توان گفت سینتیک انتقال بار در پتانسیل‌های بالا مطلوب تر است [۲۵]. از طرف دیگر در یک پتانسیل خاص (شکل ۸-د) الکتروکاتالیست نیکل-تنگستن بعد از اچ کمترین مقاومت انتقال بار را از خود نشان داد که بیانگر فعالیت بهتر نمونه‌ی پس از اچ نسبت به سایر نمونه‌ها است [۲۶]. سایر پارامترهای حاصل از مدار معادل الکتریکی در جدول ۶ گزارش شده‌است. مقدار CPE نمونه‌ی اچ شده نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بود که خود تأکیدی بر فعالیت بالاتر نمونه‌ی پس از اچ است.



شکل ۸- منحنی نایکوئست در سه سطح پتانسیل مختلف برای الف) نیکل خالص، ب) نیکل-تنگستن قبل از اچ، ج) نیکل-تنگستن بعد از اچ و د)

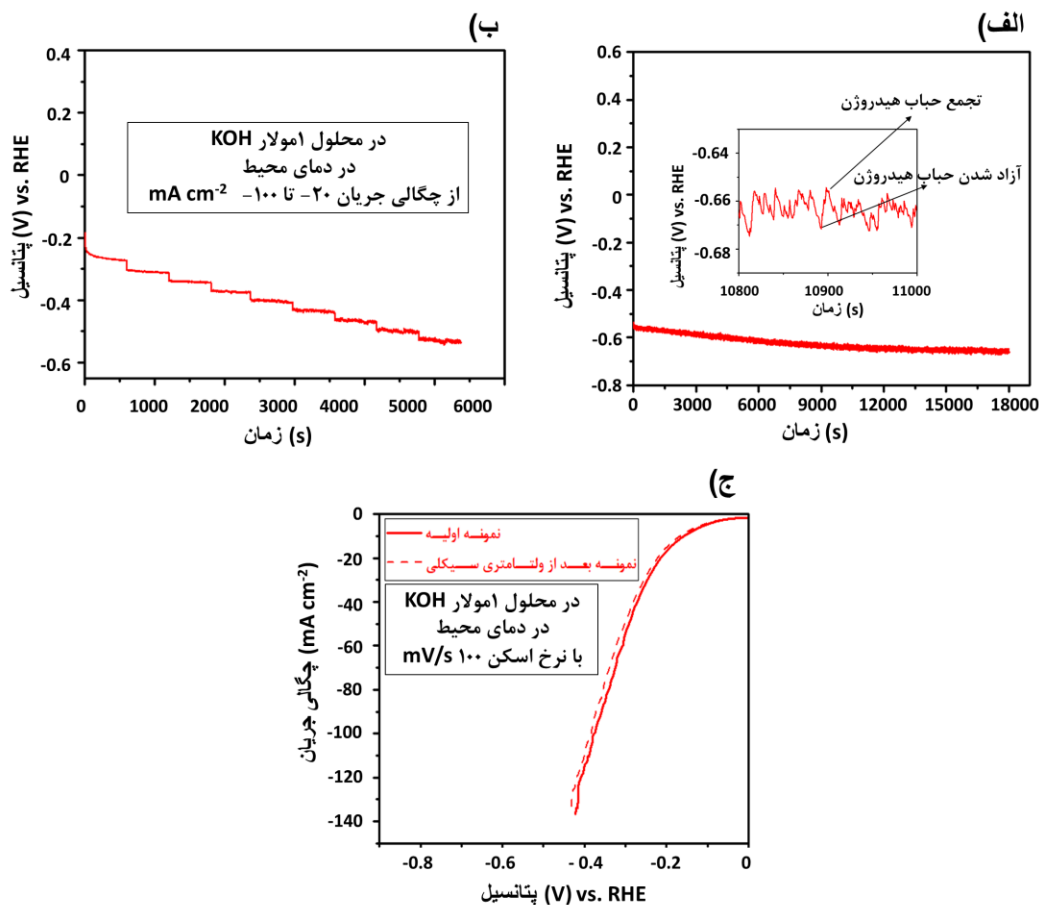
تمامی الکترودها در یک سطح پتانسیل، ه) مدار معادل الکتریکی پیشنهاد شده

جدول ۶- پارامترهای حاصل از مدار معادل الکتریکی نمونه‌های نیکل، نیکل-تنگستن قبل و بعد از اچ

نیکل خالص	نیکل-تنگستن قبل از اچ	نیکل-تنگستن بعد از اچ	پتانسیل (mV vs. RHE)	
۱/۵۸	۱/۴۶	۱/۶۳	-۱۰۰	R_s (Ω cm⁻²)
۱/۶۱	۱/۵۴	۱/۷۷	-۲۰۰	
۱/۷۸	۱/۷۰	۱/۸۷	-۳۰۰	
۴۶۱/۸۰	۱۱۲/۸۰	۲۸/۷۱	-۱۰۰	R_{ct} (Ω cm⁻²)
۱۰۳/۴۰	۱۱/۴۶	۵/۶۰	-۲۰۰	
۱۵/۶۶	۲/۱۴	۱/۴۲	-۳۰۰	
۰/۸۴	۰/۸۱	۰/۸۴	-۱۰۰	n
۰/۹۱	۰/۸۵	۰/۹۰	-۲۰۰	
۰/۹۳	۰/۸۸	۰/۸۹	-۳۰۰	
۱۲۰	۵۱۹	۷۳۹	-۱۰۰	CPE (μF cm⁻²)
۵۹	۲۸۱	۴۴۱	-۲۰۰	
۴۶	۲۰۱	۴۷۹	-۳۰۰	

۳-۳- بررسی پایداری الکتروکاتالیستی

یک کاند با خواص الکتروکاتالیستی مطلوب به جهت کاربرد در صنعت بایستی علاوه بر فعالیت مناسب از پایداری خوبی نیز حین فرآیند تولید هیدروژن برخوردار باشد [۲۷]. پایداری الکتروکاتالیستی الکترودها با آزمون‌هایی چون کروئوپتانسیومتری، کروئوپتانسیومتری پله‌ای و ولتامتری سیکلی (CV) با تعداد سیکل بالا در محلول ۱ مولار KOH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی پایداری نمونه نیکل-تنگستن آبکاری شده بعد از اچ در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان‌طور که شکل ۹-الف نشان می‌دهد، ساختار نیکل-تنگستن بعد از اچ تا ۱۸۰۰ ثانیه پایداری الکتروکاتالیستی از خود نشان داد چراکه با گذشت زمان پتانسیل بدون تغییر باقی ماند. نتایج کروئوپتانسیومتری نیز ثابت ماندن پتانسیل را در چگالی جریان‌های مختلف نشان داد (شکل ۹-ب). نمونه نیکل-تنگستن بعد از اچ تحت ۱۰۰۰ سیکل ولتامتری سیکلی نیز پایداری خوبی از خود نشان می‌دهد و تغییری در منحنی LSV قبل و بعد از آزمون CV مشاهده نشد (شکل ۹-ج).



شکل ۹- منحنی‌های الف) کروئوپتانسیومتری، ب) کروئوپتانسیومتری پله‌ای و ج) LSV قبل و بعد از ۱۰۰۰ سیکل آزمون ولتامتری سیکلی مربوط به پوشش نیکل-تنگستن آبکاری و اچ شده

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از تکنیک آبکاری به همراه فرآیند اچ، نانوساختاری از نیکل-تنگستن طراحی شد که عملکرد الکتروکاتالیستی آن را بطور چشمگیری افزایش داد. خواص سطحی و ریزساختاری نمونه‌ی حاصل به همراه فعالیت و پایداری الکتروکاتالیستی بطور کامل مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای آبکاری بگونه‌ای تنظیم شدند تا ساختار گل مانند ایجاد شده خواص الکتروکاتالیستی بهتری نسبت به سایر پوشش‌های نیکل-تنگستن آبکاری شده از خود نشان دهد. با اعمال فرآیند اچ در محلول مخصوص و در مدت زمان‌های تعیین شده بر روی پوشش‌های نیکل-تنگستن فعالیت و پایداری مطلوب‌تری نیز حاصل شد؛ بطوریکه ۱۱۰٪ از مقدار ۳۰۷ به ۱۶۹ میلی‌ولت کاهش یافت. بهبود خواص الکتروکاتالیستی بعد از اچ بطور چشمگیری در نتیجه‌ی افزایش زبری حاصل از فرآیند اچ بود. زبری‌های ایجاد شده بصورت قله و دره مکان‌های فعالی برای جذب هیدروژن بودند، لذا با افزایش H^+ جذب شده حباب‌های بیشتری در پتانسیل‌های پایین‌تری از روی سطح آزاد شدند که نهایتاً عملکرد الکتروکاتالیستی نمونه‌ی حاصل را



بطور چشمگیری افزایش داد. الکتروکاتالیست طراحی شده قابلیت اجرای صنعتی را دارد چراکه در محلول ۱ مولار KOH مورد بررسی، پایداری الکتروکاتالیستی خوبی نیز از خود نشان داد.

۵- مراجع

- [^۱]N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103 (2006) 15729-15735.
- [^۲]W.F. Chen, K. Sasaki, C. Ma, A.I. Frenkel, N. Marinkovic, J.T. Muckerman, Y. Zhu, R.R. Adzic, Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel–molybdenum nitride nanosheets, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 6131-6135.
- [^۳]Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L.H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst, *Nature communications*, 5 (2014) 3783.
- [^۴]B. Conway, B. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H, *Electrochimica Acta*, 47 (20.۳۰۹۴-۳۰۷۱) (۰۲
- [^۵]J.R. McKone, S.C. Marinescu, B.S. Brunschwig, J.R. Winkler, H.B. Gray, Earth-abundant hydrogen evolution electrocatalysts, *Chemical Science*, 5 (2014) 865-878.
- [^۶]M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhaezaei, A.S. Rouhaghdam, V. Torabinejad, H. Alimadadi, A. Ashrafi, Electrodeposition mechanism and corrosion behavior of multilayer nanocrystalline nickel-tungsten alloy, *Electrochimica Acta*, 258 (2017) 883-899.
- [^۷]J.M.V. Nsanzimana, Y. Peng, M. Miao, V. Reddu, W. Zhang, H. Wang, B.Y. Xia, X. Wang, An Earth-Abundant Tungsten–Nickel Alloy Electrocatalyst for Superior Hydrogen Evolution, *ACS Applied Nano Materials*, 1 (2018) 1228-1235.
- [^۸]M. Wang, Z. Wang, Z. Guo, Z. Li, The enhanced electrocatalytic activity and stability of NiW films electrodeposited under super gravity field for hydrogen evolution reaction, *international journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 3305-3312.
- [^۹]S.H. Hong, S.H. Ahn, J. Choi, J.Y. Kim, H.Y. Kim, H.-J. Kim, J.H. Jang, H. Kim, S.-K. Kim, High-activity electrodeposited NiW catalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Applied Surface Science*, 349 (2015) 629-635.
- [^{۱۰}]B. Qian, Z. Shen, Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminum, copper, and zinc substrates, *Langmuir*, 21 (2005) 9007-9009.
- [^{۱۱}]L. Elias, A.C. Hegde, Electrodeposition and electrocatalytic study of Ni-W alloy coating, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2015, pp. 651-654.
- [^{۱۲}]E. Beltowska-Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M.J. Szczerba, J. Guspriel, H. Koscielny, M. Kot, Effect of current density on properties of Ni–W nanocomposite coatings reinforced with zirconia particles, *Materials Chemistry and Physics*, 173 (2016) 524-533.
- [^{۱۳}]P. Walker, W.H. Tarn, *CRC handbook of metal etchants*, CRC press, 1990.



- [١٤] V. Carron, M. Ribeiro, P. Besson, G. Rolland, J.-M. Hartmann, V. Loup, S. Minoret, L. Clavelier, C. Leroyer, T. Billon, Nickel selective etching studies for self-aligned silicide process in Ge and SiGe-based devices, ECS Transactions. ٦٥٤-٦٤٣ (٢٠٠٦) ٣ ,
- [١٥] S. Subramanian, Q. Zhou, X. Zhang, M. Balakrishnan, Y.-C. Yeo, Selective wet etching process for Ni-InGaAs contact formation in InGaAs N-MOSFETs with self-aligned source and drain, Journal of The Electrochemical Society, 159 (2011) (H16-H21).
- [١٦] J.C. Lippold, S.D. Kiser, J.N. DuPont, Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys, John Wiley & Sons, 2011.
- [١٧] C.G. Morales-Guio, L.-A. Stern, X. Hu, Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution, Chemical Society Reviews, 43 (2014) 6555-6569.
- [١٨] A.G. Vidales, S. Omanovic, Evaluation of nickel-molybdenum-oxides as cathodes for hydrogen evolution by water electrolysis in acidic, alkaline, and neutral media, Electrochimica Acta, 262 (2018) 11.١٢٣-٥
- [١٩] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, Scientific reports, 5 (2015) 13801.
- [٢٠] C. Meng, B. Wang, Z. Gao, Z. Liu, Q. Zhang, J. Zhai, Insight into the Role of Surface Wettability in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions Using Light-Sensitive Nanotubular TiO₂ Supported Pt Electrodes, Scientific reports, 7 (2017) 41825.
- [٢١] G.R. Bhimanapati, T. Hankins, Y. Lei, R.A. Vilá, I. Fuller, M. Terrones, J.A. Robinson, Growth and tunable surface wettability of vertical MoS₂ layers for improved hydrogen evolution reactions, ACS applied materials & interfaces, 8 (2016) 22190-22195.
- [٢٢] G.B. Darband, M. Aliofkhaezrai, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli, Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability, Arabian Journal of Chemistry.(٢٠١٨) ,
- [٢٣] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits, Electrochimica Acta, 56 (2011) 1308-1315.
- [٢٤] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 226 (2005) 179-197.
- [٢٥] M. Gao, C. Yang, Q. Zhang, Y. Yu, Y. Hua, Y. Li, P. Dong, Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution, Electrochimica Acta, 215 (2016) 609-616.
- [٢٦] N. Han, K.R. Yang, Z. Lu, Y. Li, W. Xu, T. Gao, Z. Cai, Y. Zhang, V.S. Batista, W. Liu, Nitrogen-doped tungsten carbide nanoarray as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting in acid, Nature communications, 9 (2018) 924.
- [٢٧] L. Wu, Y. He, T. Lei, B. Nan, N. Xu, J. Zou, B. Huang, C. Liu, The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of porous Ni₃Al-Mo electrode in alkaline solution during long-term electrolysis, Energy, 67 (2014) 19-26.

سنتز مایع یونی ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت به عنوان کاتالیست

ایمان رهبر^{۱*}، اشکان شمالی^۲

^۱همدان، خیابان جهان‌نما، کوچه رشد، ساختمان باران، بلوک ۲، واحد یک
^۲استان آذربایجان شرقی، تبریز، ۳۵ کیلومتری جاده تبریز، مراغه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

ایمیل نویسنده مسئول: imanrahbar.chem@gmail.com

چکیده

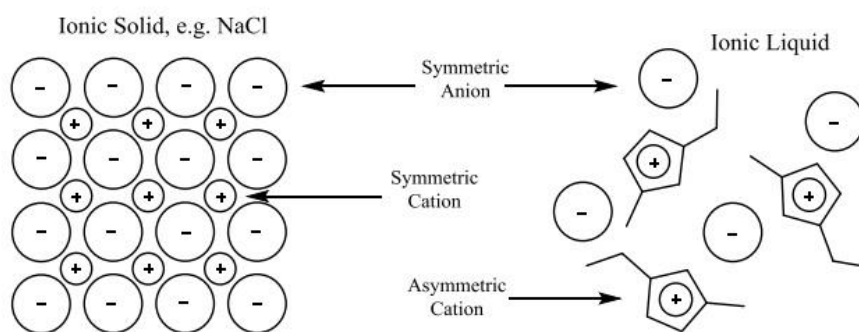
مایعات یونی ترکیباتی، متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف می‌باشند که نحوه اتصال جفت یون‌ها باعث می‌شود این ترکیبات معمولاً در دمای زیر 100°C یا حتی در دمای اتاق به حالت مایع باشند و برخلاف حلال‌های آلی غیر فرار بوده و در نتیجه میزان آسیب به محیط‌زیست کاهش می‌یابد. در این پژوهش ابتدا مایع یونی ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید توسط، N - متیل ایمیدازول و ۳- کلروپروپیل تری متوکسی سیلان در دمای $75-100^{\circ}\text{C}$ تحت شرایط رفلاکس و بدون حلال، به مدت ۳ روز تهیه شد. سپس این مایع یونی سنتز شده با استفاده از سدیم نیتريت به منظور انجام برخی واکنش‌های آلی به عنوان منبع یون نیتروزونیوم، عاملدار شد. در پایان مایع یونی با راندمان بالا، تهیه و ساختار مایع یونی مورد نظر توسط طیف‌های $FT-IR$ و $H-NMR$ مورد بررسی و تایید قرار گرفت.

واژگان کلیدی: مایع یونی، ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت، کاتالیست

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، مایعات یونی با داشتن ویژگی‌های شیمی سبز، راه حل مناسبی برای ممانعت از آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از گسترش صنایع شیمیایی، فراهم آورده‌اند. این ویژگی مایعات یونی به خواص فیزیکی منحصر به فرد آن‌ها از جمله فشار بخار جزئی، عدم اشتعال پذیری، فرآریت پایین و قطبیت بالای این مواد، نسبت داده شده است. همه این ویژگی‌ها با اصول ذکر شده در شیمی سبز در توافق بوده و موجب گسترش روزافزون کاربردهای این ترکیبات شده است [۱].

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف می‌باشد. معمولاً کاتیون یک ترکیب آلی نامتقارن و حجیم بوده و آنیون‌ها دارای ماهیت معدنی بوده که در مقایسه با کاتیون‌ها حجم بسیار کوچک و بار غیرمستقر را به خود اختصاص می‌دهند. این تفاوت حجم بین آنیون و کاتیون، عامل استحکام کمتر پیوند بین آن‌ها می‌باشد. همین امر سبب عدم تشکیل شبکه بلوری پایدار و در نهایت پایین بودن نقطه ذوب و مایع بودن این ترکیبات در دمای زیر 100°C می‌باشد. ساختار این ترکیبات مشابه ساختار نمک طعام است ولی نمک طعام به دلیل پیوند قوی بین کاتیون و آنیون آن (شباهت بالای آنیون و کاتیون از نظر اندازه، بار و ماهیت) از ساختار بلورین مستحکم برخوردار بوده و در دمای 800°C ذوب می‌شود شکل (۱-۱) [۲].



شکل ۱-۱- مقایسه ساختار مایع یونی و نمک طعام

همانطور که در قبل اشاره شد، خصوصیات منحصر به فرد و ویژگی‌های خاص ترکیبات مایع یونی به طور عمده مربوط به گونه‌های کاتیونی و آنیونی آن‌ها و همچنین طول گروه‌های الکیل جانبی در حلقه هتروسیکل می‌باشد. امکان تنظیم پارامترهای فیزیکی- شیمیایی (مثل نقطه ذوب، ویسکوزیته، دانسیته، حلالیت‌پذیری و ...) با تغییر در ساختار شیمیایی مایعات یونی، وسیله مفیدی برای یک شیمی‌دان سنتزی فراهم می‌آورد تا بتواند شرایط واکنش را بهینه کند. این تنوع در خصوصیات، مایعات یونی را به ترکیبات بسیار پراهمیتی تبدیل کرده است. گرچه محدودیت مقدار اطلاعات موجود در مورد خصوصیات شیمی فیزیکی این مواد استفاده وسیع از آن‌ها را تحت الشعاع قرار داده است [۳-۴]. از مهم‌ترین ویژگی‌های مایعات یونی عبارتند از [۵]: فشار بخار ناچیز، پایین بودن نقطه ذوب، قدرت انحلال بالا، هدایت یونی بالا، اشتعال ناپذیری، سمیت کم، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، ویسکوزیته بالا، ثابت انتشار بالا.

مایعات یونی کاربردهای گسترده‌ای در فرآیندهای شیمیایی و در صنایع دارند. که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۶-۷].

- ۱- جایگزین مناسب برای حلال‌های آلی متداول در سنتز (حلال‌های سبز)
- ۲- کاربرد در فرآیندهای جداسازی (جداسازی گاز) و استخراج
- ۳- استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال و کاتالیزور یا معرف در واکنش‌های آلی (نقش کاتالیتیکی)
- ۴- حلال‌هایی برای کاتالیز انتقال فلز
- ۵- بازداری کاتالیزورهای انتقال فلزی باردار کاتیونی در فاز مایع یونی بدون نیاز به لیگندهای خاص در این زمینه گزارش شده است [۸].
- ۶- پایداری کاتالیزوری و بهبود یافته به وسیله مایع یونی به دلیل وجود حالت‌گذار قطبی پایدار شده مشاهده شده است
- ۷- استفاده در سنتز با امواج میکروویو
- ۸- کاربرد مایعات یونی در فرآیندهای الکتروشیمیایی
- ۹- استفاده در سوخت‌ها
- ۱۰- کاربرد در فرآیندهای تجزیه‌ای



- ۱۱- استفاده از مایعات یونی در سنتز کریستال مایع
 ۱۲- استفاده از مایعات یونی به عنوان ذخیره کننده های حرارتی
 ۱۳- استفاده از مایعات یونی در سنتز مواد الکتروالاستیک (عضلات مصنوعی)
 ۱۴- استفاده از مایعات یونی در ساختارهای سه بعدی
- در این کار پژوهشی مطالعه بر روی تهیه ترکیبات جدیدی از مایعات یونی با نام، ۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمید/زولیوم نیتريت مورد توجه قرار گرفت. به طوری که این ساختارها هم ویژگی کاتالیست را داشته و هم به عنوان حلال عمل می کنند.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مشخصات کلی دستگاه های مورد استفاده

دستگاه اسپکتروسکوپی IR: طیف های IR با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker PS-15 در دانشکده علوم پایه دانشگاه شهید مدنی آذربایجان ثبت گردید.

دستگاه های اسپکتروسکوپی NMR: طیف های ¹H-NMR با استفاده از دستگاه Bruker sp-400 AVANC (400MHz) در دانشگاه تبریز و Bruker sp-250 AVANC (250MHz) در دانشگاه امام حسین ثبت گردید.

۱-۱-۲- مشخصات کلی مواد اولیه و حلال های بکار رفته:

کلیه مواد بکار رفته در این کار پژوهشی در جدول (۱-۲) لیست شده است:

جدول ۱-۲- لیست مواد و حلال های بکار برده شده

نام ترکیب	فرمول
3-Chloropropyltrimethoxysilane	C ₆ H ₁₅ ClO ₃ Si
1,4-Dichlorobutane	C ₄ H ₈ Cl ₂
1-Vinylimidazole	C ₅ H ₆ N ₂
Sodium nitrite	NaNO ₂
Ethanol absolute	C ₂ H ₆ O
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O ₂

مواد بکار رفته از شرکت های تجاری Merck و Aldrich تهیه شده است.

۲-۱-۲- سنتز مایع یونی ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید

یک بالن ته گرد دو دهانه ۵۰۰ میلی لیتری مجهز شده به یک حمام روغن، یک دماسنج خارجی، یک همزن مغناطیسی و یک مبرد رفلاکس به وسیله ۳/۱۷ میلی لیتر (معادل ۴۰ میلی مول) از N-متیل ایمیدازول و ۷/۳۴ میلی لیتر (معادل ۴۰ میلی مول) ۳-کلروپروپیل تری متوکسی سیلان پر می شود. سپس به مبرد رفلاکس متصل شده و در درون یک حمام روغن که بر روی یک هیتر دارای همزن مغناطیسی قرار دارد، گذاشته می شود. دمای داخلی باید 75°C - 80°C باشد و دمای خارجی نباید از 85°C بیشتر شود. محلول به مدت ۳ روز در حالت رفلاکس قرار می گیرد. پس از این زمان مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد می شود. سپس مخلوط بدست آمده به وسیله ۳×۲mL (۳×۲mL) شستشو داده می شود تا مواد واکنش نداده خارج شوند. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای 50°C در شرایط خلاء حرارت داده شد و مایع یونی با رنگ زرد بسیار کم رنگ و شفاف با راندمان ۹۷٪ حاصل گردید.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3390 (O-H), 2961 (C-H), 1644 (C=C), 1574 (C=N), 1249 (C-O), 1171 (Si-C), 1076 (Si-O).

۲-۱-۳- تهیه مایع یونی ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت

ابتدا، ۴ گرم مایع یونی تهیه شده در بخش (۲-۱-۲) با ۲ گرم سدیم نیتريت در ۱ میلی لیتر آب مقطر به عنوان حلال، به مدت زمان یک روز در دمای اتاق به کمک همزن مغناطیسی حل شد. بعد از جدا کردن آب، مخلوط واکنش با اتانول برای جدا کردن نمک باقی ماند، شستشو داده شد. سپس نمک رسوب کرده با سانتریفیوژ به طور کامل جدا شد و در مرحله بعد به کمک دما تحت شرایط خلاء اتانول از مخلوط واکنش حذف شد. مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای 40°C درجه سانتی گراد در آون حرارت داده شد و مایع یونی با رنگ زرد بسیار روشن با راندمان ۹۷٪ حاصل گردید.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3390 (O-H), 2956 (C-H), 1638 (C=C), 1573 (C=N), 1321 (N=O), 1230 (C-O), 1134 (Si-C), 1076 (Si-O).

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 400 MHz) δ (ppm): 16.3 (s, 1H), 7.8 (d, $J = 17.5$ Hz, 2H), 4.21-4.15 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.86 (s, 2H), 2.58 (s, 1H), 1.81-1.69 (m, 2H), 0.87 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H).

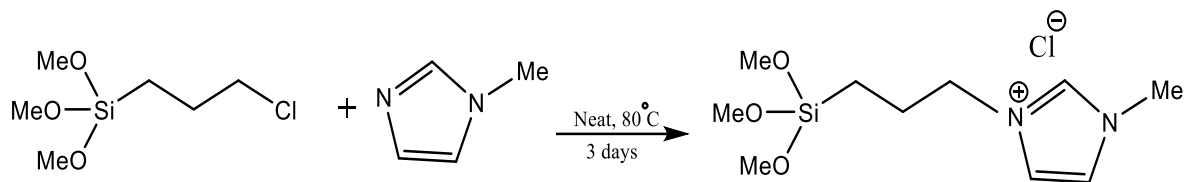
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز و نتایج مربوط به سنتز مایع یونی ۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید

با توجه به ویژگی های گفته شده در قسمت های قبل و با توجه به این که ترکیبات مایع یونی ترکیباتی قابل طراحی هستند، کاربردهای متنوع و متعددی بر مبنای این ویژگی ها برای آن ها وجود دارد. توانایی ما برای جایگزینی کاتیون ها و آنیون های مختلف و به موجب آن تغییر خصوصیات ترکیبات مایع یونی، بسیار بالا است. به این ترتیب می توان برای یک کاربرد خاص یک مایع یونی خاص طراحی کرد. از این رو انتشار گزارش های علمی زیادی در رابطه با مایعات یونی، در سال های اخیر نشان دهنده توجه شیمی دانان به این ترکیبات می باشد [۹].

مکانیسم واکنش سنتز مایع یونی ۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید مطابق شکل (۱-۳)

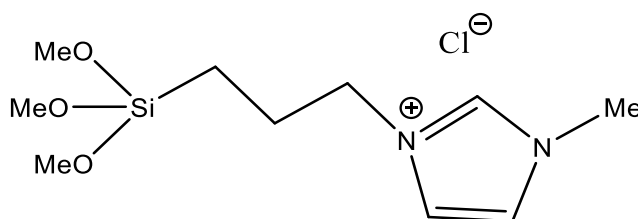
است:



شکل ۳-۱- مکانیسم واکنش سنتز مایع یونی ۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید

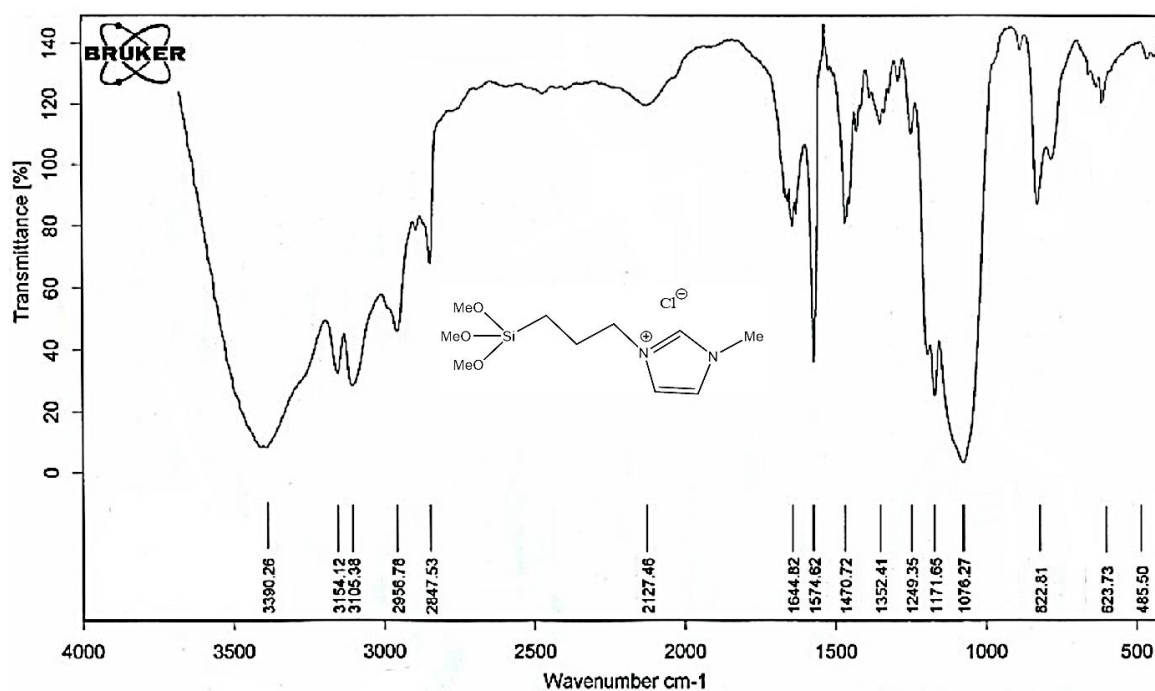
۳-۱-۲- بررسی طیفی مایع یونی ۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید

ساختار این ترکیب به شکل زیر است:



شکل ۳-۲- ساختار ترکیب مایع یونی «۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید»

طیف FT-IR این ترکیب در زیر نمایش داده شده است :



شکل ۳-۳- طیف FT-IR ترکیب «۱-(۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید»

◀ پیک مربوط به گروه (O-H) در 3390 cm^{-1} می‌باشد.

◀ پیک مربوط به گروه (C-H) آلیفاتیک در 2956 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

◀ پیک مربوط به پیوند دوگانه (C=C) آروماتیکی در 1644 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

◀ پیک مربوط به پیوند دوگانه (C=N) آروماتیکی در 1574 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

◀ پیک مربوط به گروه (C-O) در 1249 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

◀ پیک مربوط به پیوند (C-Si) در 1171 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

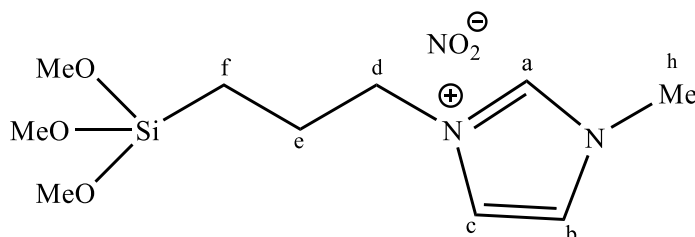
◀ پیک مربوط به پیوند (Si-O) در 1076 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

جدول ۱-۳- داده‌های طیف FT-IR ترکیب مایع یونی «۱- (۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید»

گروه	نوع ارتعاش	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H	کششی	۳۳۹۰
C-H	کششی	۲۹۶۱
C=C	کششی	۱۶۴۴
C=N	کششی	۱۵۷۴
C-O	کششی	۱۲۴۹
C-Si	کششی	۱۱۷۱
Si-O	کششی	۱۰۷۶

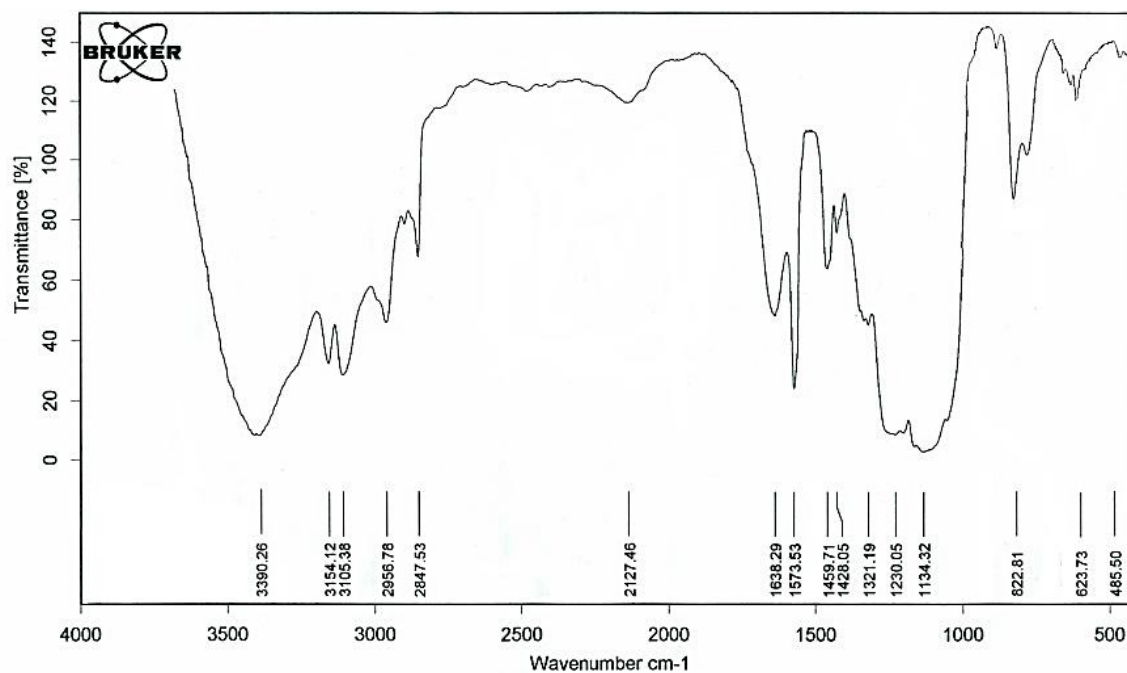
۳-۲- بررسی طیفی مایع یونی «۱- (۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

ساختار این ترکیب به شکل زیر است:



شکل ۳-۴- ساختار ترکیب مایع یونی «۱- (۳-تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

طیف FT-IR این ترکیب در زیر نمایش داده شده است :



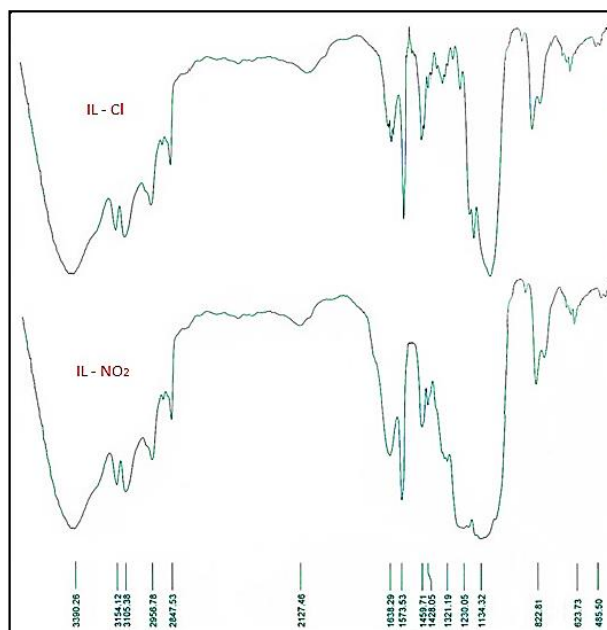
شکل ۳-۵- طیف FT-IR ترکیب «۱-۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

- ◀ پیک مربوط به گروه (O-H) در 3390 cm^{-1} می‌باشد.
- ◀ پیک مربوط به گروه (C-H) آلیفاتیک در 2956 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به پیوند دوگانه (C=C) آروماتیکی در 1638 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به پیوند دوگانه (C=N) آروماتیکی در 1573 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به پیوند (N=O) در 1321 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به گروه (C-O) در 1230 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به پیوند (C-Si) در 1134 cm^{-1} مشاهده می‌شود.
- ◀ پیک مربوط به پیوند (Si-O) در 1076 cm^{-1} مشاهده می‌شود.

جدول ۳-۲- داده‌های طیف FT-IR ترکیب مایع یونی «۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

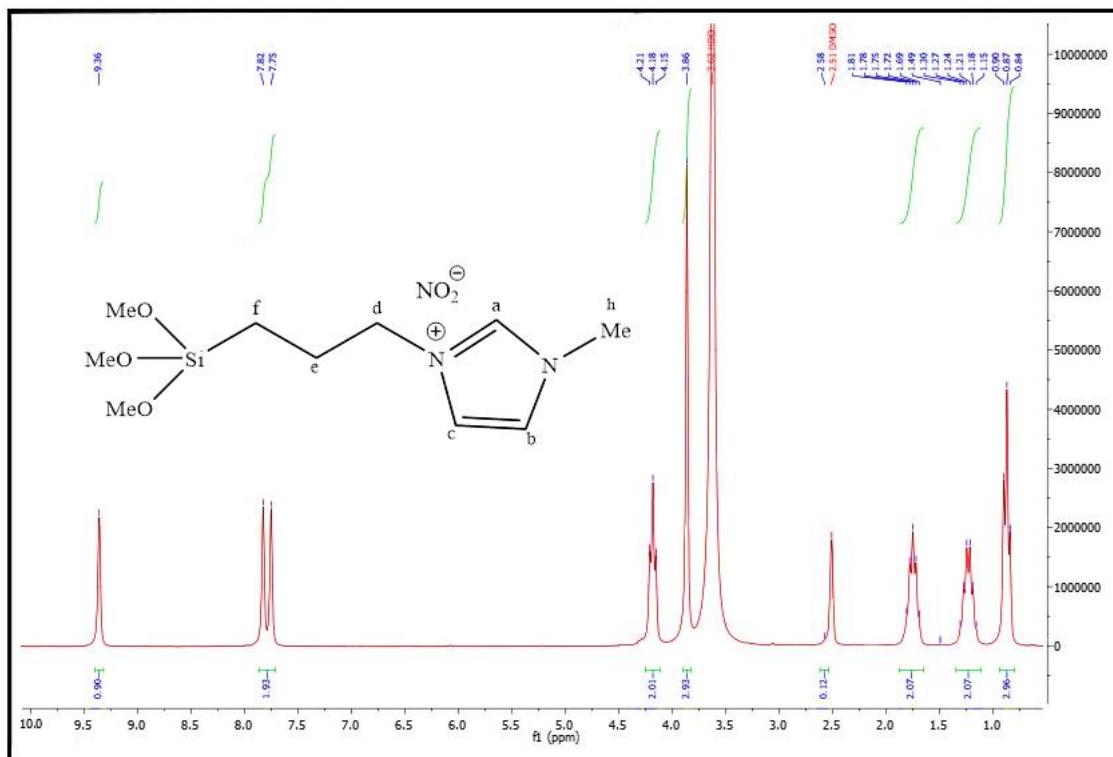
گروه	نوع ارتعاش	ν (cm^{-1})
O-H	کششی	۳۳۹۰
C-H	کششی	۲۹۵۶
C=C	کششی	۱۶۳۸
C=N	کششی	۱۵۷۳
N=O	کششی	۱۳۲۱
C-O	کششی	۱۲۳۰
C-Si	کششی	۱۱۳۴
Si-O	کششی	۱۰۷۶

◀ مقایسه طیف‌های مادون قرمز مطمئن‌ترین راه برای اثبات عامل‌دار شدن این ساختار بود. بدین صورت که ظاهر شدن پیک 1321 cm^{-1} و همچنین افزایش پهنای پیک در این ناحیه نشان از قرار گرفتن عامل نیتروزو در این ساختار می‌باشد.



شکل ۳-۶- مقایسه طیف‌های FT-IR مایع یونی کلردار با نیتريت دار

طیف H-NMR این ترکیب در زیر نمایش داده شده است :



شکل ۳-۷- طیف H-NMR ترکیب «۱- (۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

- ◀ یک سیگنال یکتایی با انتگرال زیر پیک ۱، در $\delta = 9/36$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون H_a است.
- ◀ یک سیگنال دوتایی با انتگرال زیر پیک ۲، در $\delta = 7/8$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون $H_{b,c}$ است که توسط یکدیگر با ثابت کوپلاژ $17/5$ هرتز شکافته می‌شوند.
- ◀ یک سیگنال سه تایی با انتگرال زیر پیک ۲، در $\delta = 4/21 - 4/18$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون H_d است و توسط پروتون H_e با ثابت کوپلاژ $7/5$ هرتز شکافته می‌شود.
- ◀ یک سیگنال یکتایی با انتگرال زیر پیک ۲، در $\delta = 3/86$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون‌های گروه متوکسی CH_3O است.
- ◀ یک سیگنال یکتایی با انتگرال زیر پیک ۱، در $\delta = 2/58$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون‌های H_h است.
- ◀ یک سیگنال چندتایی با انتگرال زیر پیک ۲، در $\delta = 1/81 - 1/69$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون‌های H_e است.
- ◀ یک سیگنال سه تایی با انتگرال زیر پیک ۳، در $\delta = 0/87$ ppm مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون‌های H_f است و توسط پروتون H_e با ثابت کوپلاژ $7/5$ هرتز شکافته می‌شود.

جدول ۳-۳- داده‌های طیف H-NMR ترکیب «۱-۳- تری متوکسی سیلان پروپیل)-۳- متیل ایمیدازولیوم نیتريت»

پروتون	گروه	انترگرال	تعداد شاخه‌ها	تغییر مکان شیمیایی δ /ppm	ثابت کوپلاژ J / Hz
H _α	آروماتیکی	۱	یکتایی	۹/۳۶	-
H _{β,c}	آروماتیکی	۲	دوتایی	۷/۸	۱۷/۵
H _δ	آروماتیکی	۲	سه‌تایی	۴/۲۱-۴/۱۵	۷/۵
XH ₃ O	آروماتیکی	۱	یکتایی	۲/۵۸	-
H _η	آروماتیکی	۲	یکتایی	۳/۸۶	-
H _ε	آروماتیکی	۲	چندتایی	۱/۸۱-۱/۶۹	-
H _φ	آروماتیکی	۳	سه‌تایی	۰/۸۷	۷/۵

۴- نتیجه گیری

مایعات یونی ترکیباتی متشکل از کاتیون‌ها و آنیون‌های آلی هستند که در دماهای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مایع بوده و به دلیل میزان فراریت بسیار پایین نسبت به سایر حلال‌های آلی و قطبیت بالایشان، حلال‌های مناسبی برای انجام واکنش‌های آلی می‌باشند. این ترکیبات بسته به ساختارشان به‌عنوان معرف و یا کاتالیزور نیز در واکنش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰-۱۱]. این ترکیبات باعث بهینه شدن شرایط واکنش می‌شوند. مایع یونی عامل‌دار شده با گروه عاملی نیتريت با مایع یونی اول (مایع یونی با آنیون کلر) کاملاً مطابقت داشته با این تفاوت که یک پیک مربوط به پیوند (N=O) در 1321 cm^{-1} مشاهده شد، که نمایانگر نیتريت دار شدن مایع یونی مربوطه است.

۵- مراجع

- [1] Z.S. Qureshi, K.M. Deshmukh, B.M. Bhanage. *Clean Techn. Environ. Policy*. **2014**, 16, 1487.
- [2] P. Cserjesi, K. Belafi-Bako, N. Nemestothy, L. Gubicza. *Hung. J. Ind. Chem.* **2008**, 36, 27.
- [3] J.D. Holbrey, K. R. Seddon. *Clean Products and Processes*, **1999**, 1, 223-36.
- [4] L. C. Branco, J. J. M. Ramos, C. A. M. Atonso, *Chem. Eur. J.* **2003**, 128, 786.
- [5] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. *Appl. Catal. A: General*. **2010**, 373, 1.
- [6] N.D. Khupse, A. Kumar. *Indian J. Chem.* **2010**, 49, 635.
- [7] S. Keskin, D. Kayrak, U. Akman. *J. Supercritic. Fluids*. **2007**, 43, 150.
- [8] P. Wasserscheid, M. Haumann, *Calatyst Separation, Recovery and Recycling*. Springer Netherlands. **2006**, 978-1-4020-4086-3.
- [9] J. Wilkes. *Wiley VCH, Weiheim*. **2002**, 1.
- [10] H. Valizadeh, A. Shomali and H. Gholipour, *Chin. J. Chem.* **2012**, 30, 163-166.
- [11] H. Valizadeh*, M. Amiri, A. Shomali, C. R. *Chimie* 14. **2011**, 1103-1108.

سنتر نانوذرات اکسید تنگستن به روش احتراقی محلول و بررسی اثر فتوکاتالیستی آن

علی اصغری^۱، هادی^{۱*}؛ هراتی زاده^۲، حمید^۲؛ اعرابی^۳، امیرمسعود^۳

^۱ گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

^۲ گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

^۳ گروه رنگدانه های معدنی و لعاب، موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران

چکیده

نانوذرات اکسید تنگستن به روش احتراق سنتر شدند. جهت بررسی تاثیر منبع گرمایی از گرمکن و مایکروفر به عنوان منبع گرمایی استفاده شد. در این سنتر از سیتربیک اسید به عنوان سوخت در واکنش استفاده شد. در این پژوهش نانوذرات اکسید تنگستن به روش احتراقی محلول با دو منبع گرمایی گرمکن و تحت امواج ماکروویو با قدرت ۹۰۰ وات سنتر شدند. با توجه به سوخت سیتربیک اسید مورد استفاده در این سنتر مورفولوژی و ساختار اکسید تنگستن بدست آمده در دو روش سنتر مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز XRD از نمونه ها نشان دهنده ساختار مکعبی و آمورف در پودر حاصل از منابع گرمایی متفاوت است. مورفولوژی نانوذرات حاصل به صورت تجمع کروی و با توزیع اندازه متفاوت در تصویر SEM از نمونه ها بدست آمد. بر این اساس می توان نتیجه گرفت که روش احتراقی روشی سریع و با قابلیت تولید در مقیاس صنعتی برای نانوذرات اکسید تنگستن می باشد. در ادامه خصوصیت فتوکاتالیستی ذرات سنتر شده در رنگبری راکتیو بلو ۱۹۴ مورد سنجش قرار گرفت.

واژگان کلیدی: اکسید تنگستن، احتراق، سیتربیک اسید، فتوکاتالیست، راکتیو بلو ۱۹۴

۱- مقدمه

اکسید تنگستن (WO_3) یک نیم رسانای نوع n با گاف انرژی گزارش شده ی حدود ۲/۵-۳/۶ eV است [۱-۳]. سنتر نانو ساختار اکسید تنگستن به علت کاربردهای آن در الکتروکرومیک، کاتالیست، فوتولومینسانس و سنسور گازی در دهه های اخیر مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۴]. با توجه به افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات یکی از کاربردهای نانوذرات اکسید تنگستن به عنوان کاتالیست در حذف برخی رنگدانه ها در تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد [۳].

روش های مختلفی برای سنتر نانو ساختارهای اکسیدی مورد استفاده قرار گرفته اند که می توان به روش های هیدروترمال، رسوب اسیدی، سل-ژل و اسپری پیرولیز اشاره نمود [۳ و ۵-۸].

سنتر احتراقی نیز یک تکنیک مهم برای سنتر و تولید سرامیک های پیشرفته، کاتالیست ها، آلیاژها و نانو مواد می باشد [۹-۱۱]. در این روش از گرمادهی ناشی از واکنش شیمیایی اکسایش - کاهش بین ماده های سوخت و اکسید کننده یا انتقال الکترون برای تولید مواد استفاده می شود [۱۲].

* ایمیل نویسنده مسئول: h.aliasghary20@gmail.com

در اصل سنتز احتراقی به صورت یک واکنش گرمازا انجام می‌شود. سنتز احتراقی برهمکنشی از فلزات نیتراتی و یک سوخت آلی نظیر گلابسین، گلوکوز در حالت جامد یا مایع می‌باشد. اساس این نوع از واکنش‌های گرمازای خود پیشرونده در حدود ۵۰ سال پیش بنا نهاده شد. اولین تحقیقات در این زمینه در سال ۱۹۶۷ در انستیتوی شیمی فیزیک روسیه به سرپرستی الکساندر مرژانوف آغاز گردید. اعضای این انستیتو، هنگام مطالعه بر روی احتراق نمونه‌های استوانه‌ای فشرده شده مخلوط تیتانیوم-بور، پدیده سنتز دما بالای خود پیش رونده^۲ را کشف کردند [۱۳]. محصول احتراق غیر از ماده سنتز شده می‌تواند شامل نور، گرما و دوده باشد. بسته به حالت واکنشگرها (جامد، مایع یا گاز) و گرمادهی (دمای آدیاباتیک)، این سنتز انواع مختلفی دارد. در انواع مختلف سنتز احتراقی نیاز به دو ماده کاهنده (سوخت) و اکسید کننده است. دو روش رایج احتراق شامل سنتز دما بالای خود پیش رونده (SHS) به صورت واکنش سریع پیش ماده‌ها در حالت جامد و سنتز احتراقی از محلول (SCS) می‌باشد [۱۴].

در سنتز از محلول معمولاً پیش ماده‌های واکنش احتراقی به صورت نیترات فلزی به عنوان اکسید کننده با یک سوخت آلی مانند هیدرازین، گلابسین و غیره در واکنش همراه است [۱۴].

در این پژوهش نانوذرات اکسید تنگستن برای بکارگیری در حذف رنگزا از پساب، نسبت به سنتز این نانوذرات اقدام شد [۱۲]. طی واکنش انجام شده در این تحقیق از نیترات فلزی استفاده نشده بلکه از یک واکنش احتراقی مجزا برای راه اندازی و کنترل شکل نانوذرات استفاده شده است همچنین از سیتریک اسید به عنوان سوخت استفاده شده است.

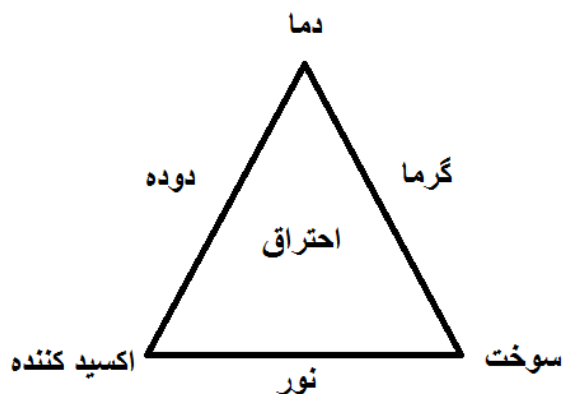
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پیش ماده های مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید تنگستن در مقادیر استوکیومتری شامل پودر تنگستن خالص با خلوص ۹۹/۹۹ درصد محصول شرکت مرک به همراه H_2O_2 ، نیتریک اسید ۶۵ درصد مرک و سیتریک اسید ساخت شرکت مجللی به عنوان سوخت می‌باشد. در بررسی فعالیت فتوکاتالیستی ذرات WO_3 از محلول آبی رنگزای راکتیو بلو ۱۹۴ استفاده شده است. این رنگزا از نوع دی آزو محلول در آب با فرمول شیمیایی $C_{23}H_{22}ClN_{10}Na_5O_{19}S_6$ با مقاومت بالا نسبت به حرارت و اسید است و عمدتاً برای رنگرزی کتان، ویسکوز و سیلک استفاده می‌شود.

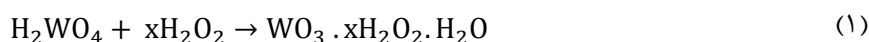
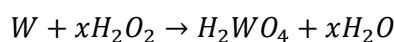
۲-۲- روش کار

در این واکنش به جای روش معمول استفاده از نیترات فلز تنگستن از نیتریک اسید به عنوان اکسنده و از سیتریک اسید که یک سوخت رایج است استفاده شده است. از دیگر عوامل لازم و موثر در سنتز احتراقی منبع گرمایی است که در این آزمایش از گرمکن و مایکروفر استفاده شده است. در شکل ۱ نمایی از موارد لازم جهت آغاز احتراق و محصولات این واکنش روی اضلاع نشان داده شده اند

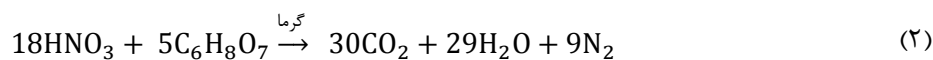


شکل ۱- طرحواری از موارد مورد نیاز جهت احتراق در راس مثلث و محصولات حاصل از احتراق روی اضلاع.

روش سنتز مورد استفاده در این آزمایش روش نوینی از سنتز احتراقی از محلول می باشد بنابراین برای انجام واکنش باید تنگستن پودری به صورت محلول حل شود. ابتدا مقدار ۱۰ گرم از پودر تنگستن درون مقدار لازم از H_2O_2 به صورت آهسته اضافه شد تا محلولی کاملاً شفاف بدست آید. این واکنش یک واکنش گرمازاست بنابراین باید این کار به کندی صورت بگیرد تا واکنش از کنترل خارج نشود. انحلال روی هیتر- استیرر با دادن کمی حرارت برای آغاز انحلال همراه با هم خوردن مداوم به وسیله‌ی یک مگنت صورت می‌گیرد و مطابق فرمول (۱) زیر پروکسو پلی تانگستیک اسید تولید می‌شود.



در ادامه مقدار ۹ cc از نیتریک اسید به محلول افزوده شد. برای انجام واکنش احتراق، از سوخت سیتریک اسید به مقدار ۱۳/۸۱ گرم به محلول تنگستن و نیتریک اسید اضافه گردید. در این کار از دو واکنش موازی به صورت همزمان برای تشکیل اکسید تنگستن طبق رابطه (۱) و کنترل سرعت واکنش و اندازه ذرات با انجام احتراق بین نیتریک اسید و سیتریک اسید طبق رابطه (۲) کمک گرفته شده است.



در بخش اول آزمایش از گرمکن به عنوان منبع گرمایی برای راه اندازی واکنش احتراق استفاده شد. محلول بدست آمده روی گرمکن درحال هم زدن گرما داده شد تا محلول پس از ژل شدن آغاز به احتراق کند. احتراق از قسمتی از نمونه آغاز شد

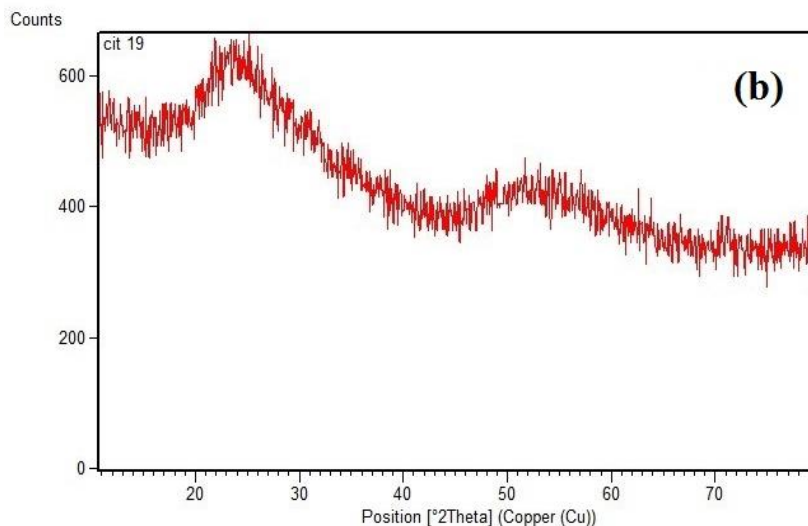
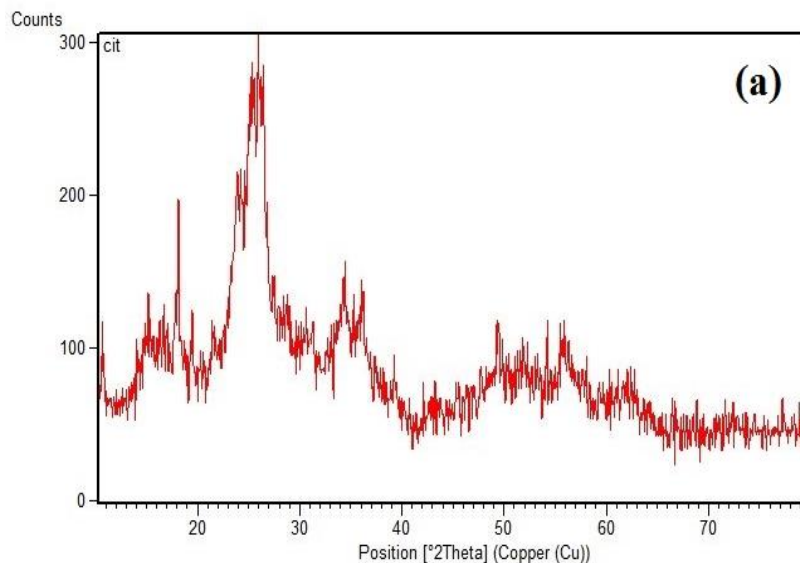
و با سرایت به سایر نقاط همراه با ایجاد شعله و خروج گاز پیشرفت نمود و فرایند تمام شد. پودر زرد رنگی از این سنتز حاصل شد. برای نمونه دوم همان ترکیب و اندازه مواد استفاده شد ولی پس از تشکیل ژل و قبل از آغاز احتراق نمونه داخل میکروفر قرار داده شده تا احتراق صورت بگیرد. احتراق درون میکروفر بر خلاف گرمکن در کل نمونه و به صورت احتراق سریع همراه با شعله و افزایش حجم انجام شد و پودر به رنگ سبز - زرد حاصل شد. نمونه های حاصل شده درون آون تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا رطوبت اضافی نمونه گرفته شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار و ریزساختار

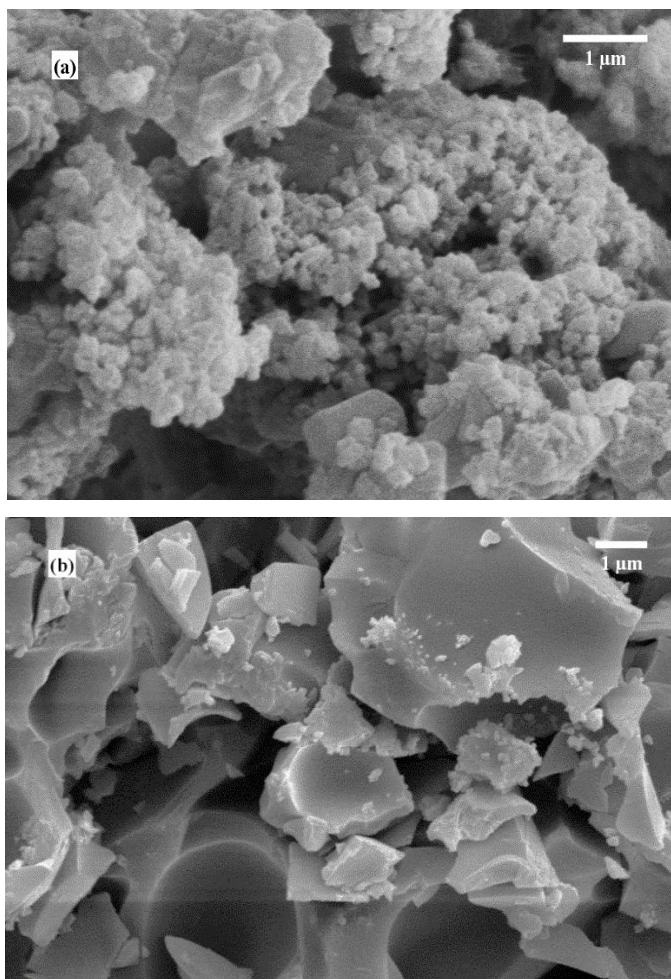
ساختار کریستالی نانوذرات WO_3 سنتز شده به وسیله پراش پرتو ایکس با دستگاه مدل PW1730 ساخت شرکت PHILIPS و با استفاده از تابش $Cu-K\alpha$ ($1/\lambda 418 \text{ \AA}$) تحت زاویه $(\theta 2)$ بین ۱۰-۹۰ درجه و با گام ۰/۰۵ درجه گرفته شد. مورفولوژی ذرات با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت PHILIPS مورد بررسی قرار گرفت.

الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده با گرمکن و میکروفر در شکل ۲ قسمت (a) و (b) نشان داده شده است. برای تعیین ساختار کریستالی نمونه از نرم افزار Xpert استفاده شد و برای نمونه سنتز شده با سوخت سیتریک اسید و روی گرمکن ساختار چند فاز کریستالی مکعبی با شماره کارت مرجع 00-041-0905 بدست آمد. این عدم یکنواختی ناشی از آغاز و گسترش غیریکنواخت فرایند احتراق در سرتاسر نمونه است زیرا در سنتز با منبع گرمکن به دلیل آغاز فرایند در سطح ژل و گسترش به حجم، زمان و نحوه احتراق در مکان های مختلف نمونه متفاوت است. در مورد نمونه سیتریک و میکروفر همانطور که از شکل نیز کاملاً مشخص است نمونه با ساختار آمورف حاصل شد. آمورف بودن نمونه را می توان به سرعت زیاد واکنش درون میکروفر و نبود زمان کافی برای رشد منظم ذرات نسبت داد.



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه سنتز شده با سیتریک اسید روی گرمکن (a) و الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه سنتز شده با سیتریک اسید درون مایکروفر (b).

تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۳ تصویر (a) و (b) به ترتیب برای نمونه های گرمکن و مایکروفر نشان داده شده است. در مورد نمونه سنتز شده با گرمکن ذرات تشکیل شده به صورت تجمع کروی با توزیع اندازه و شکل نسبتاً یکنواخت همراه است. همانطور که در تصویر مربوط به نمونه مایکروفر دیده می شود، نمونه دارای ساختار یکنواخت ظاهری کریستالی نیست و با الگوی پراش مربوط به نمونه همخوانی دارد. برای بدست آوردن توزیع مناسب تر ذرات از نظر اندازه و مورفولوژی می توان از منبع گرمایی یکنواخت تری استفاده کرد تا منجر به آغاز تقریباً همزمان واکنش در حجم نمونه شود. برای تامین محیطی با توزیع دمایی یکسان، کوره پیشنهاد مناسبی می باشد. همچنین می توان اثر سوخت های دیگر را نیز مورد بررسی قرار داد.



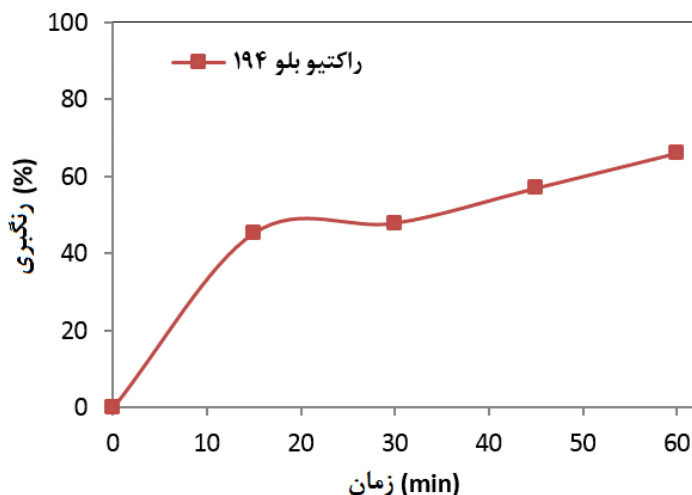
شکل ۳: تصویر SEM از نمونه سنتز شده با سیتریک اسید روی گرمکن (a) و درون میکروفر (b).

۳-۲- کاربرد

برای انجام آزمایشات فتوکاتالیستی از راکتور نیمه پیوسته استوانه ای شیشه ای عمودی به حجم ۳۲۰ ml تجهیز شده با لامپ فرابنفش ۱۰ W با طول موج ۲۵۴ نانومتر استفاده شد. جهت بررسی خواص فتوکاتالیستی WO_3 سنتز شده به روش احتراقی، میزان تخریب محلول رنگی راکتیو بلو ۱۹۴ با غلظت اولیه ۲۰ ppm در زمان تماس ۶۰ دقیقه و در مقابل نور ماورای بنفش آزمایش شد. در شکل ۲ نتایج به دست آمده برای دوز بهینه کاتالیست، 0.08 g.L^{-1} نشان داده شده است که می تواند ۳۰ درصد رنگزای موجود در محلول را تخریب نماید. برای این رنگزا λ_{max} حدود ۶۰۰ nm می باشد و میزان تخریب رنگزا توسط رابطه (۱) محاسبه شده است.

$$\% \text{ رنگبری} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن A_0 جذب نور اولیه محلول رنگ و A جذب نور محلول رنگ حاوی فتوکاتالیست در هنگام نمونه گیری است. میزان تخریب در این نمونه را می توان به افزایش نسبت سطح به حجم در نانوذرات سنتز شده نسبت داد.



شکل ۲ - بازده فتوکاتالیستی WO_3 برای رنگ راکتیو بلو ۱۹۴ با غلظت اولیه در دمای اتاق

۳- نتیجه گیری

روش احتراقی روشی سریع برای سنتز اکسید تنگستن نانوساختار است که با افزایش میزان مواد واکنش دهنده قابلیت افزایش تولید را دارد. در این روش با تغییر عوامل موثر در واکنش شامل منبع گرمایی و سوخت مورد استفاده می توان سرعت واکنش، ساختار محصول نهایی و اندازه ذرات را کنترل نمود. با توجه به قابلیت این روش در سنتز نانوذرات با اندازه های کوچک و نسبت سطح به حجم زیاد این ذرات از محصولات این روش می توان در فناوری های مختلف مانند فوتوکاتالیست، الکتروکرومیک، حسگرهای گازی و غیره استفاده کرد. همچنین این روش با قابلیت تولید انبوه ذرات می تواند به یک روش تولید صنعتی تبدیل شود.

۴- مراجع

- [1] Yuan Hua-Jun, "Hydrothermal synthesis and chromic properties of hexagonal WO_3 nanowires," *I. Science*, **2011**, 20, No. 3, 1–6.
- [2] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, and A. Mitchell, "Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications," *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2175–2196.
- [3] R. R. Kharade, S. P. Patil, R. M. Mane, P. S. Patil, and P. N. Bhosale, "Synthesis and electrochromic application of surfactants tailored WO_3 nanostructures," *Opt. Mater.* **2016**, (Amst) 34, No. 1, 322–326.
- [4] O. R. H. Mahmoudi and C. F. E. Ghodsi, "Precipitation synthesis of tungsten oxide nanoparticles : X-ray line broadening analysis and photocatalytic efficiency study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2016**.
- [5] S. G. Li and M. K. H. Leung, "As featured in :," *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 3280–3285.
- [6] A. Minsoo, K. Byung, Y. Lee, H. Chul, S. Choi, and Y. Shin, "Ac ce pt e t," *J. Supercrit. Fluids*, **2016**.
- [7] W. Zeng, B. Miao, T. Li, H. Zhang, S. Hussain, Y. Li, and W. Yu, "Hydrothermal synthesis, characterization of h- WO_3 nanowires and the gas sensing of thin film sensor based on this powder," *Thin Solid Films*, **2014**.



- [8] N. Asim, M. F. Syuhami, M. Badiei, and M. A. Yarmo, "WO₃ Modification by Synthesis of Nanocomposites," *Procedia - Soc. Behav.* **2014**, Sci. 9, 175–180,
- [9] H. H. Nersisyan, H. Il, C. Whan, and K. C. Cho, "Combustion synthesis of nanostructured tungsten and its morphological study," *Powder Technol.*, **2009**, vol. 189, no. 3, pp. 422–425.
- [10] A. Kopp Alves et al., "Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, Engineering Materials", Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2013**, chapter 2.
- [11] M. A. Naik, B. G. Mishra, and A. Dubey, "Combustion synthesized WO₃ – ZrO₂ nanocomposites as catalyst for the solvent-free synthesis of coumarins," **2008**, 317, 234–238.
- [12] W. Morales, M. Cason, O. Aina, N. R. De Tacconi, and K. Rajeshwar, "Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline WO₃," *J. AM. CHEM. SOC.* **2008**, 130, 6318–6319.
- [13] K. C. Patil, "Advanced ceramics : Combustion synthesis and properties," **1993**.
- [14] S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Curr. Opin. Solid State Mater.* **2008**, Sci., 12, No. 3–4, 44–50.

سنتز و شناسایی کاتالیزور سه‌دندانه‌ای SNS بر پایه کرومیوم و کاربرد آن در تریمریزاسیون اتیلن

محمد رضا معرفت سفیدان^۱، ابراهیم احمدی^{۱*}، زهرا محمدنیا^۲

^۱دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Ahmadi@znu.ac.ir

چکیده

لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین (SNS) و کاتالیزور تریمریزاسیون بر پایه کرومیوم ($CrCl_3/SNS$) با بازده و خلوص بالا سنتز و شناسایی آن با روش‌های مختلفی مانند $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ ، $CHNS$ و $FT-IR$ انجام شد. تأثیر پارامترهای مختلف نظیر دمای تریمریزاسیون، فشار، نوع و مقدار کمک کاتالیزور و حلال روی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور سنتز شده برای تولید ۱-هگزن بررسی و بهینه شد. شرایط بهینه شده شامل فشار اتیلن ۲۳ بار، دمای $90^\circ C$ ، کمک کاتالیزور MAO، نسبت $Al/Cr=700$ به دست آمد. تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از سایر کاتالیزورها در شرایط بهینه شده انجام شد و ۱-هگزن به صورت بسیار انتخابی (گزینش‌پذیری ۹۹/۹٪) با بازده $1.59 \times 10^4 g\ 1-C_6/g\ Cr.h$ برای بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین/ $CrCl_3$ به دست آمد.

واژگان کلیدی: تریمریزاسیون، ۱-هگزن، کاتالیزور کرومیوم، بیس (۲-آکیل و آریل-سولفانیل اتیل) آمین

۱. مقدمه

آلفا آلفین‌های خطی در پتروشیمی ارزش افزوده بالایی در مقایسه با سایر تولیدات پتروشیمی دارند و به همین دلیل مورد توجه بسیاری از شرکت‌های تجاری قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، به دلیل رشد بالای تولید پلی‌آلفین‌ها میزان تقاضای آلفا آلفین‌های خطی به عنوان کومونومر، افزایش قابل توجهی پیدا کرده است. از آلفا آلفین‌های خطی برای تولید کوپلیمرها، شوینده‌ها، روان‌کننده‌های سنتزی و الکل‌های نرم‌کننده استفاده می‌شود. یکی از مهمترین کاربردهای آلفا آلفین‌ها، تولید پلی‌اتیلن خطی سبک با دانسیته پایین (LLDPE) از طریق کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن است. آلفا آلفین‌های خطی، آلفین‌های راست زنجیر هستند که پیوند دوگانه‌شان در انتهای زنجیر یا در موقعیت آلفا قرار دارد. کاربرد صنعتی آلفا آلفین‌های خطی کاملاً وابسته به طول زنجیر است. آلفا آلفین‌ها هم به صورت تک برش و هم مخلوطی از چند برش (جدول ۱) با کاربردهای مختلف وجود دارند [۱].

جدول ۱: کاربردهای برش‌های مختلف آلفا-آلفین‌ها [۱].

محصولات نهایی	طول زنجیر
پلیمرها و کوپلیمرهای پلی اتیلن	C ₄ -C ₈
اسیدهای چرب سبک و مرکاپتان	C ₆ -C ₁₈
الکل پلاستی سایزر و تولید نرم کننده	C ₆ -C ₁₀
پلی آلفا آلفین‌ها به عنوان پایه در ساخت روان کننده‌های سنتزی	C ₁₀ -C ₁₂
الکل‌های مصرفی در پاک کننده‌ها	C ₁₀ -C ₁₆
عوامل فعال سطحی (سورفکتانت‌ها) و افزودنی‌های روغن	C ₁₆ -C ₁₈
مواد شیمیایی حفاری و میدان‌های نفتی جایگزینی برای واکس	C ₂₀ -C ₃₀₊

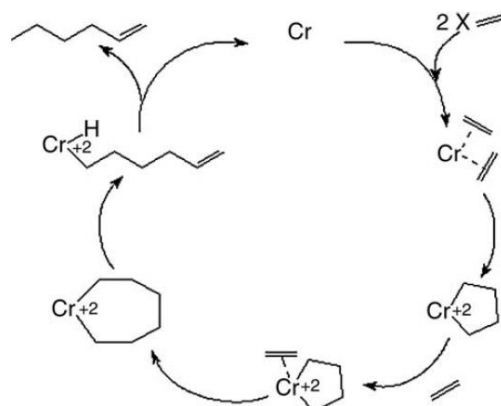
۲. تاریخچه تریمریزاسیون اتیلن

اگرچه شورون فیلیپس برای اولین بار فرایند تولید ۱-هگزن را از طریق تریمریزاسیون اتیلن تجاری کرد، اکتشافات کلیدی مربوط به این تکنولوژی توسط مانیک، والکر و ویلسون از UCC انجام شد [۲]. تقریباً ۴۰ سال قبل، این محققان پنتنی را در زمینه فرایندهای پیوسته برای تولید پلی اتیلن ارائه کردند [۲]. آنها مشاهده کردند که در طول پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کرومیوم-۲-اتیل هگزانات (Cr(III)2-EH) فعال شده توسط تری ایزوبوتیل آلومینیوم جزئی هیدرولیز شده، مقداری از اتیلن تریمریزه می‌شود و ۱-هگزن تولید می‌کند که سپس با اتیلن کوپلیمریزه شده و پلیمری با زنجیرهای جانبی بوتیل تولید می‌کند.

چند سال بعد مانیک و همکارانش [۳] نتایج تحقیقاتشان در رابطه با تشکیل ۱-هگزن در طول پلیمریزاسیون اتیلن کاتالیز شده توسط Cr(III)2-EH/PIBAO منتشر کردند. آنالیز کروماتوگرافی بسیار دقیق از حلال این واکنش‌های پلیمریزاسیون نشان داد که C₄-۱، C₈-۱ و C₁₀-۱ همراه محصول اصلی C₆-۱ تشکیل شدند. نسبت C₄-۱: C₆-۱ حدوداً ۱:۱ است و علاوه بر C₁₀-۱ تعدادی از ایزومرهای دکن شاخه‌دار نیز تولید شده بودند. فشار و دما روی سرعت پلیمریزاسیون و تشکیل C₆-۱ تأثیر قابل توجهی دارد. علاوه بر این، سرعت تشکیل C₆-۱ وابسته به مربع فشار اتیلن است. بر اساس این نتایج نویسندگان نتیجه‌گیری کردند که C₆-۱ توسط مکانیزمی غیر از رشد زنجیر خطی تولید شد. آنها مکانیسم متالوسیکل را ارائه کردند تا این وابستگی درجه دوم را توضیح دهند. بر اساس این مکانیزم نویسندگان تشکیل ایزومرهای شاخه‌دار دکن را از طریق کوتریمریزاسیون ۲ مولکول اتیلن و یک مولکول C₆-۱ توضیح دادند. دسته وسیعی از افزودنی‌ها نیز به‌عنوان سم یا پیش‌برنده سیستم کاتالیزوری استفاده می‌شوند. ایزوپرن، پی‌پیریلین و کلروپرن و همچنین دی‌ان‌های مزدوج مانند ۲-متوکسی‌بوتادی‌ان، سیکلو‌هگزادی‌ان و ۳-اتیلیدن‌سیکلو‌هگزن واکنش را مسموم کردند. افزایش ۱ و ۲-دی‌متوکسی‌اتان (DME) موجب افزایش تشکیل C₆-۱ شد.

۳. مکانیسم تریمریزاسیون

برجس [۴] پیشنهاد کرد که به جای انتقال هیدروژن بتا به اتیلن، جایگیری سریع اتیلن به گونه‌های متالوسیکلوپنتان اتفاق می‌افتد تا متالوسیکلوهپتان تشکیل شود. در این مرحله باز شدن حلقه از طریق تشکیل گونه‌های کرومیوم هگزانیل‌هیدرید اتفاق می‌افتد که دستخوش حذف کاهشی برای آزاد شدن ۱-هگزن و گونه‌های کاتالیزوری فعال می‌شوند (شکل ۱). این پروپوزال توسط مشاهدات مک‌درموت و همکارانش [۵] در مطالعاتشان روی تجزیه حرارتی پلاتینوسیکل‌ها حمایت شد.



شما تیک ۱: مکانیسم پیشنهاد شده توسط برجس برای تریمریزاسیون اتیلن [۴].

برجس شرط کرد که برای آزادسازی گزینشی ۱-هگزن، مرحله جایگیری اتیلن باید سریع‌تر از تجزیه متالوسیکلوپنتان به ۱-بوتن باشد. از طرف دیگر آزادسازی ۱-هگزن باید سریعتر از جایگیری اتیلن به متالوسیکلوهپتان برای تشکیل حلقه‌های بزرگتر باشد. اعتبار این مکانیسم از طریق انتشار ساختار کریستالی گونه‌های متالوسیکل کرومیومی ۵ و ۷ عضوی بیشتر اثبات شد. شواهد نشان دادند که گونه‌های ۷ عضوی به سرعت تجزیه شده و آلفا آلفین متناظر (۱-هگزن) را می‌دهند [۶، ۷].

۴. روش تجربی

۴-۱. مشخصات کلی مواد اولیه مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش (سدیم، سود، بنزوفنون، تری‌کلرید کرومیوم، متیل آلومینوکسان ۱۰ wt٪، بیس (۲-کلرواتیل) آمین هیدروکلرید، ۱-دودکان تیول) همه از خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند و به همان صورت دریافتی، بدون تخلیص بیشتر استفاده شدند. حلال‌های اتانول، دی‌اتیل‌اتر، تولوئن، نرمال هگزان و تتراهیدروفوران از واحد پتروشیمی خریداری و بعد از خشک کردن استفاده شدند.

۲-۴. سنتز لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین

سود (۲۵ mmol) در ۲۵ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس دمای ظرف واکنش به صفر درجه سانتی گراد رسانده شد و ۱- دودکان تیول (۲۵ mmol) به آن اضافه شد. در ادامه محلول حاوی (۸/۳۳ mmol) بیس (۲-کلرواتیل) آمین هیدروکلرید در ۱۶ میلی لیتر اتانول در دمای صفر درجه سانتی گراد اضافه شد و محلول به مدت ۲ ساعت هم زده شد. سپس به مدت یک شب در دمای اتاق هم زده شد. محلول حاصل صاف شده و مایع زیر صافی تحت خلأ خشک شد. باقیمانده داخل پترولیوم اتر یا هگزان ریخته شد تا مواد اولیه واکنش نداده جدا شوند. سپس به باقیمانده، دی اتیل اتر خشک اضافه نموده و مجدداً فیلتر و تحت خلأ خشک شد.

۳-۴. روش تهیه کاتالیزور CrCl_3/SNS

محلول (۰/۲۳۵ mmol) از لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین مورد نظر در ۱۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران به محلول (۰/۲۱۵ mmol) کرومیوم تری کلرید تری تتراهیدروفوران در ۱۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران در دمای اتاق اضافه شد. محلول به سرعت به رنگ سبز-آبی تغییر پیدا کرد و به مدت ۱۰ دقیقه در همین دما هم زده شد. سپس حلال تحت خلأ خارج شد. ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر کاملاً خشک به باقیمانده اضافه شد (افزایش اتر برای رسوب کردن کاتالیزور بود). محلول به مدت یک شب داخل یخچال نگه داشته شد. سپس محلول حاوی کاتالیزور، سانتریفوژ و جامد سبز-آبی باقیمانده سه بار با دی اتیل اتر شسته شد. در تمام مراحل از اتمسفر نیتروژن کاملاً خشک استفاده شد. در نهایت تحت خلأ و نیتروژن خشک شد.

۴-۴. تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور بیس (۲-دودسیل سولفانیل اتیل) آمین CrCl_3

تریمریزاسیون اتیلن در راکتور بوچی یک لیتری مدل BMD 300 از جنس استیل مجهز به همزن مغناطیسی ساخت سوئیس (قابل استفاده تا فشار ۶۰ بار و دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد) انجام شد. دمای راکتور توسط حمام روغن Lauda مدل RP 845 کنترل شد. دمای درون حمام و داخل راکتور با استفاده از نمایشگرهای دیجیتالی دستگاه گردش تنظیم شد. فشار داخل راکتور و سرعت همزن نیز توسط نمایشگرهای دیجیتالی راکتور بررسی شد.

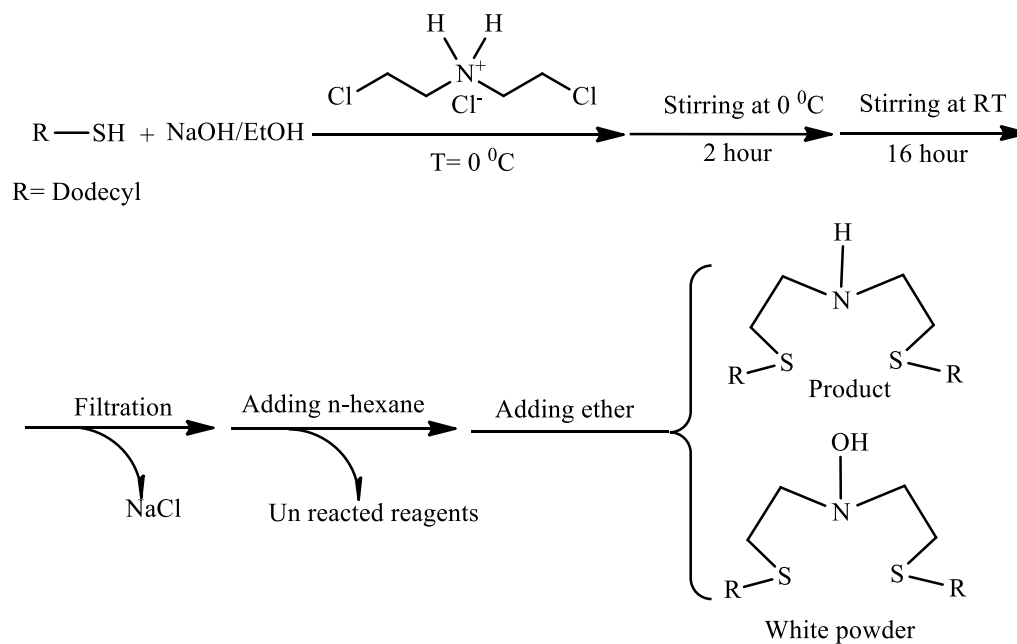
به منظور تریمریزاسیون، ابتدا راکتور بوچی در دمای 120°C تحت جریان نیتروژن خشک و خالص به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. بعد از اینکه هوا تخلیه شد راکتور سه بار با نیتروژن پر و خالی و با اتیلن پرچ شد. سپس راکتور به دمای مورد نظر رسید و حلال تزریق شد. منتظر ماندیم تا دمای راکتور در مقدار مورد نظر ثابت شود. سپس متیل آلومینوکسان/تولون تزریق شد. بعد از تعادل به مدت ۱۰ دقیقه، سوسپانسیون کاتالیزور/حلال تزریق شده تا تریمریزاسیون آغاز شود. دمای واکنش و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت نگهداشته شد و بعد از ۳۰ دقیقه راکتور تا دمای 10°C سرد شد. گاز خروجی در بالن های

مخصوص GC جمع آوری شد. فاز مایع نیز از شیر انتهای راکتور جمع آوری شد. گاز و مایع جمع آوری شده برای آنالیز GC فرستاده شدند. پلی اتیلن تولید شده نیز توسط متانول شسته، خشک و توزین شد. تأثیر عوامل مختلف مانند دمای تریمریزاسیون، نوع و مقدار کمک کاتالیزور، فشار تریمریزاسیون و حلال روی مقدار محصول تریمریزاسیون و گزینش پذیری آن بررسی شد.

۵. بحث و نتیجه گیری

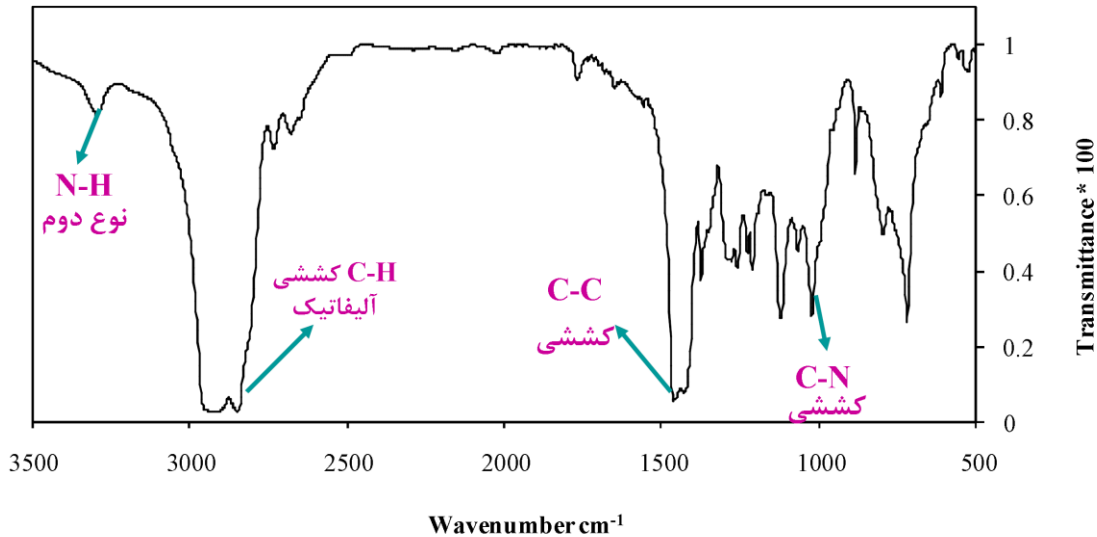
۵-۱. سنتز لیگاند SNS

لیگاند سه دندان SNS که دهنده مرکزی در آنها آمین نوع دوم (دارای استخلاف H) است طبق روش مک گینس و همکارانش با مقداری تغییر مطابق شکل ۲ تهیه شد [۸]. لیگاندها و جسم سفید تولید شده برای هر یک از آنها با روش های مختلف مانند FT-IR، CHNS، ¹HNMR و ¹³CNMR آنالیز شد.



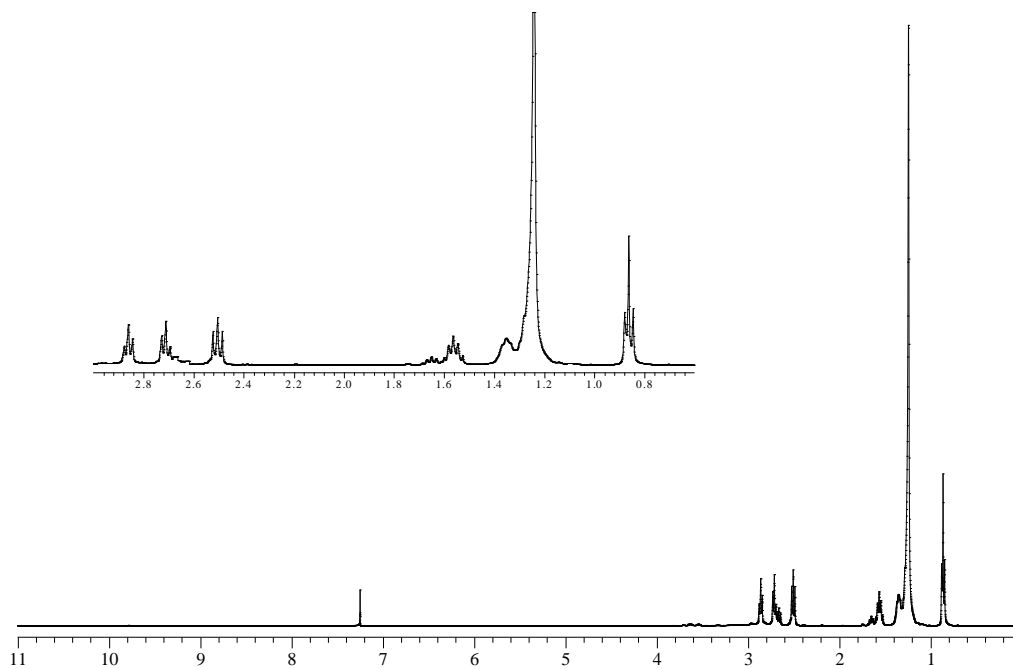
شکل ۲: روش کلی تهیه لیگاند SNS

لیگاند سنتز شده به صورت روغن بی رنگی بود که با راندمان ۸۸ درصد تولید شد. طبق شکل ۳ پیک جذب متوسط در 3296 cm^{-1} نشان دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم است. نوار پهن در 2926 cm^{-1} ، مربوط به کششی C-H کششی آلیفاتیک است. نوار ضعیف در 1068 cm^{-1} مربوط به کششی C-N است. C-S در ناحیه $600-700\text{ cm}^{-1}$ نوار جذبی می دهد که به علت ضعیف بودن و امکان تغییر مکان آن، در تعیین ساختمان مولکولی ارزش کمی دارد. در مقالات مختلف این لیگاند به صورت نیمه جامد گزارش شد [۸] در حالی که اگر خالص سازی لیگاند کامل انجام شود شکل آن به صورت روغنی است.



شکل ۳: طیف FT-IR لیگاند بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین

شکل ۴ طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱ در کلروفرم دوتره، هفت سیگنال را نشان می‌دهد. هیدروژن‌ها و کربن‌های موردنظر در طیف‌های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ به صورت خوابیده مشخص شده‌اند. پیک سه‌تایی در 0.86 ppm مربوط به هیدروژن‌های گروه CH_3 انتهایی است. پیک چندتایی در ناحیه $1.25-1.31$ ppm مربوط به ۱۸ هیدروژن گروه $\text{SC}_2\text{H}_4\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH}_3$ است. پیک پهن در 1.35 ppm مربوط به هیدروژن گروه آمینی (N-H) است. پیک پنج‌تایی در 1.56 ppm مربوط به هیدروژن‌های $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ است. پیک‌های سه‌تایی به ترتیب در 2.52 ، 2.69 ، 2.86 ppm مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های NHCH_2 ، $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ، $\text{SCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ می‌باشند.

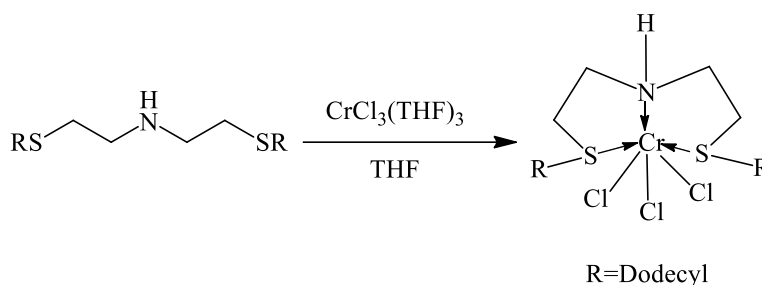


شکل ۴: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین در حلال کلروفرم دوتره

آنالیز عنصری لیگاند بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین ($C_{28}H_{59}NS_2$) به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) ۷۰/۹۶ (۶۹/۳۵) C، ۱۲/۵۵ (۱۲/۱۵) H، ۲/۹۶ (۳/۱۲) N و ۱۳/۵۳ (۱۵/۵۶) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۲-۵. سنتز کاتالیزور $CrCl_3/SNS$

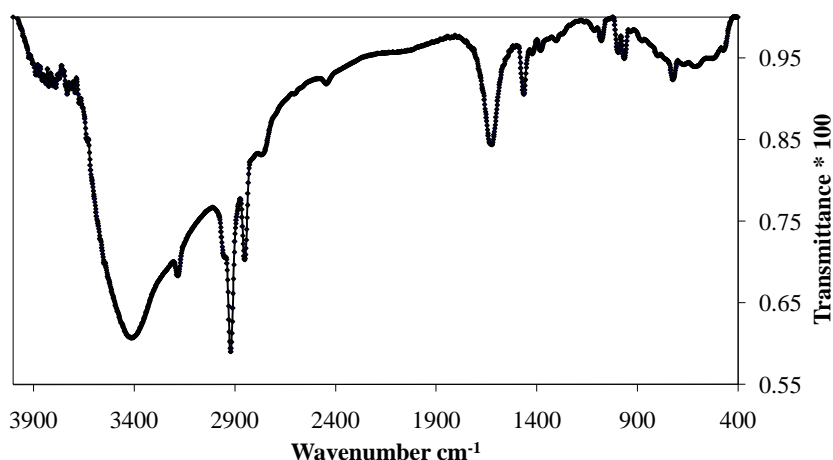
کاتالیزور $CrCl_3/SNS$ بر اساس روش کلی مطابق شکل ۵ تهیه شدند. هنگامی که لیگاند SNS با $CrCl_3(THF)_3$ واکنش می‌دهند، کمپلکس فوراً تشکیل می‌شود که دارای رنگ سبز-آبی با راندمان حدوداً ۶۰-۸۰ درصد است. این واکنش در دمای اتاق و با سرعت قابل توجهی انجام می‌شود.



شکل ۵: روش کلی تهیه کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$

۳-۵. شناسایی کاتالیزور $CrCl_3/SNS$

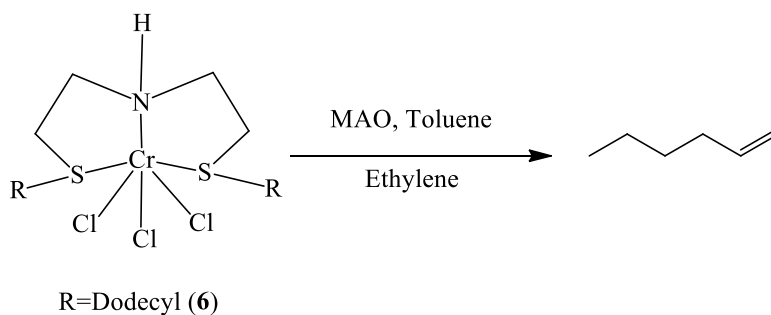
کاتالیزور $CrCl_3/SNS$ جامد سبز-آبی با راندمان ۸۰ درصد است. طبق شکل ۶ پیک جذب متوسط در 3183 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم است. نوار پهن در 2920 cm^{-1} مربوط به کششی C-H آلیفاتیک است. نوار ضعیف در 1622 cm^{-1} و 1464 cm^{-1} مربوط به کششی Cr-Cl است. آنالیز عنصری کاتالیزور ۶ ($C_{28}H_{59}Cl_3CrNS_2$) به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) ۵۳/۱۹ (۵۲/۸۵) C، ۹/۴۱ (۹/۹۶) H، ۲/۲۲ (۲/۳۵) N و ۱۰/۱۴ (۹/۹۶) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.



شکل ۶: طیف FT-IR کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ $CrCl_3$

۴-۵. تریمریزاسیون اتیلن

تریمریزاسیون در یک راکتور یک لیتری و تحت فشار اتیلن انجام می‌شود. واکنش انجام شده داخل راکتور در ۷ نشان داده شده است. دمای واکنش و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت باقی ماند و در انتها محصول تریمریزاسیون با کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. در واکنش‌های تریمریزاسیون اتیلن، تأثیر عوامل مختلف مانند فشار اتیلن، دمای تریمریزاسیون، نوع کمک‌کاتالیزور، مقدار کمک‌کاتالیزور و نوع حلال روی فعالیت کاتالیزور و گزینش‌پذیری تولید ۱-هگزن بررسی شد. در واکنش‌های تریمریزاسیون تحت شرایط مختلف مقدار بسیار کمی پلی‌اتیلن، ایزومرهای C₄ و C₆ به عنوان محصول جانبی تشکیل شد. بهینه‌سازی تریمریزاسیون فقط برای کاتالیزور بیس- (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/CrCl₃ انجام شد و سایر کاتالیزورها در شرایط بهینه‌شده آزمایش شدند.



شکل ۷: واکنش تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزور CrCl₃/SNS

۴-۵. ۱. تأثیر فشار اتیلن

در ابتدا بر اساس مقالات، پنت‌های مختلف و همچنین تعدادی آنالیز اولیه این نتیجه به دست آمد که تأثیر کمک‌کاتالیزور و فشار اتیلن روی فعالیت کاتالیزور قابل توجه است. از این رو نسبت Al/Cr ۷۰۰ برای شروع کار انتخاب شد و بهینه‌سازی با تأثیر فشار اتیلن روی فعالیت و گزینش‌پذیری آغاز شد. با توجه به احتمال وجود آلودگی در سیستم، در ابتدا مقدار بیشتری متیل‌آلومینوکسان برای تریمریزاسیون استفاده شد.

نتایج تریمریزاسیون اتیلن در دمای ۱۰۰ °C، حلال تولوئن، غلظت ۹/۲×۱۰^{-۳} میلی‌مول کاتالیزور بیس- (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/CrCl₃، زمان ۳۰ دقیقه و در فشارهای مختلف در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طوری که در آزمایشات ۱-۶ مشاهده می‌شود، با افزایش فشار اتیلن مقدار فعالیت یا بازده تولید ۱-هگزن افزایش پیدا می‌کند. غلظت اتیلن تا حد زیادی روی رفتار کاتالیزوری کمپلکس تأثیرگذار است. منظور از C₆ شامل تمام ایزومرهای احتمالی C₆ و ۱-هگزن است. همان‌طوری که در جدول ۱ نشان داده شده است، مقدار بیشتری از C₆ به صورت ۱-هگزن است.

جدول ۱: تأثیر فشار اتیلن روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3

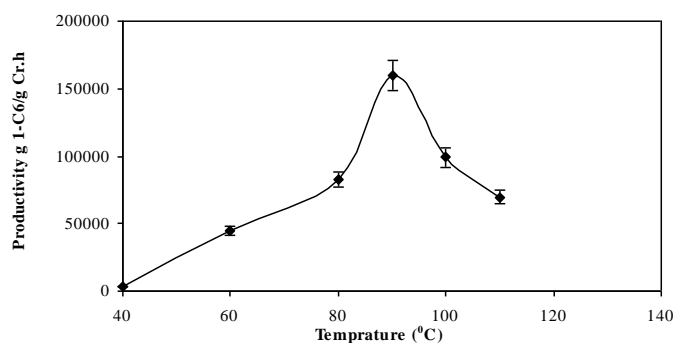
شماره آزمایش	فشار (بار)	۱-هگزن (ml)	1-C ₆ in C ₆ wt%	فعالیت g 1-C ₆ /g Cr/h	ΣC_4 wt%	$\Sigma\text{C}_6-1\text{C}_6$ wt%	پلی اتیلن (g)
۱	۱	۰/۸۳	۹۸/۴۸	۲۳۵۲/۵	۰/۲۱۷	۰/۰۰۲	۱/۴۳
۲	۴	۶/۳۵	۹۸/۰۳	۱۸۰۲۳/۸۵	۰/۲	۰/۰۲	۱/۰۴
۳	۹	۱۲/۵۸	۹۸/۵۰	۳۵۶۸۵/۷۸	۰/۱۷	۰/۰۳	۰/۸
۴	۱۵	۲۳/۹۰	۹۹/۲۰	۶۷۸۲۴/۶۹	۰/۲۹۵	۰/۰۳	۰/۴۵
۵	۲۳	۳۴/۹۲	۹۸/۲۴	۹۹۰۷۶/۸۸	۰/۱۴۴	۰/۰۹۸	۰/۳۴
۶	۳۱/۵	۵۲/۸۳	۹۹/۰۸	۱۴۹۸۹۱/۱۰	۰/۱۶۱	۰/۰۷۷	۰/۲۳

غلظت کاتالیزور = $9/2 \times 10^{-3}$ میلی مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، حلال = ۵۰۰ میلی لیتر تولوئن، دمای واکنش = 100°C ، کمک کاتالیزور = ۷۰۰ اکی والان

مک گینس و همکارانش نشان دادند که بهترین فشار برای تریمریزاسیون اتیلن ۳۰-۵۰ بار است و در فشارهای بالاتر (۷۰ بار) افزایشی در فعالیت مشاهده نمی شود و تنها مقدار پلی اتیلن بیشتری تشکیل می شود [۹]. بر اساس جدول ۱ گزینش پذیری مناسبی برای کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 در فشار ۲۳ بار به دست آمده است. از طرفی بالابردن بیشتر فشار از نظر شرایط عملی و ایمنی امکان نداشت به همین دلیل مطالعات بیشتر تحت فشار ۲۳ بار اتیلن انجام شدند.

۵-۴-۲. تأثیر دمای تریمریزاسیون

بر اساس شکل ۸۸، فعالیت تریمریزاسیون با دما افزایش می یابد و به بالاترین مقدارش در دمای 90°C می رسد. با افزایش دما تا 90°C ، مکان های فعال مناسب به وجود می آیند. با افزایش بیشتر دما به دلیل تخریب ساختار کاتالیزور، فعالیت کاهش پیدا می کند. به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و گزینش پذیری قابل قبول ۱-هگزن، تحقیقات بیشتر در 90°C انجام شدند (آزمایشات ۷-۱۱).



شکل ۸: تأثیر دمای تریمریزاسیون اتیلن روی قابلیت تولید ۱-هگزن (g 1-C₆/g Cr.h) توسط کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۶) با غلظت = $9/2 \times 10^{-3}$ میلی مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، حلال = ۵۰۰ میلی لیتر تولوئن، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = 100°C ، کمک کاتالیزور = ۷۰۰ اکی والان (MAO).

۵-۴-۳. تأثیر نسبت Al/Cr

تغییر فعالیت کاتالیزوری، نه تنها وابسته به طبیعت کمک کاتالیزور بلکه وابسته به نسبت Al/Cr نیز است. تعدادی واکنش تریمریزاسیون با استفاده از کمک کاتالیزور TEAL انجام شد که اصلاً هیچ‌گونه فعالیتی در جهت تولید ۱-هگزن نشان نداد به همین علت در ادامه تأثیر غلظت کمک کاتالیزور MAO بررسی شد. نسبت مولی Al به Cr از ۷۰ به ۱۰۵۰ تغییر داده شد در صورتی که سایر پارامترها ثابت باقی ماند (جدول ۲).

جدول ۲: تأثیر نسبت Al/Cr روی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/CrCl₃

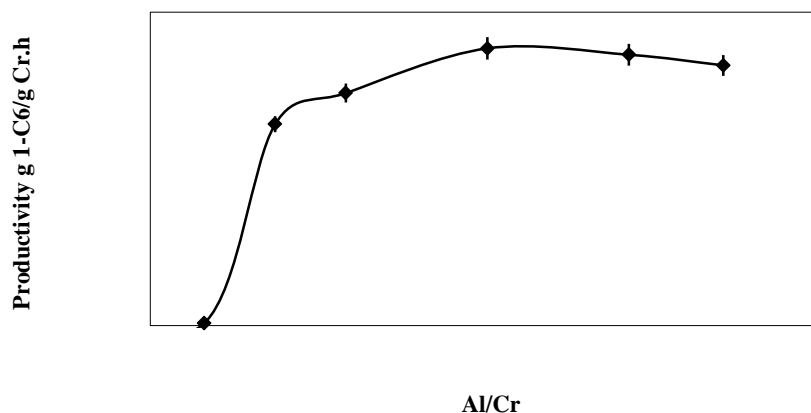
شماره آزمایش	Al/Cr	۱-هگزن (ml)	1-C ₆ in C ₆ wt%	فعالیت g 1-C ₆ /g Cr/h	Σ C ₄ wt%	Σ C ₆₋₁ C ₆ wt%	پلی اتیلن (g)
۱۲	۷۰	۰/۱۱	۴۵/۹۵	۳۰۷/۶۳	۰/۱۷۱	۰/۰۲	۱/۷
۱۳	۲۸۰	۰/۵۲	۹۷/۶۲	۱۴۸۳/۹۰	۰/۱۳۹	۰/۰۰۲	۱/۵
۱۴	۳۸۵	۴۵/۵۷	۹۹/۸۹	۱۱۵۷۵۴/۳۲	۰/۱۶۴	۰/۰۰۸	۰/۶
۱۵	۴۹۰	۴۷/۱۱	۹۹/۸۸	۱۳۳۶۴۰/۷۰	۰/۰۵۴	۰/۰۰۹	۰/۷
۱۰	۷۰۰	۵۶/۱۵	۹۹/۹۷	۱۵۹۲۸۳/۰۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۱
۱۶	۹۱۰	۵۴/۸۶	۹۹/۹۶	۱۵۵۶۲۷/۶۱	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۶
۱۷	۱۰۵۰	۵۲/۷۰	۹۹/۹۶	۱۴۹۵۱۱/۰۹	۰/۰۸۳	۰/۰۰۳	۰/۷

غلظت کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/CrCl₃ = ۹/۲ × ۱۰^{-۳} میلی مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ اکی والان، حلال = ۵۰۰ میلی لیتر تولوئن، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = ۹۰ °C.

کمک کاتالیزور علاوه بر اینکه می تواند آلودگی های آب و اکسیژن را حذف کند موجب احیاء آسان کرومیوم نیز می شود. در شکل ۹ نشان داده شده که فعالیت کاتالیزور با افزایش نسبت Al/Cr تا ۷۰۰ افزایش می یابد که به دلیل احیاء آسان کرومیوم است. کاهش فعالیت در غلظت های بالاتر آلکیل آلومینیوم ممکن است مربوط به جذب کمک کاتالیزور، روی مرکز کاتالیزوری در رقابت با مونومر اتیلن باشد (جدول ۲). در غلظت های بالاتر آلکیل آلومینیوم، MAO می تواند به عنوان سم عمل می کند [۷].

مقدار بسیار کمی پلی اتیلن در فرایند تریمریزاسیون اتیلن تشکیل می شود. علت تشکیل مقدار کم پلی اتیلن این است که تشکیل اولین حدواسط متالوسیکلوپنتان در واکنش تریمریزاسیون نیازمند دو مکان خالی برای کثوردیناسیون آلفین است. بنابراین پلی اتیلن، از گونه های آلکیله شده ای که دارای چنین دو مکان خالی نیستند نشأت می گیرد. بلاک و همکارانش در تحقیقی ادعا کردند که تشکیل مقادیر نسبتاً زیاد پلی اتیلن با این کاتالیزور تریمریزاسیون تیتانیومی، احتمالاً مربوط به سد انرژی بسیار کم ۱ kcal mol⁻¹ بین مرحله جایگیری اتیلن و مرحله جابجایی بتاهیدرید برای گونه های تیتانیوم-دی آلکیل

در مکانیزم فعالسازی کاتالیزور است. بنابراین مقداری آلیگومر و/یا پلیمر قبل از ورود کاتالیزور به چرخه تریمریزاسیون تشکیل می‌شود [۱۰].



شکل ۹: تأثیر نسبت Al/Cr روی قابلیت تولید ۱-هگزن (g 1-C₆/g Cr.h) (غلظت کاتالیزور بیس-۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/CrCl₃ (۶) = ۹/۲ × ۱۰^{-۳} میلی‌مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، حلال = ۵۰۰ میلی‌لیتر تولوئن، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = ۹۰ °C، کمک کاتالیزور = ۱۷۰۰ کی‌والان (MAO).

۶. نتیجه‌گیری

در این بخش ابتدا لیگاند سه دندان‌ای SNS که دهنده مرکزی در آنها آمین نوع دوم است تهیه شد. لیگاند با روش‌های مختلف مانند FT-IR، CHNS، ¹HNMR و ¹³CNMR آنالیز شد. آنالیزها نشان داد که لیگاند بیس (۲-دودسیل-سولفانیل‌اتیل)-آمین (SNS) با خلوص بالا سنتز شده است. از لیگاند تهیه شده به همراه CrCl₃(THF)₃ برای سنتز کاتالیزور استفاده شد. از کمپلکس سنتز شده برای تریمریزاسیون اتیلن و تولید ۱-هگزن استفاده شد.

در واکنش‌های تریمریزاسیون اتیلن، تأثیر عوامل مختلف مانند فشار اتیلن، دمای تریمریزاسیون، نوع کمک کاتالیزور، مقدار کمک کاتالیزور روی فعالیت کاتالیزور و گزینش‌پذیری تولید ۱-هگزن بررسی و نتایج زیر حاصل شد.

- با افزایش فشار اتیلن مقدار فعالیت یا بازده تولید ۱-هگزن افزایش پیدا می‌کند.

- با افزایش دما تا ۹۰ °C مکان‌های فعال مناسب به وجود می‌آیند. با افزایش بیشتر دما به دلیل غیرفعال شدن کاتالیزور

و کاهش حلالیت اتیلن، فعالیت کاهش پیدا می‌کند. به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و گزینش‌پذیری قابل قبول ۱-هگزن، تحقیقات بیشتر در ۹۰ °C انجام شدند.

- فعالیت کاتالیزور با افزایش نسبت Al/Cr تا ۷۰۰ افزایش می‌یابد که به دلیل احیاء آسان کرومیوم است. کاهش فعالیت

در غلظت‌های بالاتر آلکیل‌آلومینیوم ممکن است مربوط به جذب کمک کاتالیزور روی مرکز کاتالیزوری در رقابت با مونومر اتیلن باشد



۷. مراجع

- [1]. Dixon, J.T., Green, M.J., Hess, F.M. and Morgan, D.H., Journal of Organometallic Chemistry, **2004**, 689(23), 3641-3668.
- [2]. Manyik, R.M., Walker, W.E. and Wilson, T.P., Union Carbide Corp, **1967**, U.S. Patent 3,300,458.
- [3]. Manyik, R.M., Walker, W.E. and Wilson, T.P., A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization. Journal of Catalysis, **1977**, 47(2), pp.197-209.
- [4]. Briggs, J.R., Chemical Communications, **1989**, (11), pp.674-675.
- [5]. McDermott, J.X., White, J.F. and Whitesides, G.M., Journal of the American Chemical Society, **1973**, 95(13), pp.4451-4452.
- [6]. Emrich, R., Heinemann, O., Jolly, P.W., Krüger, C. and Verhovnik, G.P., Organometallics, **1997**, 16(8), pp.1511-1513.
- [7]. McDaniel M.P., Advances in Catalysis. New York: Academic Press, **1985**, 33, 47-67.
- [8]. McGuinness, D.S., Wasserscheid, P., Keim, W., Hu, C., Englert, U., Dixon, J.T. and Grove, C., Chemical Communications, **2003**, (3), 334-335.
- [9]. Clark, A. and Bailey, G.C., Journal of Catalysis, **1963**, 2(3), 230-240.
- [10]. Blok, A.N., Budzelaar, P.H. and Gal, A.W., Organometallics, **2003**, 22(13), 2564-2570.

تاثیر کاتالیزورهای بیس (۲-آلکیل یا آریل-سولفانیل اتیل) آمین بر پایه کرومیوم (CrCl₃/SNS) در فعالیت و گزینش پذیری تریمریزاسیون اتیلن

محمد رضا معرفت سفیدان^۱، ابراهیم احمدی^{۱*}، زهرا محمدنیا^۲

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Ahmadi@znu.ac.ir

چکیده

لیگندهای بیس (۲-آلکیل یا آریل-سولفانیل اتیل) آمین (SNS) و کاتالیزورهای تریمریزاسیون بر پایه کرومیوم (CrCl₃/SNS) با راندمان و خلوص بالا سنتز شد و شناسایی آنها با روش‌های مختلفی مانند ¹HNMR، CHNS و FT-IR انجام شد. استخلاف‌های روی اتم سولفور اثر دوگانه روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور دارند. هر چه استخلاف‌های روی سولفور کوچکتر باشند حلالیت کاتالیزور در تولوئن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. از طرفی هر چه ممانعت فضایی کمتری داشته باشد احتمال نزدیک شدن اتیلن به سایت فعال و کثوردینه شدن با آن بیشتر شده و فعالیت و گزینش پذیری افزایش خواهد یافت.

واژگان کلیدی: تریمریزاسیون، ۱-هگزن، فعالیت، گزینش‌پذیری، بیس (۲-آلکیل یا آریل-سولفانیل اتیل) آمین

۱. مقدمه

آلفا آلین‌های خطی آلین‌های راست زنجیر هستند که پیوند دوگانه‌شان در انتهای زنجیر یا موقعیت آلفا قرار دارد؛ مانند سایر آلین‌ها، میزان تولید و مصرف این دسته از آلین‌ها رشد قابل ملاحظه‌ای دارد (رشد سالانه ۷-۵ درصد) [۱]. از طرفی چون تولید این دسته از مواد پتروشیمیایی ارزش افزوده‌ی بالایی در مقایسه با سایر تولیدات پتروشیمی دارد، تولید این ترکیبات توجه بسیاری از شرکت‌های تجاری را به خود جلب کرده است و با توجه به رشد بالای تولید پلی‌آلین‌ها، میزان تقاضا برای آلفا آلین‌های خطی به‌عنوان کمک‌مونومر افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت. در جدول ۱ انواع آلفا آلین‌ها و بعضی از خواص فیزیکی آن‌ها نشان داده شد.

به‌طور کلی ده شرکت در تولید انواع آلفا آلین‌های خطی نقش دارند که از این بین شل، شورون و بریتیش پترولیوم-آموکو با در اختیار داشتن بیش از ۷۵ درصد کل تولیدات آلفا آلین‌های خطی، عمده‌ترین تولیدکنندگان آلفا آلین محسوب می‌شوند. آمریکا با مصرف حدود ۶۶ درصد و اروپای غربی با مصرف حدود ۲۷ درصد مهم‌ترین مصرف‌کنندگان این دسته از ترکیبات در جهان هستند. میزان ظرفیت تولید جهانی آلفا آلین‌های خطی بیش از ۴/۵ میلیون تن در سال است.

جدول ۱- انواع آلفاآلفین‌ها و خواص فیزیکی آن‌ها

ترکیب	وزن مولکولی	نقطه جوش (°C)	چگالی (gr/cm ³)
۱- بوتن	۵۶	-۶	۰/۵۸۸۸
۱- پنتن	۷۰	۳۰	۰/۶۴۳۰
۱- هگزن	۸۴	۶۳/۴۹	۰/۶۷۳۲
۱- هپتن	۹۸	۹۳/۶۴	۰/۶۹۷۰
۱- اکتن	۱۱۲	۲۸/۱۲	۰/۷۱۴۹
۱- نونن	۱۲۶	۱۴۶/۸۷	۰/۷۲۹۲
۱- دکن	۱۴۰	۱۷۰/۵۷	۰/۷۴۰۸

جدول ۲ شامل تولیدکننده‌های اصلی آلفاآلفین‌ها و نیز میزان تولید این شرکت‌ها است. شرکت شورون با حدود ۱/۵ میلیون تن تولید در سال بیشترین تولید آلفاآلفین‌ها را به خود اختصاص داده و شیل و بریتیش پترولیوم-آموکو به ترتیب با حدود ۱/۳۵ و ۱ میلیون تن در سال در رتبه‌های دوم و سوم قرار دارند. شرکت‌هایی که اخیراً اقدام به تولید این ترکیبات کردند، عمدتاً شرکت‌های آسیایی هستند که سهم آن‌ها در تولید آلفاآلفین‌های خطی چندان زیاد نیست [۲].

جدول ۲- شرکت‌های تولیدکننده آلفاآلفین‌های خطی و میزان تولید (ژوئن ۲۰۰۱)

نام شرکت	میزان تولید (هزار تن/سال)	نام شرکت	میزان تولید (هزار تن/سال)
شیل	۱۳۵۰	اسپولانا	۱۲۰
شورون	۱۵۰۰	نیژنکامز کنفتخین*	۱۸۱
پترولیوم-آموکو	۱۰۶۵	ساسول	۲۳۶
ایدمیتسو	۵۵	شیمیایی قطر	۴۷
میتسوبیشی	۶۰	سابیک	۱۵۰

۲. کاربرد آلفاآلفین‌های خطی

توزیع، میزان و کاربرد آلفاآلفین‌های خطی در جدول‌های ۳ و ۴ آورده شده است. به‌طور کلی، مهم‌ترین کاربرد این ترکیبات عبارت‌اند از [۳-۵]:

- کمک‌مونومر: به‌ویژه برای تهیه‌ی کوپلیمر LLDPE;
- الکل‌های اُکسو: برای تهیه‌ی شوینده‌ها و پلاستیک.
- پلی آلفاآلفین‌ها: در تهیه‌ی روان‌کننده‌های صنعتی.

^۴ Nizhnkamsknhin

مصرف عمده آلفاآلفین‌های خطی در تولید کوپلیمرها و آکسوالکل‌ها است. این کوپلیمرها خواص مکانیکی بسیار خوب و قابل توجهی از جمله مقاومت در برابر فشار و شکستن از خود نشان می‌دهند.

جدول ۳- توزیع مصرف آلفاآلفین‌های خطی در کشورهای مختلف

موارد مصرف	آمریکای شمالی (درصد)	اروپای غربی (درصد)	ژاپن (درصد)
کمک‌مونومر	۳۷/۷	۳۰/۴	۵۸/۴
آکسو الکل‌ها	۲۹/۸	۳۳/۱	۱۴/۳
پلی آلفین‌ها	۱۰/۹	۲۶/۸	-
سایر موارد	۲۱/۶	۹/۷	۲۷/۳

آلفا آلفین‌ها هم به صورت تک برش و هم به صورت مخلوطی از چند برش با کاربردهای مختلف وجود دارند برخی

از آن‌ها عبارت‌اند از:

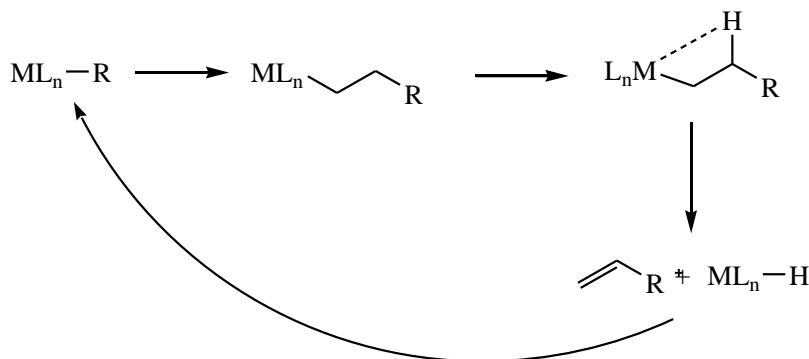
- C₄-C₈ پلیمرها و کمک‌مونومر پلی‌اتیلن
- C₆-C₁₈ اسیدهای چرب سبک و مرکاپتان‌ها
- C₆-C₁₀ الکل‌های پلاستی سایزر و تولید نرم‌کننده‌ها
- C₁₀-C₁₂ پلی‌آلفاآلفین‌ها به‌عنوان پایه اصلی در ساخت روان‌کننده‌های سنتزی
- C₁₀-C₁₆ الکل‌های مصرفی در پاک‌کننده‌ها
- C₁₆-C₁₈ عوامل فعال سطحی (سورفکتانت‌ها) و اضافه شونده‌های روغن
- C₂₀-C₃₀ مواد شیمیایی حفاری و میدان‌های نفتی و جایگزین برای واکس.

جدول ۴- میزان مصرف آلفا آلفین‌ها

نوع مصرف	مقدار (درصد)
کمک‌مونومر	۳۷
آکسو الکل‌ها	۳۰
پلی آلفین‌ها	۱۴
سایر موارد	۱۹

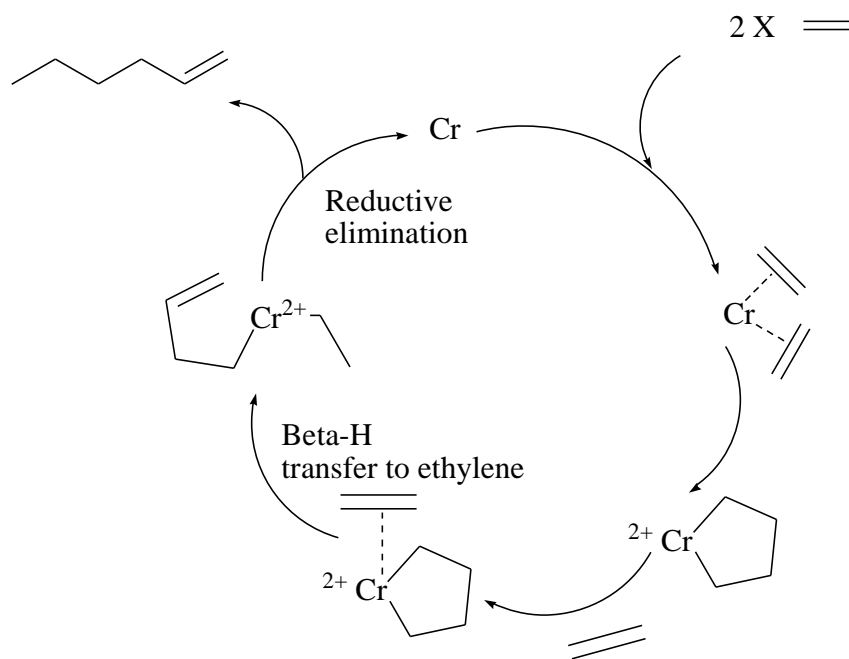
۳. مکانیسم تریمریزاسیون اتیلن

کوزی و آرمن در سال ۱۹۶۴ مکانیسمی برای الیگومریزاسیون اتیلن پیشنهاد کردند. طبق مکانیسم پیشنهادی، ابتدا اتیلن به فلز کئوردینه شده و سپس به درون پیوند آلکیل-فلز واسطه نفوذ می‌کند که تکرار این عمل موجب رشد زنجیره می‌شود. در پایان با انتقال هیدروژن بتا به فلز، گونه‌های فعال فلز-هیدرید تشکیل و سپس آلفاآلفین خطی آزاد می‌شود (شکل



شکل ۱- مکانیسم پیشنهادی کوزی و آرمن

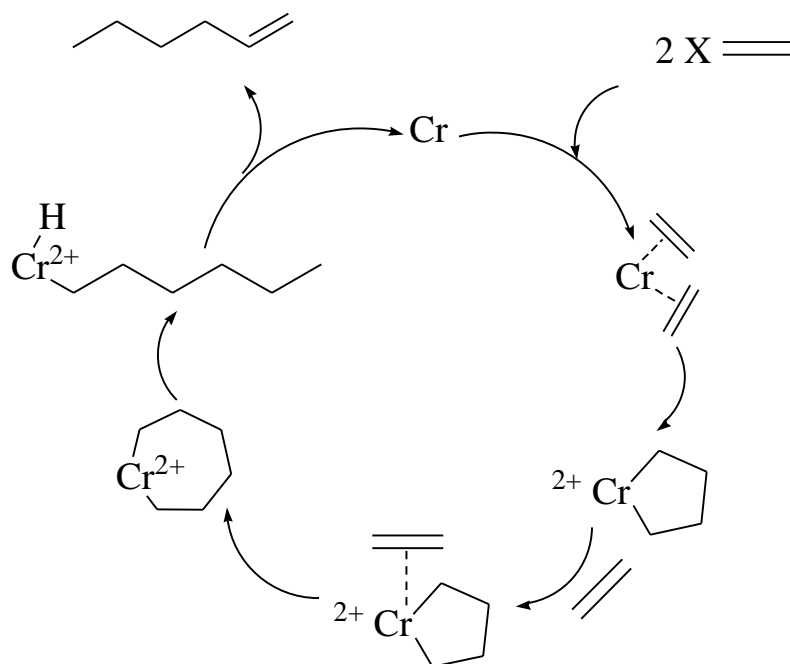
در اوایل سال ۱۹۷۰ مکدرموت و همکاران از طریق نشان دادن حدواسط‌های واکنش متالوسیکلی، وجود متالوسیکل‌های Pt(II) را اثبات کردند [۷]. مانیک اولین مکانیسم برای تریمریزاسیون گزینشی کروماتیلن و تولید ۱-هگزن بر پایه‌ی متالوسیکل را پیشنهاد داد. مکانیسم شامل کئوردینه شدن دو مولکول اتیلن به فلز و تشکیل کروموسیکلوپروپان است. سپس انتقال هیدروژن بتا از واسطه‌ی کروموسیکلوپنتان به اتیلن کئوردینه شده‌ی سوم موجب تشکیل واسطه‌ی کرومیوم‌بوتیل‌اتیل می‌شود. در انتها حذف کاهشی در واسطه‌ی دی‌آلکیل رخ می‌دهد و ۱-هگزن تولیدشده آزاد می‌شود (شکل ۲) [۸].



شکل ۲- مکانیسم پیشنهادی مانیک

پس از مکانیسم‌های پیشنهادشده، بریجس پیشنهاد کرد که بجای انتقال هیدروژن بتا به اتیلن سوم، اتیلن به درون پیوند آلکیل-فلز گونه‌های متالوسیکلوپنتان نفوذ کرده و حدواسط متالوسیکلوپنتان تشکیل می‌شود. سپس حلقه هفت‌تایی باز و

گونه‌های کرومیوم هگزنیل هیدرید تشکیل می‌شود. در انتها با حذف کاهشی گونه‌های کرومیوم هگزنیل هیدرید ۱-هگزن آزاد می‌شود (شکل ۳) [۹].



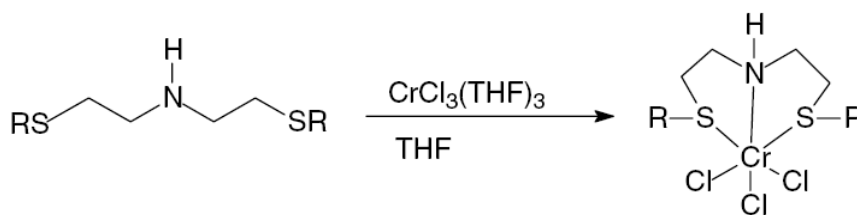
شکل ۳- مکانیسم پیشنهاد شده توسط بریجس

همچنین بریجس پیشنهاد کرد، در صورتی که داخل شدن اتیلن به درون پیوند آلکیل-فلز سریع‌تر از تجزیه‌ی گونه‌ی متالوسیکلوپنتان (منجر به تشکیل ۱-بوتن می‌شود) باشد، ۱-هگزن به صورت گزینشی تولید می‌شود. به عبارت دیگر، رهاسازی ۱-هگزن باید سریع‌تر از داخل شدن بیشتر اتیلن به داخل متالوسیکلوپنتان و تشکیل حلقه‌های بزرگ‌تر باشد. اثبات این مکانیسم به وسیله‌ی شناسایی ساختارهای بلوری پنج و هفت عضوی گونه‌های متالوسیکل در سال‌های بعدی انجام شد. همچنین نشان دادند که حدواسط‌های هفت عضوی برای تولید ۱-هگزن مناسب‌ترینند.

۴. لیگاندهای بر پایه مخلوط دهنده‌های الکترونی S و N

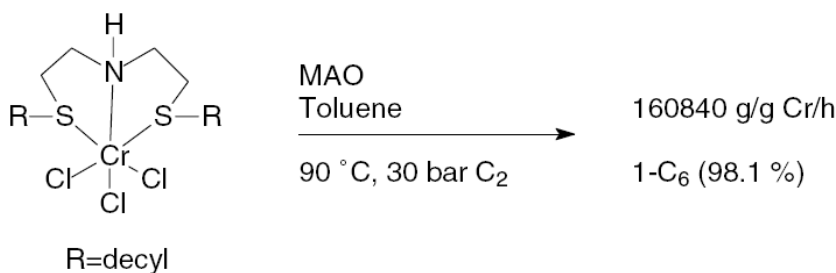
۴-۱. لیگاند بیس سولفانیل آمین (RSCH₂CH₂NHCH₂CH₂SR)

در حین مطالعه لیگاندهای بر پایه فسفر تعدادی از محققان [۱۰] نشان دادند از آنجائی که گروه‌های آویزان فسفین از سیستم PNP به عنوان اتم‌های دونور نرم به آسانی قادر به تعادل تفکیک-تجمع هستند، خصوصیات الکترون‌دهندگی گروه‌های تیواتری نیز باید مشابه باشد. در ابتدا لیگاندهای آلکیلی SNS با ممانعت فضایی کم انتخاب شدند چون این استخلافات روی سیستم‌های PNP نتایج خوبی را نشان دادند. لیگاندهای SNS با استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت با راندمان خوب تهیه شدند. سپس با CrCl₃(THF)₃ در دمای اتاق واکنش دادند و کمپلکس [بیس-(۲-آلکیل سولفانیل-اتیل)-آمین]CrCl₃ را با راندمان خوب تولید کردند (شکل ۴-۴).



شکل ۴- واکنش لیگاندهای بیس سولفانیل آمین با $CrCl_3(THF)_3$ [۱۰]

واکنش تریمریزاسیون اتیلن در دمای $90^\circ C$ و فشار اتیلن ۴۰ بار با استفاده از کمپلکس [بیس-(۲-دسیل سولفانیل-اتیل)-آمین] $CrCl_3$ فعال شده با ۲۸۰ کی‌والان MAO منجر به تولید مخلوطی حاوی ۹۸/۴٪ C_۶ (۹۹/۷٪ C_۶-۱ و ۹۸/۱٪ C_۶-۱ کل) شد (شکل ۵-۵). فقط ۰/۱۶٪ پلی اتیلن تشکیل شد و فعالیت کاتالیزوری ۱۶۰۸۴۰ g/g Cr/h بود. این نتایج خیلی بالاتر از کمپلکس [بیس-(۲-اتیل سولفانیل-اتیل)-آمین] $CrCl_3$ کم محلول تر بود.



شکل ۵- تشکیل کمپلکس [بیس-(۲-آکیل سولفانیل-اتیل)-آمین] $CrCl_3$ [۱۰]

همچنین فهمیده شد که کمپلکس‌های خیلی محلول می‌توانند با مقادیر بسیار کمی از MAO (۳۰-۱۰۰ کی‌والان) فعال شوند و این مسأله به دلیل قیمت بالای MAO از نقطه نظر تجاری حائز اهمیت است. ساختار کریستالی [بیس-(۲-اتیل سولفانیل-اتیل)-آمین] $CrCl_3$ ژئومتری اکتاهدرال با آرایش نصف‌النهاری برای لیگاند را نشان داد. زوایا و فواصل پیوند لیگاند-فلز در سیستم‌های SNS و PNP خیلی مشابه هستند و گروه تیواتری می‌تواند جایگزین مؤثری برای گروه دهنده فسفین در موارد خاص باشد. لیگاندهای ارزان همراه با متیل آلومینوکسان بسیار کم به همراه فعالیت و گزینش پذیری بسیار بالای (بالاتر از ۹۷٪) این سیستم‌ها، آنها را کاندیدهای مناسبی برای تجاری سازی ۱-هگزن می‌سازد.

۵. روش تجربی

۵-۱. مشخصات کلی مواد اولیه مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش (سدیم، سود، بنزوفنون، تری کلرید کرومیوم، متیل آلومینوکسان ۱۰ wt٪، بیس(۲-کلرواتیل) آمین هیدروکلرید، ۱-دودکان تیول، بنزیل مرکاپتان، اتان تیول، پنتان تیول و سیکلو هگزان تیول) همه از

خلوص آزمایشگاهی برخوردار بودند و به همان صورت دریافتی، بدون تخلیص بیشتر استفاده شدند. حلال‌های اتانول، دی اتیل‌تر، تولوئن، نرمال هگزان و تتراهیدروفوران از واحد پتروشیمی خریداری و بعد از خشک‌کردن استفاده شدند.

۵-۲. سنتز لیگاندهای بیس-(۲-آلکیل/آریل-سولفانیل-اتیل)-آمین

از روش کلی زیر برای سنتز لیگاندها استفاده شد:

سود (25 mmol) در 25 میلی‌لیتر اتانول حل شد. سپس دمای ظرف واکنش به صفر درجه سانتی‌گراد رسانده شد و تیول موردنظر (25 mmol) به آن اضافه شد. در ادامه محلول حاوی (8/33 mmol) بیس-(۲-کلرواتیل)-آمین‌هیدروکلرید در 16 میلی‌لیتر اتانول در دمای صفر درجه سانتی‌گراد اضافه شد و محلول به مدت 2 ساعت هم زده شد. سپس به مدت یک شب در دمای اتاق هم زده شد. محلول حاصل صاف شده و مابع زیر صافی تحت خلأ خشک شد. باقیمانده داخل پترولیوم‌اتر یا هگزان ریخته شد تا مواد اولیه واکنش نداده جدا شوند. سپس به باقیمانده، دی‌اتیل‌تر خشک اضافه نموده و مجدداً فیلتر و تحت خلأ خشک شد. با تغییر دادن تیول، با همین روش کلی 5 لیگاند بیس-(۲-آلکیل/آریل-سولفانیل-اتیل)-آمین سنتز شد.

۵-۳. روش کلی برای تهیه کاتالیزور CrCl₃/SNS

محلول (0/235 mmol) از لیگاند بیس-(۲-آلکیل/آریل-سولفانیل-اتیل)-آمین مورد نظر در 10 میلی‌لیتر تتراهیدروفوران به محلول (0/215 mmol) کرومیوم تری کلریدتری تتراهیدروفوران در 10 میلی‌لیتر تتراهیدروفوران در دمای اتاق اضافه شد. محلول به سرعت به رنگ سبز-آبی تغییر پیدا کرد و به مدت 10 دقیقه در همین دما هم زده شد. سپس حلال تحت خلأ خارج شد. 10 میلی‌لیتر دی‌اتیل‌تر کاملاً خشک به باقیمانده اضافه شد (افزایش اتر برای رسوب کردن کاتالیزور بود). محلول به مدت یک شب داخل یخچال نگه‌داشته شد. سپس محلول حاوی کاتالیزور، سانتریفوژ و جامد سبز-آبی باقیمانده سه بار با دی‌اتیل‌تر شسته شد. در تمام مراحل از اتمسفر نیتروژن کاملاً خشک استفاده شد. در نهایت تحت خلأ و نیتروژن خشک شد. با استفاده از همین روش 5 کاتالیزور CrCl₃/SNS سنتز شد.

۵-۴. تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای تهیه شده

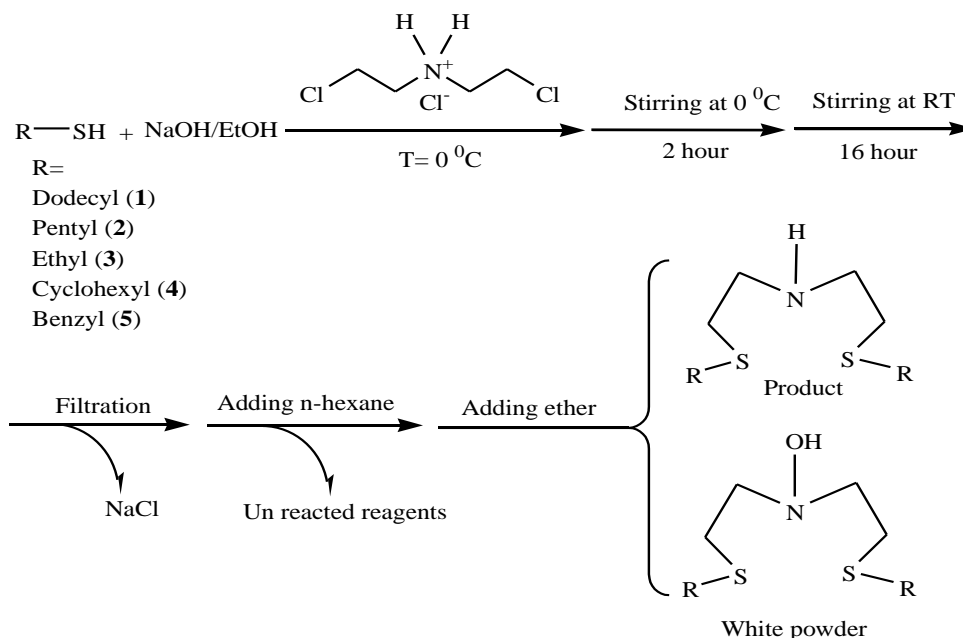
تریمریزاسیون اتیلن در راکتور بوچی یک لیتری مدل BMD 300 از جنس استیل مجهز به همزن مغناطیسی ساخت سوئیس (قابل استفاده تا فشار 60 بار و دمای 400 درجه سانتی‌گراد) انجام شد. دمای راکتور توسط حمام روغن Lauda مدل RP 845 کنترل شد. دمای درون حمام و داخل راکتور با استفاده از نمایشگرهای دیجیتالی دستگاه گردش تنظیم شد. فشار داخل راکتور و سرعت همزن نیز توسط نمایشگرهای دیجیتالی راکتور بررسی شد.

به منظور تریمریزاسیون، ابتدا راکتور بوچی در دمای ۱۲۰ °C تحت جریان نیتروژن خشک و خالص به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. بعد از اینکه هوا تخلیه شد راکتور سه بار با نیتروژن پر و خالی و با اتیلن پرچ شد. سپس راکتور به دمای مورد نظر رسید و حلال تزریق شد. منتظر ماندیم تا دمای راکتور در مقدار مورد نظر ثابت شود. سپس متیل آلومینوکسان/تولوئن تزریق شد. بعد از تعادل به مدت ۱۰ دقیقه، سوسپانسیون کاتالیزور/حلال تزریق شده تا تریمریزاسیون آغاز شود. دمای واکنش و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت نگهداشته شد و بعد از ۳۰ دقیقه راکتور تا دمای ۱۰ °C - سرد شد. گاز خروجی در بالن های مخصوص GC جمع آوری شد. فاز مایع نیز از شیر انتهای راکتور جمع آوری شد. گاز و مایع جمع آوری شده برای آنالیز GC فرستاده شدند. پلی اتیلن تولید شده نیز توسط متانول شسته، خشک و توزین شد. تأثیر عوامل مختلف مانند دمای تریمریزاسیون، نوع و مقدار کمک کاتالیزور، فشار تریمریزاسیون و حلال روی مقدار محصول تریمریزاسیون و گزینش پذیری آن بررسی شد.

۶. بحث و نتیجه گیری

۱-۶. سنتز لیگاندهای (RSCH₂-CH₂)₂NH (R=alkyl, aryl)

لیگاندهای سه دندانه SNS که دهنده مرکزی در آنها آمین نوع دوم (دارای استخلاف H) است طبق روش مک گینس و همکارانش با مقداری تغییر مطابق شکل ۶ تهیه شدند [۱۱]. لیگاندها و جسم سفید تولید شده برای هر یک از آنها با روش های مختلف مانند FT-IR، CHNS، ¹HNMR و ¹³CNMR آنالیز شدند.



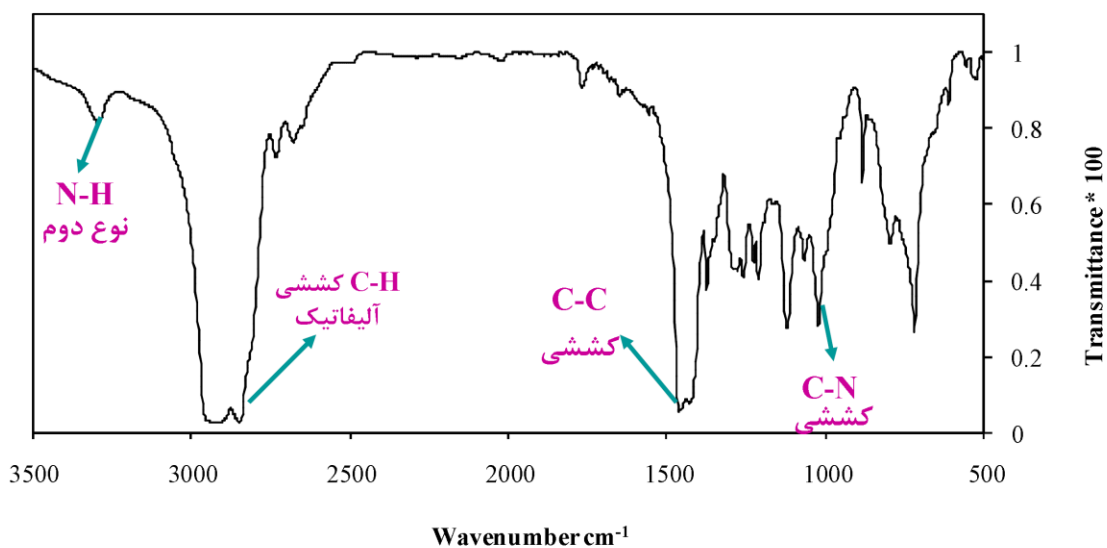
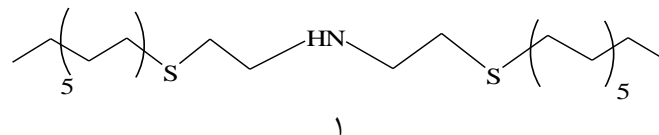
شکل ۶ روش کلی تهیه لیگاندهای (RSCH₂-CH₂)₂NH (R=alkyl, aryl)

در این روش تیول‌های واکنش‌نداده از محصول نهایی با استفاده از حلال نرمال-هگزان به روش استخراج مایع-مایع جدا شدند. با استخراج مایع-مایع، روغن بی‌رنگ (حاوی محصول) از واکنشگرهای واکنش‌نداده توسط هگزان جدا شد که در ادامه به دی‌اتیل‌اتر اضافه شده و فیلتر شد.

در طول خشک کردن مایع زیرصافی تحت خلأ، هنگامی که دما به دلیل تبخیر دی‌اتیل‌اتر کاهش یافت جسم سفیدرنگی (حجیم با دانسیته کم) شروع به تشکیل شدن می‌کند. این جسم سفید جدا شد و محصول به صورت روغن بی‌رنگی باقی ماند. آنالیز لیگاندهای تولید شده با روش‌های مختلف مانند $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، FT-IR و CHNS نشان دادند که تمام آنها از خلوص بالایی برخوردار بودند.

۱-۱-۶. لیگاند بیس-۲-دودسیل سولفانیل-اتیل-آمین (۱)

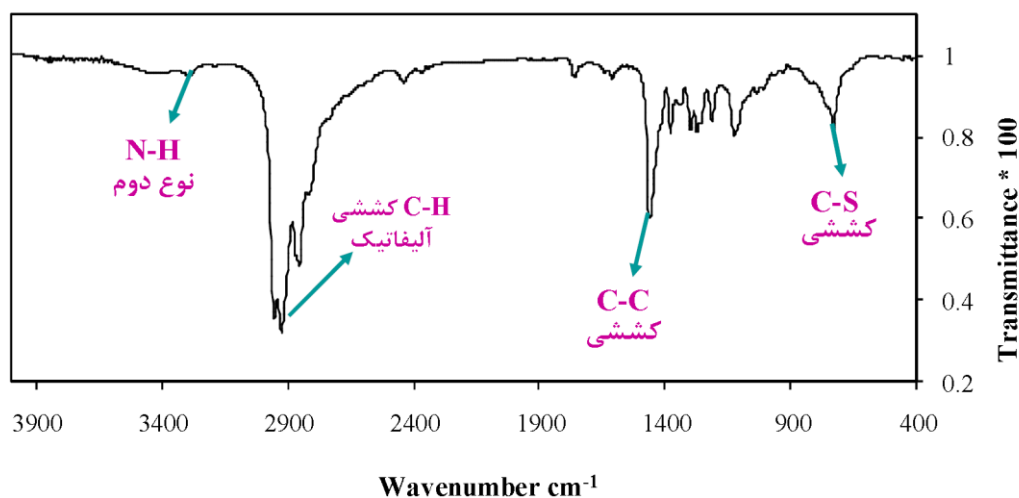
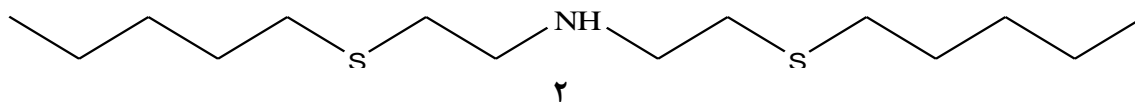
لیگاند ۱ به صورت روغن بی‌رنگی بود که با راندمان ۸۸ درصد تولید شد. طبق ۷ پیک جذب متوسط در 3296 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم است. نوار پهن در 2926 cm^{-1} مربوط به کششی آلیفاتیک است. نوار ضعیف در 1068 cm^{-1} مربوط به کششی C-N است. C-S در ناحیه $700-600\text{ cm}^{-1}$ نوار جذبی می‌دهد که به علت ضعیف بودن و امکان تغییر مکان آن، در تعیین ساختمان مولکولی ارزش کمی دارد. لیگاند خالص به صورت مایع روغنی شکل بی‌رنگ است. در مقالات مختلف این لیگاند به صورت نیمه‌جامد گزارش شد [۱۱] در حالی که اگر خالص‌سازی لیگاند کامل انجام شود شکل آن به صورت روغنی است.



شکل ۷- طیف FT-IR لیگاند بیس-۲-دودسیل سولفانیل-اتیل-آمین (۱)

۶-۱-۲. لیگاند بیس-(۲-پنتیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۲)

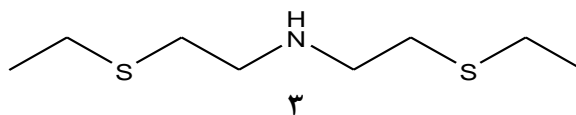
لیگاند ۲ به شکل روغن بی رنگ بود که با راندمان ۵۷ درصد تولید شد. طبق شکل ۸ پیک جذب ضعیف در 3296 cm^{-1} نشان دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم است. نوار پهن در 2925 cm^{-1} ، مربوط به کششی آلیفاتیک است. C-S در ناحیه 729 cm^{-1} نوار جذبی ضعیفی می دهد.

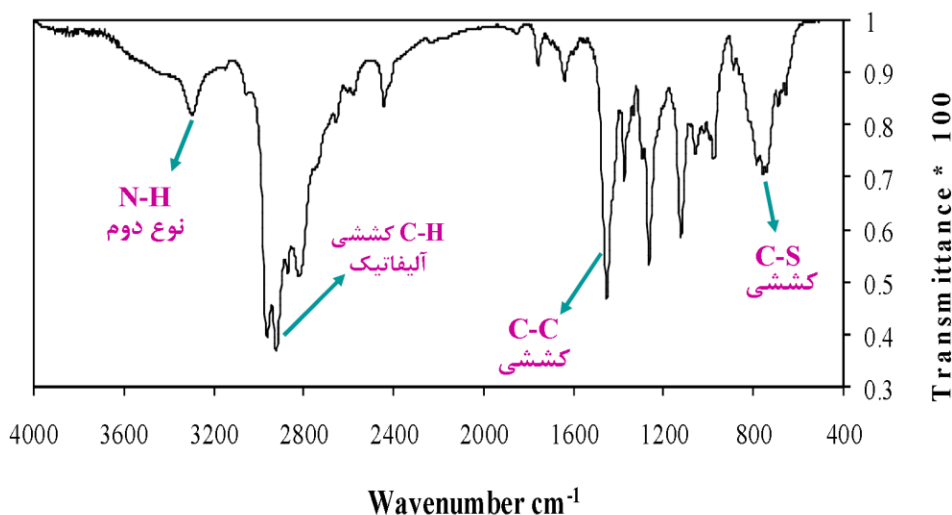


شکل ۸- طیف FT-IR لیگاند بیس-(۲-پنتیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۲)

۶-۱-۳. لیگاند بیس-(۲-اتیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۳)

لیگاند ۳ به شکل روغن بی رنگی بود که با راندمان ۲۰ درصد تولید شد. طبق شکل ۹-۹ پیک جذبی متوسط در 3294 cm^{-1} نشان دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم در ساختار لیگاند است. نوار پهن در 2922 cm^{-1} ، مربوط به C-H کششی آلیفاتیک است. C-S در ناحیه 729 cm^{-1} نوار جذبی ضعیفی می دهد.





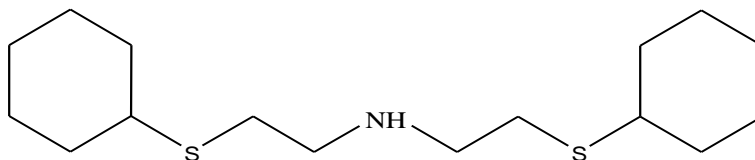
شکل ۹- طیف FT-IR لیگاند بیس-(۲-اتیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۳)

۴-۱-۶. لیگاند بیس-(۲-سیکلو هگزیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۴)

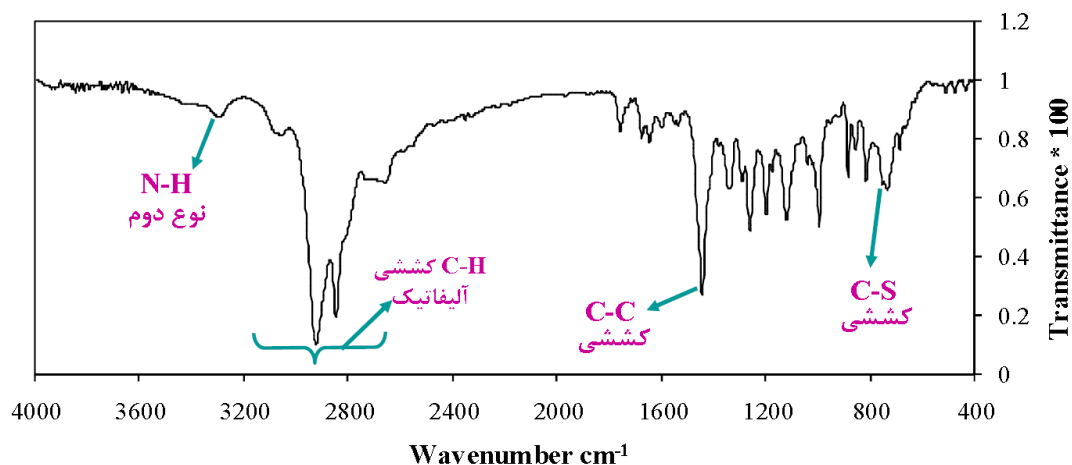
لیگاند ۴ به صورت روغن بی رنگی بود که با راندمان ۵۷ درصد تولید شد. طبق شکل ۱۰-۱۰ پیک جذبی متوسط در cm^{-1}

3272 نشان دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم در ساختار لیگاند است. نوار پهن در 2917 cm^{-1} مربوط به C-H

کششی آلیفاتیک است. C-S در ناحیه 735 cm^{-1} نوار جذبی ضعیفی می دهد.



۴

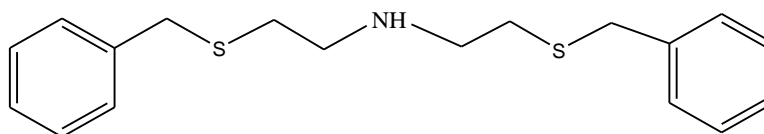


شکل ۱۰- طیف FT-IR لیگاند بیس-(۲-سیکلو هگزیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۴)

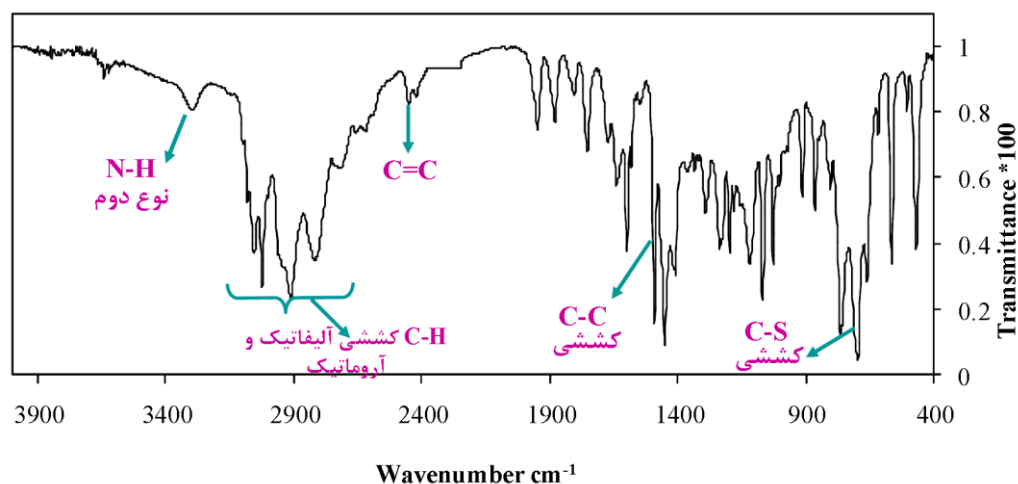
آنالیز عنصری لیگاند بیس-(۲-سیکلوهاگزیل سولفانیل-اتیل)-آمین ($C_{16}H_{31}NS_2$) به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) C , H , N و S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۵-۱-۶. لیگاند بیس-(۲-بنزیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۵)

لیگاند ۵ به صورت نیمه جامد بی رنگی بود که با راندمان ۳۷ درصد تولید شد. طبق شکل ۱۱-۱۱ پیک جذبی متوسط در $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده حضور عامل آمین ($N-H$) نوع دوم در ساختار لیگاند است. نوار پهن در $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ مربوط به کششی آلیفاتیک و آروماتیک است. $C-S$ در ناحیه 697 cm^{-1} نوار جذبی ضعیفی می دهد.



۵

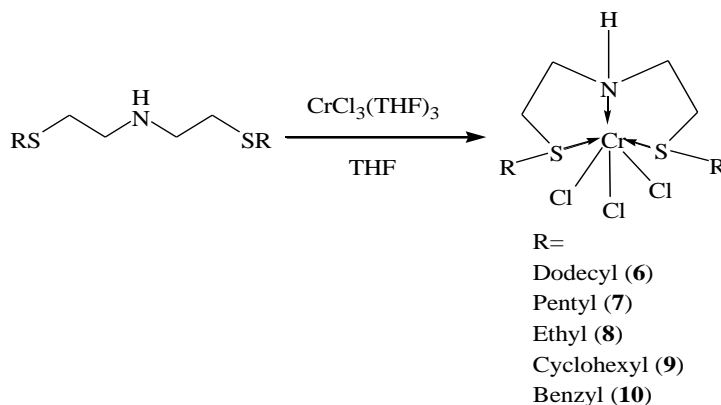


شکل ۱۱- طیف FT-IR لیگاند بیس-(۲-بنزیل سولفانیل-اتیل)-آمین (۵)

آنالیز عنصری لیگاند بیس-(۲-بنزیل سولفانیل-اتیل)-آمین ($C_{18}H_{23}NS_2$) به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) C , H , N و S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۲-۶. سنتز کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$

کاتالیزورهای $CrCl_3/SNS$ بر اساس روش کلی مطابق شکل ۱۲ تهیه شدند. هنگامی که لیگاندهای SNS (۱-۵) با $CrCl_3(THF)_3$ واکنش می دهند، کمپلکس های ۶-۱۰ فوراً تشکیل می شوند که دارای رنگ سبز-آبی با راندمان حدوداً ۶۰-۸۰ درصد هستند. این واکنش در دمای اتاق و با سرعت قابل توجهی انجام می شود.

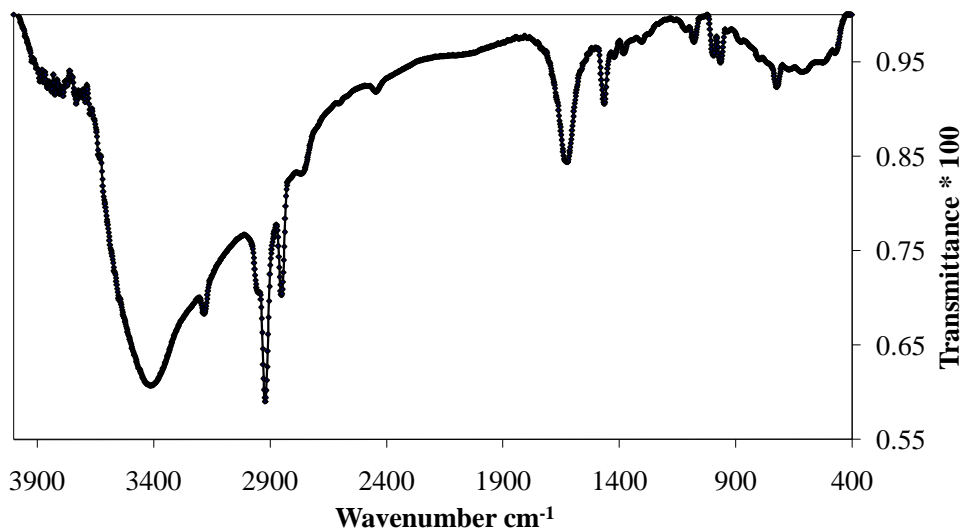


شکل ۱۲- روش کلی تهیه کاتالیزورهای CrCl_3/SNS

۳-۶. شناسایی کاتالیزورهای CrCl_3/SNS

۱-۳-۶. کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین ($\text{CrCl}_3/6$)

کاتالیزور ۶ جامد سبز-آبی با راندمان ۸۰ درصد است. طبق شکل ۱۳-۱۳ پیک جذب متوسط در 3183 cm^{-1} نشان دهنده حضور عامل آمین (N-H) نوع دوم است. نوار پهن در 2920 cm^{-1} ، مربوط به کششی آلیفاتیک است. نوار ضعیف در 1622 cm^{-1} و 1464 cm^{-1} مربوط به کششی Cr-Cl است. آنالیز عنصری کاتالیزور ۶ ($\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{Cl}_3\text{CrNS}_2$) به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) $53/19$ (۵۲/۸۵) C، $9/41$ (۹/۹۶) H، $2/22$ (۲/۳۵) N و $10/14$ (۹/۹۶) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.



شکل ۱۳- طیف FT-IR کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین ($\text{CrCl}_3/6$)

۶-۳-۲. کاتالیزور بیس-(۲-پنتیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۷)

کاتالیزور ۷ جامد سبز-آبی با راندمان ۸۵ درصد است. آنالیز عنصری کاتالیزور $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{CrNS}_2$ به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) $38/58$ (۳۷/۴۵) C، $7/17$ (۷/۰۲) H، $3/21$ (۳/۴۵) N و $14/71$ (۱۴/۳۰) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۶-۳-۳. کاتالیزور بیس-(۲-اتیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۸)

کاتالیزور ۸ جامد سبز-آبی با راندمان ۸۰ درصد است. آنالیز عنصری کاتالیزور $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{CrNS}_2$ به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) $27/32$ (۲۷/۵۰) C، $5/44$ (۵/۹۱) H، $3/98$ (۴/۰۵) N و $18/23$ (۱۸/۹۷) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۶-۳-۴. کاتالیزور بیس-(۲-سیکلو هگزیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۹)

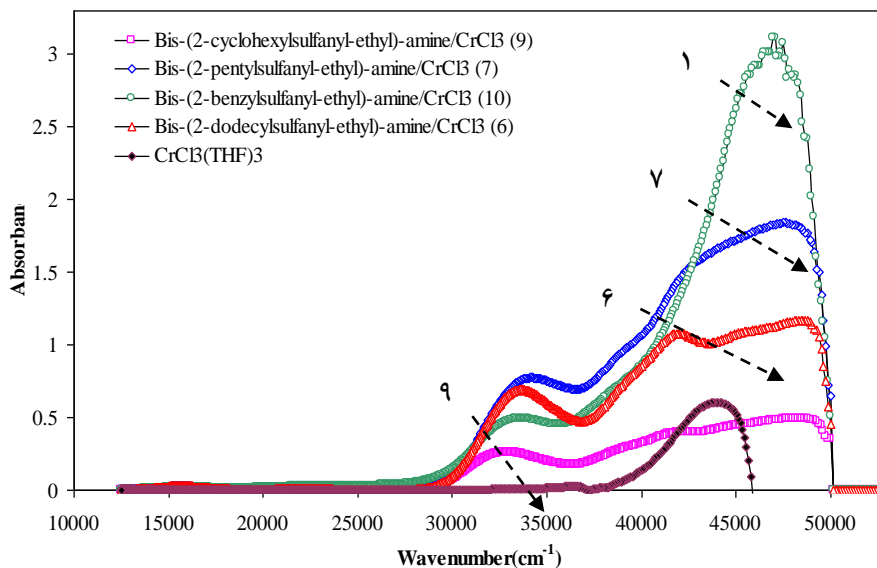
کاتالیزور ۹ جامد سبز-آبی با راندمان ۷۰ درصد است. آنالیز عنصری کاتالیزور $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{CrNS}_2$ به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) $41/78$ (۴۱/۳۴) C، $6/79$ (۶/۹۷) H، $3/05$ (۳/۲۶) N و $13/58$ (۱۳/۵۸) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۶-۳-۵. کاتالیزور بیس-(۲-بنزیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۱۰)

کاتالیزور ۱۰ جامد سبز-آبی با راندمان ۷۰ درصد است. آنالیز عنصری کاتالیزور $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{CrNS}_2$ به ترتیب مقادیر تئوری (تجربی) $45/43$ (۴۵/۰۵) C، $4/87$ (۴/۵۶) H، $2/94$ (۲/۶۷) N و $13/48$ (۱۳/۸۴) S را برای هر یک از عناصر نشان داد.

۶-۴. بررسی طیف UV-Visible کاتالیزورهای ۱۰-۶

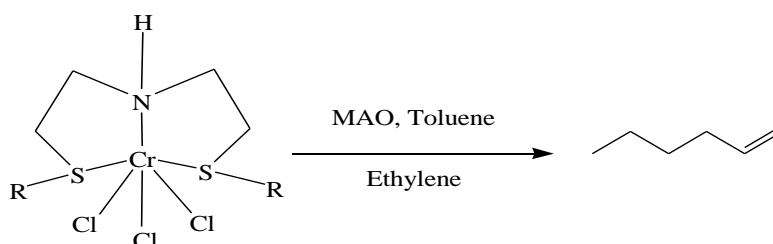
کمپلکس‌های کاتالیزوری (۱۰-۶) هندسه اکتاهدرال را نشان دادند که در آن $\text{Cr}^{(\text{III})}$ در یک آرایش نصف‌النهاری با SNS کئوردینه شده است [۱۲]. شکل ۱۴-، طیف الکترونی کمپلکس $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ را با کاتالیزورهای CrCl_3/SNS مقایسه می‌کنند.



شکل ۱۴- طیف ناحیه UV-Visible کمپلکس $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ در مقایسه با کاتالیزورهای CrCl_3/SNS

۵-۶. تریمریزاسیون اتیلن

تریمریزاسیون در یک راکتور یک لیتری و تحت فشار اتیلن انجام می‌شود. واکنش انجام شده داخل راکتور در شکل ۱۵ نشان داده شده است. دمای واکنش و فشار اتیلن در کل فرایند ثابت باقی ماند و در انتها محصول تریمریزاسیون با کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. در واکنش‌های تریمریزاسیون اتیلن، تأثیر عوامل مختلف مانند فشار اتیلن، دمای تریمریزاسیون، نوع کمک کاتالیزور، مقدار کمک کاتالیزور و نوع حلال روی فعالیت کاتالیزور و گزینش پذیری تولید ۱-هگزن بررسی شد. واکنش‌های تریمریزاسیون تحت شرایط مختلف مقدار بسیار کمی پلی اتیلن، ایزومرهای C_4 و C_6 به عنوان محصول جانبی تشکیل شد. بهینه‌سازی تریمریزاسیون فقط برای کاتالیزور بیس-(۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/ CrCl_3 (۶) انجام شد و سایر کاتالیزورها در شرایط بهینه شده آزمایش شدند.



R=
 Dodecyl (6)
 Pentyl (7)
 Ethyl (8)
 Cyclohexyl (9)
 Benzyl (10)

شکل ۱۵- واکنش تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای CrCl_3/SNS

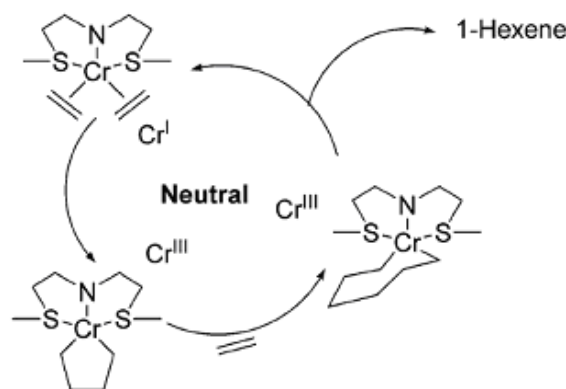
در حقیقت سه ویژگی اصلی در این سیستم‌ها که مسئول گزینش‌پذیری بسیار بالا است شامل موارد زیر هستند که به ترتیب در بخش‌های مختلف تأیید شدند:

۱- حالت اکسیداسیون فلز مرکزی

۲- عاملیت N-H

۳- خصوصاً طبیعت اتم‌های دهنده سولفور

حالت اکسیداسیونی فلز مرکزی (III) است که نسبت به حالت‌های دیگر فعالیت و گزینش‌پذیری بیشتری دارد و از آنجایی که پیش‌ماده $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ در دسترس است بیشتر کارها روی آن انجام شده است. طبق مکانیزم تریمریزاسیون (شکل ۱۶) ابتدا کروم (III) در اثر افزایش کمک‌کاتالیزور MAO به کروم (I) کاهش می‌شود و سپس جایگیری دو مونومر اتیلن بین پیوند کربن-فلز آغاز می‌شود و حلقه متالوسیکلوپنتان تشکیل می‌شود. طبق چرخه به جای انتقال هیدروژن بتا به اتیلن، جایگیری سریع اتیلن به گونه‌های متالوسیکلوپنتان اتفاق می‌افتد تا متالوسیکلوهپتان تشکیل شود. در این مرحله باز شدن حلقه و تشکیل گونه‌های هیدرید هگزنیل کرومیوم اتفاق می‌افتد که نهایتاً حذف کاهشی انجام می‌دهد و ۱-هگزن و گونه‌های کاتالیزوری فعال آزاد می‌شوند. برعکس تصریح کرد که برای آزاد شدن گزینشی ۱-هگزن، این مرحله جایگیری باید سریع‌تر از تجزیه متالوسیکلوپنتان به ۱-بوتن رخ دهد. از طرف دیگر، آزاد شدن ۱-هگزن باید سریعتر از جایگیری اتیلن به متالوسیکلوهپتان و تشکیل حلقه‌های بزرگتر اتفاق بیفتد [۱۳ و ۱۴].



شکل ۱۶- مکانیزم تریمریزاسیون اتیلن [۱۴].

دومین عامل موثر روی فعالیت و گزینش‌پذیری بالا وجود عاملیت N-H است که وجود آن برای تشکیل سه پیوند با مرکز کرومیومی ضروری است. این عامل در حضور فعال‌کننده‌های مختلف هم بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۴]. همچنین

اکسیداسیون N-H و تبدیل آن به N-OH موجب ایجاد ترکیبی با پایداری بالا می‌شود که در شرایط یکسان با $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ واکنش نمی‌دهد.

۶-۶. تأثیر استخلاف روی سولفور

با توجه به نتایج تریمریزاسیون ارائه شده در بخش‌های قبلی کاملاً واضح است که سیستم‌های CrCl_3/SNS قادر به تولید ۱-هگزن با گزینش پذیری بیش از ۹۹ درصد هستند که آنها را در بین سایر سیستم‌های کاتالیزوری موجود منتخب می‌کند. علاوه بر این، قیمت بسیار پایین لیگاندها، ارزش آنها را از دیدگاه کاربردی و صنعتی قابل توجه می‌کند. استخلاف‌های روی اتم سولفور تأثیر بسیار زیادی روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور دارد. گروه‌های آلکیلی با ممانعت فضایی پایین دارای فعالیت بالاتری خواهند بود. به همین دلیل لیگاندهای سنتز شده مختلف با گروه‌های آلکیلی دارای طول زنجیر متفاوت اتیل (کوتاه)، پنتیل (متوسط) و دودسیل (بلند) با لیگاندهای آریلی (بنزیل) و سیکلوهگزیل از نقطه نظر کاتالیزوری مقایسه شدند. نتایج تریمریزاسیون اتیلن با کمپلکس‌های ۶-۱۰ در جدول ۵ نشان داده شده است. در این جدول تأثیر لیگاندهای مختلف روی تریمریزاسیون نشان داده شده است. مقایسه حاکی از آن است که کمپلکس ۷ فعال شده با ۷۰۰ اکی‌والان متیل‌آلومینوکسان، فعالیت قابل توجه همراه با گزینش پذیری بسیار زیادی را نشان می‌دهد.

جدول ۵- نتایج تریمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیزورهای ۶-۱۰

شماره آزمایش	کاتالیزور	۱-هگزن (ml)	1-C ₆ in C ₆ wt%	فعالیت g 1-C ₆ /g Cr/h	ΣC ₄ wt%	ΣC ₆ -1C ₆ wt%
۱	بیس-۲-دودسیل سولفانیل-اتیل- CrCl_3 (۶) آمین	۵۶	۹۹/۹	۱۵۹۰۰۰	۰/۰۰۱	۰/۰۰۲
۲	بیس-۲-پنتیل سولفانیل-اتیل- CrCl_3 (۷) آمین	۶۲	۹۹/۸	۱۷۴۲۰۰	۰/۰۸۴	۰/۰۱۴
۳	بیس-۲-اتیل سولفانیل-اتیل- CrCl_3 (۸) آمین	۳۷	۹۹/۷	۱۰۴۱۰۰	۰/۰۰۶	۰/۰۱۶
۴	بیس-۲-سیکلوهگزیل سولفانیل-اتیل- CrCl_3 (۹) آمین	۲۵	۹۹/۷	۶۹۷۴۰	۰/۶۰۹	۰/۰۱۳
۵	بیس-۲-بنزیل سولفانیل-اتیل- CrCl_3 (۱۰) آمین	۰/۳	۹۲/۶	۹۰۵	۰/۲۲۴	۰/۰۰۴

غلظت کاتالیزورها = $9/2 \times 10^{-3}$ میلی‌مول، زمان = ۳۰ دقیقه، دور همزن = ۱۱۰۰ دور بر دقیقه، فشار اتیلن = ۲۳ بار، دمای واکنش = 90°C ، کمک کاتالیزور = ۱۷۰۰ اکی‌والان، حلال = تولوئن

همان طوری که در شکل ۱۶ نشان داده شده است گروه‌های آلکیلی (n-آکیل) با ممانعت فضایی کم، فعالیت کاتالیزوری بالاتری را در مقایسه با سایر کاتالیزورها از خود نشان می‌دهند. مقایسه کمپلکس ۸ با ۶ دارای استخلاف‌های اتیل و دودسیل

نشان می‌دهد زنجیر آلکیلی بلندتر، فعالیت بیشتری را نشان می‌دهد و آزمایش‌های ۱-۴ به طور کلی گزینش‌پذیری کلی ۹۹ درصد را برای ۱-هگزن نشان می‌دهند. آزمایش‌های ۱-۳ دارای گزینش‌پذیری تقریباً مشابهی هستند، اگرچه برای کمپلکس دارای استخلاف پنتیل، فعالیت بیشتری مشاهده می‌شود. در واقع طول زنجیر و میزان حلالیت کاتالیزور در حلال تولوئن روی فعالیت کاتالیزوری تأثیر دارند. پنتیل با طول زنجیر و ممانعت فضایی متوسط، دارای بالاترین فعالیت درمیان سایر لیگاندها است. از میان کاتالیزورهای ۶-۸ با افزایش طول زنجیر میزان حلالیت کاتالیزور افزایش می‌یابد. از طرفی هر چه ممانعت فضایی کمتر باشد نزدیک شدن اتیلن به مرکز فعال راحت‌تر خواهد شد. کاتالیزور ۶ دارای ممانعت فضایی و حلالیت بالا در تولوئن است. کاتالیزور ۸ دارای ممانعت فضایی و حلالیت پایین در تولوئن است. به همین دلیل کاتالیزور دارای استخلاف پنتیل که طول زنجیر و حلالیت متوسط در تولوئن دارد، بالاترین فعالیت کاتالیزوری را نشان می‌دهد. بنابراین برطبق مکانیزم بریجس [۱۵] جایگیری اتیلن و تشکیل ۱-هگزن راحت‌تر است. هنگامی که استخلاف‌های حجیم مانند سیکلوهگزیل استفاده می‌شوند فعالیت تا حد زیادی کاهش می‌یابد (آزمایش ۴). در فشار ۲۳ بار قابلیت تولید ۱-هگزن برای کاتالیزور ۹، $69740 \text{ g 1-C}_6/\text{g Cr/h}$ است. هنگامی که از لیگاندهای حجیم‌تری مانند بنزیل استفاده شد (آزمایش ۵)، فعالیت کمتری مشاهده شد که مربوط به برهمکنش پای گروه بنزیلی با کرومیوم و تمایل کمتر اتیلن برای کئوردیناسیون با فلز مرکزی است.

۷. نتیجه‌گیری

استخلاف‌های روی اتم سولفور اثر دوگانه روی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور دارند. هر چه استخلاف‌های روی سولفور کوچکتر باشند حلالیت کاتالیزور در تولوئن بیشتر شده و فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد. از طرفی هر چه ممانعت فضایی کمتری داشته باشد احتمال نزدیک شدن اتیلن به سایت فعال و کئوردینه شدن با آن بیشتر شده و فعالیت و گزینش‌پذیری افزایش خواهد یافت.

۸. مراجع

- [1]. Peitz, S., Peulecke, N., Aluri, B.R., Hansen, S., Müller, B.H., Spannenberg, A., Rosenthal, U., Al-Hazmi, M.H., Mosa, F.M., Wöhl, A. and Müller, W., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**(8), 1167-1171.
- [2]. Belov, G.P. and Matkovsky, P.E., *Petroleum Chemistry*, **2010**, 50(4), pp.283-289.
- [3]. Lappin, G.R., Nemeč, L.H., Sauer, J.D. and Wagner, J.D., **2000**. Olefins, higher. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [4]. Kissin, Y.V., **2005**. Polymers of higher olefins. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [5]. Elowe, P.R., McCann, C., Pringle, P.G., Spitzmesser, S.K. and Bercaw, J.E., *Organometallics*, **2006**, 25(22), 5255-5260.
- [6]. Cossee, P., *Journal of Catalysis*, **1964**, 3(1), 80-88.
- [7]. McDermott, J.X., White, J.F. and Whitesides, G.M., *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95(13), pp.4451-4452.
- [8]. Manyik, R.M., Walker, W.E. and Wilson, T.P., *Journal of Catalysis*, **1977**, 47(2), 197-209.
- [9]. Briggs, J.R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1989**, (11), 674-675.
- [10]. McGuinness, D.S., Wasserscheid, P., Keim, W., Morgan, D., Dixon, J.T., Bollmann, A., Maumela, H., Hess, F. and Englert, U., *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125(18), 5272-5273.
- [11]. McGuinness, D.S., Wasserscheid, P., Keim, W., Hu, C., Englert, U., Dixon, J.T. and Grove, C., *Chemical Communications*, **2003**, (3), 334-335.
- [12]. Dixon J.T., Grove J.J.C., Wasserscheid P., McGuinness D.S., Hess F.M., Maumela H., Morgan D.H., Bollmann A., WO03053891, Sasol Technology, December 20, **2001**.
- [13]. Fang, Y., Liu, Y., Ke, Y., Guo, C., Zhu, N., Mi, X., Ma, Z. and Hu, Y., *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 235(1), 33-38.
- [14]. Temple, C.N., Gambarotta, S., Korobkov, I. and Duchateau, R., *Organometallics*, **2007**, 26(18), 4598-4603.
- [15]. Briggs, J.R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1989**, (11), 674-675.

بهبود فعالیت آنزیمی باکتری‌های یورولوتیک در رسوب میکربی کربنات کلسیم مورد استفاده در بهسازی خاک

مهدی ملکی کاکلر^{۱*}، محمدرضا یوسفی^۱

استادیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mmaleki@znu.ac.ir

چکیده

در طی دهه اخیر کاربرد رسوب میکربی کربنات کلسیم (MICP) توسط باکتری‌های هیدرولیز کننده اوره به منظور حذف آلاینده‌ها، حفاظت و مرمت بناهای تاریخی، بهسازی خاک و تولید ملات‌های بیولوژیکی و... مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این تحقیق تاثیر محیط کشت‌های مختلف و pH و افزایش غلظت باکتریایی باکتری *S. Pasteurii* بمنظور نیل به فعالیت آنزیمی بالای اوره‌آز برای استفاده در فرآیندهای بهسازی خاک با تاکید بر ملاحظات اقتصادی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از محیط کشت حاوی استات سدیم بعنوان منبع کربن و کلرید آمونیوم بعنوان منبع نیتروژن به همراه مقدار خیلی کم عصاره مخمر فعالیت آنزیمی بالاتری نسبت به سایر محیط‌های کشت دارد. کاهش pH محیط با افزایش فعالیت آنزیمی همراه بود در حالیکه افزایش غلظت باکتری تاثیر مستقیم بر فعالیت آنزیمی داشت. نتایج همچنین نشان داد که آنزیم آزاد شده توسط باکتری درون سلولی است.

واژگان کلیدی: رسوب میکربی کربنات، بهسازی خاک، فعالیت آنزیمی اوره‌آز

۱- مقدمه

سیالیت ماسه‌های سست (روانگرایی) که تواما با فرسایش خاک همراه است، می‌تواند باعث تشکیل پاپینگ (فرسایش داخلی رسوبات شن و ماسه توسط مجرای جریان آب زیرزمینی) شده و به سرعت به زیرسازهای مهندسی مانند سدها، خاکپه‌ها منتقل شود. شکست ناگهانی و فاجعه آمیز اغلب منجر به از دست دادن زندگی و پیامدهای عظیم مالی است. استراتژی‌های کاهش خطر شامل روش‌های مختلف بهسازی خاک از قبیل فشردگی است. روش‌های دیگر بهسازی خاک به منظور کاهش پاپینگ و روانگرایی، مانند مخلوط کردن خاک و تزریق ملات [۱] اغلب برای حجم خاک‌های بزرگ مناسب و نیست، چرا که شامل مقدار بسیار زیادی از انرژی و هزینه‌های بالا همچنین محدوده کارایی محدود و نیاز به موادی است که تاثیر منفی قابل توجهی بر روی محیط زیست دارند، مانند سیمان، سیلیکات و یا دیگر مواد شیمیایی [۲]. مشکلات زیست محیطی ایجاد شده، گازهای گلخانه‌ای تولیدی مانند دی‌اکسید کربن و نیز مسئله‌ی انرژی مصرفی بسیار بالای این روش‌ها، محققان را بر آن داشته است تا به دنبال روشی برای بهسازی باشند که حداقل بتواند بخشی از مشکلات ذکر شده را بتواند برطرف نماید. نویدبخش‌ترین فرآیند طبیعی،

استفاده از باکتری‌های یورولیتیک است که بعلت فراوانی و دسترسی آسان در خاک و محیط زیست طبیعی، می‌تواند باعث سمانتاسیون قابل کنترل و در نرخ بسیار سریع در مقایسه با سمانتاسیون شیمیایی شود. این روش با نام‌های دیگری مانند سیمانتاسیون میکروبی^۱، رسوب میکروبی کربنات کلسیم^۲، و بهسازی واسطه زیستی^۳ نیز خوانده می‌شود.

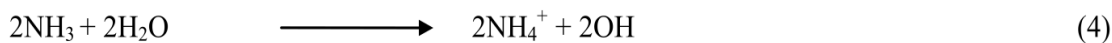
ساده‌ترین و معمولترین مکانیزم برای تشکیل رسوبی میکروبی کربنات هیدرولیز اوره بوسیله آنزیم اوره‌آز است که در نتیجه آنیون‌های کربنات و آمونیم انجام تولید می‌شود [۳] و از آنجاییکه فعالیت آنزیمی اوره‌آز در طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها و گیاهان یافت می‌شود [۴] بیشترین کاربرد در فرآیند MICP را به خود اختصاص داده است.

کاربردهای مختلفه غیر از بهسازی خاک برای تشکیل رسوب میکروبی کربنات کلسیم در منابع گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: (۱) حذف آلاینده‌ها (به‌عنوان مثال آلاینده‌های پیرادیواکتیو) و یون‌های کلسیم از آب‌های زیرزمینی و فاضلاب [۹] (۲) حفاظت و مهارت آثار تاریخی سنگ‌آهک [۱۰] (۳) تولید ملات‌های بیولوژیکی [۸] (۴) مسدودسازی خللوفر جسنگمخزن نفت [۱۱].

۱-۱- مکانیسم واکنش هیدرولیز اوره

اوره به دلیل فعالیت‌های بیولوژیکی جانداران از قبیل دفعه عنوانی که محصولی در محیط زیست منتشر می‌شود. اوره‌آز (*urea*) *midohydrolase EC 3.5.1.5* در خاک محیط‌های آب‌په‌طور گسترده‌ای توزیع شده است. اوره‌آز، با هیدرولیز اوره‌آز مونیاکو کربامات تولید می‌کند (معادله ۱). تجزیه خودبه‌خود کربامات نیز باعث تولید مولکول‌های دیگر آمونیاک و اسید کربنیک (معادله ۲) می‌شود.

این دو مولکول آمونیاک و اسید کربنیک در آب نهایتاً موجب افزایش pH می‌گردند (معادله ۳ و معادله ۴) [۱۲]



۱-۲- نقش فعالیت آنزیمی باکتریایی اوره‌آز در رسوب کربنات کلسیم

¹Microbially Induced Cementation

²Microbial Carbonate Precipitation

³Bio-mediated soil improvement

انواع باکتری‌هایی که برای استفاده MICP مناسب هستند باید قادر به کاتالیز هیدرولیز اوره باشند و معمولاً آنها باکتری‌های تولیدکننده اوره‌ها هستند. علاوه بر داشتن فعالیت آنزیمی بالا از عوامل دیگر تاثیرگذار در رسوب کربنات کلسیم متاثر نبودن باکتری از یون آمونیوم تولیدی می‌باشد، یعنی قلیایی شدن محیط (در اثر تولید آمونیوم) فعالیت باکتری را کاهش و یا متوقف نسازد. مسئله دیگر بیماری‌زا نبودن باکتری مورد استفاده می‌باشد. به علت اینکه باکتری *S. Pasteurii* دارای ویژگی‌های گفته شده است، بنابراین بیشترین مطالعات بر هیدرولیز اوره که منجر به تولید رسوب کلسیم کربنات شده است با استفاده از این باکتری بوده است. این باکتری به طور گسترده در آب و خاک دیده می‌شود و حساسیت کمی به غلظت بالای نمک (مثلاً ۱/۵ مول کلسیم کلرید بر غلظت اوره) از خود نشان می‌دهد و فعالیت آنزیمی خود را از دست نمی‌دهد [۶۷]. بنابراین اصلی‌ترین و مهمترین نقش باکتریدر رسوب میکربی کلسیت (بر اساس هیدرولیز اوره)، فعالیت آنزیمی آنزیم اوره‌آز توسط باکتری است که به صورت مقدار اوره‌ی تجزیه شده در واحد زمان تعریف و با واحد $(\text{mM Urea} \cdot [\text{Min}]^{-1})$ بیان می‌شود. هر چه یک باکتری فعالیت آنزیمی بیشتری داشته باشد استفاده آن نیز برای فرآیند MICP (بوژه در مقیاس صنعتی) مناسب‌تر خواهد بود [۱۴].

از این رو در این تحقیق برای نیل به فرآیند مطلوب و موثر، تاثیر فاکتورهایی از قبیل استفاده از سوبستراهای ارزان-قیمت به عنوان جایگزینی بر سوبستراهای گران‌قیمت و همچنین فاکتورهای محیطی از قبیل اثر pH بر رشد و همچنین فعالیت آنزیمی اوره‌آز باکتری *S. Pasteurii* آن مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- محیط کشت مناسب

یکی از مواردی که در فعالیت آنزیم و همچنین برای حصول اطمینان از اینکه باکتری بتواند بمدت طولانی در طی فرآیند رسوب مطلوب کلسیت کارایی داشته باشد استفاده از نوترینت‌های مناسب برای رشد و انجام فعالیت‌های متابولیکی آن است. تقریباً در تمامی مراجع مختلف [۱۴] از عصاره مخمر و سوبستراهای گران‌قیمت به عنوان منبع پروتئین برای کشت باکتری استفاده شده از این رو به عنوان یکی از اهداف و نوآوری‌های تحقیق، سوبستراهای ارزان قیمت از قبیل استات سدیم اوره به عنوان منبع نیتروژن برای جایگزینی برای سوبستراهای گران‌قیمت مانند عصاره مخمر مورد بررسی قرار می‌گیرند. جدول ۱ محیط کشت‌های مختلف را برای به دست آوردن بیشترین فعالیت اوره‌آز باکتری *S. Pasteurii* را نشان می‌دهد. باکتری *S. Pasteurii* در شرایط هوازی و در محیط کشت‌های مختلف که در جدول ۱ ذکر شده است، تا اواخر فاز نمایی یا اوایل فاز ثابت کشت داده شد. pH محیط مرجع برای CM_Ref ۸/۵ [۳] و برای سایر محیط کشت‌ها نیز در ۶ ثابت نگه داشته شد.

جدول ۱ محیط کشت‌های مختلف برای بدست آوردن بیشترین فعالیت آنزیمی

نوترینت (مقادیر بر حسب g/lit هستند) *

		عصاره مخمر	استات سدیم	سولفات آمونیوم	کلرید آمونیوم	اوره	بافر	سولفات منیزیم
	CM_Ref	۲۰	۰	۱۰		۰	۰	۰
محیط	CM_1	۰/۵	۱۰	۰	۱/۵		۱/۲	۱/۳
کشت‌های	CM_2	۰	۱۰	۰	۱/۵		۱/۲	۱/۳
مختلف	CM_3	۰/۵	۱۰	۰	۰	۱	۱/۲	۱/۳
	CM_4	۰	۱۰	۰	۰	۱	۱/۲	۱/۳

* به همه محیط کشت‌ها مقدار ۱۰ میکرومولار کلرید نیکل اضافه شده است [۱۶].

۲-۲- فعالیت آنزیمی اوره‌آز

در عدم حضور یونهای کلسیم، فعالیت آنزیمی اوره‌آز از روش هدایت سنجی تعیین شد. واکنش آنزیمی اوره‌آز شامل هیدرولیز سوبسترای غیر یونی اوره به محصولات یونی است که به همراه افزایش در هدایت در شرایط استاندارد می‌شود. به این ترتیب که ۱ میلی‌لیتر از محیط باکتریایی به ۹ میلی‌لیتر اوره ۱/۱ مولار اضافه شده (غلظت ۱ مولار اوره در واکنش) سپس تغییرات هدایت توسط هدایت‌سنج در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و در طی ۵ دقیقه ثبت می‌شود. در دامنه فعالیت آنزیمی اندازه‌گیری شده 1mS/cm.s با نرخ فعالیت آنزیمی هیدرولیز 11mM urea /min معادل سازی می‌گردد [۳].

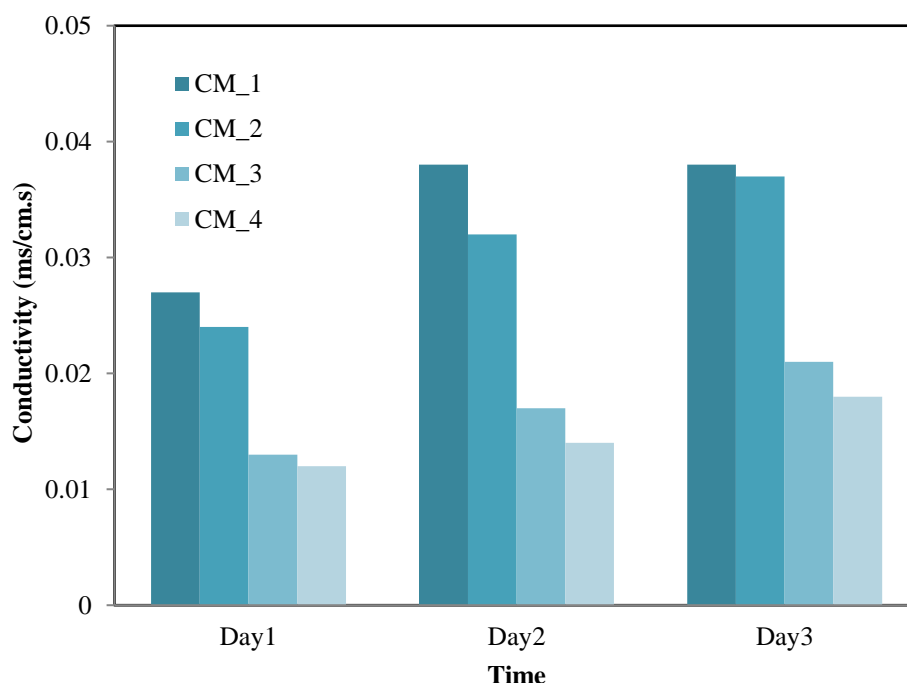
۳- نتایج و بحث

۳-۱ آنالیز و نتایج مربوطه

۳.۱.۳. تاثیر محیط کشت‌های مختلف در فعالیت آنزیمی اوره‌آز

تاثیر محیط کشت‌های مختلف جایگزین (محیط کشت مورد استفاده متداول شامل عصاره مخمر و سولفات آمونیوم است) در فعالیت آنزیمی اوره‌آز در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل محیط کشت CM₁ در مقایسه با محیط کشت‌های دیگر فعالیت آنزیمی بهتر و بالاتری دارد (شکل ۱). همچنین در فواصل زمانی یک روزه بعد از رشد میکروارگانیسم *S. Pasteurii* نیز این روند افزایشی در فعالیت آنزیمی اوره‌آز قابل مشاهده است. با این حال بهینه‌سازی بیشتر محیط کشت برای رسیدن به فعالیت‌های آنزیمی بالاتر مورد استفاده در طی فرآیند سمانتاسیون بیولوژیکی لازم و ضروری به نظر می‌رسد. علت اینکه محیط کشت CM₁ از سایر محیط‌های کشت، فعالیت آنزیمی بالاتری نشان داده است می‌تواند ناشی از وجود مقدار جزئی عصاره مخمر برای تامین نوترینت‌های لازم برای رشد و آزاد کردن آنزیم باشد. از سوی دیگر رشد باکتری

مستلزم استفاده از منبع نیتروژن (اوره یا آمونیوم کلرید) است. در مورد اوره (محیط کشت‌های CM_3 و CM_4) باکتری باید ابتدا آن را توسط آنزیم اوره‌آز هیدرولیز و سپس از یون تولیدی آمونیوم برای رشد خود استفاده کند. عمل هیدرولیز اوره از یک طرف و همچنین مصرف یون‌های استات باعث بالاتر رفتن زیاده از حد pH محیط شده و محیط برای رشد باکتری نامناسب می‌شود. در نتیجه رشد باکتری در اوایل فاز نمایی متوقف شده و نهایتاً در فعالیت آنزیمی باکتری نیز افزایش قابل توجهی مشاهده نمی‌شود. ذکر این نکته لازم است استفاده از غلظت‌های بالای استات و به تبع آن کلرید آمونیوم تاثیری بر روی فعالیت آنزیمی اوره‌آز نداشت که می‌تواند به علت رسوب مواد در محیط ناشی از بالا رفتن pH آن باشد (نتایج نشان داده نشده‌اند)



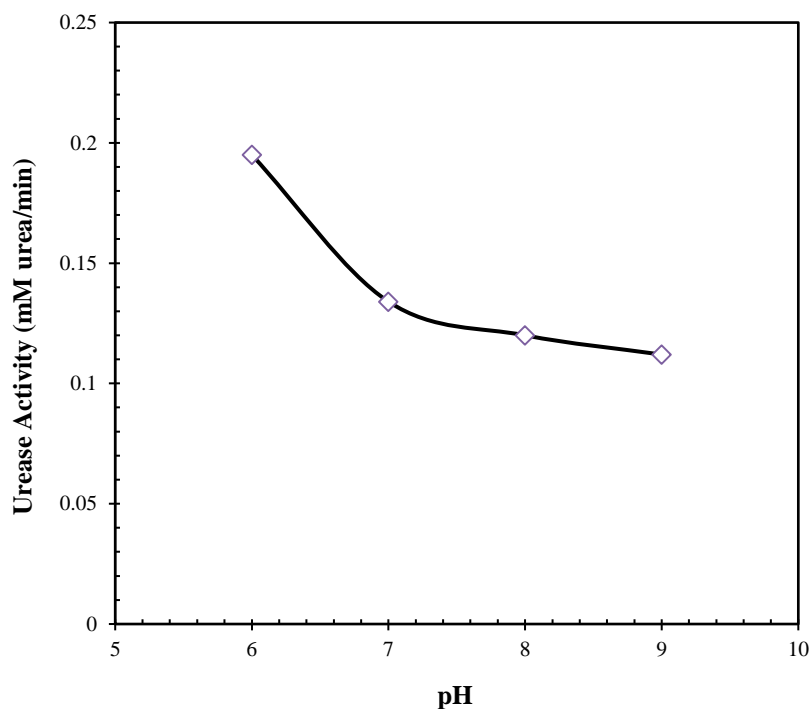
شکل ۱ فعالیت آنزیمی اوره‌آز برای محیط کشت‌های مختلف در فواصل زمانی یک روزه بعد از رشد باکتری

۲.۲.۳ اثر pH

رسوب کلسیتزمانی‌آغاز می‌شود که با اوره توسط آنزیم اوره‌آز تجزیه می‌شود. مانند تمام دیگر آنزیم‌ها، آنزیم اوره-آز تنها در محدوده خاصی از pH فعال است. pH محیط می‌تواند اثر موثر بر روبرو می‌مانند تشکیل و رسوب کربنات کلسیم در محیط و همچنین نوع کریستال‌های تشکیل شده داشته باشد. مسلم است که هر چه pH محیط بالاتر باشد رسوب کربنات کلسیم بهتر اتفاق می‌افتد در حالیکه اثر آن بر روی فعالیت آنزیمی اوره‌آز کاملاً مشخص نشده است. [14]

استوکسفیشر و همکاران [۶] نشان دادند که pH مطلوب برای فعالیت آنزیم اوره آزسلول های باکتری جدا شده از تعلیق باکتریایی در محدوده ۵/۷ تا ۸ است. فعالیت اوره آزه بیشترین مقدار خود در pH برابر ۸ رسیده و بعد از آن به تدریج با افزایش pH کاهش می یابد. با این حال، سطح قابل قبول فعالیت اوره آزه هنوز هم در pH برابر ۹ دست یافتنی است [۶]. این در حالیست که pH واکنشدهنده ها به تدریج در طول فرایند MICP افزایش خواهد یافت. آمونیاکتولید شده با هیدرولیز اوره pH محیط را افزایش میدهد. دی اکسید کربن حاصل از هیدرولیز اوره و تنفس میکروبی نیز بر عکس، به عنوان بافر در مقابل افزایش pH عمل می کند. به منظور تولید مناسب آنزیم اوره آزه برای تجزیه اوره، گونه میکروبی تشکیل دهنده کلسیت باید در طیف وسیعی از pH کارایی داشته باشد.

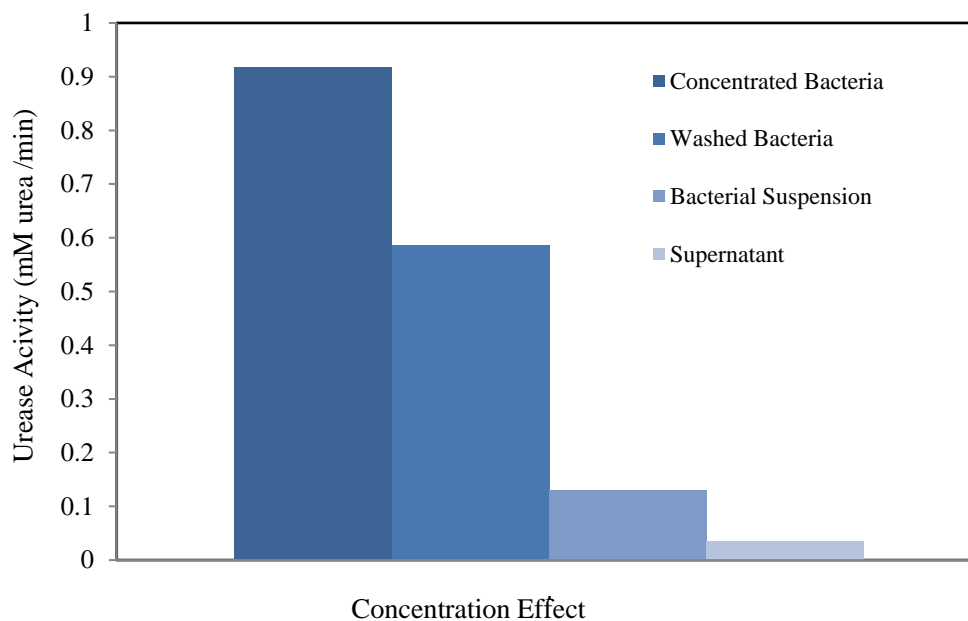
برای بررسی اثر pH بر روی فعالیت آنزیمی اوره آزه از دامنه pH ۶-۹ استفاده شد. با توجه به شکل ۲ با افزایش pH از ۶ به ۹ ابتدا روند کاهشی تند و سپس بسیار آرام (تقریباً ثابت) در فعالیت آنزیمی آنزیم اوره آزه مشاهده می شود. علت اینکه نتایج مشاهده در این تحقیق با نتایج مشاهده شده در کار استوکس فیشر [۶] متفاوت است به علت اینست که استوکس فیشر فعالیت آنزیمی را برای سلول های جدا شده از محیط باکتریایی (با استفاده از سانتریفوژ) گزارش کرده است. همانطور که قبلاً اشاره شد هیدرولیز اوره با تولید یون های آمونیوم باعث بالا رفتن pH محیط می شود. بنابراین علت این موضوع که در pH های پایین (pH=۶) باکتری فعالیت آنزیمی بالاتری از خود نشان می دهد احتمالاً به این خاطر است که باکتری برای مهیا کردن pH مناسب رشد و همچنین حفظ حیات، آنزیم بیشتر تولید کرده که در نتیجه آن نیز فعالیت آنزیمی بالاتری حصول می گردد. این در حالی است که با افزایش pH نیاز به آزاد کردن آنزیم به منظور رشد و حفظ حیات کمتر شده و به نسبت فعالیت آنزیمی پایین تری مشاهده می گردد.



شکل ۲ اثر pH بر روی فعالیت آنزیمی اوره‌آز

۳.۳. اثر افزایش غلظت باکتری

تزریق غلظت‌های بالایی سلول باکتریایی به نمونه خاک قطعاً باعث افزایش مقدار کلسیت‌رسوبی در طی فرآیند MICP خواهد شد. غلظت بالای سلول‌های باکتری‌های بی‌ورولیتیک، اوره‌آز بیشتری را در واحد حجم تولید می‌کنند تا هیدرولیز اوره انجام گیرد. تاثیر افزایش غلظت باکتری بر فعالیت آنزیمی و همچنین تعیین درون سلولی یا بودن سلولی بودن آنزیم اوره‌آز در چهار حالت زیر مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا فعالیت آنزیمی تعلیق باکتریایی محیط کشت CM_1 تعیین، سپس فعالیت آنزیمی تعلیق باکتریایی CM_1 تغلیظ شده (۱۰ برابر) توسط سانتریفوژ و همچنین مایع سوپرناتانت (مایع بدون باکتری بعد از سانتریفوژ) بدست آمد. در نهایت فعالیت آنزیمی باکتری‌های سانتریفوژ شده و سپس تعلیقی در سرم فیزیولوژیکی (آب استریل ۸/۵ گرم بر لیتر NaCl) اندازه‌گیری شد (شکل ۳).



شکل ۳ تاثیر غلظت باکتری بر فعالیت آنزیمی

نتایج نشان دهنده اینست که فعالیت آنزیمی رابطه تقریباً مستقیم با افزایش غلظت باکتری دارد. این نتیجه یافته‌های استوکس فیشر [۶] را تایید می‌کند. کاهش قابل توجه فعالیت آنزیمی نیز در حالت تعلیق سانتریفوژ شده بدون باکتری در

مقایسه با تعلیق باکتریایی بدون سانتریفوژ نیز حاکی از آن می‌تواند باشد که آنزیم آزاد شده از این باکتری درون سلولی است. این یافته نیز در تطابق با یافته بجمیر و همکاران [۴] و در تضاد با تحقیق آچال و همکاران [۱۷] می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر محیط کشت‌های مختلف و pH بمنظور نیل به فعالیت آنزیمی بالا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که استفاده از محیط کشت حاوی استات سدیم بعنوان منبع کربن و کلرید آمونیوم بعنوان منبع نیتروژن به همراه مقدار خیلی کم عصاره مخمر فعالیت آنزیمی بالاتری نسبت به سایر محیط‌های کشت را داراست. با این حال استفاده از سایر سوبستراهای ارزان از قبیل گلوکز و همچنین پساب کارخانه‌ها می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای محیط کشت باکتری *S. Pasteurii* برای رسیدن به فعالیت‌های آنزیمی بالاتر مدنظر قرار گیرد. در مورد تاثیر pH نیز استفاده از مقادیر کمتر pH از یک طرف می‌تواند باعث افزایش فعالیت آنزیمی شده ولی از سوی دیگر باعث کاهش رسوب گذاری کربنات کلسیم گردد. بنابراین تاثیر pH باید بطور همزمان هم برای فعالیت آنزیمی و هم برای رسوب کربنات کلسیم مورد بررسی قرار گیرد. نهایتاً اینکه آنزیم آزاد شده توسط باکتری، درون سلولی بوده و افزایش غلظت باکتری نیز تاثیر مستقیم بر فعالیت آن دارد. در نتیجه طراحی یک بیوراکتور با الگوی جریانی مناسب برای تغلیظ باکتری مانند SBR پیشنهاد می‌گردد.

۵- مراجع

- [1] Karol, R.H.E., Chemical grouting and soil stabilization. (3rd ed.) New York, NY: M. Dekker., (2003).
- [2] L. A. van Paassen, *ASCE GeoFrontiers 2011: Advances in Geotechnical Engineering, Geotechnical Special Publication*, **2011**, 211, 4099-4108.
- [3] W.S. Whiffin, , L.A. van Paassen, and M.P. Harkes, *Geomicrobiology Journal*, **2007**, 24, 1-7.
- [4] K.L. Bachmeier, , A. E. Williams, J. R. Warmington, and S. S. Bang, *Journal of Biotechnology*, **2002**, 93(2), 171-181.
- [5] V. Ramakrishnan, K.P. Ramesh, and S.S. Bang. *In Smart Materials*, vol. 4234, pp. 168-177. *International Society for Optics and Photonics*, (2001).
- [6] S. Stocks-Fischer, J.K. Galinat, and S.S. Bang, *Soil Biology and Biochemistry*, **1999**, 31(11), 1563-1571.
- [7] L. A. van Paassen, C. M. Daza, M. Staal, D. Y. Sorokin, W. van der Zon, and M. C. M. van Loosdrecht, *Ecological Engineering*, **2010**, 36(2), 168-175.
- [8] V.S. Whiffin, *Ph.D thesis*, Perth, Western Australia Murdoch University, **2004**.
- [9] F. Hammes, A. Seka, S. de Knijf, W. Verstraete, *Water Research*, **2003**, 37(3) 699-704.
- [10] P. Tiano, , L. Biagiotti, and G. Mastromei, *Journal of Microbiological Methods*, **1999**, 36(1-2) 139-145.
- [11] M. Nemati, E.A. Greene, and G. Voordouw, *Process Biochemistry*, **2005**, 40(2) 925-933.



- [12] H. L. T. Mobley and R.P. Hausinger, *Microbiological Review*, **1989**, 53(1), 85-108.
- [13] V. Achal, X. Pan, N. Özyurt, *Ecological Engineering*, **2011**, 37, 554-559.
- [14] L. A. van Paassen, *Ph.D. thesis*, Delft, The Netherlands, Delft University of Technology, **2009**.
- [15] M.D. Ruyt, and W.V. Zon, *Proceedings of The Institution of Civil Engineers-geotechnical Engineering*, **2009**, 162, 81-83.
- [16] S.M.Al-Thawadi, *Ph.D. thesis*, Perth, Western Australia, Murdoch University, **2008**.
- [17] V. Achal, A. Mukherjee, P. C. Basu, M. S. Reddy, *Journal of Indian Microbial Biotechnology*, **2009**, 36, 433-438.