مجموعه مقالات سومین کنفرانس کاتالیست انجمن شیمی ایران

۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



تهران، سازه 11-10 e AY Iccus

سومت كنفردس كالبيت رجمت شمر اير





تاریخهای مهم:

- ۲۰ فروردین ۱۴۰۱ (ثبت نام و ارسال مقالات)
- ۱۰ ارديبهشت ۱۴۰۱ (اعلام نتايج داورى مقالات)
 - ۲۰ اردیبهشت ۱۴۰۱ (ارسال فایل ارائه مقالات)
- ۲۷ و ۲۸ اردیبهشت ۱۴۰۱ (برگزاری کنفرانس)

محورهای تخصصی کنفرانس:

- كاتاليست و مواد متخلخل
- نانو كاتاليستها و بيو كاتاليستها
 - اور گانو كاتاليست ها
- •فتوكاتاليستها و الكتروكاتاليستها
 - کاتالیستهای صنعتی
 - کاتالیست و انرژی
 - کاتالیست و محیط زیست
 - کاتالیستهای مستعمل
 - طراحی و سنتز کاتالیستها
 - شیمی محاسباتی ک<mark>اتالیستھا</mark>
 - مهندسی فرایندهای کاتالیستی

5 3rd



سومين كنفرانس كاتاليست انجمن شيمي ايران

نام کتاب: برگزارکننده: حروف چینی و صفحه آرایی: ناشر: کد اختصاصی پایگاه استنادی علوم جهان اسلام (ISC): تاریخ انتشار:

۲۷-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

مجموعه مقالات سومین کنفرانس کاتالیست انجمن شیمی ایران سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران دکتر راضیه حبیب پور – دبیر اجرایی کنفرانس محسن باهوش سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران رادیبهشت ۱۴۰۱

ساختار سازمانی کنفرانس

- النیس کنفرانس: دکتر حسن زمانیان (رئیس سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران)
 - 🖈 دبیر علمی کنفرانس: دکتر مریم رنجبر
 - الجرایی کنفرانس: دکتر راضیه حبیب پور

اعضا كميته اجرايي

- دکتر سید حیدر محمودی نجفی (معاون پشتیبانی و منابع انسانی)
- دکتر محمدحسن ایکانی (معاون سازمان و رئیس پژوهشگاه فناوریهای نوین)
 - دکتر مجید جوانمرد (رئیس پژوهشکده فناوریهای شیمیایی)
 - دکتر علیرضا صالحیراد (معاون پژوهشکده فناوریهای شیمیایی)
 - دکتر محمد عابدی (مدیر گروه صنایع معدنی و کاتالیستها)
 - دکتر اسلام کاشی (هیات علمی گروه فناوری های شیمیایی سبز)
 - دکتر امین احمدپور (شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی)
 - المانی پریسا امانی
 - ا محسن باهوش
 - الليرضا نامجو صدر
 - ا سحر قنواتی
 - لى حانيە زرين ترنج
 - لا حسن احمدی
 - 🖈 نازلی جوانی
 - اکبر قنبری 🏞
 - الله می مهیمه حیرانی کمری

پیام رئیس کنفرانس (دکتر حسن زمانیان)

با استعانت از پروردگار متعال و در راستای فرمایشات مقام معظم رهبری در خصوص گسترش دانش و پژوهش موردنیاز کشور و گسترش اقتصاد دانش بنیان مفتخریم که در سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران میزبان نخبگان دانشگاه، مراکز پژوهشی و صنعتگران حوزه کاتالیست کشور برای برگزاری سومین دوره کنفرانس کاتالیست هستیم. برگزاری همایش ها یکی از راهکارهای مؤثر برای ارائه و توسعه پژوهش ها و فناوریهای بدیع در زمینه های مختلف علمی است که قطعاً زمینه رشد تولید محصولات دانش بنیان در آن حوزه را در کشور فراهم می آورد. در جهت تحقق این هدف ارزشمند فرصت را غنیمت شمردیم تا با همت و همکاری دانشمندان، دانش بنیان در آن حوزه را در کشور فراهم می آورد. در جهت تحقق این کاتالیست به ایجاد عرصه ی برای هم افزایی، تبادل اندیشه ها و ارتقاء و گسترش دانش و فناوری و همچنین بررسی چالش ها و موانع پیش روی صنایع و شرکتهای دانش بنیان تولیدکننده کاتالیست و ارائه راهکارهای قابل اجرا، مبادرت ورزیم. امیدواریم که برپایی هرچه باشکوهتر این کنفرانس صنایع و شرکتهای دانش بنیان تولیدکننده کاتالیست و ارائه راهکارهای قابل اجرا، مبادرت ورزیم. امیدواریم که برپایی هرچه باشکوهتر این کنفرانس مانایع و شرکتهای دانش بنیان تولیدکننده کاتالیست و ارائه راهکارهای قابل اجرا، مبادرت ورزیم. امیدواریم که برپایی هرچه باشکوهتر این کنفرانس و اجرای طرحهای فناورانه در راستای رفع نیازهای کشور در حوزه کاتالیست باشد.

پیام دبیر علمی کنفرانس (دکتر مریم رنجبر)

بازار جهانی کاتالیست با توجه به رشد چشمگیر دانش بشری در زمینه ساخت انواع جدید و کارآمد کاتالیستها، بهطور قابل ملاحظهای در حال تغییر است و نیاز است صنعت کاتالیست همگام با دانش جدید پیش برود. در حال حاضر کاتالیستها در صنعت به سرعت در حال جایگزین شدن با کاتالیستهایی با کارایی بالاتر و ارزان تر هستند. از آنجایی که منابع جهانی تولید کاتالیستها محدود است، یکی از مسائل مهم، بازیافت کاتالیستهای مستعمل است. ساخت کاتالیستهای ساز گار با محیطزیست نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. بیش ترین سهم مصرف کاتالیست در بازارهای صنایع پالایش نفت، محیطزیست، صنایع پتروشیمی و شیمیایی پلیمری است. جالب است که جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۲۱ نیز، به روشی مبتکرانه و سبز برای ساخت مولکولهای اورگانوکاتالیست نامتقارن اختصاص یافته است. این روش برای ساخت انواع تر کیبات ازجمله داروها و آفت کش ها بدون آسیب به محیطزیست و سلامت موجودات زنده، بسیار مؤثر است. اکنون در سال ۱۴۰۱ که برابر با سال ۲۰۲۲ میلادی است و سال علوم پایه نام گرفته است، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران مفتخر است که با همراهی و مساعدت مجموعهی سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، و با حمایت و مشارکت انجمن شیمی ایران و پایگاه استادی علوم جهان اسلام، سومین کنفرانس کاتالیست ایران ار برگزار کند. سومین ایران، و با حمایت و مشارکت انجمن شیمی ایران و پایگاه استادی علوم جهان اسلام، سومین کنفرانس کاتالیست ایران را برگزار کند. سومین ایران، و با حمایت و مشارکت انجمن شیمی ایران و پایگاه استادی علوم جهان اسلام، سومین کنفرانس کاتالیست ایران را برگزار کند. سومین این خوزه به وجود آورد که از این طریق شرکت کنندگان بتوانند یافتههای علمی و تجربیات خود را باهم به اشتراک یگذارن از گلیه اساتید، صنعتگران، دانشجویان، کارشناسان و پژوهشگران دعوت به عمل میآید تا با ارائه آخرین دستاوردهای خود موجب پربار شدن هر خود ما براین باکولی یا ایران براین دان و شیمی دانان صنعتگران، دانشجویان، کارشناسان و پژوهشگران دعوت به عمل میآید تا با ارائه آخرین دستاوردهای خود موجب پربار شدن هر چون، یکنونان ی کنفران کنفر در سان یا گلیه استید، کنفرانس گرمی در جه بیشتر این کنفرانس گردند. دیبرخانهی کنفرانس آمادگی هرگونه میماری تر با اینه مزیزان دارد. امید است با همکاری شما خوبان، گامی در جه

پیام دبیر اجرایی کنفرانس (دکتر راضیه حبیبپور)

ضمن ابراز خرسندی از میزبانی برگزاری سومین کنفرانس کاتالیست انجمن شیمی ایران توسط سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، این فرصت را مایه مباهات و خرسندی دانسته که با همکاری و مساعدت اعضاء هیات علمی پژوهشکده فناوریهای شیمیایی سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، انجمن شیمی ایران، پیش کسوتان، متخصصان و صنعتگران گرامی به برپائی هر چه باشکوهتر این کنفرانس همت نمائیم. دستاندر کاران کمیته اجرایی سومین کنفرانس کاتالیست انجمن شیمی ایران، برانند تا با استعانت از خداوند متعال و برکت حضور پژوهشگران، متخصصان و صنعتگران کشور گامی در مسیر نشر و اشتراک دستاوردهای علمی و صنعتی فرزندان این مرزوبوم بردارد. امید است با مشارکت و مساعدت شما بزرگواران در انجام این مهم، توفیق خدمت یابیم.

محورهای کنفرانس

- الیست و مواد متخلخل
- انوكاتاليستها و بيوكاتاليستها 🛠
 - اور گانو كاتاليستها
- الكتروكاتاليستها و الكتروكاتاليستها 🛠
 - الیستهای صنعتی 🛠
 - ای کاتالیست و انرژی
 - اليست و محيطزيست
 - الیستهای مستعمل
 - المراحى و سنتز كاتاليستها
 - الیستھا 🖈 شیمی محاسباتی کاتالیستھا
 - ایستی میندسی فرآیندهای کاتالیستی

ALYST

اعضاي كميته علمي

🛠 دکتر یاسمین بیدہ: سازمان پژوهش،های علمی و صنعتی	🛠 دکتر على الياسي: سازمان پژوهش،هاي علمي و صنعتي
ايران	ايران
🛠 دکتر مجتبی مهیاری: دانشگاه صنعتی مالک اشتر	🛠 دکتر عباسعلی خدادادی: دانشگاه تهران
الله دکتر علیرضا سدرپوشان: سازمان پژوهش،های علمی و	🛠 دکتر سعید رعیتی: دانشگاه صنعتی خواجهنصیرالدین
صنعتى ايران	طوسى
🛠 دکتر علیرضا صالحیراد: سازمان پژوهشهای علمی و	الله دکتر علی رمضانی: دانشگاه زنجان
صنعتی ایران	الک اشتر محمدرضا سویزی: دانشگاه صنعتی مالک اشتر
🛠 دکتر محمد عابدی: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی	الله دکتر مصطفی قلیزاده: دانشگاه فردوسی مشهد
ايران	الله دکتر علی مرسلی: دانشگاه تربیت مدرس
دکتر ناهید خندان: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی	💠 دکتر مجید مقدم: دانشگاه اصفهان
ايران	الله دکتر علی ملکی: دانشگاه علم و صنعت ایران
 دکتر مصطفی فیضی: دانشگاه رازی کرمانشاه 	الله دکتر علیاکبر میرزایی: دانشگاه سیستان و بلوچستان
الله دکتر روزیه خواد کلیاسی: دانشگاه خوارزمی	💠 دکتر انور شلماشی: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی
 دکتر محمد اسماعیلیان: سازمان پژوهش های علمی و 	ايران
صنعته ایدان	💠 دکتر اعظم اکبری: پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی
می برج جد صفری فرد: دانشگاه علم و صنعت ایران	ايران
در یا رای رای رای رای رای رای این می واجد بادگار	💠 دکتر اسلام کاشی: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی
اماد (رو) المنافق المسافق المسافق المسافق المراجع المسافق	ايران
م ماد رام شمون بانداده سانداد بشوه ماد مراجع	🛠 دکتر مهدی لطیفی: سازمان پژوهشهای علمی و
	صنعتی ایران
صنعتی ایران	لا دکتر مژگان حسیننژاد: پژوهشگاه رنگ
· د در ررین نصری: سارمان پروهسهای علمی و صنعتی	🍫 دکتر مریم رنجبر: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی
	ايران
د کتر داوود صادفی فاتح: سازمان پژوهش های علمی و	الله دکتر راضیه حبیبپور: سازمان پژوهشهای علمی و
صنعتی ایران	صنعتی ایران
دکتر محمود زیارتی: دانشگاه صنعتی مالک اشتر	الله دکتر نسرین اروجزاده: سازمان پژوهشهای علمی و
	صنعتی ایران

حاميان كنفرانس



















سراميكهاىصنعتى اردكان

شركت دانش بنيان (سهامي عام) www.aic.ir

















سخنرانان كليدى



برنامه كنفرانس

	صبح سهشنبه ۱۴۰۱/۰۲/۲۷ (مراسم افتتاحیه و سخنرانی)	جلسه اول
مکان	عنوان برنامه	زمان
ساختمان امام رضا (ع)	پذیرش– ثبتنام کارگاهها	λ:•• – ٩:••
سالن ابوريحان	تلاوت قرآن مجيد و سرود ملي	۹:۰۰ – ۹:۱۵
سالن ابوريحان	خوش آمد گویی از سوی دکتر زمانیان (رئیس محترم سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران)	٩:١۵– ٩:۴۵
سالن ابوريحان	پخش کلیپ معرفی سازمان	۹:۴۵– ۱۰:۰۰
سالن ابوريحان	سخنرانی دکتر شمسیپور (رئیس محترم هیات مدیره انجمن شیمی ایران)	01.: 11:17.
سالن ابوريحان	پذیرایی و بازدید از نمایشگاه	۱۰۳۰ – ۱۱:۰۰
سالن ابوريحان	سخنرانی دکتر دفتری (مدیرعامل محترم شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی)	11:•• - 11:10
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: سیر تحول ساخت و کاربرد کاتالیست در ایران (مهندس میرمحمدی– دبیر انجمن تولیدکنندگان جاذب و کاتالیست)	11:10 - 11:80
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: مدیریت راهبردی توسعه علم و فناوری کاتالیست (دکتر عابدی – سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران)	11:80 - 11:00
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: نسل جدید کاتالیست سنتز آمونیاک (دکتر سرفراز – شرکت اسمارت کاتالیست)	11:00 - 17:10
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: بومیسازی کاتالیست و نقش آن در صنعت پتروشیمی، پالایش و فولاد (دکتر کشاورز – شرکت توسعه صنایع نفت و گاز سرو)	17:10 - 17:80
	نماز و ناهار	17:20 - 14:00

	بعدازظهر سهشنبه ۱۴۰۱/۰۲/۲۷ (سخنرانیهای تخصصی)	جلسه دوم
مکان	پنل ۱: کاتالیستهای صنعتی هیات رئیسه: دکتر وحید صفریفرد، دکتر مریم رنجبر	زمان
سالن ابوريحان	سخنران کلیدی: فرصتها و چالشهای تولید کاتالیست FCC دکتر سجاد حبیب زاده	۱۴:۰۰ – ۱۴:۱۵
سالن ابوريحان	سنتز الکتروشیمیایی کامپوزیت نقره-پالادیوم- پلی آنیلین بر روی فوم نیکل و استفاده از آن بهعنوان الکتروکاتالیزگر برای تولید هیدروژن دکتر علی غفاری نژاد	۱۴:۱۵ – ۱۴:۳۰
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: اور گانوکاتالیست: جایزه نوبل شیمی ۲۰۲۱ دکتر ملکی- دانشگاه علم و صنعت ایران	14:20 - 14:40
سالن ابوريحان	سینتیک واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین با کاتالیست نیکل بر پایه گاما آلومینا و کاربرد نیروی پیشرانش رانشگرهای فضایی حسین ابراهیم، اسماعیل ولی زاده، بهمن شیرزادی	14:40 - 10:••
سالن ابوريحان	ساخت و بررسی عملکرد کاتالیست خودرو با هدف کاهش محتوای فلز گران.بهای رودیوم از طریق پایدارسازی پایه آلومینا محمد سفیدموی آذر، علیرضا هادی، سعید رازفر	۱۵:۰۰ - ۱۵:۱۵
ساختمان امام رضا (ع)	پذیرایی و بازدید پوسترها	10:10 - 10:0+
سالن ابوريحان	Catalyst Role in Edible Oil Hydrogenation to Achieve Plastic fat (Shortening) Mohamad Rostami yasuj, Mahnaz Ameli, Fariborz Seifollah	12:20 - 15:10
سالن ابوريحان	A comparison between zeolite Y-palladium nanoparticles and zeolite X-palladium nanoparticles synthesized by ultrasonic irradiation in carbon-carbon coupling reaction as catalys Modarres Dehghani	18:10 - 18:80
سالن ابوريحان	Preparation of NH2@TCT-Mesalamine-Cu(II) on Silica-Coated MNs and Study of Its Catalytic Properties for Multi-Component Synthesis of Highly Substituted 4H-Chromenes Hooman Taherkhani, Ali Ramazani, Mahdiyeh partovi	۱۶:۳۰ – ۱۶:۵۰
سالن ابوريحان	بررسی و سنتز کاتالیست هوشمند LaFe0.95 Pd0.05O3 و مقایسه فعالیت آن با کاتالیستهای رایج علی میرزایی داکدره	۱۶:۵۰ – ۱۲:۱۰
ب گاز /بخارت	<u>۱:</u> بررسی جذب فیزیکی و شیمیایی سطح مواد نانوساختار و کاتالیستها به روش جذ	کارگاه شماره

(دکتر عباسی عهد - شرکت بهینه کالا گستر) (سالن اندیشه ۲) بخش 1: ۱۵:۲۰-۱۴:۴۰، پذیرایی و بازدید پوسترها: ۱۵:۵۰-۱۵:۲۰، بخش ۲: ۱۷:۱۰

	بعدازظهر سهشنبه ۱۴۰۱/۰۲/۲۷ (سخنرانیهای تخصصی)	جلسه دوم
مکان	پنل ۲: اور گانوکاتالیستها هیات رئیسه: دکتر اسماعیلیان، دکتر لطیفی	زمان
سالن اندیشه ۱	A narrative and proficient Catalyst of Palladium nanoparticles- decorated β-Cyclodexterine functionalized UiO-66-NH2, towards the Suzuki Miyaura coupling reaction under ambient conditions Leila Mohammadi, M. M. Heravi	14:•• - 14:10
سالن اندیشه ۱	Application of Organoplatinum Complexes in the Construction of Valuable C–X (X = C, O, F, S) Organic Bonds: Mechanistic and Theoretical Investigations Sana Yarahmadi, Hamid R. Shahsavari	14:10 - 14:20
سالن اندیشه ۱	Pyrolysis of LDPE plastic to produce hydrocarbons Mehrdad Hajian, Samira Rahimi, Mohammad Rostamizade	14:20 - 14:40
سالن اندیشه ۱	کاتالیزور واکنش اکسیداسیون متیل فنیل سولفید با استفاده از ترکیب C28H50Cl2CoN8O4P2 زهرا برادران- نسرین اروجزاده-علیرضا سدرپوشان	14:40 - 10:••
-	Copper-Based Nanocatalysts in Organic Reduction Reactions: A Progress Report Hossein Rahmani, Alireza Rahmani, Afsaneh Zonouzi, Sajad Rahmani	10:00 10:10
ساختمان امام رضا (ع)	پذیرایی و بازدید پوسترها	۱۵:۱۵ – ۱۵:۵۰
سالن اندیشه ۱	Synthesis of Novel Chiral N-Heterocyclic Carbene Oxazoline (NHC-OX) and the Application of these NHC-OX s in Asymmetric Benzoin Condensation Reaction Masoumehossadat Hosseini, Ali Hossein Amini, Valid Taheri, Khosrow Jadidi	۱۵:۵۰ – ۱۶:۰۵
سالن اندیشه ۱	Electrocatalyst for Oxygen A Simple Iron-Based Metal-Organic Framework as an Evolution Reaction Mojtaba Hajilo, Farshad Mirzaee Valadi, Davood Taherinia	۱۶:۰۵ – ۱۶:۲۰
سالن اندیشه ۱	Tri-Metallic (MnFeCo) Immobilized on the Graphene Oxide as High-Performance Electro-Catalyst for Overall Oxygen Evolution Reaction Zhwan Naghshbandi, Abdollah Salimi, Mohammad Gholinejad	18:70 - 18:80
سالن اندیشه ۱	Synthesis and Characterization of Aminated Nano Zeolite; As Green Heterogeneous Nano Catalyst for the Synthesis of Valuable Organic Compounds Fatemeh Najafi, Khadijeh Rabiei	18:80 - 18:00
ع (PCT)	شماره ۲: فرأیند ثبت اختراع در ایران و نگاه اجمالی به معاهده همکاری ثبت اخترا	کارگاہ

(جناب آقای الیاسی- رئیس اداره ثبت اختراع مرکز مالکیت معنوی سازمان ثبت اسناد و املاک کشور) (سالن اندیشه ۳) بخش 1: ۱۵:۲۰-۱۰:۰۷، پذیرایی و بازدید پوسترها: ۱۵:۵۰-۱۵:۲۰، بخش ۲: ۱۷:۱۰-۱۵:۵۰

	صبح چهارشنبه ۱/۰۲/۲۸ ۱۴۰ (سخنرانیهای تخصصی)	جلسه سوم
مکان	پنل ۳: فوتوکاتالیستها، الکتروکاتالیستها و مواد متخلخل هیات رئیسه: دکتر محمد عابدی، دکتر اسلام کاشی	زمان
سالن ابوريحان	بهبود عملکرد بیوکاتالیستی کسکید چند آنزیمی کپسوله شده در چهارچوبهای فلزی-آلی حسن بابایی، زهرا قبادی نژاد، سهیلا یغمایی، فتحالله فرهادی	٩: − ٩: ۲.
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: چارچوبهای فلز –آلی مواد نوین برای فوتوکاتالیست ناهمگن (دکتر صفریفرد– دانشگاه علم و صنعت ایران)	۹:۲۰ — ۹:۴۰
سالن ابوريحان	Photoelectrocatalytic enzymeless glucose oxidation using dandelion-like CoOx nanostructures decorated with CdS nanoparticles Maysam Ashrafi, Abdollah Salimi	۹:۴۰ – ۱۰:۰۰
سالن ابوريحان	Bis(NHC)-Pd(II) and Pd(0) Complexes Supported on Magnetic SBA-15 for The Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohols to Benzaldehydes and Reduction of Nitroarenes Somayeh Fekri, Yagoub Mansoori	۱۰:··− ۱۰:۲۰
ساختمان امام رضا (ع)	پذیرایی و بازدید پوسترها	1.1:11.:0.
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: کاربرد راکتورهای هیبریدی پلاسما-کاتالیست در تبدیل آ لایندههای آلی فرار (VOC) (دکتر حمزه لویان- دانشگاه صنعتی شریف)	۱۰:۵۰ — ۱۱:۱۵
سالن ابوريحان	Removal of Malachite Green by effective absorbent: SBA-15- COOH, an isotherm Maryam Afsharpour,Nahid Monajjemi	11:10 - 11:8.
سالن ابوريحان	Green oxidation of benzyl alcohol by heterogeneous dioxidotungsten(VI) complex Neda Heydari, Rahman Bikas, Fatemeh Soltani	۱۱:۳۰ — ۱۱:۴۵
سالن ابوريحان	سخنرانی کلیدی: کاتالیست فرایند کراکینگ کاتالیزوری بسترسیال (FCC) از بومی سازی تا امنیت انرژی (مهندس شهبازی- شرکت شهر کاتالیست رز اروند)	11:40 — 17:10
سالن ابوريحان	کامپوزیت هالوسیت و مایعیونی، بهعنوان کاتالیست جهت الیگومریزاسیون و هیدروژناسیون پلیآلفاالفینها علیرضا بیات، سماحه السادات سجادی، حسن عربی، نعیمه بحری لاله	17:10 - 17:8.
	نماز و ناهار	17:37 - 14:

کارگاه شماره ۳: بهینهسازی و بهبود کاتالیستهای ریفورمینگ همگام با توسعه نسل جدید تیوبهای ریفورمر (مهندس رمضانی- شرکت گسترش فناوری خوارزمی) (سالن اندیشه ۳) بخش ۱: ۱۰:۰۰-۱۰:۰۰، پذیرایی و بازدید پوسترها: ۱۰:۰۰-۱۰:۰۰، بخش ۲: ۱۰:۱۰-۱۱:۱۰

	بعدازظهر چهارشنبه ۱۴۰۱/۰۲/۲۸ (سخنرانیهای تخصصی و اختتامیه)	جلسه چهارم
مکان	پنل ۴: اور گانو کا تالیست ها، سنتز و طراحی هیات رئیسه: دکتر نسرین اروجزاده، دکتر زرین نصری	زمان
سالن ابوريحان	GOx/TiO ₂ biophotocatalyst for Amoxicillin Degradation Somayeh Sohrabi, Mostafa Keshavarz Moraveji*, Davood Iranshahi	14:00 - 14:20
سالن ابوريحان	Modification of interface of Cd and Bi sulfides by surfactant for photocatalytic removal of antibiotics Mohaddese Fereydouni, Alireza Mahjoub, Zeynab Khazaee	\f:F• - \f:F•
سالن ابوريحان	بررسی تأثیر تلقیح ترکیب مس و سریم بهعنوان الکتروکاتالیست بر ریزساختار کاتد LSM پیل سوختی اکسید جامد دمای بالا مریم ایراندوست، نیلوفر افشار، پیروز مرعشی، زهرا صادقیان	14:40 - 10:00
سالن ابوريحان	Cu ₂ S Snowflakes as a Novel Electrocatalyst for the CO ₂ Reduction Reaction Homayoun Hatami, Farshad Mirzaee Valadi, Davood Taherinia, Darioush Bastani	10:•• - 10:2•
ساختمان امام رضا (ع)	پذیرایی و بازدید پوسترها	10:70 - 15:00
سالن ابوريحان	اختتامیه (تقدیر و تشکر، معرفی و تقدیر از سخنرانیها و پوسترهای برگزیده)	١۶:٠٠ - ١٧:٠٠
ت مواد متخلخل	<mark>۴:</mark> معرفی تکنیک جذب (گاز/بخارات) به روش وزن سنجی برای تعیین خصوصیا ^ن (دکتر عباسی عهد - شرکت بهینه کالا گستر) (سالن اندیشه ۲) ۱۴:۰۰-۱۵:۲۰	کارگاه شماره

فهرست

صفحه	عنوان
۱	مقالات فارسى
۲	کاربرد کاتالیزور نیکل اکسید در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳
۴	بررسی پارامترهای مؤثر در حذف یونهای آهن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی
۶	شبیهسازی دمایی تأثیر افزودن ترکیبات دارای رسانش حرارتی بالا بر عملکرد کاتالیست در احیاء مستقیم فولاد
۹	مطالعه حذف رنگ متیلن بلو از محلولهای آبی با استفاده از سولفید روی
١٢	کاتالیستهای مناسب واکنش کاهش اکسیژن در سیستمهای تبادل انرژی مبتنی بر واکنشهای الکتروشیمیایی
١۶	تهیه کاتالیزور کربن فعال با pH بازی جهت استفاده در تهیه سوخت بیودیزل
۱۸	کاربرد کاتالیست مولیبدن دیسولفید در فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳
۲۰	اثر فوتوکاتالیزوری ترکیبات افزودنی باریم و کروم ایندیت بر عملکرد سلولهای خورشیدی پروسکایتی
۲۲	بررسی واکنشهای سهجزئی بین ترکیبات حلقوی ۱ و ۳ دی کربونیل در حضور نانوذرات ZrO2
74	مطالعه و ارزیابی واکنش های سهجزئی ترکیبات آلدئیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حضور نانوذرات ZrO2
۲۶	عملکرد کاتالیست NiAPSO-34 سنتز شده با روش تلفیق یون فلزی برای فرآیند MTO در بستر سیال
۲۹	كاتاليز واكنش اكسيداسيون متيل فنيل سولفيد با استفاده از تركيب C ₂₈ H ₅₀ Cl ₂ CoN ₈ O ₄ P2
۸ – بیس (ترشیو ۳۱	بررسی پارامترهای مؤثر بر کارایی واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از کمپلکس کبالت (II) حاوی لیگاند N – نیکوتینیل، N و N ب بوتیل) فسفریک تری آمید
۳۳	کاهش گروه کربونیل با استفاده از کاتالیستهای فسفرآمیدی
۳۵	سنتز کاتالیزور جدید آلی-نمکی بر پایه فسفات و بررسی کاربرد آن در تهیه مشتقات بنزوپیران
۳۶	بهینهسازی پارامترهای مؤثر بر تولید ذرات کروی گاما آلومینا به روش ستون روغن
۴۰	تخريب داروي مترونيدازول با سنتز فوتوكاتاليست هتروساختار CuS/NiS و CuS/ZnS
۴۲	ساخت و بررسی عملکرد کاتالیست خودرو با هدف کاهش محتوای فلز گران.بهای رودیوم از طریق پایدارسازی پایه <mark>آلومینا</mark>
45	بررسی سنتز آمیدهای حجیم از طریق واکنش ریتر اصلاحشده با استفاده از پیریدینیوم هیدروژن سولفات و ساخارین سولفونیک اسید
۵۲	بررسی کارایی حذف رنگهای دیآزو از محیط آبی به کمک پراکسیداز آزاد و تثبیتشده
۵۵	بهينهسازي واكنش هيدروژنزدايي ايزوبوتان
۵۷	ساخت و مشخصهیابی پایه آمین برای حذف گاز کربن دیاکسید
۶۰	بررسی سینتیکی تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان در راکتور لولهای
۶۲	شبیهسازی فرآیند کاتالیستی مرکاپتانزدایی از LPG در پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی با شبکه عصبی مصنوعی
۶۵	سنتز هیدروترمال نقاط کوانتومی CdS با استفاده از PVP به عنوان عامل پوشاننده و کاربرد آنها برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ
۶۹	كامپوزيت هالوسيت و مايع يوني، بهعنوان كاتاليست جهت اليگومريزاسيون و هيدروژناسيون پلي ألفاالفينها
۷۱	تهیه کلسیم تیتانات خالص و اصلاحشده با فلز مس در فرایند حذف رنگ متیلن
٧۴	تهیه کاپرولاکتام از سیکلوهگزانون با استفاده از زئولیت بتای اصلاحشده با پلی اکسومتال
٧٧	سنتز کامپوزیت کلی- پلیمر پالاده شده با کاربری برای واکنشهای هیدروفینیشینگ
γ٩	سینتیک واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین با کاتالیست نیکل بر پایه گاما آلومینا و کاربرد نیروی پیشرانش رانشگرهای فضایی
۸۳	عوامل مؤثر بر سینتیک واکنش های تخریب فوتوکاتالیستی
٨۵	سنتز نانو اکسید فلزی مخلوط منگنز- نیکل- کبالت و کاربرد کاتالیستی آن در واکنشهای اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید

مشخصهیابی و بررسی ساختار و ویژگیهای کاتالیست
بررسی اثر زمان و روش سنتز بر مشخصات زئولیت ZSM-5
مقایسه روش آمینوترمال و هیدروترمال در سنتز CHA-SAPO در حضور مورفلین
سنتز سبز ناجورحلقههای نیتروژندار با روشی نوین با استفاده از نانوکاتالیزگر هتروژن اصلاحشده
سنتز MCM-48 با مشخصات قابل تنظيم و بدون استفاده از عوامل حفره ساز
بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آهن وانادات سنتز شده با روش هیدروترمال در حذف رنگ آزو اسید بلو
سنتز کاتالیست دو هستهای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات
بررسی تأثیر تلقیح ترکیب مس و سریم بهعنوان الکتروکاتالیست بر ریزساختار کاتدLSM پیل سوختی اکسید جامد دمای بالا
کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هستهای فلز کبالت بر پایه لیگاند
سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت منیزیم برای تجزیه فوتو کاتالیستی آنتیبیوتیک سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی
تثبیت کسکید جند آنزیمی در ساختار چهارچوبهای فلزی–آلی برای تجزیه زیستی مادهی بیسفنول آ
سنتز فريت مين جهت تخريب فوتو كاتاليستي آنتيبيوتيك سييروفلو كساسين در محلول آبي
رورو می به درور به می سیرو به می میرو به می در موارد می در می در می در می در می در می ای به می در می ای به می م مهمد عملک دیوکاتالیستی کسکید چند آنزیمی کیسوله شده در جوارجو های فلزی –آلی
بېرو پېرو پېرو پې وي ور وي وي ور وي وي سنتن شناسا در و کارو د کاتالډورې نانو کامبوزیت ZIF-204/Ag
ر بیان و رز برزری و پرری و پرری و کاربرد آن در واکنش الکترواکسیداسون متانوا سیسیسیسی میانوا ۲۲۳۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰
ستر میرد و وران قالب از بر چیا مید. قرابی و قرار دان در واسی معرو میشد میرون مید ون مسید میرون می ون
بررسی فردی فلب طر این فا ۱۰۰ برای منابع برای منابع کامی معاون در کامی معاون در کامانی است. تقدیر سازدراکتاری میکرمکواوید را بوش به دام انداختن درای کامی معاون در مکاتالیست.
سبیت سیلوب طری میترو توموش به درم الداعی برای تاریخی به عنوان بیو تانید . مطالبه ماکن فیترکاتال : ماریکه می مرکزی Nu/ADV می در تخرین فندا . تحریت از شنید م
معاقله عمدرد فوتو تانیستی ۲۰۷۹ و ۲۰۵۱ میلی و در تحریب قنول تحت تابس تور مرتی
ماجع مانو مانيست 102 - COF e2O4/CUAI2O4/2010-0/ 110 توسط 111 موسط 111 موسط 111
چاپ سه بعدی در خیطه مهندسی سیمی و قناوری کانالیستهای ساختاری، میکسرها و را تورها
نانو کاتالیستها و حدف رنگ از محلولهای ابی
مدیریت راهبردی توسعه علم و فناوری کاتالیست در ایران
بررسی احیاء کاتالیست SAPO-34 تجاری مستعمل در فرایند تبدیل متانول به الفین (MTO)
سنتز ZIF-8 تحت شرایط اولتراسونیک و بررسی کاربرد آن در رنگ زدایی رنگهای راکتیو Violet-5r و Red 141
مقالات انگلیسی
Synthesis of Zinc oxide-based nanocomposites for photocatalytic removal of contaminants
Catalyst Role in Hydrogenation to achieve low trans edible oils
Photocatalytic Suzuki. Miyaura Coupling Reaction Using Ee304@SiO2@TiO2@Schiffbase@Pd as a Novel Retrievable
Magnetic Photocatalyst
Effect of Temperature on the Dimethyl Carbonate Synthesis Yield from Methyl Carbamate and Methanol Catalyzed by Zinc Acetate
Sensing ability of magnesium oxide nanotubes toward greenhouse gas carbon dioxide: A DFT calculation166
Ninhydrin complex of copper on magnetic graphene oxide as a selective, practical, and recyclable nanocatalyst in C-C and C-O coupling reactions
Methods to improve photocatalysts efficiency for the removal of pharmaceutical compounds from wastewater under visible light
DFT Calculations and Theoretical Investigations of Cinchonine as Organocatalyst

A Fe-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable and chemoselective nanocatalyst for oxidative coupling o thiols and oxidation of sulfides
GOx/TiO ₂ biophotocatalyst for Amoxicillin Degradation176
Novel synthesis of some derivatives of thiazole-5-one via an efficient magnetic nanocatalyst γ-Fe ₂ O ₃ @FAp@Cr
Catalyst Role in Edible Oil Hydrogenation to Achieve Plastic fat (Shortening)
Catalytic conversion of plastic to aromatic compounds187
Pyrolysis of LDPE plastic to produce hydrocarbons188
A New Bis(NHC)-Pd(II) Complex Supported on Magnetic Mesoporous Silica for Selective Amination of Aryl Halides With Ammonia
Bis(NHC)-Pd(II) and Pd(0) Complexes Supported on Magnetic SBA-15 for The Selective Aerobic Oxidation of Benzy Alcohols to Benzaldehydes and Reduction of Nitroarenes
The selective oxidation of sulfides to sulfoxides in the presence of a new hydrazone Schiff base zinc(II) complex as catalys
A green Hybrid Of (bmim) ₅ [W ₁₂ CoO ₄₀].3H ₂ O catalyzed desulfurization using H ₂ O ₂ as Oxidant
Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Reactive dye Using ZnCo2O4 Nanospinel
Effect of Ce doping on structural and morphological properties of a MOF-derived CuO Nanocatalyst
Preparation of NH2@TCT-Mesalamine-Cu(II) on Silica-Coated MNs and Study of Its Catalytic Properties for Multi- Component Synthesis of Highly Substituted 4 <i>H</i> -Chromenes
Design of NH ₂ @TCT-Mesalamine-Cu(II) on Silica-Coated MNs and Study of Its Catalytic Properties for Multi-Componen Synthesis of Highly Substituted Pyridines
Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite with hierarchical porous structure using carbon quantum dot as hard template: An efficient catalyst for biomass conversion
One-step synthesis of silver nanostructures by utilizing H.persicum seeds extract and investigation of the anti-humar breast adenocarcinoma properties
Characterization, anti-lung cancer activity, and cytotoxicity of bio-synthesized copper nanoparticles by T.fedtschenkoi lea extract
Catalytic degradation of cationic dye by FeS ₂ nanoparticles
A comparison between zeolite Y-palladium nanoparticles and zeolite X-palladium nanoparticles synthesized by ultrasonic irradiation in carbon-carbon coupling reaction as catalyst
Geometric Parameters Effect on Reaction Zone of Premixed CH4 Catalytic Combustion in a Fibrous Porous Medium .219
Layered double hydroxide/Choline chloride/Urea as a heterogeneous catalyst and deep eutectic solvent for epoxy rearrangement
Synthesis of graphite carbon nitride-based Zinc tungstate nanocomposite: investigation of properties, photocatalytic application and chemical kinetics studies
Thiazolium ring impregnated on silica gel: An insoluble catalyst for the preparation of γ-ketoesters
Ferrite/MOF composite for environmental remediation: Visible-light-assisted photocatalytic degradation of meropenem and reduction of hexavalent chromium
Green synthesis of substituted thiazine derivatives via an efficient and novel Cobalt nanocatalyst (γ-Fe ₂ O ₃ @FAp@Co
In-situ synthesis of BiFeo ₃ -Fe ₂ O ₃ for visible-light driven photocatalytic pharmaceutical wastewater treatment
Application of Organoplatinum Complexes in the Construction of Valuable C–X (X = C, O, F, S) Organic Bonds Mechanistic and Theoretical Investigations
Composite of kaolin and ionic liquid containing acidic polymer: A highly selective catalyst for glycerol acetalization to solketal
Preparation of CoMo/γ -Al ₂ O ₃ Catalyst for the Oxidative Desulfurization of fuel
The effect of Mo percent on the preparation of the Mo/γ-Al ₂ O ₃ ODS catalyst
Preparation of carbon dots as nano catalyst246
MOF/Ferrite heterostructure: Efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of hexavalent chromium
Efficient removal of organic pollutants by a Ce-on-Zr-MOF-808 photocatalyst
Facile synthesis of a stable (EA) ₂ Pt(OH) ₆ solution as platinum precursor for three-way catalyst
Magnetic chitosan hydrogel/PVA: a novel and efficient catalyst for the synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole and 1,4- dihydropyridine derivatives
Hydrogen release from boron-containing compounds by catalytic reactions

Surface modification of SBA-15 by 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes257
Synthesis and characterization of inorganic nanostructures modified by graphite carbon nitride, their application and chemical kinetics studies
The synthesis of new unsymmetrical salamo immobilization on MCM-41 by grafting and this catalytic activity in epoxidation of styrene
New and Recyclable Heterogeneous Ruthenium Magnetized Biochar Nanoparticles as Catalyst for C-C Coupling Reactions
Application of 4-(dimethylamino)pyridine as a base catalyst in the diastromerselective synthesis of high functionalized cyclohexanones in a pseudo-three-component reaction
Vertically aligned Nickel/cobalt bimetallic phosphides derived metal-organic frameworks for efficient oxygen evolution reaction
One-pot synthesis of unsymmetric Hantzsch 1,4-dihydropyridines catalysed by Novel N-bromo nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr3
Novel N-bromo nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr3) as an efficient catalyst for the synthesis of dihydropyrimidinone derivatives
Binary visible-light-activated ZnO/CuCo ₂ O ₄ photocatalysts for degradation of Congo red dye through persulfate activation
Cu ₂ S Snowflakes as a Novel Electrocatalyst for the CO ₂ Reduction Reaction
Immobilization of Candida antarctica lipase A on MIL-53(Fe) by covalent binding and in-situ methods277
Synthesis of Aluminum-Fumarate Metal-Organic Frameworks derived layered double hydroxide (LDH) as advanced materials for electrochemical applications
Humic Acid degradation using Fe/ZIF-11 photocatalyst
Modified ZIF-11 photocatalyst for tetracycline wastewater treatment
Synthesis Of Novel Chiral N-Heterocyclic Carbene Oxazoline (NHC-OX) and the Application of these NHC-OX s in Asymmetric Benzoin Condensation Reaction
Copper-Based Nanocatalysts in Organic Reduction Reactions: A Progress Report
Synthesis and characterization of cerium oxide/sulfur-doped g-C ₃ N ₄ as nanocomposite photocatalysts
Efficient water pollutant degradation using CeO ₂ /sulfur-doped g-C ₃ N ₄ photocatalysts under visible light irradiation293
Application of plasma-catalytic system in methanation process
Amoxicillin Biophotocatalytic degradation over Ti/TiO2/Fatty Acid/GOx/ZnO
Application of Ag/Cu@C ₃ N ₄ Nanocomposite as Efficient Catalyst for the Catalytic Reduction of Inorganic Pollutants301
Polyoxometalate loaded on Ionic Liquid into Metal-Organic Framework Effective Oxidative Desulfurization Catalyst304
A Simple Iron-Based Metal-Organic Framework as an Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction
Catalytic degradation studies of phytosynthesized silver/silver chloride nanoparticles against Rhodamine B
Molecular study of metronidazole removal from wastewater by Chlorella vulgaris
A facile green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles as an efficient homogeneous catalyst for the reduction of methylene blue
Effect of La /Ce rare earth elements in perovskite oxide supports as catalyst washcoat: A Review
Enzyme mimic design based upon periodic mesoporous organosilica material
Comparison of three methods for ZnO Synthesis
Bismuth-decorated copper oxide crystals; an efficient design for photocatalytic removal of antibiotics from water
Photoelectrocatalytic enzymeless glucose oxidation using dandelion-like CoOx nanostructures decorated with CdS nanoparticles
Development of Ag-modified Zeolite as HC-Trap in automotive cold-start emission control
The effect of temperature on the synthesis and application of TiO ₂ photocatalyst for Amoxicillin Degradation
Green Hierarchical W-doped Graphene based on Arabic Gum as the Visible-Light-Driven Photocatalyst for Degradation of Acetaminophene
A new Gadolinium (III) coordination complex as an efficient photosensitizer for enhancing the visible-light driven photocatalytic activity of a TiO ₂ /rGO nanocomposite for the degradation of acetaminophen
Ga,S co-doped TiO ₂ /RGO as a supreme photocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol under visible light irradiation

A narrative and proficient Catalyst of Palladium nanoparticles-decorated β-Cyclodexterine functionalized UiO- towards the Suzuki Miyaura coupling reaction under ambient conditions	66-NH ₂ , 341
Synthesis and Characterization of Aminated Nano Zeolite; As Green Heterogeneous Nano Catalyst for the Synt Valuable Organic Compounds	hesis of 344
Synthesis of β-Hydroxy Ketones with Nickel Oxide Nanoparticles as an Efficient Catalyst	
Effective parameters in photocatalytic conversion of carbon dioxide	
Adsorption of Cu(Terpy)Br ₂ Complex On Carboxylic Acid Functionalized SWCNT Modified Glassy Carbon Electro Its Application As An Electrocalayst For H ₂ O ₂ Dtermination	ode And 350
Removal of Malachite Green by effective absorbent: SBA-15-COOH, an isotherm and kinetic study	352
Metal-Free Catalyst for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process	356
Methods for converting of carbon dioxide to hydrocarbons	
Synthesis, characterization, and catalyst/adsorption application of zeolite imidazolate framework-8	
Electrochemical synthesis of polyaniline silver-palladium composite coated nickel foam as an electrocatalyst hydrogen production	for the
Pd nanoparticle immobilized on magnetic MIL(53)-Fe: An effective and recyclable catalyst for Suzuki coupling	reaction 365
Palladium incorporated on magnetic hybrid nano hydroxyapatite as an Effective heterogeneous catalyst for the Preport propargylamines via One-pot and three-component reaction in green Media	paration 366
Palladium-incorporated on magnetic nanocatalysts based on carbon quantum dot and metal-organic framew promoting Suzuki cross-coupling reaction	orks for 367
Palladium nanoparticles doped on hybrid magnetic biochar: An efficient and heterogeneous catalyst for Suzuki or reaction	coupling
Catalytic oxidation of alcohols by graphen-supported oxidovanadium complex	
Catalytic coupling of terminal alkynes by silica supported Cu(II) complex	370
Green oxidation of benzyl alcohol by heterogeneous dioxidotungsten(VI) complex	371
بسندگان	نمايه نو



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



مقالات فارسي

١





کاربرد کاتالیزور نیکل اکسید در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳

محمد امینی ^۱، ناز چائی بخش ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: moohammadaminii@gmail.com ^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران ^۲ دانشیار، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: در این مطالعه، ابتدا نانوکاتالیزور نیکل اکسید سنتز و شناسایی شد و سپس برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول رنگی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف بر فرآیند بررسی شد. نتایج نشان میدهد که فرآیند پیشنهادی برای حذف رنگ، بازده بالایی دارد. **واژههای کلیدی:** نیکل اکسید، اسید بلو ۱۱۳، ازن زنی کاتالیزوری، نانوکاتالیزور

مقدمه

صنعت نساجی با رهاسازی رنگ آزو از طریق پساب، عامل اصلی آلودگی آب است [۱]. اسید بلو ۱۱۳ یک رنگ دی آزو است که بهطور گستردهای بهویژه در صنایع نساجی مورد استفاده قرار میگیرد. این یک رنگ آنیونی حاوی اسیدهای سولفونیک آلی است، به اعصاب انسان آسیب میرساند و باعث سردرد و سرطان میشود [۲]. به دلیل اثرات سمی رنگ، حذف آن از پساب صنعتی قبل از تخلیه آن به محیطزیست ضروری است. از بین فرایندهای موجود برای تصفیه پساب، روش اکسیداسیون پیشرفته از کارآمدترین روشهای تصفیه است [۳]. در این تحقیق، از نانوکاتالیزور نیکل اکسید در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری که یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته است برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از پساب استفاده شده است.

بخش تجربى

برای سنتز نانوکامپوزیت نیکل اکسید، ۲/۹۹ گرم نیکل (II) نیترات ۶ آبه و ۰۸ گرم سدیم هیدروکسید در دو لیوان جداگانه قرار داده شد. سپس، محتوای هر لیوان در ۲۰ میلیلیتر آب مقطر حل شد. به این ترتیب، دو محلول، یکی شامل یون نیکل و دیگری شامل سدیم هیدروکسید، به دست آمد. سپس، محلول حاوی سدیم هیدروکسید به صورت قطره ای به محلول شامل یونهای نیکل اضافه و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد. رسوب تشکیل شده توسط کاغذ صافی با آب مقطر صاف گردید. سپس، کاغذ صافی حاوی رسوب به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. درنهایت، به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. نانوکاتالیزور نیکل اکسید بدین ترتیب آماده گردید.

برای مدلسازی و بهینهسازی حذف رنگ، از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) استفاده شد [۴]. متغیرهای مستقل در این مطالعه pH، زمان و مقدار کاتالیزور بودند که در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر از رنگ و در زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه برای ۵ تا ۲۵ میلی گرم کاتالیست مورد آنالیز قرار گرفتند.

نتيجهها و بحث

الگوی XRD نانوکاتالیزور سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوکاتالیزور نیکل اکسید دارای پیکهای مشخص در زاویههای °۲۷/۴۲ ۴۳/۴۵°، ۶۲/۹۶° د ۷۹/۴۴ و ۲۹/۴۴ است که بهترتیب متعلق به صفحات

(۱۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۲)، (۳۱۱) و (۲۲۲) میباشد. اندازه ذرات نانوکاتالیزور از شدیدترین پیک (۲۰۰)، با استفاده از معادله شرر محاسبه شد: $D=k\lambda/\beta cos \theta$ که در آن D اندازه متوسط کریستالیت، k ضریب ثابت شرر (۰/۸۹)، Λ طول موج استفاده شده ی پرتوی ایکس، β پهنای پیک در نصف ارتفاع پیشینه و θ زاویه پراش (برحسب درجه) میباشد[۵]. اندازه متوسط کریستال محاسبه شده حدود ۳ نانومتر به دست آمد.



شكل 1. الكوى XRD نانوكاتاليزور NiO

نانوکاتالیزور نیکل اکسید پس از سنتز و شناسایی برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول رنگی در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف بر فرآیند بررسی شد و دادههای بهدستآمده با روش سطح پاسخ مورد آنالیز قرار گرفت. تطبیق دادههای تجربی بهدستآمده به مدلهای مختلف و آنالیز واریانس نشان میدهد که بهترین مدل برای حذف رنگ مدل فاکتوریال با معادله زیر میباشد:

حذف رنگ (%) = +92.95+4.72 A-3.83 B+1.64 C-0.69 AB+1.14 BC

B، A و C بهترتیب pH، زمان و کاتالیست می باشند. ضریب تعیین (R²) مدل بهدست آمده ۸۹۸۴ می باشد.

نتایج حاصل از تأثیر pH و زمان بر میزان حذف رنگ در شکل ۲ آمده است.







with Fenton reagent." Water Research 39(1): 107-118.

[5] [Alagiri, M., et al. (2012). "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol–gel method." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 23(3): 728-732.



شکل ۲. تأثیر pH و زمان بر کارایی حذف رنگ نتایج حاصل از تأثیر زمان و کاتالیست بر میزان حذف رنگ در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳. تأثیر زمان و کاتالیست بر کارایی حذف رنگ

نتيجه گيرى

نتایج این مطالعه نشان میدهد که فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانوکاتالیزور نیکل اکسید میتواند برای حذف رنگ از محلولهای رنگی و پسابها مورد استفاده قرار گیرد. در این مطالعه با استفاده از روش سطح پاسخ شرایط بهینه برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ با غلظت ۵ میلیگرم در لیتر و PH=۸/۳۴ با مقدار کاتالیزور ۱۰/۸۸ میلیگرم و در زمان ۸ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۱۰۰٪ است. با توجه به راندمان بالای حذف حاصله، این روش میتواند به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پسابهای حاوی رنگ اسید بلو بکار رود.

منابع

- Sarkar, S., et al. (2017). "Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes." Water Conservation Science and Engineering 2(4): 121-131.
- [2] Pai, S., et al. (2021). "Structural characterization and adsorptive ability of green synthesized Fe3O4 nanoparticles to remove Acid blue 113 dye." Surfaces and Interfaces 23: 100947.
- [3] Rekhate, C. V. and J. Srivastava (2020). "Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review." Chemical Engineering Journal Advances 3: 100031.
- [4] Burbano, A. A., et al. (2005). "Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE





بررسی پارامترهای مؤثر در حذف یونهای آهن توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی

آیلا احمدی '، پروین غربانی *۲

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: p-gharabani@iau-ahar.ac.ir ۱ دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران ۲ دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: هدف از این پژوهش، بررسی حذف یونهای آهن از محلولهای آبی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی است. نتایج نشان داد که pH، زمان تماس و مقدار جاذب اثر مثبت، درحالی که افزایش غلظت اولیه یونهای آهن اثر منفی بر درصد حذف آهن دارند.

واژههای کلیدی: یون آهن، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، حذف

مقدمه

با توسعه فعالیتهای صنعتی و افزایش جمعیت انتشار فلزات سنگین در محیطزیست رو به افزایش است که به یکی از مشکلات زیستمحیطی تبدیل شده است. فلزات سنگین در بدن متابولیزه نمی شوند و می توانند در بدن تجمع نموده و منجر به بروز بیماریهای مختلف گردد. فلزات سنگین در فرآیندهای مختلف صنعتی مانند ذوب، تخلیص و استخراج فلزات از طریق انتشار گازهای آلوده و پسابهای صنعتی در محیطزیست منتشر می شوند. این فلزات قابل تجزیه نبوده و در بدن موجودات اثرات سمی به جای می گذراند [۱]. مقادیر زیادی از فلزات سنگین به صورت طبیعی و از روش های متنوعی مانند فرسایش سنگها، ذرات غبار، فعالیت آتشفشانی، رودخانهها و آبهای زیرزمینی وارد محيطزيست مىشوند. ولى مشكل اصلى افزايش مقادير اين فلزات به سبب فعالیتهای انسانی مانند آلودگیهای نفتی، افزایش پسابهای صنعتی و ... میباشد [۲]. روش متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی بکار رفته است که می توان به روش ترسیب شیمیایی، تعویض یون، جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره کرد [۳]. روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان و عدم حساسیت به مواد سمی جزء پرکاربردترین روشها محسوب می شود. از مزایای جذب نسبت به بقیه روش ها می توان به موارد زیر اشاره کرد: مصرف انرژی پایین تر، شدت جریان بیشتر محصول، کیفیت مناسب آب خروجی، هزینه نگهداری پایین تر نسبت به روش اسمز معکوس، طول عمر بیشتر نانو جاذبها نسبت به غشاء اسمز معكوس [۴]. تاكنون حذف آهن با استفاده از خاکستر پوسته برنج، کربن فعال، نانولولههای کربنی، زئولیت و جاذبهای دیگر بررسی شده است [۵].

در فرآیند حذف آهن از محلولهای آبی، پارامترهای زیادی همچون زمان، pH، مقدار جاذب و غیره بر راندمان فرآیند حذف تأثیر دارند [۶].

هدف از این مطالعه کارایی حذف یونهای آهن از محلولهای آبی با استفاده از فرایند جذب سطحی بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و بررسی پارامترهای مؤثر بر حذف آن است.

بخش تجربى

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل اسید هیدروکلریک، سدیم هیدروکسید، آهن (III) کلراید ۶ آبه و اتانول (C2H6O) از شرکت Merck آلمان بودند.

روش حذف

ابتدا غلظتهای مشخصی از یون آهن تهیه شده و بعد به داخل اران مایر ریخته شد و سپس مقدار معین از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به آن اضافه شد. بعد اران مایر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و هم زده شد. بعد از زمان معین از محلول نمونهبرداری شده و نمونهها سانتریفیوژ شدند. سپس با استفاده از دستگاه جذب اتمی جذب همه نمونهها خوانده شد. درصد حذف یون آهن (۳%) در هر لحظه از طریق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$\% Removal = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$
 (1)

در این رابطه Removal \mathcal{K}_0 درصد حذف یونهای آهن، \mathcal{C}_0 غلظت اولیه یونهای آهن و C غلظت یونهای آهن بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی می باشد. غلظت یونهای آهن قبل و بعد از فرایند جذب سطحی با استفاده از نمودار کالیبراسیون به دست آمد.

نتيجهها و بحث

شکلهای ۱–۴ اثرات مقدار جاذب، غلظت اولیه یون آهن، زمان تماس و pH محلول را بر درصد حذف یونهای آهن نشان میدهند. همانطور که ملاحظه میشود که pH، زمان تماس و مقدار جاذب اثر مثبت روی درصد حذف یون آهن دارند. دلیل تأثیر مثبت مقدار جاذب را چنین میتوان توجیه کرد که با افزایش جاذب، مساحت سطح ویژه در دسترس و جایگاههای فعال جهت حذف آهن افزایش یافته و لذا مکانهای جذب بیشتر میشود. مطابق شکل ۱ با افزایش مقدار جاذب از ۲۰/۰ تا ۲۰/۰ گرم بر ۵۰۰ میلیلیتر در صد حذف یونهای آهن از ۴۰٪ به بیش از حدود ۲۸٪ افزایش مییابد.

تأثیر مثبت زمان را هم به دلیل افزایش زمان تماس ما بین یونهای فلز آهن و جاذب با افزایش زمان میتوان نسبت داد. در حقیقت افزایش میزان جذب با افزایش زمان تماس، به دلیل سینتیک جذب است که با افزایش زمان تماس مقدار بیشتری از سایتهای فعال در خلل و فرج جاذب در معرض آلاینده خواهد بود. افزایش جذب با زمان تماس با دیگر مقالات همخوانی دارد [۵]. مطابق شکل ۲ با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۵۰ دقیقه درصد حذف یونهای آهن از حدود ۲۴٪ به ۶۸٪ میرسد. شکل ۳ اثر غلظت اولیه یونهای آهن بر درصد حذف آن را نشان میدهد. همان طور که دیده میشود با افزایش غلظت اولیه یونهای آهن، درصد حذف آهن کاهش مییابد. در مورد اثر منفی افزایش غلظت اولیه آهن در درصد حذف آهن نیز میتوان گفت که به احتمال زیاد در



سومين كنفرانس كاتاليست ايران

۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران





شکل ۴. اثر pH

Initial concentration: 100 mg/L, Dosage=0.05 g/500 mL, Contact time= 50 min.

نتيجه گيري

هدف از این پژوهش، بررسی حذف یونهای آهن از محلولهای آبی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بود. نتایج نشان داد که از میان پارامترهای مؤثر بررسی شده بر فرایند جذب سطحی یونهای آهن بر روی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی pH، زمان تماس و مقدار جاذب اثر مثبت روی درصد حذف یون آهن دارند در حالی که افزایش غلظت اولیه یونهای آهن اثر منفی بر درصد حذف آهن دارند. بر اساس نتایج حاصل شده، بیشترین درصد حذف یونهای آهن در حدود ۸۲٪ بود که در شرایط عملیاتی زیر به دست آمد:

pH=10, initial concentration: 100 mg/L, Dosage=0.05 g/500 mL, Contact time= 50 min. مطالعه حاضر نشان داد که نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به عنوان یک جاذب

مؤثر يتانسيل زيادي مي تواند براي حذف يون هاي آهن از محلول هاي آبي

دارد. منابع

- G.Zhao, X.Ren, X.Gao, X.Tan, J. Li, Ch. Chen, Y.Huang, X.Wang, "Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions on few- layered graphene oxide nanosheets", Dalton Transactions, 760(2011)450-461.
 F.Fu, Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from
- [2] F.Fu, Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters", Journal of Environmental Management, 430-438(2011) 407-418.
- [3] A. M. Anielak, M. Arendacz, "Iron and manganese removal effects using zeolites", Rocznik Ochrona Środowiska, 9(2007), 9-18.
- [4] S. L. Ching, M. S. Yusoff, H. A. Aziz, M. Umar "Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate", Desalination, 279 (2011) 225-234.
- [5] Mehdi Sedighi, "Investigation of effective parameters in the removal of phosphate and iron contaminants by modified natural zeolite; Kinetic and thermodynamic study of adsorption", Journal of Separation Science and Engineering, 13 (2022), 61-78
- [6] S. Indah, D. Helard, A. Binuwara, "Studies on desorption and regeneration of natural pumice for iron removal from aqueous solution", Water Science and Technology 2017 (2018) 509-515.
- [7] N. Arancibia-Mirand, Baltazar, S.E. Garcia, A. Munoz-Lira, D. Sepulveda, P. Rubio, M.A. Altbir, "Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution", Journal of Hazardous Materials, 2016 (301) 371-380.

لحظات اولیه جایگاههای جذب روی جاذب پر شده و لذا در غلظتهای بالا از آهن جایگاهی برای جذب آن وجود نخواهد داشت. لذا درصد حذف یونهای آهن با افزایش غلظت آن کاهش خواهد یافت. مطابق شکل ۳ با افزایش غلظت اولیه آهن از ۱۰۰ به ۵۰۰ میلیگرم بر لیتر، درصد حذف یونهای آهن از حدود ۶۵% به ۲۹% کاهش می یابد.

در خصوص تأثیر مثبت pH میتوان گفت که pHzpc برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در حدود به دست آمد؛ بنابراین چون در ۵/۶ >pH سطح جاذب دارای بار مثبت میشود به جهت دافعه ما بین جاذب دارای بار مثبت و یون آهن دارای بار مثبت، درصد حذف آهن در pH های اسیدی کاهش مییابد. از طرفی جاذبه ما بین یونهای مثبت آهن با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی دارای سطح منفی در pH های بیشتر، باعث افزایش درصد حذف آهن خواهد شد. مطابق شکل ۴ با افزایش pH محلول از ۲ به ۱۰، درصد حذف یونهای آهن از حدود ۲۰۲۲ به ۲۹٪ می دسد.



شکل ۱. اثر مقدار جاذب

pH=10, initial concentration: 100 mg/L, Contact time= 50 min.



شکل ۲. اثر زمان تماس pH=10, initial concentration: 100 mg/L, Dosage=0.05

g/500 mL



شکل ۳. اثر غلظت اولیه یونهای آهن

pH=10, Dosage=0.05 g/500 mL, Contact time= 50 min.





سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

شبیهسازی دمایی تأثیر افزودن ترکیبات دارای رسانش حرارتی بالا بر عملکرد کاتالیست در احیاء مستقیم فولاد

امیرحسین ریاضی ^۱، علیرضا خاوندی ^۱، عباس پارسا ^۲، امیرحسین یوسف بیگی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Info@hirmaan-group.com ^۱ دانشکده مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران ۲ شرکت هیوا راهبران ماندگار، گروه هیرمان، تهران، ایران

چکیده: از طریق ترکیب مواد با رسانش بالا همچون SiC، نواقص زینترینگ و غیرفعالسازی واکنش دما بالا در کاتالیستهای پایه نیکل بهبود مییابد. در این مقاله اثر این نوع تغییرات رسانشی مواد از طریق شبیهسازی دمایی کاتالیستها بررسی و نتایج آن گزارش شده است. **واژههای کلیدی:** کاتالیست پایه نیکل، شبیهسازی دمایی کاتالیست، کاتالیست رسانش بالا

مقدمه

کاتالیستهای مورد استفاده در تیوبهای ریفرمر نقش کلیدی در فرآیند تولید گاز احیایی هیدروژن دارد. این تولید گاز احیایی نیازمند مصرف مقدار زیادی سوخت فسیلی است. از همین رو عملکرد بهینه این کاتالیستها در کاهش مصرف سوخت و همچنین کاهش آلودگیهای زیستمحیطی ناشی از آن مؤثر است [۱٫۲].

یکی از موارد پرکاربرد کاتالیستها، در فولادسازی به روش احیا مستقیم است. در این روش از تیوبهای ریفرمر با دمای کاری بالا جهت تولید گازهای احیایی استفاده می شود. معمولاً در این فرآیند نواقص عملکردی تجهیزات، با مصرف بیشتر سوختهای فسیلی جبران می شود [۷–۳] که با توجه به مسائل مربوط به آلودگیهای زیستمحیطی و اتلاف منابع انرژی روش چندان منطقی نیست؛ بنابراین بهبود عملکرد تجهیزات روشی منطقی و مناسبتر است.

با توجه به کلیدی بودن نقش کاتالیست [۸]، بهینهسازی عملکرد آن روشی مناسب در این زمینه است. یکی از روشهای بهبود عملکرد کاتالیست افزایش ضریب رسانشی آن میباشد. در انواع کاتالیست با نگهدارندههای متفاوت از جمله آلومینا و زیرکونیا میتوان با افزودن موادی با رسانش بالا همچون SiC خواص عملکردی کاتالیست را بهبود بخشید [۱, ۹–۱۱]. ایجاد این تغییر و استفاده از SiC در ساختار ترکیبی کاتالیستها چندین مزیت را (مطابق موارد زیر) به همراه دارد [۹]:

- رسانش حرارتی در حدود ۱۰۰–۲۰۰ (W/(m.K، دارای تفاوتی قابل مقایسه نسبت به رسانش حرارتی آلومینا (۲۰(m.K)(W)
 - خنثی بودن شیمیایی
- انبساط حرارتی پایین (C°/1 6-10×3.7) که مقداری قابل مقایسه با میزان (C°/1 6-10×7.3) در آلومینا است.
- امکان استفاده از روشهای استحکام دهی همچون روش
 Ledoux

ایجاد تغییر در رسانش کاتالیست با استفاده از مواد مناسب روشی مناسب است. استفاده از این گونه بهینهسازی، نواقص زینترینگ و غیرفعال سازی واکنش دما بالا در کاتالیستهای پایه نیکل را بهبود میدهد؛ همچنین در اثر این تغییر

تجمع موقعیتهای فعال نیکل کاهش مییابد. درنهایت این موارد منجر به افزایش میزان تولید هیدروژن احیایی میشود [۱]. با توجه به تأثیر مستقیم رسانش حرارتی و خواص دمایی در بهینهسازی عملکرد

کاتالیست، در این پژوهش شبیهسازیهای دمایی مربوط موردبررسی قرار میگیرد.

بخش تجربى

طراحی کاتالیست مورد استفاده، مربوط به کاتالیست اکتیویته بالا با ابعاد استاندارد تجاری می باشد. قطر خارجی کاتالیست ۳۵ میلی متر، ارتفاع آن ۱۹ میلی متر، قطر حفره مرکزی ۸/۵ میلی متر و قطر حفرات جانبی ۴/۷۵ میلی متر در نظر گرفته شده است. طراحی توسط نرمافزار تجاری SOLIDWORKS ۲۰۲۱ انجام شده است. در شکل ۱ نمایی از این کاتالیست مشاهده می شود.



شکل ۱. نمای (CAD) کاتالیست

در مرحله بعدی فرآیند شبیه سازی دمایی توسط نرمافزار تجاری Pro-Cast نسخه ۲۰۱۸۰۰ انجام می شود. ابتدا مش بندی نمونه توسط مش (سطحی مثلثی و حجمی تتراهدرال) انجام می شود .

برای بررسی تأثیر رسانش حرارتی بر انتقال دمایی صورت گرفته در هندسه کاتالیست شبیهسازی شده، سیالی با دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد از اطراف و درون کاتالیست عبور داده میشود. تأثیر عبور سیال از سطوح کاتالیست با رسانش حرارتی پایین و رسانش حرارتی بالا بررسی میشود. تصویر پروفیل دمایی ایجاد شده در مقطع وسط کاتالیست در هر دو حالت رسانشی در شکلهای



شکل ۳. پروفیل دمایی مقطع وسط کاتالیست دارای رسانش حرارتی بالا

در مقایسه شکل ۲ با ۳ برای پروفیل دمایی مقطع داخلی و همچنین ۴ با ۵ برای پروفیل دمایی سطح خارجی نتایج تفاوت رسانشی استخراج می شود. مشاهده می شود که پروفیل دمایی در کاتالیست با رسانش بالاتر، یکنواخت تر است. این یکنواختی دمای کاتالیست می تواند حین انجام واکنش های شیمیایی در ریفرمر از ایجاد شوک حرارتی به کاتالیست جلوگیری کند. این جلوگیری از ایجاد تنش های حرارتی می تواند در افزایش عمر کاتالیست مؤثر واقع شود.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



technology: comparing capital cost and energy saving with MIDREX® technology. Ekoloji, 2018. 27(106): p. 959-967.

[6] Anameric, B. and S.K. Kawatra, Properties and features of direct reduced iron. Mineral processing and extractive metallurgy review, 2007. 28(1): p. 59-116.

[7] Atsushi, M., H. Uemura, and T. Sakaguchi, MIDREX processes. Kobelco Technology Review, 2010. 29: p. 50-57.

[8] Ross, J., et al., The catalytic conversion of natural gas to useful products. Catalysis today, 1996. 30(1-3): p. 193-199.

[9] Pham-Huu, C., et al., High surface area silicon carbide doped with zirconium for use as catalyst support. Preparation, characterization and catalytic application. Applied Catalysis A: General, 1999. 180(1-2): p. 385-397.

[10] Isfahani, T., J. Javadpour, and A. Khavandi, Formation mechanism and phase transformations in mechanochemically prepared Al2O3-40wt% ZrO2 nanocomposite powder. Composite Interfaces, 2019. [11] Li, J., L. Porter, and S. Yip, Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline β -SiC: II. Thermal conductivity and effects of point defects. Journal of Nuclear Materials, 1998. 255(2-3): p. 139-152. مشاهده می شود که در دماهای بالاتر، محدوده یکنواختی دمای کاتالیست بیشتر است. این یکنواختی بیشتر در دمای بالاتر نوعی مزیت در کاهش تنش حرارتی دمابالا محسوب می شود.

بنابراین ایجاد تغییر در رسانش کاتالیست با استفاده از مواد مناسب، روشی مفید در بهبود عملکرد کاتالیست است. استفاده ازاینروش بهینهسازی، نواقص زینترینگ و غیرفعالسازی واکنش دما بالا در کاتالیستهای پایه نیکل را بهبود میدهد. در اثر این نوع تغییر در ساختار، تجمع موقعیتهای فعال نیکل کاهش می یابد. این روش منجر به افزایش میزان تولید هیدروژن احیایی می شود.

رسانش حرارتی بیشتر و عملکرد بهتر کاتالیست موجب کاهش مصرف سوخت در تیوب ریفرمر می شود. این نوع ترکیب سازی با استفاده از مواد مناسب، می تواند انبساط حرارتی را کاهش دهد. به عنوان نمونه تفاوت انبساط حرارتی در آلومینا و SiC حدود ۵۰ درصد است. همچنین استفاده برخی از این مواد قابلیت های استحکام بخشی به ساختار را نیز فراهم می سازد [۹].

نتيجهگيرى

با افزودن مواد رسانش بالا همچون SiC بهبود عملکرد در کاتالیست ایجاد میشود و همچنین خواص استحکامی آن افزایش مییابد. از طریق شبیهسازی مشخص شد، در اثر این تغییر در ترکیب، تنشهای حرارتی دما بالای وارده به کاتالیست کاهش مییابد.

می توان موارد زیر را به عنوان مهم ترین مزایای ایجاد شده در اثر افزودن مواد با رسانش حرارتی بالا به ساختار کاتالیست پایه نیکل ذکر نمود:

- بهبود نواقص زينترينگ
- بهبود غيرفعالسازى واكنش دما بالا
- کاهش تجمع موقعیتهای فعال نیکل
 - كاهش انبساط حرارتي
- یکنواختی دما و کاهش تنشهای حرارتی

درمجموع استفاده از بهینهسازی کاتالیست با افزودن ترکیبات دارای رسانش حرارتی بالا منجر به کاهش مصرف سوخت و همچنین تولید هیدروژن احیایی .

بیشتر میشود.

منابع

 Liao, M., et al., Efficient hydrogen production from partial oxidation of propane over SiC doped Ni/Al2O3 catalyst. Energy Procedia, 2019. 158: p. 1772-1779.
 Abokyi, E., et al., Industrial growth and emissions of CO2 in Ghana: The role of financial development and fossil fuel consumption. Energy Reports, 2019. 5: p. 1339-1353.

[3] Mohsenzadeh, F.M., et al., Reduction of CO2 emissions and energy consumption by improving equipment in direct reduction ironmaking plant. Clean Technologies and Environmental Policy, 2019. 21(4): p. 847-860.

[4] Ajbar, A., K. Alhumaizi, and M. Soliman, Modeling and simulations of a reformer used in direct reduction of iron. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. 28(12): p. 2242-2249.

[5] Mohsenzadeh, F.M., et al., An environmental study on persian direct reduction (PERED®)





مطالعه حذف رنگ متیلن بلو از محلولهای آبی با استفاده از سولفید روی

پروین غربانی * آدرس ایمیل نویسنده مسئول: p-gharabani@iau-ahar.ac.ir دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: هدف از این پژوهش، بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلولهای آبی با استفاده از سولفید روی است. نتایج نشان داد که درصد حذف متیلن بلو با افزایش pH، غلظت اولیه متیلن بلو، زمان تماس و مقدار جاذب افزایش مییابد. **واژههای کلیدی:** رنگ متیلن بلو، سولفید روی، جذب سطحی

مقدمه

در عصر حاضر، آلودگی آب یکی از مهمترین نگرانیهای بشر در سراسر جهان است. عواملی چون کشاورزی، صنعت و فعالیت انسانها باعث وارد شدن آلایندههایی نظیر فلزات سنگین، مواد رنگزا، مواد فعال سطح، آفتکشها و کودها به آب شده است [۱]. اگرچه غلظت بعضی از این آلایندهها در آب کم است اما به دلیل اثرات مخرب و زیانبار حتی در غلظتهای کم نیز، حذف و جداسازی این آلایندهها ضروری است. یکی از مهمترین انواع آلاینده ها در محیطزیست مواد رنگزا هستند. تاکنون بیش از صد هـزار نـوع ماده رنگزا در جهان شـناخته شـده و پساب صـنایع مختلفی ازجملـه داروسازی، نساجی، آرایشی و بهداشتی، صنایع غذایی و رنگرزی حاوی مقادیر زیادی از این ترکیبات هستند [۲]. متیلن بلو (شکل ۱) از جمله رنگزاهای کاتیونی است که بهطور وسیعی در صنایع نساجی جهت رنگرزی پارچههای پشمی، کتانی و ابریشمی مورد استفاده قـرار میگیرد [۳].



شکل ۱. ساختار متیلن بلو

این ماده در صورت تماس با چشم ممکن است باعث سوختگی چشم و استنشاق و مصرف آن موجب تنگی نفس، تهوع و سرگیجه شود [۴]. روشهای مختلفی برای حذف متیلن بلو از آب به کار گرفته شده که از جمله آنها میتوان به فرآیند اکسایش پیشرفته، فیلتراسیون، جذب سطحی و اسمز معکوس اشاره کرد [۵]. در سالهای اخیر استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته، موردتوجه فراوانی قرار گرفته است. فرایندهای اکسایش پیشرفته، موردتوجه فراوانی قرار گرفته است. فرایندهای روشهای مختلف، رادیکالهای فعال هیدروکسیل (°OH) تولید میگردد. موردتوجه قرار گرفتهاند. فوتوکاتالیستها اغلب اکسیدهای نیمهرسانا هستند و با جذب نور، جفت الکترون – حفرههایی در آنها ایجاد میشود. این الکترون حفرهها میتوانند با مولکولهای موجود در سطح (آب و اکسیژن) واکنش داده و رادیکالهای فعال تولید کند که این رادیکالها با مواد الی واکنش داده

آنها را به آب و دی اکسید کربن تبدیل می کنند [۶]. نیمه رساناهای گروه II-VI دارای خواص فتوالکتریک منحصربه فردی بوده و پتانسیل خوبی برای استفاده در ابزارهای اپتوالکترونیک، مواد لومینسنس، لیزرها و فرآیندهای فوتو کاتالیستی دارند. از جمله این مواد می توان به BeO, ZnO، BeO د GS، تعالیت ، CdSe و ZnSe اشاره کرد [۷]. هدف از این تحقیق بررسی فعالیت فوتو کاتالیستی ZnS در حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی است. پارامترهای مختلفی از جمله مقدار فوتو کاتالیست، غلظت اولیه متیلن بلو BH،

بخش تجربى

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل اسید هیدروکلریک، سدیم هیدروکسید و رنگ متیلن بلو از شرکت Merck آلمان بودند. روش حذف

جهت انجام آزمایش های فوتو کاتالیستی از یک لامپ مربی حبابی پرشده با هالید تنگستن ۲۰۰ نصب شده در بالای یک جعبه چوبی استفاده شد. کلیه آزمایش ها بر روی نمونه های DC با استفاده از یک کریستالیزور روی همزن مغناطیسی صورت گرفت. جهت تنظیم pH از HCl و NaOH استفاده گردید. برای ایجاد تعادل جذب–واجذب بین محلول رنگ و کاتالیست، مخلوط به مدت 30 min در تاریکی روی هم زن قرار گرفت. برای انجام واکنش فوتوکاتالیستی ابتدا محلول حاوی رنگ متیلن بلو به داخل یک کریستالیزور ریخته شد. برای جلوگیری از نفوذ نور UV به داخل محلول از ff 0 (420 nm غلظت رنگ متیلن بلو با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis در اس فرت شد. در این کار تأثیر متغیرهای مختلف از جمله زمان، مقدار جاذب، pH و غلظت رنگ اموردبررسی قرار گرفت. برای تعیین درصد حذف رنگ متیل بلو، (%)R از معادله ۱ استفاده شد:

$$R(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100$$
(1)

نتيجهها و بحث

با توجه به آینکه pH یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر بر روی تخریب فوتوکاتالیستی است، لذا بررسی تأثیر آن در محدوده ۱۰–۲=pH مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که مشاهده میشود (شکل ۲). در محیطهای بازی ٪ حذف متیلن بلو بیشتر از محیطهای اسیدی و خنثی است و با افزایش pH٪ حذف متیلن بلو افزایش مییابد. میزان PHpzc برای ZnS برابر با ۷/۵ به



سومين كنفرانس كاتاليست ايران

۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان یژوهشهای علمی و صنعتی ایران





شکل ۳. اثر مقدار جاذب

pH=10, initial concentration: 50mg/L, Contact time= 50 min.



شکل ۴. اثر زمان تماس pH=10, initial concentration: 50 mg/L,Dosage=0.03 g/50 mL



شکل ۵. اثر غلظت اولیه یون های متیلن بلو

pH=10, Dosage=0.03 g/50 mL, Contact time= 50 min. نتيجه گيرى

هدف از این پژوهش، بررسی حذف رنگ متیلن بلو از محلولهای آبی با استفاده از ZnS بود. نتایج نشان داد که از میان پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب سطحی pH، زمان تماس، غلظت اولیه متیلن بلو و مقدار جاذب اثر مثبت داشتند. بر اساس نتایج حاصل شده، بیشترین درصد رنگزا متیلن بلو در ۱۰ pH=10 و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر با مقدار جاذب سهصدم گرم بر ۵۰ میلی لیتر از محلول در مدتزمان ۵۰ دقیقه در حدود ۶۹٪ به دست آمد.

منابع

 R Zhou, "Srinivasan MP. Photocatalysis in a packed bed: Degradation of organic dyes by immobilized silver nanoparticles", Journal of دست آمد. در PH های بالاتر از pHpzc سطح آن دارای بار منفی و در کمتر از pHpzc دارای بار مثبت است. از آن جایی که متیلن بلو دارای ماهیت کاتیونی است [۸]. پس این طور میتوان نتیجه گرفت که افزایش MP و سطح منفی کاتالیست در جذب رنگدانهها مؤثرتر است. دلیل دیگر برای افزایش میزان میزان OH- است. با افزایش میزان OH- است. با افزایش میزانHO- ، هیدروکسیل های رادیکال بیشتری تشکیل میشود و لذا حمله به ترکیبات آلـی توسط این رادیکالها که پتانسیل اکسیداسیون قوی دارند با سرعت بیشتری انجام میگیرد، درنتیجه واکنشهای بین OH و مولکولهای MB بیشتر میشود. درنهایت رنگدانههای MB C16H18NS تجزیه میشوند و کربن موجود در ساختار متیلن بلو تبدیل به گاز O22 و نیتروژن و گوگرد موجود نیز به یونهای غیرآلی مثل نیترات، آمونیوم و یونهای سولفات تبدیل میشوند [۹].

مطابق نتایج حاصل، با افزایش مقدار جاذب ابتدا درصد حذف متیلن بلو افزایش و سپس کاهش یافته است. با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور (شکل ۳)، تعداد جایگاههای فعال در دسترس فوتوکاتالیزور و بهتبع آن تعداد فوتونهای جذبشده افزایش یافته و بهاین ترتیب با تولید الکترون-حفره بیشتر، گونههای فعال بیشتری جهت تخریب مولکولهای رنگزا تولید میشود. از طرف دیگر با افزایش مقدار فوتوکاتالیزور در محلول، مساحت سطحی بیشتری برای جذب حداکثری مولکولهای رنگزا در دسترس خواهد بود [۱۰]. از طرفی در مقادیر بالای فوتوکاتالیست درصد حذف متیلن بلو کاهش می یابد که به احتمالاً به دلیل کلوخه شدن نانوکامپوزیت است که باعث کاهش رسیدن نور به داخل محلول می شود. لذا درصد حذف رنگ کاهش می یابد.

مدتزمان تابشدهی نقش بسزایی در تخریب فوتوکاتالیزوری رنگزا ایفا می-نماید. درواقع، افزایش زمان فرآیند فوتوکاتالیزوری (شکل ۴)، ازیک طرف منجر به جذب سطحی هر چه بیشتر مولکولهای رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیزور میشود و از طرف دیگر با تولید بیشتر گونههای فعال نظیر رادیکالهای هیدروکسیل، فرصت بیشتری برای حمله آنها به مولکولهای هدف (ماده رنگزا) ایجاد مینماید [11].

مطابق شکل ۵، افزایش غلظت اولیه متیلن بلو تأثیر مثبت بر راندمان حذف متیلن بلو دارد که می تواند ناشی از این مسئله باشد که افزایش غلظت اولیه متیلن بلو سبب فراهم کردن یک نیروی محرکه جهت غلبه بر تمام مقاومتهای موجود در انتقال جرم آلاینده بین فاز جامد و مایع می شود [۱۰].



Initial concentration: 50 mg/L, Dosage=0.03 g/50 mL, Contact time= 50 min.







[11] N. Ertugay, F.N., Acar, The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst. Applied Surface Science, 318 (2014) 121-126. Environmental Chemical Engineering. 3(2015) 609-16.

- [2] Y.A.M. Esa, N. Sapawe, "Removal of methylene blue from aqueous solution using silica nanoparticle extracted from skewer coconut leaves," Materials Today: Proceedings, 45(2020) 76-83.
- [3] Wahlström, N., Steinhagen, S., Toth, G., Pavia, H. and Edlund, U., 2020. Ulvan dialdehydegelatin hydrogels for removal of heavy metals and methylene blue from aqueous solution. Carbohydrate Polymers, 249, p.116841.
- [4] Eren, M.Ş., Arslanoğlu, H. and Çiftçi, H., 2020. Production of microporous Cu-doped BTC (Cu-BTC) metal-organic framework composite materials, superior adsorbents for the removal of methylene blue (Basic Blue 9). Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5), p.104247.
- [5] Hai, X.U., ZHANG, P., Shao-Yan, Z.H.O.U. and Qiong, J.I.A., 2020. Fullerene Functionalized Magnetic Molecularly Imprinted Polymer: Synthesis, Characterization and Application for Efficient Adsorption of Methylene Blue. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 48(9), pp.e20107-e20113.
- [6] Ye, Y., Bruning, H., Yntema, D., Mayer, M. and Rijnaarts, H., 2017. Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer. Chemical Engineering Journal, 316, pp.872-881.
- [7] M., Maleki, S., Mirdamadi, R. Ghasemzadeh, M.S., Ghamsari, Preparation and characterization of cadmium sulfide nanorods by novel solvothermal method. Materials Letters, 62 (2008) 1993-1995.
- [8] D., Chahar, S., Taneja, S., Bisht, S., Kesarwani, P., Thakur, A. Thakur, P.B., Sharma, Photocatalytic activity of cobalt substituted zinc ferrite for the degradation of methylene blue dye under visible light irradiation. Journal of Alloys and Compounds, 56(2020.) 156878-156883.
- [9] H., Lachheb, E., Puzenat, , A., Houas M., Ksibi, E., Elaloui, C. Guillard, J.M., Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UVirradiated titania. Applied Catalysis B: Environmental, 39(1) (2002) 75-90.
- [10] A. Mehrizad, P., Gharbani, Removal of methylene blue from aqueous solution using nano-TiO2/UV process: optimization by response surface methodology. Progress in Color, Colorants and Coatings, 9(2) (2016)135-143.





کاتالیستهای مناسب واکنش کاهش اکسیژن در سیستمهای تبادل انرژی مبتنی بر واکنشهای

الكتروشيميايي

محسن قربانی ^۱، مرضیه راستگو اروشکی ^{۳۳} آدرس ایمیل نویسنده مسئول:mohsenghorbani_mgh@yahoo.com ۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران ۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیدہ:

واکنش کاهش اکسیژن (oxygen reduction reaction) یکی از مهمترین و گستردهترین واکنشهای الکتروشیمیایی است. واکنش کاهش اکسیژن (ORR)) مهمترین واکنش کاهش اکسیژن در این سیستمها در بخش (ORR)) مهمترین واکنش داشت در سیستمهای تبدیل انرژی مانند سلولهای سوختی و باتریهای فلز-هوا است. واکنش کاهش اکسیژن در این سیستمها در بخش کاتد رخ میدهد. متأسفانه، سینتیک واکنش کاهش اکسیژن بمای کاتد رخ میدهد. متأسفانه، سینتیک واکنش کاهش اکسیژن به طورمعمول بسیار کند است. به منظور سرعت بخشیدن به سینتیک واکنش کاهش اکسیژن برای رسیدن برای رایند رخ میدهد. متأسفانه، سینتیک واکنش کاهش اکسیژن به طورمعمول بسیار کند است. به منظور سرعت بخشیدن به سینتیک واکنش کاهش اکسیژن برای رسیدن به سینتیک واکنش کاهش اکسیژن می توان به رسیدن به سطح قابل استفاده عملی از این سیستمها، یک کاتالیزور کاتدی موردنیاز است. به عنوان کاتالیزورهای مناسب برای واکنش کاهش اکسیژن می توان به فلزات نجیب و آلیاژهای آنها (کتالیزورهای مبتنی بر پلاتین)، کاتالیزورهای فلزات ارزان (مانند اکسیدهای فلزات واسطه، اکسیدهای اسپینل، اکسیدهای پروسکایت، ساختار فلز اکربن/ نیتروژن)، نانو مواد کربن دار (مانند نانوکاههای کربنی و گرافن، نانوساختارهای کربنی دوپشده به هترواتم، نانو مواد سخران رفتار فلز اکربن/ نیتروژن)، نانو مواد کربن دار (مانند نانوکاههای مبتنی بر نانولولههای کربنی و گرافن، نانوساختارهای کربنی دوپشده با هترواتم، نانو مواد کربن سیمیژن مورد رفتان سیند برای واکنش کاهش اکسیژن مورد. (3D) و غیره اشاره کرد. در این مطالعهی مروری انواع کاتالیزورهای مناسب برای واکنش کاهش اکسیژن مورد برسی قرار گرفته است.

مقدمه

واکنش کاهش اکسیژن برای دستگاه ذخیرهسازی و تبدیل انرژی بر پایهی الکتروکاتالیست اکسیژن بسیار مهم است. همچنین به لحاظ سینتیکی این واکنش محدودکنندهی دستگاههایی است که به الکتروشیمی اکسیژن متکی هستند [۶]؛ بنابراین برای بهبود سرعت این فرایند، الکتروکاتالیزورهای ارزان و پایدار فرآیند احیای اکسیژن، بهترین راهکار هستند. به همین دلیل الکتروکاتالیزورهای فرایند احیای اکسیژن علاوه بر اهمیت علمی و تحقیقاتی، برای صنعت (فناوری ذخیرهی انرژی از قبیل باتریهای فلز-هوا و سوختهای فسیلی) اهمیت ویژهای دارند.

واكنش كاهش اكسيژن

احیای الکتروکاتالیستی مولکول اکسیژن واکنش بسیار مهم و کاربردی هم در صنعت و هم در طبیعت می باشد. به طور وسیعی در پیل های سوختی بکار گرفته می شود. واکنش کاهش اکسیژن در محلول های آبی عمدتاً توسط دو مسیر اتفاق می افتد [۲۱]: مسیر انتقال مستقیم چهار الکترون از O2 به H2O و مسیر انتقال دو الکترون از O2 به پراکسید هیدروژن (H2O2).

الف. احیای چهار اتمی که برحسب شرایط محیطی آب و یا یون هیدروکسیل تولید میشود.

- $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ محیط اسیدی $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ محیط قلیایی
 - ب. احیای دو اتمی که این هم تابع شرایط محیطی است. .
- $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ محيط اسيدى $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ محيط قليايى
- محيط قليايى $H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ اينكه اكسيژن كدام مسير را براى احيا شدن طى كند به شرايط محيطى و جنس الكترود بستگى دارد [١٣].
- در ادامه کاتالیزورهای مناسب برای واکنش کاهش اکسیژن موردبررسی قرار میگیرد.

فلزات نجيب

متداول ترین کاتالیزورها فلزات نجیب شامل پلاتین، پالادیوم، طلا و نقره هستند. هیچ فلزی بهاندازهی پلاتین بهعنوان کاتالیزور واکنش کاهش اکسیژن فعال نمیباشد [۲۶]. مطالعات نشان میدهد که فعالیت کاتالیزوری پلاتین تحت تأثیر اندازه ذرات و ساختار بلوری آن میباشد [۲۶٫۲۷]. برای مثال ترتیب فعالیت کاتالیزوری پلاتین در واکنش کاهش اکسیژن به لحاظ بلورشناسی عبارت است از [۲۴٫۲۰]:

(Pt)100(<Pt)110(<Pt (111)

پلاتین بهترین کاتالیزور برای واکنش کاهش اکسیژن میباشد. ولی قیمت بالای پلاتین مانع استفاده از آن در صنعت میشود لذا در سالهای اخیر تلاشهای زیادی بهمنظور پیدایش کاتالیزورهای ارزان قیمت و جایگزین برای پلاتین صورت گرفته است [۶۶]. در کاتالیست پلاتین/کربن اندازهی سایز پلاتین روی فعالیت الکتروکاتالیزور برای واکنش کاهش اکسیژن در محیط قلیایی بسیار مؤثر است. با کاهش سایز ذرات پلاتین از ۲۴ به ۲ نانومتر در محلول یک مولار سود، فعالیت کاتالیستی یکسوم میشود [۷]. بهمنظور کاهش استفاده از فلز گرانقیمت پلاتین، ساختارهای هسته-پوستهای توسعه دادهشده است که در آنها پلاتین بهعنوان پوسته و فلز ارزانقیمت تر بهعنوان هسته در نظر پلاتین استفاده شد. بهعنوان پوسته و فلز ارزانقیمت تر بهعنوان هسته در نظر کرفتهشدهاند. همچنین از اکسید فلزات کمبهاتر بهعنوان نگهدارندهی کاتالیست کلسیم منگنزاکساید بهعنوان مثال در یک الکتروکاتالیزور جدید، پلاتین بر روی کاهش اکسیژن برای این الکتروکاتالیزور با پلاتین/ولکان تجاری قابلرقابت است [۱۰].

پالادیوم مشابهترین فلز واسطه به پلاتین در جدول تناوبی بوده و فعالیت بالایی را برای واکنش کاهش اکسیژن نشان میدهد. فعالیت پالادیم در محیط قلیایی برای واکنش کاهش اکسیژن بهصورت نانولولههای چرخیده شده با اندازهی ذرات ۲۷ نانومتر، ۴ برابر نانوذرات کروی پالادیم با اندازه ذرات ۳ نانومتر می باشد



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



که این فعالیت بالا در محیط قلیایی را نشان میدهد [۳]. نانوذرات پالادیوم/ فسفر (PdP) که روی کربن شیشهای ترسیب شدهاند، فعالیت بالایی در واکنش کاهش اکسیژن دارند [۱۸]. با آلیاژ کردن پالادیم با فلزات واسطه، علاوه بر بهبود فعالیت کاتالیستی، میزان مصرف پالادیم کاهش می ابد. در کاتالیست مهبود فعالیت کاتالیستی، میزان مصرف پالادیم کاهش می ابد. در کاتالیست مولیدنیوم و تنگستن باشد. نانوذرات MPd3/rGO به طور یکنواخت توزیع شده و اندازه ی ذرات آنها بین ۳–۹ نانومتر است. ترتیب پتانسیل های این الکتروکاتالیزورهای ترکیبی به صورت زیر است [۲۸]:

$\begin{aligned} CuPd_1 &< AgPd_1 < CrPd_1 < MoPd_1 < WPd_1 \\ &< AuPd_1 < FePd_1 \end{aligned}$

فلز طلا در محیط قلیایی فعالیت بسیار بالایی برای واکنش کاهش اکسیژن از خود نشان میدهد. این الکتروکاتالیزور در مقیاس نانو، به نگهدارندهی مناسبی مثل کربن سیاه احتیاج دارد. گرافن نگهدارندهی کاتالیستی پایدارتر و محکم تری نسبت به کربن ولکان است [۹]. برای واکنش کاهش اکسیژن فعالیت نانو كامپوزیت طلا/گرافن سه برابر نانوذرات طلا گزارش شده است [۸]. همچنین بهمنظور كاهش قيمت الكتروكاتاليزور تركيب كردن طلا با يك فلز ارزان قيمتتر مثل نقره، رویکرد مناسبی است. برای مثال آلیاژ فلزات نقره و طلا با اندازهی ۵-۳ نانومتر با ۳۶ درصد طلا، بهترین فعالیت کاتالیستی را داشته است فعالیت ویژه کاتالیستی آلیاژ طلا و نقره، درصورتی که نسبت طلا به نقره در ساختار الكتروكاتاليزور كمينه هم باشد، ۶ تا ۷ برابر نانوذرات نقره گزارش شده است[۱۱]. با توجه به هزینههای بالا و کمیاب بودن فلزات طلا، پلاتین و پالادیم، علاقهمندی به استفاده از کاتالیزورهای فلزی نسبتاً مقرون به صرفه تر، بیشتر شده است. برای مثال فلز نقره با ترکیب ۴۰ درصد نقره در ساختار Ag/CNT بهعنوان بهترین ترکیب درصد، در ابعاد نانوذرات برای واکنش کاهش اکسیژن گزارششده است. نانوذرات نقره برای بهبود هدایت الکتریکی و فعالیت کاتالیزوری اکسیدهای فلزهای گذار مثل MnOx نیز مورداستفاده قرار می گیرند[۲۷].

کاتالیزورهای فلزات ارزان (اکسیدهای فلزات واسطه، اکسیدهای اسپینل، اکسیدهای پروسکایت، ساختار فلز/کربن/ نیتروژن)

اکسید فلزهای واسطه از مزایای برجسته ای همچون فراوانی زیاد، هزینه کم و سازگاربامحیطزیست برخوردار هستند. عناصر فلزات واسطه به عنوان مثال سازگاربامحیطزیست برخوردار هستند. عناصر فلزات واسطه به عنوان مثال ظرفیت هستند و درنتیجه انواع اکسیدها را ایجاد می کنند. به عنوان مثال، منگنز می تواند در حالتهای مختلف (Mn, Fe, Co, Ni و Mn(II) باشد و درنتیجه می تواند در حالتهای مختلف (Mn, Mn(III) و Mn(IV) باشد و درنتیجه مرکیباتی از جمله Mn3O4، Mn5O8، Mn3O4 و MnO در طبیعت وجود دارند. ثابت شده است که این اکسیدهای منگنز دارای فعالیتهای طبیعت وجود دارند. ثابت شده است که این اکسیدهای منگنز دارای فعالیتهای الکتروکاتالیزوری خوبی برای واکنش کاهش اکسیژن در محیط قلیایی هستند کاتالیزوری بالا، به عنوان یک الکتروکاتالیزور امیدوارکننده برای واکنش کاهش اکسیژن در نظر گرفته شدهاست. تلاشهای بسیاری برای کنترل ساختار اکسیژن در نظر گرفته شدهاست. تلاشهای بسیاری برای کنترل ساختار O3O4 به مونولوژیهای مختلف انجام شدهاست. فعالیت کاتالیزوری O3O4 به ساختار سطح نانوبلورهایش است و فعالیت آن بهترتیب O3O4 باشد و کاتالیزوری (۱۱۰) افزایش می یابد؛ بنابراین یونهای⁺²O2 سطح، تأثیر

زیادی بر واکنش کاهش اکسیژن دارند؛ اما به دلیل هدایت الکتریکی پایین اکسیدهای فلزی واسطه، کربن نانوساختار شده، اغلب بهعنوان یک پایه برای تقویت رسانایی و عملکرد کاتالیزوری مورد استفاده قرار می گیرد [۱۶]. همچنین کبالت و منگنز دو فلزی هستند که برای واکنش کاهش اکسیژن بیش تر از بقیه موردتوجه قرارگرفتهاند [۵]. سینتیک الکتروکاتالیزور اکسید نیکل (NiO) بر پایههای مختلفی چون آلومینیوم اکسید، تیتانیوم اکسید، سیلیسیوم اکسید و روی اکسید موردبررسی قرار گرفت[۱۲]. الکتروکاتالیزورهای،Ni/ZrO و SiO2 /NiO فعالیت کاتالیستی بیشتری برای واکنش کاهش اکسیژن نشان دادند. الكتروكاتاليزور NiO /Al2O3 در ابتدا فعاليت كمى نشان داده ولى با گذشت زمان و افزایش سیکلهای کاری، فعالیت آن افزایش مییابد [۱۵]. اسپینل اكسيدهاى فلزات واسطه به خاطر مقاومت حرارتي بالا، خواص الكتريكي و نوری، سازگاربامحیطزیست، کم هزینه بودن و فعالیت الکتروکاتالیزوری بالا در حوزههای زیادی کاربرد دارند [۲۳]. نانو کریستال اسپینل CoMn2O4 می تواند بهعنوان یک کاتالیزور کارآمد برای هر دو واکنش کاهش اکسیژن و واکنش تکامل اکسیژن در شرایط قلیایی مورد استفاده قرار گیرد؛ اما با وجود فعالیت كاتاليزورى خوبى براى واكنش كاهش اكسيژن، هدايت الكتريكى پايين اکسیدهای اسپینل هنوز هم نگرانی اصلی در استفاده از آنها بهعنوان کاتالیزور است. برای غلبه بر این مانع، ساپورتهای نانو کربن مانند کربن فعال، نانولوله های کربن، گرافن و غیره توسعه یافته اند [۲۲]. فعالیت کاتالیزوری اکسیدهای پروسکایت برای هر دو فرایند ORR و OER مشاهده شده است. کار بر روی اکسیدهای پروسکایت برای واکنش کاهش اکسیژن در دهه ۱۹۷۰ أغاز شد که رفتار LaNiO3 را برای واکنش کاهش اکسیژن موردبررسی قرار دادند. از آنجاکه پروسکایت از رسانایی الکترونیکی پایینی برخوردار است، از مواد کربنی بهعنوان ساپورت برای بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی استفاده شد [۱۷]. در میان انواع کاتالیزورهای فلزات ارزان مواد کربن / نیتروژن / فلز (Co ،Fe ،Ni ،Cr، MNC=M:V) به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا در هر دو الکترولیت قلیایی و اسیدی بهعنوان یکی از گزینههای بسیار امیدوارکننده برای واکنش کاهش اکسیژن در نظر گرفته شده اند. فعالیت کاتالیزور در محیط قلیایی به تر تیب Co Fe > Co > Cr > Ni > Mn > V > Cr است [۴].

نانو مواد کربن دار (نانوکامپوزیتهای مبتنی بر نانولولههای کربنی و گرافن، نانوساختارهای کربنی دوپشده با هترواتم، نانو مواد کربن سهبعدی (3D))

تحقیقات روی کربن یا کامپوزیتهای کربن بهعنوان کاتالیست واکنش احیای اکسیژن به دلیل وفور و ارزان بودن، مقاوم در محیطهای شیمیایی ناملایم، هدایت بالا، قابلیت تغییرپذیری به انواع ساختار با سطوح بسیار زیاد و همچنین فعالیت قابل تشخیص کربن بی شکل برای واکنش احیا اکسیژن موردتوجه است. عمده این تحقیقات بر پایه نانو کربنها شامل نانولوله کربن و گرافن انجام شده است که بهصورت قابل توجهی هزینه را کاهش می دهد [۱]. واکنش احیا اکسیژن با به کارگیری کاتالیست در محیط قلیایی بسیار مؤثرتر انجام می گیرد [۱۹] اما عملکرد کاتالیست تجاری پلاتین/کربن در این محیط بهینه نیست [۲].



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



منابع

[1] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction, Chemical reviews 115 (2015) 4823-4892.

[2] H.-Q. Dong, Y.-Y. Chen, M. Han, S.-L. Li, J. Zhang, J.-S. Li, Y.-Q. Lan, Z.-H. Dai, J.-C. Bao, Synergistic effect of mesoporous Mn 2 O 3-supported Pd nanoparticle catalysts for electrocatalytic oxygen reduction reaction with enhanced performance in alkaline medium, Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 1272-1276.

[3] E.B. Easton, R. Yang, A. Bonakdarpour, J. Dahn, Thermal evolution of the structure and activity of magnetron-sputtered TM–C–N (TM= Fe, Co) oxygen reduction catalysts, Electrochemical and solid-state letters 10 (2006) B6.

[4] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, Electrochimica Acta 59 (2012) 329-335.

[5] E. Farjami, L.J. Deiner, Kinetic study of the oxygen reduction reaction on α -Ni (OH) 2 and α -Ni (OH) 2 supported on Graphene Oxide, Journal of The Electrochemical Society 162 (2015) H571.

[6] X. Ge, A. Sumboja, D. Wuu, T. An, B. Li, F.T. Goh, T.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts, Acs Catalysis 5 (2015) 4643-4667.

[7] L. Genies, R. Faure, R. Durand, Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media, Electrochimica Acta 44 (1998) 1317-1327.

[8] M. Govindhan, A. Chen, Simultaneous synthesis of gold nanoparticle/graphene nanocomposite for enhanced oxygen reduction reaction, Journal of Power Sources 274 (2015) 928-936.

[9] S. Guo, S. Sun, FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction, Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 2492-2495.

[10] X. Han, F. Cheng, T. Zhang, J. Yang, Y. Hu, J. Chen, Hydrogenated uniform Pt clusters supported on porous CaMnO3 as a bifunctional electrocatalyst for enhanced oxygen reduction and evolution, Advanced Materials 26 (2014) 2047-2051.

[11] P. Hu, Y. Song, L. Chen, S. Chen, Electrocatalytic activity of alkyne-functionalized AgAu alloy nanoparticles for oxygen reduction in alkaline media, Nanoscale 7 (2015) 9627-9636.

[12] D. Ipsakis, E. Heracleous, L. Silvester, D.B. Bukur, A.A. Lemonidou, Reduction and oxidation kinetic modeling of NiO-based oxygen transfer materials, Chemical Engineering Journal 308 (2017) 840-852.

ألايش شيميايي كاتاليزور

آلایش شیمیایی کاتالیزور یکی از استراتژیهای لازم برای افزایش عملکرد الکتروکاتالیزوری کاتالیزور کم پلاتین یا فاقد پلاتین است. به عبارتی ورود عنصر ناخالصی به ماده شیمیایی که برخی از خصوصیات آن را تغییر میدهد را آلایش شیمیایی می گویند و به این ناخالصی دوپانت گفته می شود. اتصال دوپانت در مواد نقش مهمی در تعیین مسیرهای واکنش کلی الکتروکاتالیزوری دارد که به سه حالت عنصر ناخالص در ساختار مادهی مورد نظر وارد می شود [10]:

الف. اتمهای ناخالصی میتوانند مکانهای خالی را در شبکههای بلوری که همیشه وجود دارند، پر کنند.

ب. اتمهای ناخالصی بین اتمهای شبکه بلور حرکت میکنند.

ج. اتمهای ناخالصی در شبکه بلوری قرار دارند و با اتمهای آن جابهجا می شوند. نانو مواد کربنی دوپشده با هترواتم بهعنوان دستهی جدیدی از کاتالیزورهای بدون فلز کشف شدهاند که به عنوان کاتالیزورهای ORR می توانند به طور چشمگیری هزینه را کاهش میدهد. گونگ و همکاران برای اولین بار دریافتند که نانوتیوبهای کربنی حاوی نیتروژن میتوانند به عنوان کاتالیزورهای ORR بدون فلز بسيار مؤثر عمل كنند. عمده تحقيقات بر پايه نانو كربنها شامل نانولوله کربن و گرافن انجام شده است که به صورت قابل توجهی هزینه را کاهش میدهد [۱]. همان طور که گفته شد اتصال دوپانتها به مواد نقش مهمی در تعيين مسيرهاي واكنش كلى الكتروكاتاليزوري دارد. براي مثال بلورهاي اكسيد کبالت دوپشده با گوگرد S-Co₃O4 فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را نسبت به واکنشهای متعدد نشان میدهند، بااینحال تأثیر خواص ساختاری آن در فعالیتهای کاتالیزوری در گذشته نادیده گرفته شده است [۱۵]. الکتروکاتالیزور کامپوزیتی لانتانیم نیکل اکساید دوپشده با نیتروژن که بر روی ذرات نانو کربن بهعنوان پایه قرارگرفته بهبود فعالیت کاتالیستی در واکنش کاهش اکسیژن را در مقایسه با الکتروکاتالیزورهای تجاری پیشرفته مانند پلاتین/کربن نشان میدهد. این الکتروکاتالیزور دریک باتری روی–هوا، پایداری بسیار خوبی در حین عمل شارژ و تخلیه، در مدتزمان ۴۰ ساعت دارد که این زمان در مورد كاتاليزور پلاتين/كربن كمتر از ١٥-٢٠ ساعت است [١۴].

نتيجه گيري

باتری فلز-هوا و پیلهای سوختی دستگاههای الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی را مستقیماً بدون عبور از مسیرهای انرژی حرارتی و مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند و درنتیجه میتوانند کارایی بیشتری نسبت به سایر دستگاههای تبدیل انرژی داشته باشند. در این دستگاهها، ORR واکنشی است که در کاتد رخ می دهد. به طورمعمول، سینتیک ORR بسیار کندتر از اکسیداسیون سوخت آند است. به منظور سرعت بخشیدن به سینتیک ORR برای رسیدن به سطح قابل استفاده عملی در این دستگاهها، کاتالیزور کاتدی برای رسیدن به سطح قابل استفاده عملی در این دستگاهها، کاتالیزور کاتدی ORR با عملکرد بالا موردنیاز است. مواد مبتنی بر پلاتین (Pt) کاربردی ترین تجاری سازی این دستگاهها قابل دوام بسیار گران هستند، تحقیقات گسترده در چند دهه گذشته بر روی توسعه کاتالیزورهای جایگزین، از جمله کاتالیزورهای فلزات غیر نجیب متمرکز شده است.







[25] X. Wang, P. Sebastian, M.A. Smit, H. Yang, S. Gamboa, Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc–air battery electrode, Journal of power sources 124 (2003) 278-284.

[26] M. Wardani, Y. Yulizar, I. Abdullah, D.O.B. Apriandanu, Synthesis of NiO nanoparticles via green route using Ageratum conyzoides L. leaf extract and their catalytic activity, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2019, pp. 012077.

[27] Q. Wu, L. Jiang, L. Qi, L. Yuan, E. Wang, G. Sun, Electrocatalytic activity and stability of Ag-MnOx/C composites toward oxygen reduction reaction in alkaline solution, Electrochimica Acta 123 (2014) 167-175.

[28] H. Yin, S. Liu, C. Zhang, J. Bao, Y. Zheng, M. Han, Z. Dai, Well-coupled graphene and Pd-based bimetallic nanocrystals nanocomposites for electrocatalytic oxygen reduction reaction, ACS applied materials & interfaces 6 (2014) 2086-2094.

[13] K. Kakaei, M.D. Esrafili, A. Ehsani, Oxygen reduction reaction, Interface Science and Technology, Elsevier2019, pp. 203-252.

[14] D.U. Lee, H.W. Park, M.G. Park, V. Ismayilov, Z. Chen, Synergistic bifunctional catalyst design based on perovskite oxide nanoparticles and intertwined carbon nanotubes for rechargeable zinc–air battery applications, ACS applied materials & interfaces 7 (2015) 902-910.

[15] W. Liang, K. Fan, Y. Luan, Z. Tan, M. Al-Mamun, Y. Wang, P. Liu, H. Zhao, Sulfur-doped cobalt oxide nanowires as efficient electrocatalysts for iodine reduction reaction, Journal of Alloys and Compounds 772 (2019) 80-91.

[16] Y. Liu, Q. Sun, W. Li, K.R. Adair, J. Li, X. Sun, A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries, Green Energy & Environment 2 (2017) 246-277.

[17] Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H. Tamura, The mechanism of oxygen reduction at a LaNiO3 electrode, Bulletin of the Chemical Society of Japan 51 (1978) 1927-1930.

[18] K.C. Poon, D.C. Tan, T.D. Vo, B. Khezri, H. Su, R.D. Webster, H. Sato, Newly developed stepwise electroless deposition enables a remarkably facile synthesis of highly active and stable amorphous Pd nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction reaction, Journal of the American Chemical Society 136 (2014) 5217-5220.

[19] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Influence of innerand outer-sphere electron transfer mechanisms during electrocatalysis of oxygen reduction in alkaline media, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 18015-18026.

[20] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, Chemical reviews 116 (2016) 3594-3657.

[21] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrochemical Oxygen Reduction Reaction, Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, Elsevier2014, pp. 133-170.

[22] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, Carbon 75 (2014) 5-42.

[23] D. Wang, X. Chen, D.G. Evans, W. Yang, Welldispersed Co 3 O 4/Co 2 MnO 4 nanocomposites as a synergistic bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions, Nanoscale 5 (2013) 5312-5315.

[24] J.X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W.-P. Zhou, R.R. Adzic, Oxygen reduction on well-defined core- shell nanocatalysts: particle size, facet, and Pt shell thickness effects, Journal of the American Chemical Society 131 (2009) 17298-17302.





تهیه کاتالیزور کربن فعال با pH بازی جهت استفاده در تهیه سوخت بیودیزل

آرزو ارغند ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Arezoo_arghand@yahoo.com ۱ کارشناس ارشد شیمی کاربردی، تهران، ایران

چکیده: بهمنظور افزایش مصرف سوخت تجدیدپذیر و دوستدار محیطزیست، بیودیزل بهعنوان یک سوخت جایگزین و پاک، به فرآیندهای تولیدی بهینه شده و اقتصادی، بدون تجهیزات شیمیایی خاص با ظرفیت تولید بالا، بازده بالا، پساب و آلودگی کمتر نیاز میباشد. در این تحقیق با واکنش ترانس استریفیکاسیون و استفاده از متانول در حضور کاتالیست کربن فعال قلیایی تولید شده با پتاسیم هیدروکسید در اندازههای مختلف، یک روش سودآور برای تولید بیودیزل پیشنهاد شد. نتایج نشان داد که بیودیزل تولید شده در این پروژه دارای ویژگیهای منطبق با استانداردهای جهانی سوخت میباشد. از طرف دیگر بهمنظور مقایسه اندازههای مختلف کربنهای فعال تهیه شده و با دو روش فعال سازی بهعنوان کاتالیست هتروژن، در فرآیند ترانس استریفیکاسیون با نسبتهای مولی متانول به روغن و زمانهای متفاوت بیودیزل تهیه شده و با دو روش فعالسازی بهعنوان کاتالیست هتروژن، در فرآیند ترانس استریفیکاسیون با نسبتهای مولی متانول به روغن و زمانهای متفاوت بیودیزل تهیه شده و با دو روش فعالسازی بهعنوان کاتالیست هتروژن، در فرآیند ترانس استریفیکاسیون با نسبتهای مولی متانول به روغن و زمانهای متفاوت بیودیزل تهیه شده و با دو روش فعالسازی بهعنوان کاتالیست هتروژن، در فرآیند ترانس استریفیکاسیون با نسبتهای مولی متانول به روغن و زمانهای متفاوت بیودیزل تهیه شد. با بهکارگیری کاتالیست کربن فعال در اندازه ۲۰/۰ میلیمتر محصولی با مناسبترین ویسکوزیته به دست آمد، بهطوری که با زمانهای متفاوت بیودیزل تهیه شد. با بهکارگیری کاتالیست کربن فعال در اندازه ۲۰/۰ میلیمتر محصولی با مناسبترین ویسکوزیته به دست آمد، بهطوری که با تست BET و BET قرار گرفت.

واژههای کلیدی: بیودیزل، کاتالیست هتروژن، کربن فعال، ترانس استریفیکاسیون

مقدمه

امروزه نیاز روزافزون به منابع جدید انرژی در بخش حملونقل یکی از مشکلات اصلى كشورها است. بهمنظور حفظ منابع موجود و كاهش ألايندهها، گرايش به سمت انرژیهای تجدیدپذیر و سوختهای جایگزین امری بدیهی به نظر می رسد. بر اساس استاندارد ASTM بیودیزل (مونو آلکیل استر) یک سوخت دیزلی پاک است و میتوان آن را از روغنهای گیاهی تازه و یا مستعمل، چربی حیوانات و روغنهای ضایعاتی به همراه کاتالیست مناسب تولید کرد. این سوخت از منابع داخلی تجدیدپذیر به وجود میآید و قابل تجزیه بیولوژیک میباشد. اصلى ترين تفاوت اساسى بيوديزل و گازوئيل محتواى اكسيژن آن مى باشد. میزان اکسیژن موجود در گازوئیل صفر است درحالی که در بیودیزل در حدود ۹ تا ۱۷٪ وزنی اکسیژن وجود دارد که باعث کاهش چگالی انرژی و انتشار ذرات معلق می گردد. علاوه بر این بیودیزل عاری از گوگرد است درحالی که در گازوئیل گوگرد به صورت اکسیدهای گوگرد تبدیل می شود. گازوئیل معمولاً ۲۰ تا ۵۰ درصد حجمي تركيبات أروماتيك دارد كه باعث افزايش انتشار ألايندههايي نظير دود و ذرات معلق می گردد درصورتی که بیودیزل اساساً عاری از این ترکیبات است. بهجرئت مى توان گفت سوخت بيوديزل نسبت به سوخت ديزل آسان تر تولید می شود و هزینه کمتری دارد.

بخش تجربى

سنتز کربن فعال از هسته هلو

اولین مرحله تهیه کربن فعال، مرحله کربونیزاسیون بود. هدف از بسته نگه داشتن در ظروف عدم رسیدن اکسیژن به نمونه جهت انجام عمل پیرولیز بود. پس از اتمام واکنش، زغال بهدستآمده را که مورد فعالسازی فیزیکی قرار گرفت را از کوره خارج کرده به پودر تبدیل شد. پس از پودر شدن، با استفاده از الک در ۴ مش (۲۵/۰۰، ۲۵/۰۱ و ۱≤) میلیمتر تقسیم شد.

روش تهیه کاتالیست کربن فعال با KOH بارگذاری شده

ابتدا هر یک از کربنهای فعال در اندازههای مختلف بهدست آمده را وزن کرده و هر یک به صورت مجزا با KOH تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. پس از اتمام مدتزمان مورد نظر محتوی درون بالنها صاف شد، سپس کاغذ صافیهای حاوی کربنهای فعال بارگذاری شده درون آون قرار گرفت و کاملاً خشک شد. اندازه خلل و فرجهای کربن فعال بارگذاری شده و ساختار و سطحفعال نمونه که هر دو توسط آنالیز BET گرفته شده اند و همچنین آنالیز BJH مشخص گردیده است که در بخش بحث و نتیجه گیری به آن پرداخته می شود.

شرايط انجام أزمايشها

ابتدا روغن آفتابگردان درون بالن که دهانه آن به مبرد متصل بود قرار گرفت و با استفاده هیتر و همزن مغناطیسی گرم شد و هم زده شد. سپس از پتاسیم هیدروکسید بر پایه کربن فعال، در اندازه با ۴ مش مختلف (۱۱ے، ۲/۱۰، ۵/۰، افزوده شد. واکنش با سرعت همزن ۳۰۰ دور بر دقیقه ادامه یافت پس از آن محتوای بالن به داخل لولههای آزمایش منتقل شد و سانتریفیوژ شد تا محصول جانبی گلیسیرین و محصول نهایی (متیل استر) جداسازی شود. مخلوط نهایی مقطر با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد استفاده شد تا گلیسیرین، متانول و مابونهای ایجاد شده با حرارت حل شده و شسته شوند. بعد از آب شویی از آب استر (بیودیزل) به دستآمده داخل یک بشر قرار گرفت و جهت حذف آب بایمانده مقداری جاذب سدیم سولفات به آن اضافه شد، سپس سدیم سولفات از محصول نهایی جدا شده و وزن بیودیزل های خالص اندازه گیری شد و بویسکوزیته آن اندازه گیری شد.




generated from biochar and activated carbon., Catalysisi Today.

[3] Kusdiana. D, Saka. S, (2000), Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol., Fuel, 80:693-698.

[4]]. Noshadi, I., Amin, N.A.S., Parnas, R.S., (2012), Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column 113 catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM), Fuel, Vol. 94, pp. 156-164.

[5] Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, S.A., (2011), Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, Chemical Eng, Vol. 168, pp. 15-22.

نتيجهها و بحث

نتایج حاصل از تهیه بیودیزل با استفاده از روش رفلاکس، در حضور کاتالیزور هتروژن بازی کربن فعال بارگذاری شده با پتاسیم هیدروکسید، در ۴ مش (۱≤، ۱/۷۱، ۵/۰، ۲۵/۰ میلیمتر)

طبق شکل ۱ مشاهده می شود که راندمان واکنش با افزایش سایز مش کاتالیست افزایش نیافته بلکه تنها ویسکوزیته بیودیزل های حاصل کاهش یافته است. در مش ۲۵/۰ میلیمتر راندمان ۸۶٪ حاصل شده و از مش ۵/۰ تا ۱≤ میلیمتر میزان راندمان تقریباً ثابت باقی ماند، تنها میتوان اشاره نمود که میزان ویسکوزیته در مشها متفاوت بوده که در مش ۱/۰ میلیمتر کمترین و مناسبترین ویسکوزیته را داشته است. پس از استفاده مجدد از کاتالیست مش ۱/۰ میلیمتر در واکنش ترانس استریفیکاسیون تغییری در راندمان حاصل نشد.



شکل ۱. نتایج حاصل از واکنش ترانس استریفیکاسیون در اندازههای مختلف با توجه به آنالیزهای BET و BJH مشاهده شد سطح تماس کربن فعال بارگذاری شده، پس از یکبار کاهش یافت. همچنین حجم کلی تخلخل نیز کاهش یافت. علی غم کاهش قابل توجه مساحت سطح پس از یکبار بازیافت و اینکه تغییری بر روی راندمان حاصل نشد، نشان دهنده آن است که عامل تأثیرگذار در راندمان، ترمودینامیک و سینتیک واکنش، آزادسازی پتاسیم هیدروکسید از سطح کربن میباشد. مشاهده می شود میانگین حجم حفرات مزوپور و ماکروپور افزایش یافت که افزایش حجم حفرات به دلیل آزاد شدن پتاسیم هیدروکسید از داخل این حفرات به درون محلول واکنش میباشد.

تهیه کاتالیزور هتروژن بازی بر پایه کربن تا حد زیادی هزینه ساخت کاتالیزورها را که در پیشبرد واکنش در تهیه بیودیزل نقش بسزایی داشتهاند، کاهش می دهد. با توجه به نتایج حاصل از این نوع کاتالیست در واکنش ترانس استریفیکاسیون و نتایج حاصل از سایر پایههای بکار گرفته شده میتوان گفت، صرفاً نوع پایه بکار رفته تأثیری در واکنش ندارد و علیرغم کاهش قابل توجه مساحت سطح پس از یکبار استفاده هم تأثیری در راندمان مشاهده نشد؛ بنابراین عوامل تأثیرگذار در راندمان نهایی، ترمودینامیک و سینتیک فرآیند، آزادسازی پتاس بارگذاری شده می باشد.

منابع

[1] Dehkhoda. A. M., West. A. H, Ellis. N, (2010), Biochar base solid acid catalyst for biodiesel production. Applied Catalysisi A: General., 382:197-204.

[2] Kastner. J. R, Miller. J, Geller. D. P, Locklin. J, Keith. L. H, Johnson. T, (2012), Catalytic Esterification of fatty acids using sold acid catalysts





کاربرد کاتالیست مولیبدن دی سولفید در فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳

سیما نوذر ^{۱۰}، ناز چائی بخش ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: simanozar75@gmail.com ۲ کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی ۲ دانشیار دانشگاه گیلان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

چکیده: در این پژوهش، حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول آبی بهوسیله نانوکاتالیزور MoS₂ با فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری بررسی شد. در شرایط بهینه، بازده حذف ۹۲/۹۴ درصد به دست آمد. نتایج نشان میدهد که ازن زنی فوتوکاتالیزوری با نانوکاتالیزور سنتز شده در حذف رنگ، بازده بالایی دارد. **واژههای کلیدی:** پساب، اسید بلو، ازن زنی فوتوکاتالیزوری، نانوکاتالیست

مقدمه

رنگها ترکیبات آروماتیکی هستند که در بسیاری از صنایع از قبیل نساجی، دباغی، داروسازی، کاغذ و مقوا، صنایع غذایی و پلاستیکسازی مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. از بین فرایندهای موجود برای تصفیه پسابهای حاوی مواد رنگی، روش اکسیداسیون پیشرفته از کارآمدترین روشهای تصفیه است [۲]. از بین تمام روشهای اکسیداسیون به نظر میرسد که ازن کاربردهایش مانند حذف رنگ، ضدعفونی کردن، حذف بو و طعم و ترکیبات زنی فوتوکاتالیستی (PCO) از ترکیب دو تکنیک مختلف حاصل میشود و زنی فوتوکاتالیستی (PCO) از ترکیب دو تکنیک مختلف حاصل میشود و آلایندهها افزایش میدابد [۴]. در این تحقیق، از نانوکاتالیزور MoS2 در فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری که یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری که یکی از روشهای اکسیداسیون پیشرفته است برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از پساب استفاده شده است.

بخش تجربى

در این مطالعه، نانو کامپوزیت MoS2 با روش هیدروترمال سنتز شد. بدین منظور ۲۰۰ گرم هپتا مولیبدات آمونیوم و ۱.۵۲ گرم تیواوره در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم خورد و سپس مخلوط به اتو کلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد و سپس رسوب با آب مقطر شسته شده و نمانه شده و محلول تحت تابش نور مریی و فرآیند ازن زنی قرار گرفت. برای مدل سازی و بهینه سازی حذف رنگ، از روش سطح پاسخ با طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر (CCRD) استفاده شد [۵]. متغیرهای مستقل در این مطالعه PH زمان و مقدار کاتالیزور بودند که در غلظت ۵ پی پی ام در زمان ۱۰ تا ۳۰ دقیقه برای ۵ تا ۲۵ میلی گرم برای کاتالیست مورد آنالیز قرار گرفتند.

نتيجهها و بحث

تطبیق دادههای تجربی به دست آمده به مدلهای مختلف و آنالیز واریانس نشان می دهد که بهترین مدل برای حذف رنگ مدل با معادله زیر می باشد: نشان می دهد که بهترین مدل برای حذف رنگ مدل با معادله زیر می باشد: (%) حذف رنگ C^2 حذف 10.53 C²

B، A و C بهترتیب PH، زمان و کاتالیست می باشند. ضریب تعیین (R2) مدل بهدست آمده ۰/۹۲۹۴ می باشد.



شکل 1. اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور بر حذف رنگ

شـکل ۱ اثر متقابل فاکتورهای مقدار کاتالیزور و زمان بر روی حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط نانو فوتوکاتالیزور MoS2 را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان و افزایش مقدار کاتالیزور راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. در این حالت سایتهای فعال کاتالیزور بیشتری برای حذف رنگ در دسترس است. شـکل ۲ تصویر TEM مربوط به نانوکاتالیزور سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می دهد. تصویر نشان می دهد که کاتالیزور سنتز شده به صورت نانوصفحه می باشد.







شکل ۲. تصویر TEM نانو کاتالیزور سنتز شده

نتيجه گيري

نتایج این مطالعه نشان میدهد که فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری با نانوکاتالیست مولیبدن دی سولفید میتواند برای حذف رنگ از پساب مورد استفاده قرار گیرد. در این مطالعه، شرایط بهینه برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ با غلظت ۵ میلی گرم در لیتر در پی اچ ۵/۵ با مقدار کاتالیزور ۵ میلی گرم و در زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۹۴/٬۹۴ است. با توجه به راندمان بالای حذف حاصله، این روش میتواند بهعنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پسابهای حاوی رنگ اسید بلو بکار

رود.

منابع

[1] Moussavi, G., & Mahmoudi, M. (2009). Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chemical Engineering Journal, 152(1), 1-7.

[2] Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review. Chemical Engineering Journal Advances, 3, 100031.

[3] He, C., Yu, Y., Hu, X., & Larbot, A. (2002). Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. Applied Surface Science, 200(1-4), 239-247.

[4] Mehrjouei, M., Müller, S., & Möller, D. (2015). A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. Chemical Engineering Journal, 263, 209-219.

[5] Senthivelan, T., Kanagaraj, J., Panda, R. C., & Narayani, T. (2019). Screening and production of a potential extracellular fungal laccase from Penicillium chrysogenum: media optimization by response surface methodology (RSM) and central composite rotatable design (CCRD). Biotechnology Reports, 23, e00344.



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



اثر فوتوکاتالیزوری ترکیبات افزودنی باریم و کروم ایندیت بر عملکرد سلولهای خورشیدی پروسکایتی

مهسا صیف پناه صومعه سرائی ٬، محمد عابدی ٬*، مریم رنجبر ٬ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mabedi@irost.ir ٬گروه صنایع معدنی و کاتالیستها، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چكیده: تحقیقات نشان داده است كه استفاده از افزودنیهای مناسب كه موجب بهبود ریختشناسی لایه پروسكایت شوند، افزایش پایداری و بازده سلولهای خورشیدی پروسكایتی را به همراه دارند. در این تحقیق تركیبات Cr-doped Ba2ln2O5/In2O3 ،Ba2In2O5 به عنوان افزودنی در لایه پروسكایت استفاده شدند. نتایج نشان داد، با افزودن دو درصد از این افزودنیها ولتاژ مدار باز سلولهای خورشید و ویژگیهای ریختشناسی لایه پروسكایت به میزان قابل توجهی بهبود می ابد.

واژههای کلیدی: سلولهای خورشیدی پروسکایتی، خواص فوتوکاتالیزوری، ریختشناسی

مقدمه

اکسیدهای پروسکایتی طیف گستردهای از خواص فیزیکی شامل خواص فروالکتریک، دیالکتریک، پیروالکتریک و پیزوالکتریک را از خود نشان میدهند و بهطورکلی این خواص مختلف از تقارن بلوری این مواد حاصل میشود [۱]. این ترکیبات به علت خواص فیزیکی، شیمیایی و فعالیتهای کاتالیزوری مناسب توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. لذا در حسگرهای میدان مغناطیسی، حافظههای مغناطیسی، دستگاههای مادون قرمز و به خاطر پایداری شیمیایی و انبساط گرمایی خوب در مقایسه با الکترولیتهای جامد بهعنوان کاتد در سلهای سوختی اکسید جامد به کار برده میشوند [۲]. ازآنجایی که یکی از اهداف این تحقیق رسیدن به سلهایی با عملکرد فتوولتایی بهتر بوده است، سعی شد تا از افزودنیهایی که خود نیز دارای فتوولتایی بهتر بوده است، سعی شد تا از افزودنیهایی که خود نیز دارای نقاوس فوتوکاتالیستی و ساختار پروسکایتی هستند، در لایه پروسکایت زارها بر کارایی و عملکرد سل موردبررسی قرار گیرد.

بخش تجربى

برای ساخت سلولهای خورشیدی از شیشههای رسانا استفاده شد. برای این منظور پس از اچ کردن قسمتی از سطح FTO، با استفاده از محلول تیتانیوم ایزو پر پراکساید، هیدروکلریک اسید و اتانول بر روی آن لایه نشانی انجام شد و پسازآن لایه مزوپروس لایه نشانی شد. برای ساخت لایه پروسکایت محلولهای پروسکایتی شامل سرب یدید و متیل آمونیوم یدید در حلال دی متیل فرمامید به همراه ۲ درصد وزنی ترکیب افزودنی Cr. Ba2ln2O5، -TO مدیل فرمامید به نشانی شد. از لایه طلا بهعنوان کاتد استفاده شد.

نتايج و بحث

سلولهای خورشیدی ساخته شده موردبررسی الکتروشیمیایی قرار گرفتند و نتایج حاصل از اندازه گیری ولتاژ مدار باز و جریان و فاکتور پرکنندگی و بازده سلول خورشیدی استاندارد (فاقد افزودنی) با سایر سلها در جدول ۱ و نمودار جریان برحسب ولتاژ آن در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج بهدست آمده نشان داد که در حضور ترکیبات افزودنی ولتاژ مدار باز و بازده سلولهای خورشیدی پروسکایتی افزایش مییابد که یکی از دلایل آن بهبود خواص

هدایت الکتریکی لایه پروسکایت در حضور ترکیبات ایندیم و بهبود خواص فوتوکاتالیزوری آنها میباشد که تهییج الکترونی را افزایش داده و یا اینکه



شکل ۱. نمودار جریان– پتانسیل سلول خورشیدی شاهد و همراه افزودنی باریم ایندیت یا کروم باریم ایندت

جدول ۱. نتایج الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی فتوولتائیک شاهد و دارای افزودنی

شماره	مقدار و نوع افزودنی در محلول پروسکایت	¹ J _{sc} [mA/cm ²]	² V _{oc} [V]	³ FF	⁴ η [%]
١	شاهد (بدون افزودنی)	17/4	•/٩٩	•/۵٩	Y/A
۲	2 wt% of BaInO	17/8	1/.٣	•/Y۵	٩/٧
٣	2 wt% of Cr- BaInO	14/7	1/•7	./84	٩/٣

همچنین تصاویر FE-SEM در شکل ۲ نشان داد که در حضور افزودنیهای باریم ایندیت و کروم باریم ایندیت بلورهای درشت تری از پروسکایت شکل گرفته است که این امر موجب بهبود ریخت شناسی لایه پروسکایت می شود که این امر با نتایج الگوی XRD لایه ها نیز مطابقت دارد (شکل ۳).







شکل ۲. تصاویر FE-SEM لایه پروسکایت الف) فیلم پروسکایت شاهد ب) فیلم پروسکایت در حضور باریم ایندیت پ) فیلم پروسکایت در حضور کروم باریم ایندیت



شکل ۳. الگوی XRD فیلم پروسکایت الف) فیلم پروسکایت شاهد ب) فیلم پروسکایت در حضور باریم ایندیت پ) فیلم پروسکایت در حضور کروم باریم ایندیت

نتيجه گيرى

در دو دههی گذشته سلولهای خورشیدی پروسکایتی به دلیل مزایا و عملکرد فتوولتایی فراوانشان بسیار موردتوجه قرارگرفتهاند. علیرغم این پیشرفتهای سریع عملکرد، بازده و پایداری این سلولها با چالشهایی مواجه بوده و پژوهشگران برای بهبود عملکرد و پایداری این سلها از ترکیبات افزودنیها استفاده مینمایند. در اینجا نیز از افزودنیهای باریم ایندیت و کروم باریم ایندیت به میزان ۲٪ وزنی بهمنظور بهبود خواص فوتوکاتالیزوری لایه پروسکایت استفاده شد که موجب افزایش ولتاژ مدار باز سلولهای خورشیدی شد. این بهبود عملکرد به دلیل بهبود هدایت الکتریکی لایه پروسکایت در حضور ترکیبات ایندیم و عملکرد فوتوکاتالیزوری آنها میباشد که موجب افزایش خواص فتوولتائیک سلولها شده است.

منابع

[1] S. Daengsakul, C. Thomas, "Magnetic and cytotoxicity properties of La 1-x Sr x MnO₃ ($0 \le x \le 0.5$) nanoparticles prepared by a simple thermal hydro-decomposition", Nanoscale research letters, 4 (2009) 839-845.

[2] S. Yoon, S. Nikoee, M. Ranjbar, "Strongly affected photocatalytic CO₂ reduction by CO₂ adsorbed to the surface of Ba₂(In_{1.8}Cr_{0.2})O₅·(H₂O) δ powders", Solid State Sciences, 105 (2020) 106212.





بررسی واکنش های سهجزئی بین ترکیبات حلقوی ۱ و ۳ دی کربونیل در حضور نانوذرات ZrO₂

ایلناز معصومی راد *۱، حسین انار کی اردکانی ۲

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Ilnaz.masoomi@yahoo.com ۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ایران ۲ استادیار گروه شیمی آلی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ایران

چکیده: طی یک واکنش سهجزئی و تک ظرفی بین آلدهیدهای آروماتیک، مالونونیتریل و دی مدون در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO₂ در حلال اتانول منجر به تشکیل مشتقات ۲- آمینو-H4 کرومن با راندمان بالا شد.

واژدهای کلیدی: آلدئیدهای آروماتیک، نانوذرات، دی اکسید زیر کونیوم.

مقدمه

توسعه یواکنش های چند جزئی (MCRs) توجه زیادی را ازنقطهنظر شیمی ترکیبی دارویی به خود اختصاص داده است. به طور کلی، استراتژی واکنش های چند جزئی، مزیت صرفه جویی در زمان سنتز و فرآیندهای پر زحمت را دارا بوده و دارای منفعت های قابل توجه، نسبت به واکنش های قدیمی دوجزئی، از جمله کارایی زیاد و تنوع تشکیل پیوند می باشد. با مجموعه ی کوچکی از مواد آغازین، آزمایشگاه های خیلی بزرگ در طول زمان کوتاهی قابل ایجاد و توسعه می باشند که قابل استفاده برای انجام تحقیقات درزمینه ی شیمی دارویی هستند. اولین واکنش های چند جزئی در سال ۱۸۵۰ توسط سنتز استریکر مربوط به آلفا– آمینواسیدها، توصیف گردید.

کاهش زمان و هزینههای آزمایشگاهی از مزایای مهم واکنشهای چند جزئی محسوب میگردد. در اکثر واکنشهای چند جزئی، بیشترین تعداد اتمهای شرکتکننده در واکنش، در محصول وجود دارند، این مسئله که موردتوجه بسیاری از شیمیدانان آلی قرار گرفته کارایی اتمی نامیده میشود [۱]. یکی از جنبههای مهم و موردتوجه در واکنشهای چند جزئی، بازده سنتزی بالا در آنها می باشد. بازده تشکیل پیوند تعداد پیوندهای کووالانسی می باشد که در یک واکنش ایجاد میشود و فاکتور مهمی در جهت نشان دادن کیفیت واکنشهای چند جزئی می باشد [۲]. برخلاف واکنشهای معمول که در هر مرحله پیوند شیمیایی تشکیل میشود، در واکنشهای چند جزئی تمامی پیوندها در یک مرحله و بدون نیاز به جداسازی ترکیبات واسطه یا عوض کردن شرایط واکنش و یا افزودن واکنش گرهای بیشتر تشکیل میشود. در واکنشهای چند جزئی چندین ماده اولیه گرد هم آمده، یک محصول پیچیده را ایجاد میکنند و تعداد زیادی پیوند جدید در یک مرحله تشکیل میشود. از اینرو میتوان واکنشهای چند جزئی را واکنشهای هم گرا نامیدند [۳].

کاربرد واکنشهای چند جزئی

واکنشهای چند جزئی علاوه بر کاربرد وسیع آنها در علوم دارویی و سنتز داروها، در سایر زمینهها، از جمله در علوم مواد و سنتز ترکیبات سازگاربامحیطزیست و یا در تهیه فازهای ساکن کایرال در کروماتوگرافی استفاده میگردد. از واکنشهای چند جزئی همچنین میتوان جهت سنتز مصنوعی اسیدهای آمینه و ماکرومولکول های پپتیدی و یا در صنایع پلیمری و ساخت انواع پلیمرها مانند پلی ساکاریدها استفاده کرد [۴]

بخش تجربى

در کلیه واکنشها از واکنش سهجزئی بین مالونونیتریل، مشتقات آلدئید آروماتیک و دی مدون یا ۱ و ۳-سیکلوهگزان دیون در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO2 استفاده شده است.

$$Ar$$
 H $+$ CN $+$ R R O ZrO_2 nanoparticles R R CN $+$ R R O NH_2

R:CH₃ or H

روش عمومی سنتز ۲-آمینو-۷ و ۷- دی متیل- ۵- آکسو- ۴-(آروئیل)-۵ و ۶ و ۷ و ۸-تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل

مخلوطی از یک میلیمول از مالونونیتریل، یک میلیمول آلدهید آروماتیک و یک میلیمول دی مدون و ۰/۰۰۵ گرم از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 در یک بالن ریخته و یک مگنت بهعنوان همزن درون بالن قرار داده بهاندازهی ۱۵ میلیلیتر حلال ریخته و یک کندانسور بر روی بالن قرار داده شد (شرایط رفلاکس) و بر روی هیتر قرار گرفت، جهت پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. بعد از کامل شدن واکنش اثبات شده توسط TLC، مخلوط واکنش را در لولهآزمایش ریخته و سانترفیوژ کرده سپس مخلوط واکنش از کاتالیزور جدا شد و درون بشر ریخته و روی هیتر حرارت داده و پس از تشکیل رسوب با اتر شسته و یا از طریق تبلور مجدد در حلال اتانول خالصسازی شد.

روش سنتز

2-amino-4-(4-chlorophenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7dimethyl-5-oxo-4H-chromene-3-carbonitrite



این ترکیب با استفاده از یک میلیمول ۴- کلروبنزالدئید (۲/۱۴ گرم)، یک میلیمول مالونونیتریل (۲/۰۶ گرم)، یک میلیمول دی مدون (۲/۱۴ گرم) در حضور (۲/۰۰۵) گرم از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 سنتز شده است. محصول مورد نظر با راندمان ۹۳ به دست آمد.





طيف شماره (۱)

IR (KBr), cm⁻¹:3378,3185(NH₂), 2190(CN), 1673(C=O) روش سنتز

2-amino-4-(4-nitrocyclohexyl)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7dimethyl-5-oxo-4H-chromene-3-carbonitrite



این ترکیب با استفاده از یک میلیمول ۴- نیتروبنزآلدهید (۰/۱۵۱ گرم)، یک میلیمول مالونونیتریل (۰/۰۶ گرم)، یک میلیمول دی مدون (۰/۱۴ گرم) در حضور (۰/۰۰۵) گرم از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 سنتز شده است. محصول مورد نظر با راندمان ۸۸ به دست آمد.

طیف شمارہ (۲)

IR(KBr), cm⁻¹:3370,3500(NH₂), 2192(CN), 1680(C=O) نتيجه گيرى و بحث

بهينه كردن شرايط واكنش

جهت بهینهسازی شرایط واکنش ابتدا واکنش بین یک میلیمول مالونونیتریل، یک میلیمول دی مدون، یک میلیمول ۴-کلرو بنزآلدهید در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO2 بهعنوان واکنش مدل انتخاب شد تا بهترین شرایط واکنش برای این واکنش مدل حاصل گردد.

بهينهسازي حلال

در ابتدا جهت بهینه کردن حلال موردنیاز، سنتز ۲-آمینو-۷ و ۷- دی متیل-۵-آکس-و-۴-(۴-کلروفنیل)-۵ و ۶ و ۷ و ۸- تت-راهیدرو-۴H- کرومن-۳-کربونیتریل را بهعنوان واکنش مدل، از تراکم یک میلیمول ۴-کلروبنزآلدهید، یک میلیمول مالونونیتریل، یک میلیمول دی مدون و یک میلیمول از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 در حضور حلالهای مختلف تحت شرایط رفلاکس و نیز در غیاب حلال را موردبررسی قرار دادیم. نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

محصول	رديف	حلال	زمان (ساعت)	راندمان (٪)
		اتانول	۳:۰۰	٨۵
	٢	آب- اتانول (۱:۱)	۳:۰۰	٧۶
ČN CN	٣	آب	۳:۰۰	۶۵
R R O NH2	۵	بدون حلال	۳:۰۰	٣٠

با توجه به نتایج جدول، حلال مناسب برای سنتنز این مشتقات در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO₂، اتانول میباشد.

بهینهسازی مقدار کاتالیزور نانوذرات ZrO2:

ابتدا جهت بهینه کردن مقدار کاتالیزور مصرفی، ۱ میلیمول از ۴-کلروبنزآلدهید، ۱ میلیمول مالونونیتریل، ۱ میلیمول دی مدون و مقادیر مختلفی از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 به همراه ۱۵ میلیلیتر از حلال اتانول به یک بالن اضافه کرده

و بالن تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد و کاتالیزور جدا و محصول خالص گردید.

سنت ز مشت قات مخت لف ۲- آمین و ۷ و ۷ - دی متی ل - ۵-آکو -۴-(آریل) - ۵ و ۶ و ۷ و ۸ – تت راهیدرو -۴۴ - کرومن -۳ - کربونیتریل برای تهیه یمشتق ۲ - آمین و ۷ و ۷ - دی متیل - ۵ - آکس و ۴۰ - (آریل) -۵ و ۶ و ۷ و ۸ – تت راهیدرو -۴۴ - کرومن -۳ - کربونیتریل، با توجه به شرایط بهینه سازی ذکر شده مخلوطی از ۱ میلی مول آلدهیدهای آروماتیک، ۱ میلی مول مالونونیتریل، ۱ میلی مول دی مدون و ۲۰/۰۰ گرم کاتالیزور نانوذرات ZrO2 به همراه ۱۵ میلی لیتر اتانول به یک بالن اضافه کرده و بالن تحت شرایط رفلاکس، مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده ایم. واکنش سنتزی این مشتقات در شکل ۱ ملاحظه می شود.

 $Ar \stackrel{O}{H} + \stackrel{CN}{\leftarrow} K + \stackrel{O}{K} + \stackrel{O}{K} + \stackrel{ZrO_2 \text{ nanoparticles}}{EtOH/Reflux} + \stackrel{O}{K} + \stackrel{Ar}{K} \stackrel{CN}{\leftarrow} K + \stackrel{CN}{K} +$

نتيجه گيرى

با توجه به مطالعات انجام شده، اکسید فلزات میتواند نقش اسید لوویس و باز لوویس را در واکنشها ایفا کند، در اینجا مکانیسم واکنش تراکمی بین آلدهید آروماتیک، مالونیتریل و دی مدون در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO2میباشد اکسیژن کربونیل آلدهید بهوسیلهی کاتالیزور نانوذرات ZrO2 فعال تر میشود. ابتدا یک واکنش تراکمی نووناگل بین ترکیب ۱ و ترکیب ۲ صورت گرفته و با خارج شدن آب، ترکیب ۵ به دست میآید، سپس طی واکنش افزایش مایکل ترکیب ۵ با ترکیب ۳ واکنش داده و محصول ۶ را میدهد. حملهی هستهدوستی اکسیژن کربونیل به گونهی سیانو حد واسط ۲ را میدهد که به محصول مورد نظر ۴ تاتومریزه میشود.

منابع

[1] Arends, I.; Sheidon, R.; Hanefeld, U. Green Chem and Catal. 2007, 1-48.

[2] Fayol, A.;Zhu, J. Org. Lett. 2005, 7,239.

[3] Beck, B.; Hess, S.; Domiling, A.; Bioorg. Med. Chem. Lett .2000, 10, 1701.

[4] Denooy. A .E. G.; Capitani, D.; Masci, G; Crescenzi, V. Biomacromolecules.2000, 1, 259.





مطالعه و ارزیابی واکنشهای سهجزئی ترکیبات آلدئیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حضور نانوذرات ZrO2

ایلناز معصومی راد ^۱۰ حسین انارکی اردکانی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Ilnaz.masoomi@yahoo.com ۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ایران ۲ استادیار گروه شیمی آلی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ایران

چکیده: توسعهی واکنشهای چند جزئی توجه زیادی را ازنقطهنظر شیمی ترکیبی دارویی به خود اختصاص داده است. در یک واکنش سهجزئی آلدهیدهای آروماتیک و مالونونیتریل در حضور کاتالیزور نانوذرات ZrO2 در حلال اتانول منجر به تشکیل مشتقات ۲– آمینو-H4 کرومن با راندمان بالا شد. **واژههای کلیدی:** آلدئیدهای آروماتیک، نانوذرات، دی اکسید زیرکونیوم

مقدمه

واکنشهای چند جزئی علاوه بر کاربرد وسیع آنها در علوم دارویی و سنتز داروها، در سایر زمینهها، از جمله در علوم مواد و سنتز ترکیبات سازگاربامحیطزیست و یا در تهیه فازهای ساکن کایرال در کروماتوگرافی استفاده میگردد. از واکنشهای چند جزئی همچنین میتوان جهت سنتز مصنوعی اسیدهای آمینه و ماکرومولکول های پپتیدی و یا در صنایع پلیمری و ساخت انواع پلیمرها مانند پلی ساکاریدها استفاده کرد [۱].

یکی از جنبههای مهم و موردتوجه در واکنشهای چند جزئی، بازده ســنتزی بالا در آنها میباشد. بازده تشکیل پیوند تعداد پیوندهای کووالانسی میباشد که در یک واکنش ایجاد میشود و فاکتور مهمی در جهت نشان دادن کیفیت واکنشهای چند جزئی میباشــد [۲]. در واکنشهای چند جزئی، تعدادی نمایند که حاوی بخشی از هر یک از واکنشگرهای اولیه است. حال اگر سه واکنشگر در یک ظرف واکنش با هم مخلوط میشوند تا محصولی را تولید واکنشگر در یک ظرف واکنش با هم مخلوط شوند تا محصولی را تولید نمایند مینود تا محصولی را تولید نمایند واکنشگرهای اولیه است. حال اگر سه که حاوی بخشی از هر یک از واکنشگرهای اولیه باشد این واکنش را واکنش سهجزئی نامیده میشود. واکنشهای چند جزئی میتوانند محصول هایی با تنوع زیاد تولید کرده و شمار زیادی از مواد را به وجود آورند.

برخلاف واکنشهای معمول که در هر مرحله پیوند شیمیایی تشکیل می شود، در واکنشهای چند جزئی تمامی پیوندها در یک مرحله و بدون نیاز به جداسازی ترکیبات واسطه یا عوض کردن شرایط واکنش و یا افزودن واکنش گرهای بیشتر تشکیل می شود. در واکنشهای چند جزئی چندین ماده اولیه گرد هم آمده، یک محصول پیچیده را ایجاد می کنند و تعداد زیادی پیوند جدید در یک مرحله تشکیل می شود. از این رو می توان واکنشهای چند جزئی را واکنشهای هم گرا نامیدند[۲].

سنتز ۴H- کرومن با TBAF

یائو و همکارانش (۲۰۰۸)، از تراکم سهجزئی و تکمرحلهای مشتقات آروماتیک آلدهید، مالونونیتریل و دی مدون در حلال آب مشتقات ۴H- کرومن را سنتز کردند. کاتالیزوری که برای این واکنش استفاده شده TBAF (تترا بوتیل آمونیوم فلوراید) می باشد.

ArCHO + $\langle CN \\ CN \rangle$ + $\langle O \\ TBAF (10 mol\%) \\ H_2O (5ml), reflux \rangle$ $\langle O \\ NH_2 \\ MH_2 \\ M$

این واکنش در حضور کاتالیزورهای NH4F .CsF .KF .TBAI ،TBACL و NH4F .CsF .KF .TBAI ،TBACL و NH4F . ۲۹ Na2Co3.NaHCO3 .NaOH .HF-pyridine .H2SiF6 و K2CO3 با رفلاسک آب و در زمان ۳۰ دقیقه نیز انجام شده است. با توجه به گزارشات قبلی مبنی بر اهمیت و کاربرد فراوان مشتقات کرومن، در این پروژه تحقیقاتی تصمیم گرفته شد سنتز این ترکیبات را با استفاده از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 موردبررسی قرار گیرد.

بخش تجربى

در کلیه واکنشها از واکنش سـهجزئی بین مالونونیتریل، مشـــتقات آلدئید آروماتیک و دی مدون یا ۱ و ۳-ســیکلوهگزان دیون در حضـور کاتالیزور نانوذرات ZrO2 استفاده شده است.

$$Ar$$
 H $+$ CN R R O ZrO_2 nanoparticles R R CN H_2

R:CH3 or H

بررسی اطلاعات طیفی مشتقات ۲- آمینو-۷ و ۷- دی متیل- ۵-اَکسـو- ۴- (اَروئیل)- ۵ و ۶ و ۷ و ۸- تتراهیدرو-۴H-کرومن-۳-کربونیتریل

روش سنتز

2-amino-4-(2-nitrophenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7dimethyl-5-oxo-4H-chromene-3-carbonitrite



این ترکیب با استفاده از یک میلی مول ۲- نیتروبنز آلدهید (۰/۱۵۱ گرم)، یک میلی مول مالونونیتریل (۰/۱۶ گرم)، یک میلی مول دی مدون (۰/۱۴ گرم) در





حضور (۰/۰۰۵) گرم از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 سنتز شده است. محصول مورد نظر با راندمان ۸۹ به دست آمد.

روش سنتز

2-amino-4-(2,4-dichlorophenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4H-chromene-3-carbonitrite



این ترکیب با استفاده از یک میلی مول ۲ و ۴-دی کلروبنز آلدئید (۰/۱۸۱ گرم)، یک میلی مول مالونونیتریل (۶۰/۰۶ گرم)، یک میلی مول دی مدون (۲/۱۴ گرم) در حضور (۰/۰۰۵) گرم از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 سنتز شده است. محصول مورد نظر با راندمان ۸۷ به دست آمد.

طىف

IR(KBr), cm-1: 3257,3362(NH2), 2194(CN), 1743(C=O) تفسیر دادههای طیفی ترکیب

2-amino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5-oxo-4-ptolyl-4H-chromene-3-carbonitrite

این ترکیب با استفاده از ۱ میلیمول ۴– متیل بنزآلدهید، ۱ میلیمول مالونونیتریل و ۱ میلیمول دی مدون در حضور ۰/۰۰۵ گرم کاتالیزور نانوذرات ZrO2 سنتز شده است.

$$\begin{array}{c} \overset{\text{CHO}}{\underset{\text{CH}_{1}}{\overset{\text{CHO}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CH}_{2}}{\underset{CH}_{2}}{\underset{$$

دادههای به دست آمده از طیف IR این ترکیب، ساختار آن را تائید می نماید. پیک NH_2 دوشاخه در نواحی¹-۳۳۱۷ cm و ¹ ۳۴۲۳ cm مربوط به جذب کششی NH_2 مربوط به جذب CH کششی آروماتیک است. است. پیک ناحیه ¹ CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. پیک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. پیک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. پیک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. پیک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH می منه در ناحیه CH خاهر شده است. پیک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. ایک های کششی CH آلیفاتیکی در ناحیه CH خاهر شده است. احیه CH آروماتیکی در ناحیه CH می می منه در ناحیه CH می است. ناحیه CH می است. ناحیه CH مربوط به جذب کششی گروه CH است. ناحیه CH مربوط به جذب کششی می اشد. در ناحیه CH مربوع به حسنی می می می منه داخته داخته در ناحیه CH مربوع به حسنی می می می می منه د. در ناحیه CH مربوع مربوط به جذب کششی می مربود از CH مربوع به حسنی می مربود ایم در ناحیه کشه می مربود ایم در ناحیه که مربوع به حسنی می مربوع به CH می مربوع به حسنی می می مربود ایم در ناحیه که که مربود ایم در ناحیه کشه می مربود ایم در می مربوع به CH مربوع به CH مربوع به حمنه می مربود د ناحیه در ناحیه که مربوع به CH مربوع به حمنه مربو مربوع به CH مربوع به CH مربوع مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع به CH مربوع

نتیجه گیری و بحث

بهینهسازی مقدار کاتالیزور نانوذرات ZrO₂

ابتدا جهت بهینه کردن مقدار کاتالیزور مصرفی، ۱ میلیمول از ۴-کلروبنزآلدهید، ۱ میلیمول مالونونیتریل، ۱ میلیمول دی مدون و مقادیر مختلفی از کاتالیزور نانوذرات ZrO2 به همراه ۱۵ میلیلیتر از حلال اتانول به یک بالن اضافه کرده و بالن تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد؛ و کاتالیزور جدا و محصول خالص گردید. نتایج در جدول ۱ ارائه گردیده است.

با توجه به نتایج بهدست آمده بهترین مقدار کاتالیزور برای این واکنش ۰/۰۰۵ گرم و بهترین زمان ۱ ساعت می باشد.

جدول ۱. نتایج بهینه سازی مقدار کاتالیزور ZrO₂ NPs سنتز ۲-آمینو-۷ و ۷- دی متیل – -6-آکسو-۴-(۴-کلرو فنیل)-۵ و ۶ و ۷ و ۸- تنر (هیدرو-۴۴-کرومن-۳-کربونیتریل در

ل اتانول.	کس حلال	شرايط رفلا		
محصول	رديف	مقدار کاتالیزور (gr)	زمان (ساعت)	راندمان (٪)
Cl	١	•/•٢	۳:۰۰	٨۵
	٢	٠/٠١	۳:۰۰	٨۵
	٣	۰/۰۰۵	۳:۰۰	29.
	۴	•/••۵	1:	٩٠
	۵	•/••۵	• • :٣•	٨٠
R R O NH2		•/••٣	۳:۰۰	۷۵

بازيابى كاتاليزور نانوذرات ZrO2

روش کار به این صورت است که رسوبی را که با استفاده از ۱ میلی مول ۴-کلروبنزآلدهید، ۱ میلی مول مالونیتریل، ۱ میلی مول دی مدون و ۲۰۰۰ گرم کاتالیزور نانوذرات ZrO2 در شرایط رفلاکس و حلال به دست می آید را در اتانول داغ حل کرده سپس سانترفیوژ کرده تا کاتالیزور از مخلوط واکنش جدا شود، باید محصول آلی کاملاً از کاتالیزور جدا شود. این اطمینان را می توان با TLC از کاتالیزور بررسی کرد. بدین صورت که کاتالیزور نباید لکه ای از محصول نشان دهد. آنگاه پس از جدا کردن کاتالیزور بازیافت شده، مجدداً در واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

نتيجه گيرى

از مزیتهای این روش سنتزی میتوان به موارد زیر اشاره کرد: ۱- در این کار تحقیقاتی سنتز ۲-آمینو-۴۲- کرومن ها در حلال به سادگی

انجام میشود. ۲– شرایط واکنش آرام و بازدهی آنها بالاست. ۳– کاتالیزور قابل بازیافت و استفاده مجدد میباشد. ۴– حلالهای واکنشها غیر سمی و دوستدار محیطزیست میباشند.

منابع

[1] Denooy. A .E. G.; Capitani, D.; Masci, G; Crescenzi, V. Biomacromolecules.2000, 1, 259.
[2] Heydari, A.; Khaksar, S.; Pourayoubi, M.; Mahjoub, A. R. Tetrahedron Lett.2007,48,4059.
[3] Gao, S.; Tsai,C.H.; Tseng,C.; Yao, C.F. Tetrahedron. 2008, 64, 9143.





عملکرد کاتالیست NiAPSO-34 سنتز شده با روش تلفیق یون فلزی برای فرآیند MTO در بستر سیال

۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

یاسمن موسوی ٬، اعظم اکبری *٬، محمدرضا امیدخواه *٬، میترا جعفری نسب ٬ آدرس ایمیل نویسندگان مسئول: omidkhah@modares.ac.ir ،a.akbari@ccerci.ac.ir ٔ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران ^۲ پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

چکیدہ:

کاتالیزور نانوساختار NiAPSO-34 به روش هیدروترمال و تلفیق کاتیون فلزی نیکل در ژل سنتز تهیه و به روش اسپری درایر شکلدهی شد. نقش پروموتر نیکل افزایش بلورینگی کاتالیست بوده که روی پایداری و بازدهی مناسب در تولید الفین های سبک اتیلن و پروپیلن در راکتور بستر سیال مؤثر است. واژههای کلیدی: SAPO-34، SAPO-34، پروموتر، MTO، متانول به الفین، کاتالیست، شکل دهی

مقدمه

فرآيند تبديل متانول به الفين هاي سبک اتيلن و پروييلن (فرآيند MTO) يک فرآیند شناخته شده و مهم در صنعت پتروشیمی است [۱]. در مقایسه با شکست حرارتی نفتا، یک واحد MTO به ازای هر تن الفین سبک تقریباً ۱ تن CO₂ کمتر تولید می کند (بیشتر CO₂ در زنجیره تبدیل گاز به الفین به تولید متانول مرتبط است) که منجر به جذابیت بالای این فناوری در صنعت شده است [7]. در این فرآیند کاتالیستی، غربالهای مولکولی SAPO برای سنتز اتیلن و پروپیلن بسیار گزینش پذیر هستند. در میان این کاتالیزورها، SAPO-34 به دلیل حفرههای کوچک و اسیدیته متوسط، مناسبترین کاتالیزور این فرآیند شناخته شده است. یکی از مشکلات اصلی واحدهای MTO غیرفعال سازی سریع SAPO-34 است که می تواند تحت تأثیر فاکتورهای سنتز نیز قرار گیرد؛ بنابراین می توان با اصلاح شرایط سنتز، عملکرد کاتالیزور را بهینهسازی کرد [۳]. روش های مختلفی برای اصلاح SAPO-34 به وسیله ی کاتیون های فلزی وجود دارد. در روش تلفیق کاتیون فلزی در هنگام سنتز هیدروترمال در ترکیب ژل سنتز وارد می شود [۴]. در روش تبادل یونی، پس از اتمام مراحل سنتز كاتاليزور محلول كاتيون فلزى وارد محلول كاتاليزور شده و بعد از تبادل یونی کاتیون فلزی جایگزین یونهای ۲۰۱۲ یا Si^{+۴} می شود [۵]. در روش تلقیح خشک کاتیون فلزی را به صورت محلول درآورده و بر روی کاتالیزور پایه مى پاشند. معمولاً براى فلزات گران قيمت از روش تلقيح خشك استفاده مى كنند. در روش تلقیح مرطوب کاتالیست پایه را داخل محلول کاتیون فلزی غوطهور می سازند. این روش به دلیل سادگی در صنعت کاربرد زیادی دارد [۶]. تلفیق کاتیونهای فلزی در چارچوب SAPO-34 منجر به اصلاح خواص اسیدی و تأثیر بر عملکرد کاتالیزوری میشود [۷]. در مطالعهای از لیو و همکاران [۸] با مقایسه ی کاتالیزورهای اصلاح شده به روش تلفیق، NiAPSO-34 کمترین طول عمر کاتالیزوری را نشان داده است. در مطالعهی صدیقی و همکاران [۹] تلفیق Ni با SAPO-34 منجر به حداکثر بازدهی در تولید اتیلن شده است. در این مقاله موضوع مهم بررسی تأثیر پروموتر Ni در بلورینگی کاتالیست SAPO-34 و همچنین بررسی عملکرد کاتالیستی آن بهصورت کاتالیست شکلدهی شده با قابلیت سیالیت در راکتور بستر سیال میباشد.

بخش تجربى

مواد و تجهيزات

در این پژوهش کاتالیست اصلاحشدهی SAPO-34 به روش هیدروترمال و با استفاده از بوهمیت (AIOOH,80%، صنعتی) و ارتو فسفریک اسید (H3PO4,85%، شركت Sunchon) و سیلیسیکاسید (SiO2,99%، Merck، مورفولين (Merck،C4H9NO,99%)، تترااتيل أمونيوم هيدروكسيد (Merck (C2H5)4N(OH),20%)، آب ديونيزه شده، پروموتر نيكل نيترات هگزا هيدرات (Merck ،MnN2O6.4H2O, 98%) و DETA بهعنوان Chelating agent، سنتز شده است. بهمنظور شكلدهى كاتاليست تهيه شده از آلوميناسل بهعنوان بايندر و كائولن بهعنوان ماتریس و هیدروکلریک اسید (۳۷/۵ درصد) در دستگاه اسپری درایر استفاده شده است.

روش سنتز و شناسایی کاتالیست

کاتالیست اصلاحشده ی SAPO-34، با ۰.۶ درصد مولی پروموتر نیکل به روش هيدروترمال با استفاده از قالب مورفولين سنتز شده است. كاتاليست تهيه شده بهوسیلهی تلفیق کاتیون فلزی Ni در ژل اولیه، NiAPSO-34 نامیده می شود. در یک بشر ابتدا نیکل نیترات هگزا هیدرات در آب دیونیزه شده حل شد و سپس دی اتیلن تری آمین به عنوان chelating agent به آن افزوده شد که به رنگ بنفش درآمد. در یک بشر دیگر، ابتدا بوهمیت در آب مقطر اضافه، سپس ارتو فسفریک اسید و درنهایت سیلیسیکاسید به آنها اضافه شد و یک ساعت هم زده شد. سپس بشر اول به ژل سنتز اضافه شد. بعد از نیم ساعت قالب آلى مورفولين افزوده شد. ٢۴ ساعت بعد ژل سنتز بهدست آمده داخل ظرف تفلون ۲۰۰ میلی لیتری موجود در داخل فولاد ضدزنگ ریخته شده و داخل آون به مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. بعد از شستشو و جداسازی جامد با سانتریفیوژ، جامد تشکیل شده به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. شکل ۱ کاتالیست NiAPSO-34 را بعد از خشک شدن نشان میدهد. به منظور شناسایی ساختار کریستالی از آنالیز XRD استفاده شد.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران





شکل ۱. تصویر کاتالیست NiAPSO-34 بعد از خشک شدن بعد از خشک شدن کاتالیزور، شکل دهی آن توسط دستگاه خشک کن پاششی انجام شد. قبل از تهیهی دوغاب ورودی به spray dryer کاتالیست خشک بهدست آمده توسط ballmill پیش فرآوری شد. دوغاب ورودی به spray dryer با ترکیب کاتالیزور با آلومیناسل و کائولن تهیه شد. کاتالیست شکل دهی شده در اندازهی بین ۵۰ تا ۱۲۰ میکرون غربال شد و در راکتور بستر سیال فرایند MTO موردبررسی قرار گرفت.

نتيجهها وبحث

أناليز XRD

شكل ۲ نتایج آنالیز XRD كاتالیزور سنتز شده SAPO-34 و كاتالیزور اصلاحشده با كاتیون فلزی Ni را نشان میدهد. پیکهای به وجود آمده (۲=9.5,12.9,16,17.7,20.6,24.9,25.9,30.6,310) مربوط به سنتز کریستالهای فاز چابازیت SAPO-34 می،اشد [۱۰].





فلزی Ni و کاتالیست SAPO-34 بدون کاتیون فلزی با قالبساز مورفولین بلورینگی کاتالیزورهای سنتز شده میتواند اطلاعات خوبی در مورد نحوه ی تأثیر پروموتر بر کاتالیزور نشان دهد. در یک نگاه کلی با توجه به شدت پیکهای آنالیز XRD مقایسه ی درصد بلورینگی نمونههای کاتالیستها به صورت زیر است:

NiAPSO-34>SAPO-34

بر اساس نتایج کمی شدت پیکها در XRD نمونهها، کریستالیته نسبی کاتالیزورها با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. کریستالیته کاتالیست اصلاح شده با NI حدود ۶۳ درصد و کریستالیته نسبی کاتالیزور SAPO-34 اولیه حدود ۵۱ درصد به دست آمد. میزان بلورینگی بالاتر نشان دهندهی سرعت کریستالی شدن بالاتر و ذرات بزرگتر میباشد؛ بنابراین افزودن پروموتر در ژل سنتز منجر

به تسریع در فرایند بلورینگی شده است. با توجه به نتایج XRD، در نمونه کاتالیست اصلاحشده هیچ پیک اضافهای مربوط به افزودن Ni در ساختار مشاهده نمی شود. این موضوع احتمالاً به دلیل قرار گرفتن پروموتر در ساختار کاتالیست با توزیع مناسب و یکنواخت بوده است. تشکیل کاتالیست میکرو کروی با استفاده از دستگاه خشککن پاششی در تصاویر SEM مربوط به نمونه



شکل ۳. تصاویر SEM مربوط به کاتالیست SAPO-34 سنتزی

عملکرد کاتالیزور در راکتور بستر سیال

بهمنظور بررسی عملکرد کاتالیست سنتزی NiAPSO-34، مقدار ۱۰ گرم از کاتالیزور شکلدهی شده به روش خشککن پاششی و اندازهی ۵۰ تا ۱۲۰ میکرومتر در راکتور بستر سیال آزمایشگاهی بارگذاری شد. تست رآکتوری کاتالیست در فشار اتمسفر و دمای ثابت ۴۵۰ درجهی سانتی گراد انجام شد. خوراک با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ متانول به آب و تنظیم WHSV = ۳ h⁻¹، تزریق شد. آنالیز گازهای خروجی از دستگاه تست راکتوری توسط GC آنلاین انجام شده است. نمونه گیری گاز در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه به GC صورت گرفته تا درصد تولید محصولات طی زمان محاسبه شود. نتایج تست کاتالیست شکلدهی شده در رأکتور بستر سیال در جدول زیر نشان داده شده و با نتایج گزارش شده در تحقیقات گذشته که مربوط به کاتالیست قبل از شکل دهی و در رآکتور بستر ثابت بوده مقایسه شده است. با توجه به نتایج ارائهشده در این جدول، درصد توليد اتيلن و پروپيلن با كاتاليست شكلدهى شده -NiAPSO 34 در این تحقیق بهترتیب عبارتند از ۳۶/۱ و ۱۸/۸ بوده که قابل مقایسه با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی با کاتالیست قبل از شکلدهی در راکتور بستر ثابت میباشد. توجه به این نکته ضروری است که نوع قالب بکار رفته در سنتز كاتاليست و همچنين درصد پروموتر در مشخصات و عملكرد كاتاليست مؤثر است. بعلاوه شرایط عملیاتی بکار رفته نیز در بازدهی کاتالیست نقش مهمی دارد. لذا برای افزایش بازدهی کاتالیست در تولید محصولات لازم است نوع قالبها موردبررسی و بهینهسازی قرار گیرد. به عنوان مثال طبق مطالعهی سلماسی و همکاران، استفاده از قالب مورفولین بهتنهایی در سنتز کاتالیست موجب افت درصد بلورینگی کاتالیست می شود که درصد بلورینگی پایین منجر به افت عملکرد کاتالیست می شود. دوما استفاده از ترکیب درصد بالای پروموتر (۶/۶ مولی) می تواند موجب کاهش مساحت سطح ویژهی کاتالیست، به دام افتادن مولکول های سنگین تر و درنتیجه کک سازی سریع تر و کاهش طول عمر کاتالیست و انتخاب پذیری الفین های سبک می شود. وجود مقدار زیاد کاتیون فلزی Ni در ساختار کاتالیست، دسترسی به مکانهای فعال کاتالیست را کاهش داده و به تبع آن توليد الفين هاي سبك كاهش مي يابد [١٠].





and Mesoporous Materials, vol. 260, pp. 155-165, 2018.

[6] M. Campanati, G. Fornasari, and A. Vaccari, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts," Catalysis today, vol. 77, no. 4, pp. 299-314, 2003.

[7] M. Salmasi, S. Fatemi, and A. T. Najafabadi, "Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 17, no. 4, pp. 755-761, 2011.

[8] L. Xu, Z. Liu, A. Du, Y. Wei, and Z. Sun, "Synthesis, characterization, and MTO performance of MeAPSO-34 molecular sieves," in Studies in surface science and catalysis, vol. 147: Elsevier, 2004, pp. 445-450.

[9] M. Sedighi, M. Ghasemi, M. Sadeqzadeh, and M. Hadi, "Thorough study of the effect of metalincorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process," Powder Technology, vol. 291, pp. 131-139, 2016.

[10] P. Sadeghpour and M. Haghighi, "Incorporation of mono and bimetallic MnNi into SAPO-34 framework used in conversion of methanol to ethylene and propylene: alteration of acidic properties and catalytic performance," Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, vol. 13, no. 1, p. e2163, 2018.

[11] D. R. Dubois et al., "Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese-and nickelincorporated SAPO-34 molecular sieves," Fuel Processing Technology, vol. 83, no. 1-3, pp. 203-218, 2003.

جدول ۱. نتایج عملکرد کاتالیس <i>ت</i> NiAPSO-34 سنتزی این مقاله در واکنش	
MTO در دمای ۴۵۰°C و WHSV=3 h ⁻¹ و مقایسه با نتایج تحقیقات گذشته	

[9]	[11]	[7]	This work	مرجع
12.52%	40%	25%	18.8%	حداکثر بازدهی پروپیلن
18.15%	51%	69%	36.1%	حداکثر بازدهی اتیلن
425°C	400°C	400°C	450°C	دمای واکنش
TEAOH: Morpholi ne (1.1:0.9)	TEAOH	TEAOH :Morpho line (1:1)	Morpholine	نوع مادہ قالبساز
بستر ثابت	بستر ثابت	بستر ثابت	بستر سيال	نوع راكتور
0.05	0.05	0.01	0.6	درصدNi
^{هیدروت} رمال- incorpor ation	^{هیدروترمال-} incorpora tion	^{ھیدروت} رمال- incorpor ation	ھیدروترمال- incorporati on	روش سنتز

نتيجه گيرى

اصلاح کاتالیست SAPO-34 بر ساختار و خواص فیزیکی شیمیایی کاتالیست تأثیرگذار است. بر اساس نتایج XRD مشخص شد که وجود کاتیونهای نیکل در ساختار کاتالیست SAPO-34 موجب افزایش بلورینگی ذرات کاتالیزور شد؛ بنابراین می تواند منجر به افزایش پایداری کاتالیست در راکتور بستر سیال شود. برای اولین بار کاتالیست اصلاح شده با Ni، شکل دهی و در رآکتور بستر سیال ارزیابی شد. در مقایسه با نتایج مطالعات گذشته که مربوط به کاتالیست قبل از شکل دهی و رآکتور بستر ثابت بوده، عملکرد کاتالیست شکل دهی شده در راکتور بستر سیال در این تحقیق قابل قبول بوده است اما به منظور افزایش بازدهی تولید محصولات الفینی (اتیلن و پروپیلن) لازم است شرایط سنتز کاتالیست، نوع ماده قالب ساز، درصد پروموتر N و شرایط عملیاتی بهینه شود.

منابع

[1] E. Kianfar and M. Salimi, "A review on the production of light olefins from hydrocarbons cracking and methanol conversion," Advances in chemistry research, vol. 59, 2020.

[2] J. Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, and S. Kvisle, "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process," Catalysis today, vol. 106, no. 1-4, pp. 103-107, 2005.

[3] H. Liu and E. Kianfar, "Investigation the synthesis of Nano-SAPO-34 catalyst prepared by different templates for MTO process," Catalysis Letters, pp. 1-16, 2020.

[4] Y. Wei et al., "Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins," Catalysis today, vol. 131, no. 1-4, pp. 262-269, 2008.

[5] K. Mirza, M. Ghadiri, M. Haghighi, and A. Afghan, "Hydrothermal synthesize of modified Fe, Ag and K-SAPO-34 nanostructured catalysts used in methanol conversion to light olefins," Microporous





كاتاليز واكنش اكسيداسيون متيل فنيل سولفيد با استفاده از تركيب C28H50Cl2CoN8O4P2

زهرا برادران ^۱، نسرین اروج زاده ^۱، علیرضا سدرپوشان ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: n_oroujzadeh@irost.ir ۱ پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده: کمپلکس کبالت حاوی لیگاند 2[NHC(CH3]3](C5H4NC(O)NHP تهیه و با روشهای شناسایی متداول مشخصه یابی شد. کمپلکس، بهعنوان کاتالیزور همگن در واکنش اکسیداسیون متیل فنیل سولفید به کار رفت و با انتخاب پارامترهای مناسب (نوع حلال، دما، مقدار کاتالیزور و نسبت مولی بستر به اکسنده) محصول انتخابی به دست آمد.

واژههای کلیدی: کاتالیزور همگن، اکسیداسیون متیل فنیل سولفید، کمپلکس کبالت (II)

مقدمه

کمپلکسهای فلزی حاوی لیگاندهای فسفرآمیدی دارای کاربردهای گوناگونی هستند. خواص کاتالیستی این نوع ترکیبات نیز در مواردی بررسی شده است. در سال ۲۰۱۵، کمپلکس فسفرآمیدی بیس- [N -ایزونیکوتینیل'N, "N-(بیس پیرولیدینیل) فسفریک تری آمید] – منگنز (۱) دی کلرید سنتز و ساختار بلور و شناسایی طیفسنجی آن گزارش شد. این ترکیب بهعنوان کاتالیست در واکنش پوکسیداسیون آلکنها به کار رفت. در این تحقیق اسید استیک بهعنوان کوکاتالیست و پراکسیدهیدروژن بهعنوان اکسنده مورد استفاده قرار گرفتند [۱]. درکار حاضر کمپلکس جدیدی از کبالت و یک لیگاند فسفرآمیدی سنتز و شناسایی شد و بهعنوان کاتالیست همگن در واکنش اکسیداسیون متیل فنیل

بخش تجربى

به محلولی از یک میلیمول لیگاند 2[CoCl2.6H2O)NHP(O)[NHC(CH3)3]2 (L) در متانول، ۵.۹ میلیمول 20[CoCl2.6H2Oافزوده شد. پس از ۱۰ روز به هم خوردن، رسوب بهدستآمده با اتانول شستشو داده شد. کمپلکس سنتز شده، بهصورت همگن و در حضور اکسنده 12O2، بهعنوان کاتالیزور واکنش اکسیداسیون متیل فنیل سولفید (واکنش ۱) مورد استفاده قرار گرفت. اثر نوع حلال، دما، مقدار کاتالیزور و نسبت مولی بستر به اکسنده در این واکنش بررسی شد.



واكنش ١. اكسيداسيون متيل فنيل سولفيد

نتيجهها و بحث

سنتز کمپلکس CoL₂Cl₂، با روشهای RT-IR، UV-Vis ،FT-IR این FT-IR و AAS تأیید گردید. طیف FT-IR این کمپلکس در شکل ۱ آورده شده است. تحقیقات نشان دادهاند که در ترکیبات نیکوتین آمیدی، در صورت کئوردینه شدن لیگاند از سر N حلقه پیریدین، فرکانسهای ارتعاشات اصلی حلقه پیریدین بخش نیکوتین آمیدی (ارتعاش کششی (۷)، خمشی داخل صفحه (δ) و خمشی خارج صفحه (γ)) افزایش

مییابد. این افزایش به دلیل تغییرات میدان نیرو و کوپل شدن ارتعاشات حلقه با ارتعاشات پیوند M-N میباشد [۲]. از طرفی وقتی تشکیل کمپلکس از طریق پیوند C=O اتفاق نیفتد، فرکانس کششی این پیوند در کمپلکس نسبت به لیگاند مربوطه افزایش مییابد. این افزایش به عوامل مختلفی نظیر تأثیر برهمکنشهای مولکولی و درجه مزدوج شدن گروه کربونیل با حلقه پیریدین و همچنین با پیوند O=G نسبت داده میشود [۲]. همچنین، اگر یک ترکیب فسفریک تری آمید از سر O=P به فلز کئوردینه شود، فرکانس این پیوند کاهش مییابد [۲]. با توجه به افزایش فرکانس ارتعاش اصلی حلقه پیریدین و کاهش فرکانس پیوند O=P و تأیید نتایج سایر آنالیزها، به نظر میرسد اتصال لیگاند به فلز کبالت از طریق این دو سایت انجام شده است. فرکانس ارتعاشی پیوندهای مربوط به N - OO و O - O بهترتیب در ¹-



شکل ۲ طیف ³¹PNMR کمپلکس کبالت را به نشان گذاشته است. جابهجایی شیمیایی فسفر در کمپلکس و لیگاند بهترتیب ۹/۲۷ ppm و ۳/۶۶ pm میباشد. وجود یک ترکیب خالص فسفره با مشاهده یک قله در طیف به اثبات میرسد [۳]. تفاوتی که بین جابهجایی شیمیایی فسفر در کمپلکس و لیگاند وجود دارد دلیل دیگری بر تشکیل یک کمپلکس فلزی میباشد [۴].









2[CoCl2L2 و b) C5H4NC(O)NHP(O)[NHC(CH3)3]2 هدایت سنجی با استفاده از محلول ۲۰۰۳ مولار کمپلکس در حلال DMSO انجام شد. مقدار هدایت مولی بهدستآمده برای کمپلکس معادل S cm² انجام شد. مقدار هدایت مولی بهدستآمده برای کمپلکس معادل کم محلول ۱۱/۲mol⁻¹ میباشد. این مقدار نشان میدهد که محلول کمپلکس یک محلول غیرالکترولیت است [۵]. این بدین معنی است که دو یون کلر وارد کره کئوردیناسیون شده اند و تشکیل یک کمپلکس خنثی دادهاند [۶].

دادههای آنالیز عنصری CHN و جذب اتمی AAS در جدول ۱ به نمایش گذاشته شده است. این نتایج ثابت می کند که کمپلکس جدید از دو مولکول لیگاند و دو اتم کلر که به فلز مرکزی (کبالت) کئوردینه شده اند، تشکیل شده است.

جدول ۱. نتایج آنالیز عنصری CHN و جذب اتمی AAS مربوط به کمپلکس کیالت

%C	%N	%H	%Co	
44/01	14/08	8/84	٨/٢	اندازهگیری شده
44/87	۱۴/۸۵	8/84	٧/٨١	محاسبه شده

کمپلکس سنتز شده بهعنوان کاتالیزور همگن در واکنش اکسیداسیون متیل فنیل سولفید نیز مورد استفاده قرار گرفت. در حضور این کاتالیزور، متیل فنیل سولفوکسید بهعنوان محصول به دست آمد. اثر کمیتهای نوع حلال، مقدار کاتالیزور، نسبت مولی بستر به اکسیدانت و دما مورد مطالعه قرار گرفت. برای مطالعه اثر حلال، کلروفرم، استونیتریل، استون و مخلوط دوتایی استونیتریل: آب مورد استفاده قرار گرفتند. انتخاب مقدار مناسب کاتالیزور در حضور ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد مولی از کمپلکس انجام شد. بررسی نسبت مولی بستر به اکسیدانت

با انتخاب نسبتهای ۱:۱، ۲:۲ و ۱:۳ انجام شد. برای انتخاب دمای مناسب، واکنش اکسیداسیون متیل فنیل سولفید، در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. بررسی اثر شرایط مختلف نشان داد که با استفاده از ۱ میلی مول سولفید، ۱۵ درصد مولی کاتالیزور COL2Cl2، ۲ میلی مول H2O2 ۲۸ درصد، ۲ میلی لیتر استون و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، درصد تبدیل معادل ۳۸٪ در مدتزمان ۲ ساعت حاصل می شود.

نتيجه گيري

در کار تحقیقاتی حاضر یک کمپلکس جدید حاوی فلز کبالت (II) و لیگاند L سنتز شد. برای شناسایی این ترکیب از روشهای مختلف استفاده شد. بر اساس تتایج حاصل از طیفسنجی FT-IR، لیگاند از طریق گروه فسفریل و اتم N حلقه پیریدین به اتم کبالت کئوردینه شده است. تشکیل کمپلکس از طریق تغییر در جابهجایی شیمیایی فسفر در طیف 31PNMR کمپلکس نسبت به لیگاند تأیید شد. نتایج حاصل از دادههای هدایت مولی، تشکیل یک کمپلکس خنثی را ثابت کرد. همچنین وجود دو مولکول لیگاند و دو اتم کلر کئوردینه شده به فلز مرکزی توسط آنالیزهای CHN و AAS به اثبات رسید. کمپلکس جدید انتخابی

و بدون اثرى از وجود سولفون كاتاليست كند.

منابع

[1] M. Rajabi, K. Gholivand, R. Salami, F. Molaei, J. Thibonnet, K. Zare, F.F. Tirani, K.J. Schenk, Synthesis, structural determination, theoretical studies and catalytic activity of Mn(II) complex of N-isonicotinyl phosphoric triamide ligand, Inorganica Chim. Acta. 432 (2015) 149–157.

[2] K. Gholivand, F. Molaei, N. Oroujzadeh, R. Mobasseri, H. Naderi-Manesh, Two novel Ag(I) complexes of N-nicotinyl phosphoric triamide derivatives: Synthesis, X-ray crystal structure and in vitro antibacterial and cytotoxicity studies, Inorganica Chim. Acta. 423 (2014) 107–116.

[3] K. Sethuraman, R.R. Babu, N. Vijayan, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, Growth and characterization of organic nonlinear optical crystal of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (CDNB), Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 66 (2007) 707–711.

[4] K. Gholivand, F. Molaei, N. Oroujzadeh, R. Mobasseri, H. Naderi-Manesh, Two novel Ag(I) complexes of N-nicotinyl phosphoric triamide derivatives: Synthesis, X-ray crystal structure and in vitro antibacterial and cytotoxicity studies, Inorganica Chim. Acta. 423 (2014) 107–116.

[5] W.J. Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds, Coord. Chem. Rev. 7 (1971) 81–122.

[6] W. Zhang, W. He, X. Guo, Y. Chen, L. Wu, D. Guo, Synthesis and luminescence properties of 1,3,4-oxadiazole acetamide derivatives and their rare earth complexes, J. Alloys Compd. 620 (2015) 383–389.





بررسی پارامترهای مؤثر بر کارایی واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از کمپلکس کبالت (II) حاوی لیگاند N – نیکوتینیل، [°]N و [°]N – بیس (ترشیو بوتیل) فسفریک تری آمید

زهرا برادران ^۱، نسرین اروج زاده ^۱٬ علیرضا سدرپوشان ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: n_oroujzadeh@irost.ir ۱ پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده: کمپلکس فلزی حاوی کبالت (II) و لیگاند N – نیکوتینیل، 'N و "N – بیس (ترشیو بوتیل) فسفریک تری آمید به عنوان یک کاتالیست همگن در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل کار رفت. اثر دما، حلال، مقدار کاتالیزور و نسبت سوبسترا به اکسنده در این واکنش اکسیداسیون بررسی شد. با استفاده از مقادیر مناسب، واکنش با درصد تبدیل قابل قبول و به صورت انتخابی انجام شد.

واژههای کلیدی: کاتالیست، اکسیداسیون، بنزیل الکل

مقدمه

ازنقطهنظر صنعتی و آزمایشگاهی، واکنش اکسیداسیون یک فرایند مهم در تبديلات شيميايي مي باشد. اكسيداسيون انتخابي الكلها به تركيبات كربونيلي مربوطه یک واکنش مهم محسوب می شود. به خصوص، تولید آلدئیدها از الکلها در صنایع مواد غذایی یا عطر بسیار مهم است. این تبدیل معمولاً به مقادیر استوكيومترى نمكهاى فلزى سمى يا كاتاليزورهاى حاوى فلزات واسطه گران قیمت نیاز دارد [۱]. تاکنون فعالیت کاتالیزوری کمپلکسهای فلزی متعددی در این نوع واکنش بررسی شده است [۲]. با توجه به چنین اهمیتی، تحقيقات براى ساخت كاتاليزورهاى كارآمدتر براى اين واكنشها موردتوجه محققان است. موارد محدودی از کاربردهای کاتالیستی کمپلکسهای فسفریک تری آمیدی گزارش شده است. شناسایی ساختار و خواص کاتالیستی کمپلکس های دو هسته ای حاوی مراکز فلزی 3d-4f و لیگاندهای کرباسیل آميدوفسفات توسط گروه اميرخانف گزارش شد. آن ها با تركيب فلزات 3d و 4f در یک مولکول، توانایی سیستم را برای کاتالیز واکنش ترانس استریفیکاسیون درونمولکولی ۲-(هیدروکسی پروپیل)-p-نیتروفنیل فسفات (HPNP)، موردبررسی قرار دادند [۳]. در این تحقیق کمپلکس کرباسیل آمیدوفسفاتی كبالت (١١)، به عنوان كاتاليزور همكن در اكسيداسيون بنزيل الكل كار رفت. سپس اثر دما، حلال، مقدار كاتاليزور و نسبت سوبسترا به اكسنده بر اين واكنش بررسی شد و مقدار مناسب هر یک از کمیتها به دست آمد.

بخش تجربى

کمپلکس با استفاده از لیگاند N - نیکوتینیل - N،'N بیس (ترشیو بوتیل) فسفریک تری آمید (L) و نمک CoCl2.6H2O و با توجه به روش ارائهشده برای سنتز این دسته از کمپلکسها تهیه و شناسایی گردید [۴]. محلول ۲۰۳۱ گرم (۱ میلیمول) لیگاند L در متانول، به محلولی از ۲۰۱۸ گرم (۲۰ میلیمول) نمک CoCl2.6H2O در متانول افزوده شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ روز به هم خورد. پس از تبخیر حلال، رسوب بهدستآمده با اتانول شستشو داده شد. تست اکسیداسیون با استفاده از ۱ میلیمول بنزیل الکل، مقادیر متفاوت کمپلکس سنتز شده به عنوان کاتالیزور، H2O2 ۸۲ درصد و ۲ میلیلیتر حلال انجام شد. برای انتخاب حلال مناسب، کلروفرم، استونیتریل، استون و مخلوط دوتایی استونیتریل: آب مورد استفاده قرار گرفتند و دمای مناسب با انجام واکنش

اکسیداسیون بنزیل الکل در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۸ درجه سانتی گراد به دست آمد. بررسی اثر کاتالیزور در حضور ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد مولی از کمپلکس و مطالعه نسبت مولی الکل به اکسیدانت با انتخاب سه مورد ۱:۲، ۱:۳ و ۱:۴ در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل انجام شد.

نتيجهها و بحث

کمپلکس کبالت، بهعنوان کاتالیزور همگن در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل به کار رفت. در حضور این ترکیب، بنزیل الکل به بنزآلدئید اکسید شد. اگرچه این واکنش با درصد تبدیل نهچندان بالایی انجام شد، اما اکسیداسیون بهصورت انتخابی انجام شد و تا مرحله اکسایش به اسید پیش نرفت. واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در شکل ۱ آورده شده است. اثر حلال، مقدار کاتالیزور، نسبت بنزیل الکل به اکسنده و دما بر این واکنش، بهترتیب مورد مطالعه قرار گرفتند.



واكنش ١. اكسيداسيون بنزيل الكل

بررسی اثر حلال

حلالهای متفاوت در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل با اکسنده هیدروژن پراکسید و در حضور کمپلکس کبالت بهعنوان کاتالیزور، مورد استفاده قرار گرفتند. به دلیل اینکه کاتالیزور همگن میباشد، حلالی مناسب است که از طرفی اکسنده و سوبسترا را در خود حل کند و آنها را در تماس با یکدیگر قرار دهد و از سوی دیگر حلال مناسبی برای کاتالیزور باشد. نتایج اکسیداسیون بنزیل الکل با حلالهای مختلف در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که از نتایج موجود در جدول مشخص است، بهترین درصد تبدیل برای واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در حضور حلال استونیتریل به دست آمد.

بررسى اثر مقدار كاتاليزور

بهمنظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر کارایی واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل، واکنش با استفاده از سه مقدار متفاوت کاتالیزور (۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد مولی) انجام شد. در این واکنشها استونیتریل بهعنوان حلال انتخاب شد و سایر شرایط ثابت باقی ماند. با استفاده از ۱۰ درصد مولی کاتالیزور، واکنش پیشرفت قابل ملاحظه ای نداشت. درصد تبدیل معادل ۱۸٪ با استفاده از ۱۵ درصد مولی





کاتالیزور حاصل شد. مقدار درصد تبدیل با افزایش مقدار کاتالیزور به ۲۰ درصد مولی، افزایش چشمگیری نداشت؛ بنابراین ۱۵ درصد مولی بهعنوان مقدار مناسب کاتالیزور انتخاب و مطالعات بعدی با استفاده از این مقدار انجام شد.

جدول ۱. اثر حلال بر واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در حضور کمپلکس

كبالت (II) بەعنوان كاتاليزور

درصد تبديل	زمان (ساعت)	حلال	رديف
1.	۴.	كلروفرم	١
V SM-	۴۸	استونيتريل	٢
	74	استونیتریل: آب (۱:۲)	٣
1.	- 77	استون	۴

شرایط واکنش: ۱ میلیمول بنزیل الکل، ۱۵ درصد مولی کاتالیزور، ۲ میلیمول H2O2 ۲۸ درصد، ۲ میلیلیتر حلال و در دمای محیط

بررسی نسبت الکل به اکسنده

همان طور که در بخش قبل گفته شد، با استفاده از حلال استونیتریل، ۱۵٪ مولی کاتالیزور و نسبت الکل به اکسیدانت ۱:۲، درصد تبدیل ۱۸٪ در اکسیداسیون بنزیل الکل به دست آمد. هنگامی که نسبت الکل به اکسیدانت ۱:۳ در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل استفاده شد، درصد تبدیل بهبود پیدا کرد و به ۲۵٪ رسید. با استفاده از نسبت سوبسترا به اکسیدانت ۱:۴، در مقدار درصد تبدیل افزایشی حاصل نشد؛ بنابراین نسبت سوبسترا به اکسیدانت ۱:۳، به عنوان مقدار مناسب این کمیت در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل انتخاب شد و اثر دما با استفاده از این مقدار، بررسی شد.

بررسی اثر دما

بهمنظور بررسی اثر دما بر واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل، سه دمای واکنش ۲۵ درجه سانتی گراد، ۵۰ درجه سانتی گراد و دمای رفلاکس حلال (۷۸ درجه سانتی گراد) در نظر گرفته شد. با افزایش دما، کارایی واکنش (هم از نظر درصد تبدیل بهدست آمده و هم از نظر سرعت انجام واکنش)، افزایش یافت. دادههای حاصل از این مطالعه در جدول ۲ آورده شده اند.

جدول ۲. اثر دما بر واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در حضور کمپلکس کبالت (۱۱)

		وان كاتاليزور	بهعن	
	درصد تبديل (٪)	زمان (ساعت)	دما (⁰ C)	رديف
	۲۵	۴۸	۲۵	١
-	۴۸	75	۵۰	۲
	۵۲	74	۷۸ (رفلاکس)	٣
1				

شرایط واکنش: ۱ میلیمول بنزیل الکل، ۱۵ درصد مولی کاتالیزور، ۲ میلیمول H2O2 ۲۸ درصد، ۲ میلیلیتر استونیتریل

در دمای بالا تعداد کل برخوردها و درنتیجه تعداد برخوردهای مؤثر بین اجزای واکنش افزایش یافته و بنابراین سرعت واکنش زیاد میشود [۵].

نتيجهگيرى

اکسیداسیون بنزیل الکل با استفاده از کمپلکس فسفرآمیدی کبالت بهعنوان یک کاتالیست همگن انجام شد. عوامل مؤثر بر واکنش بررسی شدند. استونیتریل بهعنوان حلال، ۱۵٪ کاتالیزور، نسبت الکل به اکسنده ۱:۳ و دمای رفلاکس حلال (۲۸ درجه سانتی گراد) بهعنوان مقادیر مناسب این عوامل تشخیص داده شد.

منابع

 H. Liu, Y. Liu, Y. Li, Z. Tang, H. Jiang, Metalorganic framework supported gold nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of alcohols, J. Phys. Chem. C. 114 (2010).
 A. Maurya, C. Haldar, Green, homogeneous oxidation of alcohols by dimeric copper(II) complexes, J. Coord. Chem. 74 (2021) 885–904.

[3] O. V. Amirkhanov, O. V. Moroz, K.O. Znovjyak, T.Y. Sliva, L. V. Penkova, T. Yushchenko, L. Szyrwiel, I.S. Konovalova, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, V.M. Amirkhanov, Heterobinuclear Zn-Ln and Ni-Ln Complexes with Schiff-Base and Carbacylamidophosphate Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Catalytic Activity, Eur. J. Inorg. Chem. 2014 (2014) 3720–3730.

[4] N. Oroujzadeh, Z. Baradaran, A. Sedrpoushan, An efficient heterogeneous Cu(I) complex for the catalytic oxidation of alcohols and sulfides: synthesis, characterization, and investigation of the catalyst activity, J. Coord. Chem. 74 (2021) 2344–2364.

[5] A.R. Gupta, V.K. Rathod, Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics, Waste Manag. 79 (2018) 169–178.





کاهش گروه کربونیل با استفاده از کاتالیستهای فسفرآمیدی

زهرا برادران ^۱، نسرین اروج زاده ^۱٬ علیرضا سدرپوشان ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: n_oroujzadeh@irost.ir ۱ پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده: در مقاله حاضر، اثر کاتالیزوری ترکیبات فسفرآمیدی بر واکنش کاهش ترکیبات کربونیلی موردبررسی قرار گرفت. اثر مقدار و ساختار کاتالیست بهعنوان دو عامل ثائیر گذار بر بازده مطالعه شد.

واژههای کلیدی: کاتالیست، فسفرآمید، کاهش ترکیبات کربونیلی

مقدمه

بحث

فسفرآمیدها دسته ای از ارگانو فسفرهای دارای پیوندهای P=O و P-N هستند که در آنها یک یا چند گروه OH اسید فسفریک با یک آمین جایگزین شده است [۱]. یکی از مهم ترین کاربردهایی که در صنایع شیمیایی برای فسفرآمیدها و کمپلکسهای فلزی آنها گزارش شده است، استفاده از آنها بهعنوان کاتالیست برای واکنشهای مختلف است. هگزامتیل فسفریک تری آمید (HMPA) از پرکاربردترین واکنشگرهای کاتالیستی آلی می باشد و در واکنشهای مختلفی نظیر واکنش آلدولی به کاررفته است [۲]. در این مقاله به بررسی اثر کاتالیزوری این ترکیبات بر کاهش ترکیبات کربونیلی پرداخته می شود.

دستهای از ترکیبات فسفرآمیدی توسط برنز و همکارانش سنتز شدند [۳]. این ترکیبات در کاهش استوفنون توسط کمپلکس دی متیل سولفید بور به کار گرفته شدند. با استفاده از این کاتالیستها محصولاتی با خلوص انانتیومری متوسط به دست آمدند. در این حضور این ترکیبات، سرعت واکنشها بهصورت چشمگیری افزایش یافت. این ترکیبات فسفرآمیدی در شکل ۱ به نمایش گذاشتهشدهاند.



شکل ۱. کاتالیستهای فسفرآمیدی استفاده شده در کاهش نامتقارن استوفنون [۲] کاهش کاتالیستی نامتقارن کتونهای مختلف توسط یک ترکیب بور و با استفاده از کاتالیستهای فسفرآمیدی (شکل ۲) تهیه شده بهوسیلهی گروه دو

موردبررسی قرار گرفت [۴]. این کاتالیستها شامل دستهای از تریس بتا-هیدروکسی فسفرآمیدها میباشند که از طریق واکنش بین تریس فسفرآمید استر و واکنشگر گرینیارد سنتز شدند. با استفاده از این ترکیبات انانتیومرگزینی بالایی به دست آمد.



شکل ۲. ترکیبات کایرال تریس (β-هیدروکسی فسفرآمید) [۴] باساوایا و همکارانش دستهای از کاتالیستهای فسفرآمیدی را برای کاهش آلفاهالوکتونها ارائه دادند [۵]. شکل ۳ این کاتالیستها را نشان میدهد. در حضور این کاتالیستها آلفاهالوالکلهای مربوطه با خلوص انانتیومری (ee) ۸۵-۹۰۹ به دست آمدند.



شکل ۳. کاتالیستهای کایرال فسفرآمیدی [۵]

با مطالعه اثر مقدار کاتالیست در این واکنشها، میتوان نتیجه گرفت که این کمیت به مقدار زیاد بر انانتیومرگزینی و به مقدار کمتری بر بازده اثر میگذارد. همچنین افزایش گزینشپذیری در حضور این کاتالیستهای کایرال مشاهده میشود.

همان طور که در ساختار فسفر آمید ارائه شده در شکل ۲ مشخص است، در یک سمت مولکول، پیوند هیدروژنی بین P=O و سه گروه OH تشکیل می شود؛





[2] S.E. Denmark, K.-T. Wong, R.A. Stavenger, The Chemistry of Trichlorosilyl Enolates. 2. Highly-Selective Asymmetric Aldol Additions of Ketone Enolates, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2333–2334.
[3] B. Burns, J.R. Studley, M. Wills, New catalysts containing an N-P=O structural unit for the asymmetric reduction of ketones., Tetrahedron Lett. 34 (1993) 7105–7106.

[4] D.-M. Du, T. Fang, J. Xu, S.-W. Zhang, Structurally Well-Defined, Recoverable C 3 -Symmetric Tris(β -hydroxy phosphoramide)-Catalyzed Enantioselective Borane Reduction of Ketones, Org. Lett. 8 (2006) 1327–1330.

[5] D. Basavaiah, G.J. Reddy, V. Chandrashekar, A novel and effective chiral phosphoramide catalyst for the borane-mediated asymmetric reduction of prochiral α -halo ketones, Tetrahedron: Asymmetry. 12 (2001) 685–689.

بنابراین در اطراف اتم فسفر یک محیط کایرال وجود دارد. انانتیومرگزینی بالایی که در واکنش کاهش کتونها دیده می شود درنتیجه تشکیل این محیط کایرال می باشد. گروه دو معتقدند که در حالت گذار، یک اتم بور در تماس با سه اتم اکسیژن گروههای هیدور کسیل قرار می گیرد. به دلیل برهمکنش باز-لوئیس اتم اکسیژن فسفر آمید با بوران دیگر، حمله بوران به گروه کربونیل را از یک سمت خاص، تسهیل می شود و درنتیجه الکل نوع دوم با پیکربندی R بهعنوان محصول تولید خواهد شد (شکل ۴) [۴]. در حالت گذار فرضی، گروه هیدو کسیل در یک برهمکنش اسید – باز لوئیس شرکت می کند. درواقع این گروه، بهعنوان باز با بوران برهمکنش می کند. بهطور واضح، هر قدر OH از الکترون غنی تر ناشد راحت تر وارد واکنش شده و تشکیل محیط کایرال در اطراف اتم فسفر آسان می شود؛ بنابراین گروههای محاور گروه هیدروکسیل نقش مهمی در این فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود فرایند دارند. درصورتی که اتم هیدروژن در همسایگی گروه هیدروکسیل وجود داشته باشد کمترین میزان الکترون دهندگی، کمترین گزینشپذیری و در حضور فنیل بیشتری الکترون دهندگی و بالاتری میزان گزینشپذیری دامل می شود (جدول ۱).

J.		ر بر میں				يری در و	و فریسی پ	
	شماره	كاتاليست	حلال	دما	زمان (h)	بازدہ (%)	گزینشپذیری	مرجع
	١	R=Me	THF	r.t.	١	٩٨	rree=	[٣]
	٢	R=Et	THF	r.t.	١	٩٣	v۶ee=	[٣]
	٣	R=Ph	THF	r.t.		۹۵	۹.ee=	[٣]

ر نوع و ساختار کاتالیستهای تریس (β-هیدروکسی فسفراًمید) بر بازد	ل ۱. اثر	جدوا
و گزینش بذیری در واکنش های کاهش گروه کرونیا		



شکل ۴. حالت گذار فرضی در واکنش کاهش گروه کربونیل در حضور کاتالیست فسفرآمیدی [۳]

نتيجه گيرى

اثر کاتالیستی ترکیبات فسفرآمیدی بر واکنش کاهش ترکیبات دارای گروه کربونیل مطالعه شد. ساختار کاتالیست و مقدار آن میتواند بر ساختار و بازده محصول موردنظر مؤثر باشد. اثر نوع و ساختار کاتالیست فسفرآمیدی بر این واکنشها بررسی شده است. منابع

[1] K. Gholivand, N. Oroujzadeh, New N nicotinyl and N -2,4-dichlorobenzoyl phosphorictriamides: syntheses, spectroscopic study, and crystal structures, Main Gr. Chem. 7 (2008) 251–269.





سنتز کاتالیزور جدید آلی-نمکی بر پایه فسفات و بررسی کاربرد آن در تهیه مشتقات بنزوپیران

نصرت اله محمودی ^۱، ستاره سلملیان ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: seestartam@gmail.com ^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: مشتقات مهم بنزوپیران با بازده خوب با استفاده از مقدار بسیار کم کاتالیزور جدید آلی-نمکی بر پایه فسفات (KU) تهیه شدند. ساختار کاتالیزور با طیفهای TGA ،FE-SEM و XRD موردبررسی قرار گرفت. **واژههای کلیدی:** کاتالیزور آلی-نمکی بر پایه فسفات، مشتقات بنزوپیران

مقدمه

امروزه سنتز مشتقات بنزوییران به دلیل خواص بی شمارشان موردتوجه قرار گرفتهاند [۱]. کاتالیزورهای ساخته شده بر پایه فسفات از اهمیت بالایی برخوردار هستند [۲].

بخش تجربى

کاتالیزور (KU) از مخلوط دی سدیم فسفات و N–اتیل آنیلین در حلال اتانول تهیه شد. ساختار کاتالیزور با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (شکل ۱)، آنالیز توزین حرارتی و پراش اشعه ایکس (نمودار ۱) موردبررسی قرار گرفت.





نمودار ۱. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به کاتالیزور KU

نتيجهها و بحث

با توجه به اهمیت ترکیبات بنزوپیران برای تهیه بهینه این مشتقات کاتالیزور جدیدی سنتز شد. ساختار کاتالیزور جدید با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD) و آنالیز توزین حرارتی (TGA)مورد تأیید قرار گرفت.

منابع

[1] Poursattar Marjani, A., Ebrahimi Saatluo, B., & Nouri, F. (2018). An efficient synthesis of 4H-chromene derivatives by a one-pot, three-component reaction. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, *37*(1), 149-157.

[2] Kumar, B., Aga, M. A., Rouf, A., Shah, B. A., & Taneja, S. C. (2014). Tetrahydropyranyl ether (THPE) formation in hydroxyl group protection and conversion to other useful functionalities. *RSC advances*, *4*(40), 21121-21130.





بهینهسازی پارامترهای مؤثر بر تولید ذرات کروی گاما آلومینا به روش ستون روغن

وحید دلاوری ^۱، محمد رحمانی ^{۲۹} آدرس ایمیل نویسنده مسئول: m.rahmani@aut.ac.ir ۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر پردیس ماهشهر، بندر ماهشهر، ایران ۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده: توسعه دانش تولید کاتالیستهای ریفورمینگ کاتالیستی پیوسته یکی از نیازهای مهم عرصه تولید مشتقات نفتی است. شکل کروی، توزیع اندازه ذرات باریک، سطح ویژه مناسب و استحکام مکانیکی بالا جزو پارامترهای حیاتی در این نوع خاص از کاتالیستها بوده که در این مقاله نحوه تولید آنها شامل کلیه عوامل تأثیرگذار بر سنتز سل پایدار، تولید، شکلدهی و ژل شدن قطرات و خشکسازی آنها جهت کنترل و بهینهسازی پارامترها معرفیشده است. واژههای کلیدی: ذرات کروی گاما آلومینا، روش ستون روغن

مقدمه

یکی از مهمترین کاربردهای کاتالیستهای بر پایه گاما آلومینا، راکتورهای ریفورمینگ بستر متحرک با احیای مداوم کاتالیستی [۱–۵] است. در این نوع راکتورها، برای اینکه کاتالیست در راکتور و خطوط روان تر حرکت کند، مهم است که ذرات کاتالیست کروی [۶] شکل باشند بنابراین لبههای تیز ندارند تا در بخش فرایندی و یا بخش انتقال کاتالیست ساییده شده یا آسیب ببینند و درنتیجه تمایل به پلاگ شدن دیوارههای مشبک تجهیزات فرایندی به حداقل میرسد و کمترین خسارت بر اثر سایش کاتالیست وارده می شود. اشعه گاما می تواند در بسیاری از صنایع شیمیایی و فرآیندی به عنوان روشی جهت نشان دادن سطح کاتالیست در درامها و هوپرها استفاده شود و همچنین از اشعه نفوذی مانند اشعه گاما مبتنی بر رادیو ایزوتوپ، اشعه ایکس، امواج ماکروویو یا امواج فراصوت [۷] نیز برای این هدف مورد استفاده قرار می گیرند. دانههای کاتالیستهای واحدهای ریفورمینگ همچنین باید در برابر فشارهای مکانیکی و حرارتی که در طول عمر خود ایجاد می شوند، مقاومت زیادی داشته باشند. یکی از روشهای موفق در تولید ذرات کروی گاما آلومینا، روش دانهبندی قطره در ستون روغن است. روشی که برای اولین بار در دهه ۱۹۵۰ توسعه یافت [۱۱] که در آن با تولید محلول آبی بوهمیت ژلاتینی آغاز می شود، در ادامه با تشکیل ذرات کروی حین سقوط در ستون روغن پارافینی، وارد مرحله تثبیت در محلول آمونیاک شده و سپس خشک شده و کلسینه می شود (شکل ۱) [۱۲-۱۴].



بخش تجربى

در طی فرآیند آمادهسازی سل پایدار، مطابق جدول ۱، مواد پیش ساز و افزودنی-های مختلفی موردنیاز است که انواع آنها و همچنین مقدار موردنیاز آنها

(بهعبارتدیگر، دامنه حداقل و حداکثر هر یک از موارد ذکر شده در جدول ۱) در ادبیات آزاد گزارش شده است. علاوه بر این، خصوصیات و شرایط فیزیکی فرآیند تولید در این جدول گزارش شده است.

Precu	rsor Type	;		
	Min.	Max.	Unit	Ref.
Boehmite (AlOOH)	13	28	%wt	[21, 29, 30]
Aluminum tri-sec-butoxide, 95% (ALTSB)	13	N/A	%wt	[15, 29, 33-35]
Aluminum isopropoxide, 98% (ALISOP)	13	N/A	%wt	[15, 23, 29]
Aluminum powder	13	N/A	%wt	[36]
Require	d Acid Ty	/pe		
Hydrochloric acid	N/A	4.5	%vol	[21]
Nitric acid	0.07	3.6	%wt	[15, 29, 30, 36, 37]
Physical Proper	ties and (Conditions		
pH	1	9.55	-	[15, 21, 29, 34, 35, 38]
Viscosity	250	343.21	mPa.s	[21, 37]
Density	1070	1161	kg/m ³	[21]
Surface Tension	50.89	66.15	mN/m	[21]
Temperature	75	85	С	[15, 29, 30, 34, 35]

یکی از مراحل اصلی در این مکانیسم تولید قطرات سل است. هنگامی که سل بهطور مداوم از دهانه نازل خارج می شود، در روغن نیروی جاذبه یا نیروی کشش را تجربه می کند که به جدا شدن قطره از دهانه نازل کمک می کند. پارامترهای تأثیرگذار بر شکل دهی قطرات در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲. پارامترهای تأثیر گذار بر شکل دهی قطرات

		Injection No	ozzle	
	Min.	Max.	Unit	Ref.
Tip Diameter	N/A	2	mm	[21]
		Oil Colur	nn	
Paraffin Oil Density	750	870	Kg/m ³	[15, 21, 30, 34, 35]
kinematic viscosity	27.5	N/A	mPa.s	[30, 34, 35]
Temperature	25	100	С	[29, 34-36]
Oil height	10	180	cm	[15, 21, 29, 34, 35]
Oil Column Diameter	17	50	cm	[34, 35]
		Injection Pos	sition	
Out	of oil			[21, 34, 35]
immerse	[15, 29]			
		Surfacta	nt	
Galo	oryl, Liquid s	oap		[34, 37]

قطرات خارج شده از نازل بهطورمعمول کاملاً کروی نیستند، اما درنهایت هنگام رها شدن در لایه روغن گرم به شکل کروی قابلقبولی تبدیل میشوند. این امر در درجه اول به این دلیل است که محلول بوهمیت و روغن پارافینی غیرقابل امتزاج، از لحاظ ترمودینامیکی باعث ایجاد ساختار کروی پایدار میشود. در این



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



میان، با تغییر قطرات به شکل کروی، لایه نازک بیرونی آنها به دلیل افزایش دما تا حدی به حالت ژل تبدیل شده است. قطرات باید به اندازه کافی سفت باشند تا فرم کروی را در لایه روغن حفظ کنند و سپس برای تثبیت شدن و پردازش بیشتر در لایه محلول آمونیاک فرو بریزند.

در طی فرآیند ژل شدن جزئی، بلورهای گاما آلومینا به شکل قطرههای سل که روی لایه روغن می ریزند، متصل شده و ژل شدن کامل در محلول آمونیاک صورت می گیرد (جدول ۳).

جدول ۳. پارامترهای تأثیر گذار بر ژل شدن

Ammonia Solution	Min.	Max.	Unit	Ref.
Time	60	360	min	[15, 21, 29, 36]
Concentration	1	15	Vol%	[15, 34, 36]
Temperature	40	80	С	[36]
Height	15	N/A	cm	[34]

برای حذف ناخالصیهای خاصی مانند نیترات آمونیوم، اسید نیتریک یا آمونیاک و هیدروکربنها، ممکن است قبل از مرحله خشک شدن، به مرحله شستشوی گرانولهای ژل مرطوب نیاز باشد.

در طی فرایند خشک کردن، توده موجود در ژلها به ذرات اولیه بوهمیت یا شبه بوهمیت تبدیل می شوند که می توانند اسکلت گرانول نهایی را تشکیل دهند. ساختار متخلخل و تخلخل گامبه گام با کلسیناسیون تشکیل می شود (جدول ۴). خروج بیشتر حلال و کاهش محتوای آب ژلها در اثر کلسیناسیون در دمای بیشتر از دمای خشک شدن انجام می شود. پارامترهای تأثیر گذار بر خشک سازی و کلسیناسیون در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴. پارامترهای تأثیرگذار بر خشکسازی و کلسیناسیون

Drying		Min.	Max.	Unit	Ref.
	Temp.	25	120	С	[21, 29, 33, 36, 37]
	Time	6	48	hr	[21, 29, 33, 36, 37]
Calcination					
	Temp.	450	800	С	[15, 17, 21, 29, 33, 37, 38]
	Time	3	7	hr	[29, 37, 38]

ستاپ آزمایشگاهی (شکل ۲) لازم برای تولید گاما آلومینای کروی بر اساس گزارشهای ذکر شده در منابع بالا ساخته شده و همچنین طراحی آزمایشات برای بهینهسازی فرایند تولید گاما آلومینای کروی تهیه شده است. این دستگاه از یک لوله شیشهای ساخته شده تا مطالعه حرکت قره در طول ستون امکان پذیر باشد. همچنین مخزن محلول آمونیاکی قابل جدا شدن در پایین این ستون تعبیه شده تا ذرات کروی تولید شده، قابلیت انتقال به بیرون جهت شستشو، خشکسازی و کلسیناسیون را داشته باشند.



شکل ۲. ستاپ آزمایشگاهی ستون روغن

از دانش دینامیک سیالات محاسباتی برای مدلسازی نحوه تشکیل قطرات در ستون روغن استفاده شده است. اعتبار سنجی این روش توسط تشکیل قطرات آب در ستون روغن در ستاپ آزمایشگاهی صورت گرفته است (شکل ۳).



شکل ۳. اعتبارسنجی مدلسازی دینامیک سیالات محاسباتی

پارامترهای مستقل انتخاب شده مؤثر بر تولید ذرات کروی گاما آلومینا به روش ستون روغن برای طراحی آزمایشات شامل قطر نازل تزریق، دانسیته روغن (P1)، ویسکوزیته روغن (P2)، دانسیته سل (P3)، ویسکوزیته سل (P4)، ضریب تنش بین سطحی سل و روغن (P5)، سرعت تزریق سل (P6) و زاویه تماس سطح نازل (جنس نازل) (P7) هستند.



بر این اساس تعداد ۲۹ آزمایش برای بررسی کلیه حالتهای احتمالی طراحی شده است (شکل ۴).

نتيجهها و بحث

قطر قطرات توليد شده نداشته است.

نتیجههای بهدستآمده از مدلسازی تمامی آزمایشهای طراحی شده نشان میدهد که تغییرات دانسیته روغن، ویسکوزیته روغن سرعت تزریق سل رابطه مستقیم با قطر قطرات تولیدی دارند. بهعبارتدیگر با کاهش پارامترهای فوق، قطر قطرات تولیدی نیز کاهش یافته است. همچنین تغییرات دانسیته سل و ضریب تنش بین سطحی سل و روغن با قطر قطرات تولید شده رابطه عکس داشتهاند. درنهایت تغییرات ویسکوزیته سل و زاویه تماس تأثیر قابل توجهی بر

بخشی از نتایج مدلسازی دینامیک سیالات محاسباتی در شکل ۵ نشان داده شده است.







naphtha reforming, Appl. Catal. A: Gen., 353 (2009) 93-100.

[6] S. Singh, D. Bhatia, Diffusion–reaction phenomenon for negative-order reactions in flow reactors, Chemical Engineering Research and Design, 147 (2019) 458-469.

[7] R. Acharya, L. Yenumula, U. Kumar, V. Patankar, S. Kar, A. Dash, Performance evaluation of process tomography system for cold flow catalytic column, Chemical Engineering Research and Design, 125 (2017) 1-8.

[8] S. Braun, L.G. Appel, L.B. Zinner, M. Schmal, Thermal behaviour of aluminas with different morphologies, British Ceramic Transactions, 98 (1999) 81-85.

[9] C. Couroyer, M. Ghadiri, P. Laval, N. Brunard, F. Kolenda, Methodology for Investigating the Mechanical Strength of Reforming Catalyst Beads, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 55 (2000) 67-85.

[10] J.M. Drouin, T. Chopin, P. Nortier, H. Van Damme, Rheology and structure of peptized boehmite pastes, Journal of Colloid and Interface Science, 125 (1988) 314-326.

[11] J.A. Pierce, C.N. Kimberlin Jr., Alumina Gel, in, STANDARD OIL DEV CO, 1947.

[12] L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2 ed., Springer International Publishing, 2018.

[13] A.C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Springer US, Springer Science+Business Media New York, 1998.

[14] S. Sakka, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 1 ed., American Chemical Society, 2005.

[15] G. Buelna, Y.S. Lin, Sol–gel-derived mesoporous γ -alumina granules, Microporous and Mesoporous Materials, 30 (1999) 359–369.

[16] M. Guglielmi, G. Carturan, Precursors for Sol-Gel Preparations, Journal of Non-Crystalline Solids, 100 (1988) 16-30.

[17] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, New technology for production of spherical alumina supports for fluidized bed combustion, Catalysis Today, 47 (1999) 51-71.

[18] K.D. Vesely, Preparation of spherical alumina particles, in: U.S.P. Office (Ed.), Honeywell UOP LLC Universal Oil Products Co, 1970

[19] E. Michalko, Method of Preparing Spheroidal Alumina Particles, in: U.S. Patent (Ed.), Honeywell UOP LLC, 1981.

[20] M.W. Schoonover, Manufacture of Alumina Particles, in: U.S. Patent (Ed.), 1982.

[21] A. Islam, Y.H. Taufiq-Yap, C.-M. Chu, E.-S. Chan, P. Ravindra, Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil



شکل ۵. بخشی از ۷۹ مدلسازی انجام شده بر اساس طراحی آزمایشات

نتيجه گيرى

ریفورمینگ پیوسته کاتالیستی یا فناوری خاصیت کاتالیستی ویژهای را نیاز دارد: شکل کروی با توزیع اندازه ذرات باریک، پایداری حرارتی بهبود یافته بهمنظور مقاومت در برابر چرخه واکنش سریع و مقاومت بسیار خوب در برابر شوکهای مکانیکی و حرارتی [۹]. در مقایسه با روش خشک که کلوخه کردن پودر منجر به توزیع اندازه ذرات بزرگ، کرویت پایین و مقاومت مکانیکی کمترتر میشود، استفاده از فرایندهای مرطوب مرسوم، جایی که ابتدا یک قطره تشکیل میشود و سپس برای ایجاد ذره کروی، جامد میشود، ترجیح داده میشود.

در مقالههای مختلف پارامترهایی مانند نوع پیش ساز، خصوصیات اولیه هیدروکسید و شرایط قالب گیری، pH، دما و فشار برج شکل دهی، فشار اسمزی، خصوصیات قطره، دمای کلسیناسیون و روش خشک کردن موردبررسی قرار گرفته است تا ذرات کروی گاما آلومینا تولید شود. بااین حال، برای تولید قطرات کروی یکنواخت با استفاده از فرآیند سل-ژل به روش ستون روغن، اثر دانسیته سل و روغن، اندازه و شکل نازل تزریق سل، مواد سازنده نازل تزریق سل، میزان دبی تزریق سل، ویسکوزیته سل و روغن کشش بین سطحی سل و روغن نایز به بررسی بیشتر دارد.

برای این منظور میتوان مدلسازی تشکیل قطرات را با روش ستون روغن کوپل کرد. بهعبارتدیگر، با استفاده از دانش دینامیک سیالات محاسباتی برای مدلسازی تشکیل قطره و با بهینهسازی پارامترهای مؤثر، تعداد آزمایشات موردنیاز به کمک طراحی آزمایشات بهطور مؤثر کاهش مییابد.

منابع

[1] L. Lloyd, Handbook of Industrial Catalysts, Springer Science+Business Media, 2011.

[2] M.-J. Kim, Y.-J. Kim, S.-J. Lee, I.-S. Ryu, H.J. Kim, Y. Kim, C.H. Ko, S.G. Jeon, Enhanced catalytic activity of the Rh/ γ -Al2O3 pellet catalyst for N2O decomposition using high Rh dispersion induced by citric acid, Chemical Engineering Research and Design, 141 (2019) 455-463.

[3] J.D.F. Ramsay, S.R. Daish, C.J. Wright, Structure and stability of concentrated boehmite sols, Faraday Discussions of the Chemical Society, 65 (1978) 65-75.

[4] V. Benitez, M. Boutzeloit, V.A. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, C.R. Vera, P. Marecot, C.L. Pieck, Preparation of trimetallic Pt-Re-Ge/Al2O3 and Pt-Ir-Ge/Al2O3 naphtha reforming catalysts by surface redox reaction, Appl. Catal. A: Gen., 319 (2007) 210-217.

[5] V.A. Mazzieri, C.L. Pieck, C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Grau, Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al2O3-Cl catalysts for







[36] M. Abdollahi, H. Atashi, F. Farshchi Tabrizi, Parametric investigation of γ-alumina granule preparation via the oil-drop route, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 1356-1371.

[37] S. Lacombe, P. Avenier, M. Boualleg, D. Bazer-Bachi, P. Euzen, J. Lopez, Method for manufacturing of spheroidal alumina particles, in: U.S.P.A. Publication (Ed.), Ifp Energies Nouvelles, 2014.

[38] B. Ksapabutr, E. Gulari, S. Wongkasemjit, Solgel transition study and pyrolysis of alumina-based gels prepared from alumatrane precursor, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 233 (2004) 145-153.

[39] J. Yang, E.M. Holt, K. Huang, P. Blanco-García, A. Wagland, M.J. Hounslow, A.D. Salman, Cohesive strength measurement of catalyst layer: Uniform drying and on-line monitoring, Chemical Engineering Research and Design, 132 (2018) 1117-1130.

[40] Z. Yang, Y.S. Lin, Sol–Gel Synthesis of Silicalite/γ-Alumina Granules, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39 (2000) 4944-4948.

[41] D. Beiknejad, Synthesis optimization, structural evolution and optical properties of hierarchical nanoporous alumina microspheres prepared by continuous soft chemistry method, Journal of Porous Materials, 20 (2013) 1075-1086.

[42] J. Xu, A.R. Ibrahim, X. Hu, Y. Hong, Y. Su, H. Wang, J. Li, Preparation of large pore volume galumina and its performance as catalyst support in phenol hydroxylation, Microporous and Mesoporous Materials 231 (2016) 1-8.

[43] G. Paglia, C. Buckley, A. Rohl, B. Hunter, R. Hart, J. Hanna, L. Byrne, Tetragonal structure model for boehmite-derived γ-alumina, Physical Review B, 68 (2003) 144110.

[44] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F.J. Garcia-Garcia, U. Häussermann, Structural analysis of highly porous γ-Al2O3, Journal of Solid State Chemistry, 217 (2014) 1-8.

[45] T.S. Fatimah, A.Ř. Noviyanti, J. Juliandri, S. Solihudin, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GAMMA ALUMINA AND ITS ADSORPTION CAPABILITY TEST FOR POMALAA MAGNESIUM LATERITE, SOUTHEAST SULAWESI, Indonesian Mining Journal, 22 (2019) 1-18.

[46] R. Zhang, S.T. Kolaczkowski, Application of the chromatographic method to determine the effective diffusivity in spherical γ -alumina pellets using convolution theorem and a fictitious column, Chemical Engineering Research and Design, 123 (2017) 248-258.

drop granulation method, Journal of Porous Materials, 19 (2012) 807-817.

[22] J. Choi, J. Kim, K.S. Yoo, T.G. Lee, Synthesis of mesoporous TiO2/γ-Al2O3 composite granules with different sol composition and calcination temperature, Powder Technology, 181 (2008) 83-88. [23] K.-W. Jun, Y.-J. Lee, S.-M. Kim, J.Y. Kim, Method of Preparing Boehmite and Gamma-Alumina With High Surface Area, in, Korea Research Institute of Chemical Technology KRICT, 2009.

[24] M. Dressler, M. Nofz, M. Gemeinert, Rheology, UV-vis transparency and particle size of modified Yoldas sols, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 38 (2006) 261-269.

[25] B.E. Yoldas, Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 23 (1973) 803-809.

[26] R.M. Cahen, J.M. Andre, H.R. Debus, Process for the Production of Spherical Catalyst Supports, in:
B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1979, pp. 585-594.

[27] G.J. Antos, A.M. Aitani, Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded, Boca Raton, 2004.

[28] F. Family, D.P. Landau, Kinetics of Aggregation and Gelation, 1 ed., North Holland, 1984.

[29] G. Buelna, Y.S. Lin, Preparation of spherical alumina and copper oxide coated alumina sorbents by improved sol-gel granulation process, Microporous and Mesoporous Materials, 42 (2001) 67-76.

[30] Z.M. Wang, Y.S. Lin, Sol-gel synthesis of pure and copper oxide coated mesoporous alumina granular particles, Journal of Catalysis, 174 (1998) 43-51.

[31] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter, J.V. Hanna, Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ '-Alumina, Chemistry of Materials, 16 (2004) 220-236.

[32] P. Liu, J. Feng, X. Zhang, Y. Lin, D.G. Evans, D. Li, Preparation of high purity spherical γ -alumina using a reduction-magnetic separation process, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69 (2008) 799-804.

[33] K. Balakrishnan, R.D. Gonzalez, Preparation of Pt/Alumina Catalysts by the Sol-Gel Method, Journal of Catalysis, 144 (1993) 395-413.

[34] S.G. Deng, Y.S. Lin, Granulation of Sol-Gel-Derived Nanostructured Alumina, AICHE Journal, 43 (1997) 505-514.

[35] Ý.S. Lin, S.G. Deng, Sol-gel preparation of nanostructured adsorbents, Studies in Surface Science and Catalysis, 120 (1999) 653-686.





تخريب داروي مترونيدازول با سنتز فوتوكاتاليست هتروساختار CuS/NiS و CuS/ZnS

بیتا فراهانی *٬، مسعود گیاهی سراوانی ٬، محمد حسین قربانی ٬، رضا فضائلی ٬، امید مرادی ۲ آدرس ايميل نويسنده مسئول: Bt_Farahany@yahoo.com ^۱ گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران ^۲ گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش بهمنظور شناسایی و بررسی ویژگیهای ساختاری CuS/NiS و CuS/ZnS از تکنیکهایFE-،DRS، BET/BJH، XRD FT-IR،SEM و PZC استفاده شد و تخريب فوتوكاتاليستی مترونيدازول توسط طيفسنجی Uv-Vis تعيين شد. پارامترهای مؤثر در فرايند تخريب از قبيل اثر pH، غلظت دیکلوفناک(mg/L) ، غلظت مترونیدازول (mg/L)، جرم فوتوکاتالیست CuS/NiS، CuS/ZnS) (g) و زمان (min) به کمک روش سطح پاسخ با طرح باکس بنکن موردبررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه با ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست CuS/ZnS ، CuS/NiS و ۱۰۰mg/L ،150 mg/L از داروی مترونیدازول و در PH برابر با ۱۰ و ۴ طی مدت ۱۲۰ و ۱۰۷ دقیقه بهترتیب راندمان ٪۴۴/۱۸ و ٪۵۰/۴۵ داشتهاند.

واژههای کلیدی: فوتو کاتالیست، CuS/ZnS، CuS/NiS، مترونیدازول

مقدمه

آلایندههای دارویی در محیط آبی میتواند باعث بروز آلرژی و در برخی موارد سبب مسمومیت مستقیم شوند و عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید مىنمايند.

مترونیدازول با فرمول شیمیایی C6H9N3O3 از گروه ۵-نیتروایمپدازول بهعنوان یک داروی ضد میکروبی شناخته می شود که در درمان عفونتهای تک باختهای مانند تریکوموناس و آمپیباز و گروهی از باکتریهای بیهوازی مؤثر است [۱].

درجایی که D میانگین بعدی کریستالیتها باشد، X یک ثابت است (معمولا
Cu K-1 اعمال میشود)، (
$$\lambda$$
 (۰/۱۵۰nm) طول موج اشعه ایکس Cu K-1 است، β عرض کامل در نصف حداکثر اوج پراش است (در این تحلیل نادیده
گرفته میشود) و Θ نیمی از زاویه براگ (برحسب رادیان) است. λ طول موج
پرتو X به کاررفته که معادل ۱/۵۴ آنگستروم و B پهنای پیک بیشتر در نصف
ارتفاع آن (FWHM) است.

انرژی Ebg) Band gap) یک پارامتر بسیار مهم مربوط به ساختار الکترونی یک ماده نیمههادی است. ضریب جذب (∞) از یک ماده کریستالی، با توجه به به انرژی فوتون بستگی دارد.

معادله ۳

$$E_{bg} = \frac{1240}{\lambda_{max}}$$

 $F(R) = \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$

با رسم نمودار F(R) در مقابل hv و برونیابی خط مستقیم نمودار با محور افقی (hv)، مقادیر شکاف انرژی برای CuS/NiS و CuS/ZnS بهترتیب ۴/۳، ۳/۸۷ الکترون ولت به دست آمد. افزایش شکاف انرژی نسبت به نمونه Bulk می تواند ناشی از کاهش سایز نانو کاتالیزورهای حساس شده باشد [۴].

نتيجهها و بحث





(b) (a) شكل ٢. FE-SEM نانو فوتوكاتاليزورها CuS/NiS (a و CuS/ZnS(b

شکل ۱. ساختار داروی مترونیدازول

بخش تجربي

درصد تخریب فوتوکاتالیستی از طریق معادله زیر محاسبه شد که در آن CO و Ce به ترتیب، غلظتهای اولیه و نهایی داروها می باشد [۲].

Degradation% =
$$\frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\%$$

نیمهرساناهای ZnS و CuS و NiS با باند گپهای بهترتیب ۳/۶ الکتروولت و ۲/۲ الکتروولت و ۳/۸ الکتروولت است.

فعالیت فوتوکاتالیستی بستگی به بلورینگی، سایز ذرات، سطح مقطع و غلظت ناخالصیهای موجود در کاتالیزور دارد.

CuS/NiS نسبت به CuS/ZnS فعالیت فوتوکاتالیزوری کمتری دارد به دلیل اینکه تابش نور برای فعال کردن آن کافی نمیباشد [۳].

معادله ويليامسون-هال (WH) برآورد تقريبي اندازه بلور را ارائه ميدهد.

معادله WH را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\beta / \lambda \cos \theta = k / D + 4\epsilon / \lambda \sin \theta$$







نمودار ۱. الگوی XRD نانو کاتالیزورها



نانو فوتوکاتالیزورها دارای پارامترهای سلول ، A ° a = b = ۳/۷۹۶ ° A و ° c = ۱۶/۳۶۰A می باشد.





نمودار ۲. نتایج CuS/NiS(a ،BET/BJH و CuS/ZnS(b) و CuS/ZnS(b) برای به دست آوردن سطح خارجی حفرات فوتوکاتالیست، قطر حفرات و حجم کل حفرات نمونه از منحنی های هم دمای جذب و واجذب نیتروژن، آنالیز BJH،

تكنيك MP و أناليز BET استفاده شد.

	111. 1		· ·
Catalyst	as, BET (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)
CuS	12.30	0.01505	48.917
NiS	21.28	0.07983	15.004
ZnS	35.34	0.076	8.641
CuS/NiS	18.75	0.1997	42.598
CuS/ZnS	10.74	0.082	30.772

جدول (. نتايج BET.BJH نانوكاتاليزورها

نتيجه گيرى

نسخه بهینه آزمایش انجام شده با حداکثر میزان تخریب آلاینده بهصورت زیر میاشد:

بر اساس نتایج راندمان حذف مترونیدازول در شرایط بهینه با ۰/۲ گرم فوتوکاتالیست CuS/ZnS ،CuS/NIS و 150 mg/L از داروی مترونیدازول و در pH برابر با ۱۰ و ۴ طی مدت ۱۲۰ و ۱۰۷ دقیقه بهترتیب با بیشترین راندمان ٪۲۴/۱۸ و ٪ ۵۰/۴۵ داشتهاند و نتیجه میگیریم که کاتالیزورها با وجود فعالیت فوتوکاتالیزوری اندک در کنار یکدیگر به عنوان فوتوکاتالیزور بهتری عمل میکنند.

منابع

[1] Tan, C., Wu, H., He, H., Lu, X., Gao, H., Deng, J., & Chu, W.: Anti-inflammatory drugs degradation during LED-UV365 photolysis of free chlorine: roles of reactive oxidative species and formation of disinfection by-products. Water. Res, 185, 116252 (2020).

[2] Ping, S., Lin, W., Liu, A., Gao, Z., Lin, H., & Ren, Y.: Ultraviolet photolysis of four typical cardiovascular drugs: mechanisms, influencing factors, degradation pathways, and toxicity trends. Environ. Sci. Pollut. Res, 28(43), 60663-60675 (2021).

[3] Fekra, S. S., Fard, N. E., & Fazaeli, R.: Photocatalytic Degradation of Antibiotic Norfloxacin Aqueous Solution by Ce/Bi2WO6: Optimization and Simulation of Process by RSM. Russ. J. Appl. Chem. 94(6), 824-834 (2021).

[4] Huang, X. Y., Chi, Z. T., Liu, J., Li, D. H., Sun, X. J., Yan, C., ... & Xie, W. F.: Enhanced gas sensing performance based on p-NiS/n-In2O3 heterojunction nanocomposites. Sens. Actuators B Chem. 304, 127305(2020).





ساخت و بررسی عملکرد کاتالیست خودرو با هدف کاهش محتوای فلز گرانبهای رودیوم از طریق پایدارسازی پایه آلومینا

محمد سفیدموی آذر ^۱، علیرضا هادی ^{۲۹٬}، سعید رازفر ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: s.razfar@riseco.co ^۱ شرکت پرتو فرازان آویژه کیمیا، هلدینگ رایزکو، شهرک صنعتی صفادشت، ایران ۲ دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکدههای فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیدہ:

دنیای امروز کاملاً به مضرات آلایندههای خروجی از اتومبیلها و لزوم کنترل آنها واقف است. کاتالیستهای سه راهه خودرو بهعنوان کارآمدترین و مهمترین راه برای کنترل انتشار این آلایندهها شناخته میشود. در این پژوهش، از افزایش پایداری پایه آلومینا جهت بهبود عملکرد پوشش کاتالیستی استفاده شده است تا امکان کاهش و حذف رودیوم بهعنوان یک ماده گرانقیمت از ترکیب کاتالیست فراهم گردد. پایدارسازی پایه آلومینا از طریق ترکیب کردن آن با لانتانیوم انجام شد. آنالیز BET نشان داد که آلومینای پایدار شده پس از فرایند پیرسازی سطح ویژهm²/2 دارد، درحالی که این مقدار برای آلومینای خالص برابر با m²/g بوده است. کاتالیستهایی با این پایه و سه نوع ترکیب فاز فعال بهصورت ۱۰۸:۲۰:۱۰ و ۱۰۱:۱۰ (Pt:Pd:Rh) ساخته شده و عملکرد آنها با استفاده از تستهای آلایندگی و Iight-off ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که کاتالیستهای ساخته شده عملکرد قابل قبولی داشته و با وجود حذف رودیوم در محدوده مجاز استاندارد یورو ۵ قرار دارد.

واژههای کلیدی: کاتالیست سهراهه (TWC)، فلزات گروه پلاتین (PGMs)، ألومینا، ألایندگی

مقدمه

یکی از مهمترین منابع آلودگی هوا، وسایل نقلیه اعم از بنزینی و دیزلی هستند. آلایندههای اصلی خروجی از خودروها به سه دسته مونواکسید کربن (CO)، اکسیدهای نیتروژن (NOx) و هیدروکربنهای نسوخته (HC) تقسیم میشوند. مبدل کاتالیستی سه راهه قطعهای است که نقش حذف این آلایندهها را از گازهای خروجی از موتور بر عهده دارد تا غلظت آلایندهها در خروجی از اگزوز به پایین تر از حد مجاز برسند. با توجه به سختگیری روزافزون قوانین و مقررات زیست محیطی، کاتالیستهای خودرو نیز باید به صورت مداوم به روزرسانی گردند تا محدودیتهای اعمالی را ارضا کنند [۱].

تبدیل آلایندهها در مبدل کاتالیستی خودرو از طریق واکنشهای اکسیداسیون برای تبدیل CO و CH به دی اکسیدکربن و بخار آب و نیز واکنش احیا برای تبدیل NOx به نیتروژن، دی اکسیدکربن و بخار آب انجام می گیرد [۲]. اجزای مشکیل دهنده کاتالیست خودرو شامل پایه، فاز فعال و مواد افزودنی بهبود دهنده می باشد. عمدتاً از اکسیدهای غیرآلی نظیر آلومینا (Al2O3) و سیلیکا (SiO2) به عنوان پایه کاتالیست استفاده می شود که سطح بالایی را برای پراکندگی فاز فعال فراهم می کنند [۳]. عناصر گروه پلاتین (PGMs) به عنوان فاز فعال برای واکنشهای اکسیداسیون و احیا در مبدلهای کاتالیستی استفاده می شوند که قیمت Rh بهطور قابل توجهی بالاتر بوده و کاهش مقدار آن در فرمولاسیون رایج ترین آنها پلاتین (Pt)، پالادیوم (Pd) و رودیوم (Rh) هستند. در این بین، قیمت Rh بهطور قابل توجهی بالاتر بوده و کاهش مقدار آن در فرمولاسیون دیگری که در لایه کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرند، بهبوددهندهها هستند که عمدتاً شامل مواد ذخیرهساز اکسیژن و نیز ذخیرهسازهای می می می فوند. این اجزاء از طریق تعادلی که در کار کرد کاتالیست در نسبتهای مختلف هوا به سوخت ایجاد می کنند، کارایی کاتالیست را بالاتر می میرند. استفاده وا به

بهبوددهندههای مناسب می تواند عملکرد کاتالیست را به نوعی ارتقا دهد تا با استفاده از مقادیر کمتر از PGMها (بهویژه رودیوم) بتوان به عملکرد مناسبی دست یافت [۵].

از طرفی، دمای بالای گازهای خروجی از موتور (حداقل ۲۰۸۰)، گرچه باعث تسریع واکنشهای حذف آلایندهها میشود، اما برخی اثرات و برهمکنشهای مخرب در ساختار کاتالیست را نیز در پی دارد. آگلومراسیون ذرات فاز فعال که با به هم پیوستن نانوذرات PGM رخ می دهد، یکی از مهم ترین مکانیسمهای تخریب عملکرد کاتالیستها هست [۶]. عامل اصلی بروز این تخریب، استحاله پایه آلومینا از فاز گاما با سطح ویژه بالا به فاز آلفا با سطح ویژه پایین است که دسترسی به فاز فعال را محدود کرده و حذف آلایندهها را مختل می کند [۷]. هدف از پژوهش حاضر، امکانسنجی حذف فلز گران قیمت Rh از فرمولاسیون کاتالیست سهراهه خودرو، از طریق پایدارسازی پایه آلومینا به کمک افزودنیهای نادر خاکی (لانتانیوم) است، به طوری که علاوه بر حفظ شدن عملکرد کاتالیست، قیمت تمام شده محصول نیز کاهش قابل توجهی پیدا کند.

بخش تجربى

سنتز آلومینای پایدار شده: به منظور بهبود خواص پایه کاتالیست، از اصلاح آلومینا با فلز لانتانیوم به روش والختی (Peptization) استفاده شد [۸]. برای این منظور، ماده بوهمیت (AlOOH – Sigma Aldrich) به عنوان ماده اولیه تهیه آلومینا مورد استفاده قرار گرفت. دوغابهایی متشکل از ۳۵/۳ گرم بوهمیت و مقادیر ۱/۵۹۶ گرم لانتانیوم نیترات هیدارته در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر، تهیه شدند. مقدار PH هر سه دوغاب به کمک اسید نیتریک آزمایشگاهی (دکتر مجللی) روی مقدار ۲ تنظیم شد. دوغاب پس از ۲۰ ساعت حرارتدهی حفاظت شده با کندانسور در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و تهیه سل، فیلتر شده و به مدت ۱۵ ساعت در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک می شود. پودر



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند تا آلومینای پایدار شده با مقدار ۲ درصد وزنی اکسید لانتانیوم به دست آیند.

به منظور بررسی پایداری حرارتی پایه آلومینا در حضور و عدم حضور La، نمونه آلومینا خالص و نیز پایدار شده با La به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد، تحت فرایند پیرسازی قرار گرفتند. تغییرات مقدار سطح ویژه آلومیناهای پایدار شده و نشده قبل و بعد از فرایند پیرسازی، به کمک آزمون BEL-Belsorp II تعیین شدند. برای انجام این آزمون از دستگاه BELBelsorp II و تعیین ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۲ به کمک مدل -Brunauer استفاده شد.

سنتز کامپوزیت ذخیرهساز اکسیژن (OSM): از کامپوزیت سریا و زیرکونیا با ترکیب Zro.5Ceo.5O2 تهیه شده به روش همرسوبی، بهعنوان OSM استفاده شده است. به این منظور، محلولی متشکل از ۴۶/۹ گرم زیرکونیوم اکسینیترات (ZrO(NO3)3.xH2O) و ۶۳ گرم سریم نیترات (Ce(NO3)3.6H2O) در ۵۰۰ میلیلیتر آب مقطر تهیه شد. پس از گرمایش تا دمای C^o ۷۰، محلول به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس ۵۰۰ میلیلیتر از محلول سدیم هیدروکسید فوق اشباع به مخلوط اضافه شده و به مدت دو ساعت در همان دما هم زده شد. پس از فیلتراسیون رسوب و خشک کردن، کلسیناسیون در دمای ۷۰۰ به مدت سه ساعت انجام شد تا ترکیب OSM به دست آید.

تهیه کامپوزیت نانوذرات فاز فعال روی ألومینای پایدار شده

جهت ایجاد پراکندگی نانوذرات Pt و Pd روی سطح آلومینا از روش تلقیح خشک استفاده شد. به این منظور، ابتدا آلومینای پایدار شده با مقادیر کم (مطابق روش تلقیح خشک) از محلول نمک پلاتین (Pt(NO₃)2.xH₂O)، پالادیوم (Pd(NO₃)2.xH₂O) و رودیوم (Rh(NO₃)3.xH₂O) مخلوط شده و در دمای ۱۲۰ درجه در آون خشک می شود. سپس پودر حاصل در دمای ۵۰۰ درجه به مدت سه ساعت کلسینه می گردد.



شکل ۱. شمایی از ساختار لایه کاتالیستی روی مونولیت سرامیکی

تهیه و پوششدهی دوغاب:

برای تهیه دوغاب کاتالیست (برای نسبت Rh-Pd-Pt/La-Al₂O3 قرم از نمک باریم ۴۶ گرم از کامپوزیت Rh-Pd-Pt/La-Al₂O3 به همراه ۵ گرم از نمک باریم سولفات (بهعنوان ماده ذخیرهساز NOx) و ۲۵ گرم از نمک Zro.5Ceo.5O2 (بهعنوان ماده ذخیرهساز اکسیژن) در ۵۰۰ میلیلیتر آب دیونیزه مخلوط شد. پس از ۲ ساعت همخوردن در دمای محیط، بر روی مونولیتی سرامیکی از جنس MgO-Al2O3-SiO2 پوشش دهی شد. کاتالیست نهایی پس از یک ساعت خشک کردن در دمای ۱۲۰ و سپس یک ساعت کلسیناسیون در دمای درجه سانتی گراد، تهیه شد. برای بررسی تأثیر افزایش پایداری پایه روی عملکرد کاتالیست، سه نوع ترکیب مختلف PGM با هدف کاهش مقدار بار رودیوم و

در صورت امکان حذف آن از ترکیب کاتالیست انجام شد. جزئیات ترکیب این نمونهها در جدول ۱ آمده است (روش تهیه تمام نمونهها مشابه بوده است): جدول ۱. ترکیب مختلف PGM در نمونههای ساختهشده

	-	, ,		
(g/	عتوای PGM ft ³ of mono	∽∽ olith)	مشخصه نمونه	شماره نمونه
Pt	Pd	Rh		
١	۱۸	۴	روديوم زياد	١
١	۱۸	۲	روديوم کم	212
١	۱۸	•	حذف روديوم	٣

ارزیابی عملکرد کاتالیست:

اندازه گیری دمای Light-off یکی از بهترین روشهای بررسی عملکرد کاتالیست خودرو میباشد. در این روش گازهای آلاینده به کاتالیست خوراک-دهی میشوند و دما بهتدریج افزایش داده میشود. همزمان با افزایش دما غلظت گاز آلاینده در خروجی کاتالیست اندازه گیری میشود. دمایی که در آن غلظت آلاینده در خروجی به ۵۰٪ غلظت آن در خوراک برسد (T50)، بهعنوان دمای Light-off گزارش میشود. در این پژوهش، بهمنظور اندازه گیری دمای شروع واکنش (T50) از دستگاه Light-off شرکت پرتوفرازان آویژه کیمیا (مجهز به آشکارساز SIEMENS) استفاده شد که محدوده عملکردی آن C و ۰ ۲۵ است.

از مهمترین تستهای عملکردی کاتالیست خودرو، آزمون تعیین میزان انتشار آلایندهها است. درواقع، این آنالیز شبیهساز عملکرد خودرو است که برای بررسی اثربخشی کاتالیست انجام میشود. بنزین با دانسیته ۱/۷۴۵ kg/ برای آنالیز مورد نظر استفاده شد. گازهای حاصل از احتراق پس از عبور از کاتالیست در خروجی آنالیز شده و ترکیب درصد سه آلاینده اصلی اندازه گیری میشود تا میزان اثربخشی کاتالیست ارزیابی شود. در این مطالعه، نتایج آنالیز گاز خروجی بهمنظور تأیید عملکرد کاتالیست با استاندارد آلایندگی یورو ۵ مقایسه شد. نتایج بر اساس میزان جرم گاز انتشار یافته بر واحد فاصله طی شده (g/km) گزارش میشوند.

نتيجهها و بحث

شکل ۲ نتایج آنالیز BET آلومینای خالص و نمونه آلومینای پایدار شده با لانتانیوم را نشان میدهد. سطح ویژه نمونهها در دو حالت قبل و بعد از پیرسازی اندازه گیری شده است. همان طور که ملاحظه میشود، برای نمونه آلومینا پس از پیرسازی، سطح ویژه بیش از ۸۲٪ درصد کاهش مییابد. درحالی که در نمونه پایدار شده با لانتانیوم، باوجوداینکه سطح ویژه اولیه پایین تر است، پس از پیرسازی سطح بالاتری (۶۲ m²/g در مقایسه با ۳²/g) دارد. این نشان میدهد که افت سطح ویژه پس از پیرسازی در دمای بالا بسیار کمتر بوده است. درواقع، استفاده از دوپنت لانتانیوم باعث ممانعت از تغییر فاز آلومینا از فاز گاما (با سطح ویژه بالا) به فاز آلفا (سطح ویژه خیلی پایین) شده است؛ اما در مورد آلومینای خالص، قسمت بیشتری از نمونه در اثر دمای بالا به فاز آلفا تبدیل شده است.

همچنین با توجه به نمودارهای جذب و دفع نیتروژن که در شکل ۳ قابل مشاهده هستند، در هر دو حالت خالص و پایدار شده با لانتانیوم، ایزوترمهای جذب





بهصورت Type IV است که نشاندهنده ساختار ترکیبی مزوپور و میکروپور پایه آلومینا میباشد.



شکل ۲. مقایسه سطح ویژه آلومینای خالص و پایدار شده قبل و بعد از پیرسازی



شکل ۳. منحنیهای BET قبل و بعد از پیرسازی مربوط به الف- آلومینای خالص، ب- آلومینای پایدار شده با لانتانیوم

شکل ۴ نمودارهای Light-off را برای کاتالیستهای مختلف نمایش می دهد. پایین تر بودن دمای T50 نشان دهنده عملکرد بهتر کاتالیست است، چراکه در این شرایط کاتالیست به دمای کمتری برای انجام واکنش های اکسیداسیون و این شرایط کاتالیست به دمای کمتری برای انجام واکنش های اکسیداسیون و برای آلاینده CO و ۲۰۰۳ برای آلایندههای HC و NOx می باشد [۹].

برای ۲۰ یعند ۵۵ و ۵ ۲۰ برای ۲۰ یعندی ۵ ۵۰ و ۱۰ ۲۰ بی بعد ۲۰ م مطابق شکل ۴، نمودار S مانند تجزیه آلایندهها توسط هر سه کاتالیست بهدستآمده است و بازدهی حذف تمام آلایندهها در هر سه نمونه تا آستانه ۲۰۰۸ پیشرفت داشته و عدد T50 در تمام موارد در محدوده پذیرش استاندارد است (مطابق شکل ۵). مجموعه این نتایج نشان از عملکرد کارآمد هر سه نمونه دارد.

تأثیر مثبت فلز Rh در عملکرد کاتالیست نیز در شکلهای ۴ و ۵ مشهود است، به طوری که حضور Rh دمای T50 کاتالیست را برای هر سه آلاینده کاهش داده است. این کاهش در مورد آلاینده NOx کمی مشهودتر است، چراکه حذف Rh دمای T50 مربوط به آلاینده ییN در ابا شدت بیشتری افزایش داده است، در حالی که در مورد دو آلاینده دیگر رفتار تا این اندازه شدید نیست. علت این امر را می توان به توانایی ذاتی فلز Rh برای حذف کاتالیستی ترکیبات اکسید نیتروژن ارتباط داد. درواقع، هر سه فلز نجیب پلاتین، پالادیوم و رودیوم قابلیت که فلزات پلاتین و پالادیوم برای حذف CO و CH و فلز رودیوم برای حذف که فلزات پلاتین و پالادیوم برای حذف CO و CH و فلز رودیوم برای حذف NOx کارآمدتر هستند. این رفتار ناشی از قابلیت فلز رودیوم بعنوان کاتالیست برای واکنش اکسیداسیون NO به 2OS و CH و فلز رودیوم برای حذف برای واکنش اکسیداسیون NO به 2OS و W و فلز رودیوم برای حذف در این ایرای می دوان گفت برای واکنش اکسیداسیون NO به 2OS و سپس احیای NO2 به گاز خنثی No در درمه این ایران ایران این در مورد و با توجه به آن که نمونه فاقد Rh هم بازدهی آستانه که حذف فلز Rh در صورت استفاده از پایه آلومینا پایدار شده با La و نیز ترکیبات بهبود دهنده، امکان یذیر است.



شکل ۴. نمودار Light-Off نمونه کاتالیستها برای تصفیه CO، HC و NOx







converter: current status and Perspectives". Strategic Technologies of Complex, 1 (2015) 171-179.

[2] P. Katara, "Review paper on catalytic converter for automobile exhaust emission". International Journal of Science and Research (IJSR), 4 (2015) 30-33.

[3]. S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, and C. Bannister, "Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review". International Journal of Information and Computing Science, 234 (2020) 936-949.

[4]. S. Chauhan, "Noble metal catalysts for monolithic converters". Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2 (2010) 602-611.

[5]. A. Wongkaew, "Effect of cerium oxide and zirconium oxide to activity of catalysts". Chiang Mai Journal of Science, 35 (2008) 156-162.

[6]. Y. Jing, G. Wang, K.W. Ting, Z. Maeno, K. Oshima, S. Satokawa, S. Nagaoka, K. Shimizu, T. Toyao, "Roles of the basic metals La, Ba, and Sr as additives in Al2O3-supported Pd-based three-way catalysts".Journal of Catalysis, 400 (2021) 387-396.

[7] A.I. Isli, A.E. Aksoylu, Z.I. Onsan, "The Effect of Lanthanum and Barium Additives on the Thermal Stabilization of γ -Al2O3", Turkish Journal of Chemistry, 22 (1998) 253-260.

[8] B. Beguin, E. Garbowski, M. Primet, "Stabilization of alumina by addition of lanthanum", Applied Catalysis, 75 (1991) 119-132.

[9] ECE, UN. "Uniform Provisions Concerning the Approval of Vehicles with Regard to the Emission of Pollutants According to Engine Fuel Requirements." UN ECE Regulation 83 (2005).

[10] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, "Influence of platinum and rhodium composition on the NOx storage and sulphur tolerance of a barium based NOx storage catalyst". Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 429-439.



شکل ۵. مقایسه دمای T50 برای حذف آلایندههای Co، HC و NOx با استفاده کاتالیستهای ساختهشده

جدول ۲ نتایج مربوط به تست آلایندگی کاتالیستهای ساخته شده با ترکیب متفاوت از Pd،Pt و Rh را نشان می دهد. بر اساس این نتایج، میزان انتشار آلایندهها با استفاده از کاتالیستهای ساخته شده، پایین تر از حد مجاز تعیین شده در استاندارد یورو ۵ است. مقادیر مجاز آلایندهها در این استاندارد، به صورت NOx = ۰/۰۶ g/km و HC = ۰/۱ g/km CO = ۱ g/km

جدول ۲. نتایج تست آلایندگی برای نسبتهای مختلف PGM

(g/kn	استاندارد يورو ۵ (۱	حد پذيرش	
HC	Nox	CO	
•/١	۰/۰۶	١.	نسبت (Pt:Pd:Rh)
/	ان انتشار (g/km)	ميز	
HC	Nox	CO	
۰/۰۶۱	•/•٣۶	۰/۳۷۷	1:11:
۰/۰۶۵	•/•۴٨	•/841	۱:۱۸:۲
•/•۵Y	•/•۵۴	۰/۶۵۹	١:١٨:٠

بر اساس دادههای جدول ۲، میزان انتشار آلایندهها در سه نوع کاتالیست ساخته شده، استاندارد یورو ۵ را پاس کرده و نتایج این تستها با آنالیز Light-off سازگار است.

نتيجهگيرى

پژوهش حاضر با هدف امکانسنجی کاهش هزینه تمام شده مبدل کاتالیستی سهراهه خودرو، از طریق کاهش مقدار فلزات گران بهای مصرفی در فرمولاسیون محصول، انجام شد. تمرکز این پژوهش بر روی بهبود پایداری پایه آلومینایی کاتالیست و نیز استفاده از ترکیبات بهبود دهنده کارآمد بوده تا از طریق بهبود این خواص، بتوان مقدار فلزات گران بها (به خصوص رودیوم) را در عین حفظ کیفیت عملکردی محصول، کاهش داد.

نتایج نشان داد که پایدارسازی پایه آلومینا به کمک یک جزء نادر خاکی (لانتانیوم)، باعث میشود که سطح آزاد مؤثر بیشتری پس از پیرسازی برای توزیع فلزات گران بها در اختیار بماند. نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داد که افزایش پایداری پایه به همراه استفاده از ترکیبات بهبود دهنده Zro.5Ceo.5O2 و باریم سولفات، امکان حذف فلز رودیوم از فرمولاسیون کاتالیست را فراهم میکند.

منابع

[1] S.K. Sharma, P. Goyal, S. Maheshwari, A. Chandra, "A technical review of automobile catalytic





بررسی سنتز آمیدهای حجیم از طریق واکنش ریتر اصلاحشده با استفاده از پیریدینیوم هیدروژن سولفات و ساخارین سولفونیک اسید

عبدالجلیل سواری ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول:savari.jalil@gmail.com ۱ کارشناس ارشد شیمی آلی، دبیر شیمی دبیرستانهای ناحیه ۳ اهواز

چکیدہ:

پژوهش حاضر با راستای اهداف شیمی سبز از یک مایع یونی اسیدی و یک اسید جامد بهعنوان کاتالیست در واکنش ریتر استفاده شده است. در این تحقیق سعی شده بهجای استفاده از منابع الکلی بهعنوان منبع کربوکاتیون از یک استر (ترشیو بوتیل استات) در حضور پیریدینیوم هیدروژنسولفات و ساخارین سولفونیک اسید بهعنوان کاتالیزور و نیتریلهای مختلف (آروماتیک و آلیفاتیک) استفاده شده است که درنهایت موفق به سنتز ترشیو بوتیل آمید با راندمان بسیار خوب شدیم. **واژههای کلیدی:** سنتز آمیدها، واکنش ریتر، پیریدینیوم هیدروژن سولفات

مقدمه

شیمی نقش بنیادی در پیشرفت تمدن آدمی داشته و جایگاه آن در اقتصاد، سیاست و زندگی روزبهروز پررنگتر شده است. بااینهمه، شیمی طی روند پیشرفت خود، که همواره با سود رساندن به همراه بود، آسیبهای چشم گیری نیز به سلامت آدمی و محیطزیست وارد کرده است شیمیدانها سالها کوشش و پژوهش، مواد خاصی از طبیعت برداشت کردهاند که با سلامت آدمی و شرایط محیطزیست سازگاری سیار دارند و آنها را به مواردی تبدیل کردهاند که سلامت آدمی و محیطزیست را به چالش کشیدهاند. همچنین این مواد به سادگی به چرخهی طبیعی مواد بازنمی گردند و سالهای زیادی به صورت زبالههای بسیار آسیبرسان و همیشگی در طبیعت می مند.

بارها از آسیبهای مواد شیمیایی به بدن آدمی و محیطزیست شنیده و خواندهایم؛ اما چاره ی کار چیست؟ آیا دوری و پرهیز از بهره گیری از مواد شیمیایی می تواند به ما کمک کند تا چه اندازهای می توانیم از آنها دوری کنیم؟ کدام ها را می توانیم بکار نبریم؟ کدامیک از فراوردههای شیمیایی را می توان یافت که با آسیب به سلامت آدمی یا محیطزیست همراه نباشد؟ داروهایی که سلامتی ما به آنها را بکار نبریم؟ آیا می توان آب تصفیه شده با مواد شیمیایی را ننوشیم؟ آنها را بکار نبریم؟ آیا می توان آب تصفیه شده با مواد شیمیایی را ننوشیم؟ پیرامون ما را انبوهی از مواد شیمیایی گوناگون فراگرفته اند که در زهر آگین بودن و آسیبرسان بودن بیشتر آن شکی نداریم و از بسیاری از آنها نیز نمی توانیم دوری کنیم.

بی گمان هر اندازه که بتوانیم از به کار گیری مواد شیمیایی در زندگی خود پرهیز کنیم یا از رها شدن این گونه مواد در طبیعت جلوگیری کنیم، به سلامت خود و محیطزیست کمک کردهایم؛ اما به نظر می رسند که در این راهکارهای پیشگیرانه، که تاکنون کارآمدی چشم گیری از خود نشان ندادهاند، باید به راههای کارآمدتری نیز بیندیشیم که دگرگونی در شیوهی ساختن مواد شیمیایی در راستای کاهش آسیبهای آنها به آدمی و محیطزیست یکی از این راهها است. امروزه، از این رویکرد نوین با عنوان "شیمی سبز" یاد می شود که عبارت است از: طراحی فراوردهها و فرایندهای شیمیایی که به کارگیری و تولید مواد آسیبرسان به سلامت آدمی و محیطزیست را کاهش می دهند یا از بین می برند.

در علم شیمی انقلابی سبز در حال شکل گیری است که نهتنها پایداری محیط و سود بخشی را به ارمغان میآورد بلکه از خطرات فاجعههای صنعتی نیز میکاهد.

بخش تجربى

انجام هر واکنش شیمیایی، نیازمند مواد و وسایلی است که قبل از شروع انجام واکنش باید آنها را تهیه کرد؛ اما فقط تهیه مواد و وسایل برای انجام واکنش کافی نمی باشد. دو نکته اساسی دیگر نیز باید در این رابطه موردتوجه قرار گیرد:

یافتن روش هایی برای سنتزهای بهینه و کارآمد محصول

۲) شناسایی محصول در مراحل مختلف پژوهش دستگاههای مورد استفاده

TLC-Card Slica gel-G/UV) - صفحات کروماتوگرافی لایه نازک (254nm) (254nm)

۲- لامپ UV

۳-ترازوى أناليتيكى (Mettler / College 150)

(OVEN / Model:800-Shimaz Co) OVEN -۴ دستگاه

۵–دستگاه IR

FT-IR:Spectrometer–Spectrum RX1–Perkin Elmer (Ave(400-4000)Cm-1)

۶– دستگاه NMR

Bruker 400 MHz Avance Ultra Shield 400.130) با حلال (CDCl3)

۶-دستگاه روتاری

تمامی موادی که در آزمایشها مورد استفاده قرار گرفت از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالصسازی بیشتر مورد استفاده قرارگرفتهاند. همه نقاط ذوب گزارش شده مربوط به محصولات خالصسازی شده است.

– روش تهيه كاتاليزور پيريدينيوم هيدروژن سولفات ([HSO4][HSO4])



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران





Pyridinium Hydrogen Sulfate

شكل ۱. پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HC5H5N][HSO4])

برای تهیه پیریدینیوم هیدروژن سولفات محلول (۱:۱) از پیریدین و اسیدسولفوریک تهیه میکنیم بدینصورت که ۱ میلیلیتر پیریدین را با ۶۵۹۹ میلیلیتر سولفوریک اسید را زیر هود در دمای اتاق مخلوط میکنیم و مخلوط را هم میزنیم پس از چند دقیقه نمکی به دست میآید که پیریدینیوم هیدروژن سولفات نام دارد. این کاتالیزور از طریق انتقال مستقیم یک پروتون از سولفوریک اسید بهعنوان یک اسید برونشتد به پیریدین به عنوان یک باز برونشتد تشکیل میشود. تهیه این کاتالیزور تشکیل محصول جانبی را همراه نخواهد داشت.



شکل ۲. تهیه پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HSO4][HSO4]) استفاده از کاتالیزور پیرینیدیوم هیدروژن سولفات ([HSO4][HC5H5N]) در واکنش

–سنتز N–(ترشیو بوتیل) بنزآمید با استفاده از کاتالیزور پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HSO4][HSO4])

مقدار ۳ میلی مول از ترشیو بوتیل استات (۰/۳۴۸۴ گرم) را با ۱ میلی مول بنزونیتریل (۰/۱۰ گرم) مخلوط کرده و به محلول آنها مقدار ۰/۳ میلی مول پیریدینیوم هیدروژن سولفات (۰/۵۳۱۳ گرم) در دمای C°۷۰ و بدون حلال اضافه کرده و میزان پیشرفت واکنش و تشکیل محصول توسط TLC(۱۰:۳ اتیل استات– هگزان) دنبال شد. این واکنش در طی ۸۰ دقیقه کامل شد. سپس توسط دستگاه روتاری خالص سازی می شود. راندمان این واکنش ۹۱ درصد محاسبه شد.



شکل ۳. آمیدیشن ترشیو بوتیل استات با بنزو نیتریل با استفاده از پیریدینیوم

هيدروژن سولفات

این واکنش را با مشتقات دیگر نیتریل از قبیل پارا تولوئو نیتریل، فتالو نیتریل، آکربلو نیتریل، بنزیل سیانید، ۲- هیدروکسی بنزو نیتریل، ایندول –۳-استونیتریل،۴- کلروبنزونیتریل، استو نیتریل،۴- برمو بوتیرو نیتریل، متا تولوئو نیتریل، سیکلو پروپان کربونیتریل و ۴- آمینو بنزونیتریل برای سنتز N-ترشیو آمیدهای مختلف انجام میدهیم که محصولات سنتز شده و زمان انجام واکنش آنها و همچنین راندمان واکنش در جدول (۳- ۶) گزارش شده است. – استخراج و خالص سازی

به محصول تمامی واکنشها ۲۰ سیسی دی کلرو متان و ۱۰ سیسی آب مقطر اضافه شد و در قیف جدا کننده ریخته و به هم زدیم سپس pH محلول را بررسی میکنیم درصورتیکه pH محلول اسیدی باشد به آن مقداری بی کربنات

سدیم اضافه می کنیم تا محلول خنثی شود و درصورتی که pH محلول بازی . باشد چند قطره HCI به آن اضافه می کنیم تا محلول خنثی شود.

در قیف جداکننده دو فاز آبی و آلی تشکیل شد. در یک ارلن فاز آلی را از فاز آبی جدا کردیم و در ارلن ریختیم. دوباره ۱۵ سیسی دی کلرو متان را در قیف جداکننده ریخته، به هم زدیم و فاز آلی و آبی را جدا کردیم. تا احتمال حضور فاز آلی در فاز آبی کمتر شود. مقداری سولفات سدیم یا کلسیم کلراید در ارلن ریخته تا اگر آب در محصول وجود داشت جذب شود.

مواد درون ارلن را از کاغذ صافی عبور داده و در بالن ریخته و بالن را به دستگاه روتاری وصل کرده تا حلال از مواد جدا شود. بعد از خالصسازی و تبلور مجدد نمونهها برای گرفتن طیف IR و NMR فرستاده می شوند.

نتيجهها و بحث

سنتز کاتالیزور پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HC5H5N][NBO4]] برای تهیه پیریدینیوم هیدروژن سولفات محلول (۱:۱) از پیریدین و اسیدسولفوریک تهیه می کنیم بدین صورت که ۱ میلیلیتر پیریدین را با ۶۵۹۹/ میلیلیتر سولفوریک اسید را زیر هود مخلوط می کنیم و مخلوط را هم میزنیم پس از چند دقیقه نمکی به دست می آید که پیریدینیوم هیدروژن سولفات نام دارد. این کاتالیزور از طریق انتقال مستقیم یک پروتون از سولفوریک اسید بهعنوان یک اسید برونشتد به پیریدین بهعنوان یک باز برونشتد تشکیل می شود. تهیه این کاتالیزور تشکیل محصول جانبی را همراه نخواهد داشت.



واكنش ۳- ۴- تهیه پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HSO4][HC5H5N]) - بهینهسازی مصرف كاتالیزورپیریدینیوم هیدروژن سولفات

مقدار (۳mmol،۰/۱۰۳g) بنزو نیتریل را با (۳mmol،۰/۳۴۸۴۵g) از ترشیو بوتیل استات و مقادیر مختلفی از پیریدینیوم هیدروژن سولفات در شرایط دمای ۲°۷۰ قرار داده شد (واکنش ۳–۲). پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد. نتایج این بررسی در جدول شماره (۳–۵) ارائهشده است.

جدول ۱. بهینهسازی مصرف پیریدینیوم هیدروژن سولفات

, 0			• .
بازده ٪	زمان (دقيقه)	مقدار كاتاليزور	رديف
٨۶	NA. C	(•/\mmol،•/•\YYg)	1
м	11.	(•/۲mmol.•/•۳۵۴g)	٢
٩١	٨٠	(•/۳mmol.•/•۵۳۱g)	٣
Y٨	۵۰	(•/&mmol،•/•AA&g)	- 40
٧٠	۴۰	(\mmol،+/\YY\g)	۵

طبق دادههای جدول (۳– ۵) نتیجه می گیریم که مقدار ۲/۳ میلیمول معادل ۰/۰۵۳۱ گرم یک مقدار ایدهال برای مصرف پیریدینیوم هیدروژن سولفات در واکنش است زیرا در این شرایط واکنش علاوه بر زمان مناسب دارای بازده بسیار بالایی است.

۳–۹– سنتز مشتقات مختلف N–ترشيو بوتيل آميدها با استفاده از كاتاليزور پيريدينيوم هيدروژن سولفات ([HC5H5N][HSO4])

مقدار ۳ میلی مول از ترشیو بوتیل استات (۰/۳۴۸ گرم) را با ۱ میلی مول نیتریل (آروماتیک یا آلیفاتیک) مخلوط کرده و به محلول آنها مقدار ۰/۳ میلی مول



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۸ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

پیریدینیوم هیدروژن سولفات (۰/۰۵۳۱ گرم) در دمای C[°] ۷ و بدون حلال اضافه کرده و میزان پیشرفت واکنش و تشکیل محصول توسط TLC (۱۰:۳ اتیل استات – هگزان) دنبال شد. به این صورت که قطرهای از نیتریل به همراه قطرهای از محصول بهدستآمده روی کاغذ TLC بهوسیله لوله مویین گذاشته میشود سپس در تانک حلال نسبت ۱:۳ از نرمال هگزان و اتیل استات قرار داده میشود. زمانی که زیر دستگاه UV مشخص شد که واکنش کامل شده است ماده سنتز شده را ابتدا استخراج و سپس خالصسازی می کنیم که تامام مرحله تبلور مجدد محصولات از کاغذ صافی عبور داده شده در شیشه پنی نقطه ذوب و تشخیص گروه عاملی محصولات شاسایی شد و در جدول (۳-۶) نقطه ذوب و تشخیص گروه عاملی محصولات شاسایی شد و در جدول (۳-۶) مدهاند. استفاده از کاتالیزور پیریدینیوم هیدروژن سولفات علاوه بر بازده بالا

٣-١٠- مكانيسم واكنش ريتر اصلاحشده

مکانیسم واکنش ریتر اصلاحشده با تشکیل کربوکاتیون از منبع کربوکاتیونی آغاز میشود. در این پروژه از ترشیو بوتیل استات بهعنوان منبع استری کربوکاتیون استفاده شد. در استرها برای تشکیل کربوکاتیون باید پیوند (C-O) استری شکسته شود. شکستن پیوند (C-O) از دو مسیر میتواند پیش رود، (طرح ۳-۱). مسیر ۱، شکستن پیوند اکسیژن و کربن کربونیل میباشد. مسیر کروه کربنی که به اکسیژن متصل است آلکیل نوع اول یا دوم باشد، درنتیجه پیوند اکسیژن با گروه آسیل شکسته خواهد شد و الکل تشکیل میشود ولی زمانی که گروه آلکیل متصل به اکسیژن نوع سوم باشد، واکنش از مسیر ۲ پیش میرود و پیوند (C-O) استری شکسته خواهد شد و کربوکاتیون از مسیر ۲ پیش میرود و پیوند (C-O) استری شکسته خواهد شد و کربوکاتیون نوع سوم



شکل ۴. در استرها شکستن پیوند (C-O) از دو مسیر پیش می رود. در ترشیو بوتیل استات به دلیل اینکه گروه ترشیو بوتیل به اکسیژن استری پروتونه شده توسط کاتالیزور مورد نظر ما (ساخارین سولفونیک اسید در طرح (۳-۳) و پیریدینیوم هیدروژن سولفات در طرح (۳-۳) متصل است و این گروه آلکیل نوع سوم می باشد، پیوند (C-O) استری شکسته خواهد شد و کربوکاتیون نوع سوم در محیط واکنش تشکیل می شود و کربوکاتیون توسط نیتریل موردحمله نوکلئوفیلی قرار می گیرد و یون نیتریلیوم تشکیل می شود که در اثر هیدرولیز نیتریلیوم، ترشیو بوتیل آمید تشکیل می شود، (طرح ۳-) و (طرح ۳-۳).



شکل ۵. مکانیسم سنتز ترشیو بوتیل آمید در حضور کاتالیزور پیریدینیوم هیدروژن سولفات ([HC5H5N][HSO4])

- مزايا و موانع سنتز ترشيو بوتيل آميدها

برای انجام واکنش ریتر به یک منبع کربوکاتیونی نیاز است که این منبع می تواند ایزوبوتیل، ترشیو بوتانول و یا ترشیو بوتیل استات باشد. استفاده از هر سه این مواد بهعنوان منبع کربوکاتیونی در آزمایشگاهها برای سنتزهای آلی رایج است، اما برای سنتز در مقیاسهای بزرگ، استفاده از بعضی از این منابع مشکلاتی به همراه دارد. گاز ایزوبوتیل خاصیت اشتعالپذیری دارد قطبیت کاتیونی ایزوبوتیل علت اصلی این اشتعالپذیری است و ترشیو بوتانول نقطه ذوب \mathbf{D}° ۲۶ دارد و این باعث می شود که در دمای اتاق حالت نیمه جامد داشته باشد. اما ترشیو بوتیل استات با نقطه ذوب \mathbf{D}° ۹۸–۹۷ و سهولت در کاربرد و هزینه کم می تواند منبع مناسبی برای کربوکاتیون باشد. به عنوان نقش تأمین کننده کربوکاتیون، ترشیو بوتیل استات همچنین می تواند نقش حلال را نیز در واکنش داشته باشد[۵۵].

–کاربرد اسیدهای جامد در این پروژه

در دهه اخیر استفاده از اسیدهای جامد در سنتز آلی بسیار موردتوجه شیمیدانان بوده است. این ترکیبات نسبت به اسیدهای معدنی متداول دارای مزایای بارزی هستند که از آن جمله میتوان به: بیضرر بودن برای طبیعت؛ کاهش مقدار ضایعات؛ ایمنی بیشتر، جداسازی آسان و عدم خورندگی اشاره کرد. اکثر اسیدهای جامد معرفیشده همچون سیلیکا سولفوریک اسید، سیلیکا کلرید، سیلیکا فسفریک اسید، سلولز و نشاسته سولفوریک اسید، خاصیت اسیدی خود را مدیون پروتون اسیدی خود بوده و جزء اسیدهای برونشتد دستهبندی میشوند. در این پروژه از کاتالیزور ساخارین سولفونیک اسید بهعنوان یک اسید جامد، استفاده شد.

- کاربرد مایعات یونی در این پروژه

یکی از بسترهای مناسب برای کاتالیزورها که در سالهای اخیر به کانون توجه محققین تبدیل شده است استفاده از حلالهای سبز ازجمله مایعات یونی بهعنوان حلال – کاتالیزور میباشند. یکی از جالبترین ویژگیهای یونهای مایع، این است که قابلیت این را دارند که برای هر نوع واکنش خاص طراحی شوند. خواصی از قبیل چگالی، نقطه ذوب، امتزاجپذیری با آب و سایر حلالها،





گرانروی، قطبیت، خصلت اسید و باز، قابلیت کئوردینه شدن با تغییر آنیونها و کاتیونها تغییر می کند که بنا بر همین خصوصیات فعالیت و انتخاب پذیری بالاتری در شرایط ملایم از خود نشان میدهند. با توجه به خواص منحصر بهفرد مایعات یونی و در دسترس بودن در این پروژه از پیریدینیوم هیدروژن سولفات بهعنوان کاتالیزور برای سنتز ترشیو بوتیل آمیدهای حجیم در واکنش ریتر اصلاح شده استفاده شد.

نتیجه گیری کلی

با بررسی نتایج بهدست آمده می توان به اثر خوب کاتالیزورهای پیریدینیوم هیدروژن سولفات و ساخارین سولفونیک اسید در سنتز آمیدهای حجیم پی برد.

بهطور کلی مزایای ذیل را برای واکنش حاضر در نظر گرفت: تارا تر اساک در ا

سرعت قابل قبول واکنش ها اجتناب در تشکیل محصولات جانبی

اجتناب در مشامین شاخصود ک جانبی

حذف حلال از محيط واكنش و راندمان خوب محصولات

ملايم بودن شرايط انجام واكنش

دوست دار محیطزیست و قرار گرفتن در چارچوب شیمی سبز (عدم حضور حلال و حذف ضایعات مربوط به آن)

ايمن بودن شرايط انجام واكنش

با عنایت به موارد فوق میتوان این روش را بهعنوان یک روش کارآمد در سنتز آمیدهای حجیم معرفی و به روشهای موجود در منابع کتابخانهای افزود. ۳–۱۵– بررسی طیفی محصولات

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۱ طیف 1H NMR ترکیب N–ترشیو بوتیل بنزآمید

در طیف HNMR یک پیک یکتایی در $\delta = \delta/9$ مربوط به هیدروژن متصل به نیتروژن می باشد (NH). هیدروژنهای مربوط به گروه ترشیو بوتیل چون محیط شیمیایی اطراف آنها با هم یکسان می باشد درنتیجه این پروتونها از لحاظ شیمیایی معادل می باشند و جابه جایی شیمیایی آنها نسبت به TMS یکسان و هر ۹ پروتون در یکجا به صورت یک پیک با شدت بالا ظاهر می شوند (N49 ppm). انتگرال که دارای ارتفاع متناسب با سطح زیر هر قله است نیز این مطلب را به خوبی نشان می دهد.

 δ =۷/۳۸ – ۷/۴۸ ppm تا از هیدروژنهای مربوط به حلقه آروماتیک در δ =۷/۳۸ – ۷/۴۸ ppm بهصورت پیکهای چندتایی می باشد و ۲ تا از هیدروژنهای حلقه آروماتیک بهصورت یک پیک دوتایی در δ =۷/۷۲ ppm و δ =۷/۷۰ ppm که با ثابت کوپلاژ J= ۷/۶۰ Hz در ناحیه δ =۷/۷۱ ppm همدیگر را می شکافند وجود دارند.



– بررسی دادههای طیفی پیوست ۲ طیف 13C NMR ترکیب N–ترشیو ہوتیل بنزآمید

ppm در طيف NMR واجفت شده از پروتون چهار پيک در ناحيه $\delta = 178/A0$ ppm $\delta = 171/6$ ppm $\delta = 178/۶$ و $\delta = 178/6$ ppm $\delta = 178/۶$ و $\delta = 178/6$ و $\delta = 178/6$ و $\delta = 178/6$ ورمع به مربوط به کربنهای معادل در حلقه است یعنی کربنهای موقعیت ارتو و متا. همچنین کربنهای معادل در حلقه است یعنی کربنهای موقعیت ارتو و متا. همچنین کربن یک ناحیه موالد محل میادل در حلقه است معادل در داخله است یعنی کربنهای موقعیت ارتو و متا. همچنین کربن گروه کربوا به علت اینکه به علت اینکه به کربن گروه کربونیل متصل است معادار بیشتری دارد. پیک ناحیه ۹۵/۸ ppm کربن گروه کربونیل متصل است معادار بیشتری دارد. پیک ناحیه ۹۵/۸ ppm گروه کربونیل معادل δ مربوط به کربن ای کربن موالد میک مربوا به کربن گروه کربونیل متصل است معادل δ دربن معادل δ مربوط به کربن گروه ترشیو و پیک ناحیه ۹۵/۸ ppm گروه متمل است.



شکل ۶. بررسی دادههای طیفی پیوست ۳ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل بنزآمید در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IP۵۴ cm-1 ظاهر میشود و یک نوار در ناحیه ۳۴۴۲ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه ۱۵۵۹ cm⁻¹ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی N-H و ارتعاش خمشی در سطح N-H است. - بررسی دادههای طیفی پیوست ۴ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل ۴- متیل بنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IFrrs cm-1 ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه Trran cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H آمید است،در ناحیه Iof cm⁻¹ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است معلاوه بر آن یک نوار در ناحیه C-N و جود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید(N-H) است.در ناحیه ۲۹۶۲ cm⁻¹ گروه متیل (CH3) متصل به حلقه آروماتیک است.

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۵ طیف IR ترکیب N–ترشیو بوتیل –۲– سیانوبنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IF۵۳ cm-1 ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ۳۴۲۰ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H آمید است،در ناحیه C⁻¹ 1۵۵۹ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه P۶۹ cm⁻¹ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است.

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۶ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل اکریل آمید





در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IF۳۶ cm-1 ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه T۳۵۹ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه IA۴۱ cm⁻¹ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) در سطح است. علاوهبرآن یک نوار در ناحیه F۰۹ cm⁻¹ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است. در ناحیه T۹۶۰ cm⁻¹ یک نوار وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (C-H) گروه متیلن (CH2) متصل به پیوند دوگانه است.

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۲ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل ۲-فنیل استامید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IP4۵ cm-1 ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ¹-۲۲۷۸ cm که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، نوار به اورتون رزونانس در ناحیه ¹-۱۵۵۳ Cm که نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) در سطح است علاوه بر آن یک نوار در ناحیه ¹-۶۹۷ Cm وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است. در ناحیه ¹-۲۹۷۰ cm یک نوار وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (C-H) گروه متیلن (CH2) بین حلقه آروماتیک و گروه کربونیل است.

- بررسی دادههای طیفی پیوست ۸ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل ۴-هیدروکسی بنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه I۶۹۰ cm-1 ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ۲۳۲۷۲ Cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه ۱۵۰۹ cm⁻¹ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه Cm⁻¹ ۷۰۰۱ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است.

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۹ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل-۲-(H) ۱- ایندول-۳- ایل) استامید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه ¹-۱۷۱۵ Cm ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ¹-۳۳۷۸ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه ¹-۱۵۴۱ Cm یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه ¹-۲۹۳ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است. در ناحیه ¹-۲۹۷۷ یک نوار وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (C-H) گروه متیلن (CH2) بین حلقه ها و کربونیل است.

-بررسی دادههای طیفی پیوست ۱۰ طیف IR ترکیب N-ترشیو بوتیل ۴-کلروبنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه IPAT cm⁻¹ ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه T۳۴۴ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه ۸۰۲ cm⁻¹ وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کلر متصل به حلقه آروماتیک در موقعیت پارا است.

۳–۱۵–۱۱– بررسی دادههای طیفی پیوست ۱۱ طیف IR ترکیب N–ترشیو بوتیل ۳– متیل بنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه ¹-Cm ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ¹⁻ ۳۴۲۰ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه ¹⁻ ۲۵۹ cm یک نوار وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه ¹⁻ ۲۵۳ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است. در ناحیه ¹⁻ ۲۹۳ یک نوار وجود دارد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (C-H) گروه متیل (CH3) متصل به حلقه آروماتیک است.

– بررسی دادههای طیفی پیوست ۱۲ طیف IR ترکیب ۴– آمینو–N–ترشیو بوتیل بنزآمید

در طیف IR این ترکیب جذب C=O در ناحیه ¹-۱۶۵۳ ظاهر می شود و یک نوار در ناحیه ¹⁻۳۴۲۰ که مربوط به ارتعاشات کششی گروه (N-H) آمید است، در ناحیه ¹⁻۱۴۵۸ یک نوار بسیار قوی وجود دارد که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه آمید (N-H) است که در آمیدهای نوع دوم این ارتعاش ناشی از ترکیب فرکانس کششی C-N و ارتعاش خمشی در سطح N-H است. علاوه بر آن یک نوار در ناحیه ¹⁻۸۰ S۶۸ وجود دارد که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از سطح گروه آمید (N-H) است

منابع

[1] Boruah,A.; Boruah,M; Prajapati,D. J.S Chem.lett. 1996,965

[2] Wei,Y.; Bakthavatchalam,R. Ttrahedron Lett. 1991.32.1535

[3] Toda,F.; Tankumi,H.; Akehi,M. J.Cham.Soc., Chem.Commun. 1990,12270

[4] Amide Resonance Correlates with a Breadth of C-N Rotation Barriers Card R Kemnitz and Mark'' J.Loewen J.Am.Chem.Soc.;2007;129(9) PP 2521-2523 (Article)

[5]Tabtabaiyan,k.;Mamaghani,M;mahmoodi,N.O.;kh orshidi,A.Tetrahedron Lett.2008, 49,1450

[6] Toda,F.;Tanaka,K.J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1 1998,3521

[7] Ueber einige Reaktionen der aromatischen Cyanate R.Leuckart Berichtedeutschen chemischen Gesellschaft Volume 18 Issue 1,pages 873-8 1885 [8] Bodroux F.,bull.Soc.Cham.France,1905,33,831

[9] Bodroux reaction at the Institute of Chemistry,Skopje,Macedonia

[10] A.W.Chapman. 'CCLXLX.-Imino-aryl ethers.Part III.The moleal rearrangement of Nphenylbenziminophenyl ether;,Journal of the Chemical Transacations .127:1992-1998,1925

[11] Ngouansavanh,T.; Zhu,j.Angew. chem. Int. Ed. 2006,45,3495

[12] Namasivayan,C. and Ranganathan,K., Removal of Cd(III) from Wastewater by Adsorption on Waste





[32] Bonhote,P.; Diass,A.P.; Papageorgiou,N,; Kalyanasundaram,K.;Gratzel,M.Inorg.Ch-Em.,1996,35,1168

[33] Gale,R.J.;O steryoung,R.A.I norg. Chem., 1980,19,2240

[34] Fremantle, M.Chem.Eng.News, 1998, 76, 32

[35] Wang,J.; Song,G.; Peng,Y. Tetrahedron Lett., 2008,49,1489

[36] Kamal,A.; Chouhan,G. Tetrahedron Lett, 2005,46,1489

[37] Ranu,B.C.; Banerjee,S. J.Org.Chem. 2005,70,4517

۳۸- پایان نامه نجفی،زینب،بررسی واکنشهای نوکلئوفیلی برخی از تری آریل

پیریلیوم وتری آریل تیوپیریلیوم ها با مایعات یونی کار ویژه ،دانشگاه شهید جمران ۱۳۸۸

۳۹- پايان نامه صباغ،الهام،احياءناحيه گزين نمکهای پيريليوم وانجام واکنش

تيوپيريليوم با مايعات يونی کار ويژه ، دانشگاه شهيد چمران ۱۳۸۹ [40] dong,F.; Kai,G.; Zhenghao,F.; Xinli,Z.; Zuliang,L.Catal.Commun.,2008,9,317

[41] Yavari, I.; Kowsari, E.Mol. Drivers., 2009, 13, 519

[42] Gupta,N.; Kad,G.; Singh,J. J.Mol.Catal. A:Cham., 2009,302,11

[43] Yuan,X.H.; Chen,M.; Dai,Q.X.; Cheng,X.N. Chem.Eng.J., 2009,146,266

[44] Jiang,D.; Wang,Y.Y.; Dai,L.Y. Reac. Kinet. Catal. Commun., 2007,8,1463

[45] Dong,F.; Kai,G.; Qunrong,S.; Zuliang,L. Catal. Commun., 2007,8,1463

[46] Zare, A.E.-J. Chem.2012, 9, 2322.

[47] Shirini, F.; Mamaghani, M.; Mostashari- Rad, T.;
Abedini, M.Bull. Korean Chem. Soc. 2010, 31, 2399.
[48] Dabiri, M.; Salehi, P.; Baghbanzadeh, M.A.;
Agheb, M.; Heydari, S. Catal. Commun. 2008, 9, 785.
[49] (a) Benson, F. R.; Ritter, J. J. J. Am. Chem. Soc.
1949,71, 4128; (b) Krimen, L. I.; Cota, D. J. Org.
React. 1969,17, 213.

[50] Top, S.; Jaouen, G. J. Org. Chem. 1981, 46, 78. [51] Mokhtary,M .; Goodarzi,G . Chinese Chemical Letters .2012,293–296

[52] Mokhtary,M .; Najafizadeh,F. E-Journal of Chemistry. 2012, 9(2),576-582

۵۳- پایان نامه رسولی، امین، احیاءفعالیت کاتالیزوری اتیل آمونیوم نیترات در واکنش ریتر اصلاحشده، دانشگاه آزاد اسلامی مرکزعلوم وتحقیقات امیدیه،

١٣٩١

[54] Tamadon, F .;Tavakoli,F. Journal of Molecular Catalysis A; Chemical 337 (2011) 52-5

[55] tert-Butyl acrtate as tert butyl cation source:(a)Fernholz,H.;Schmidt,H.J.Angew.

Chem.Int.Ed.1969,8,521.(b) Reddy,K.L. Tetrahedron Lett.2003,44,1453-1455. Fe(III)/Cr(III) Hydroxide, Wat. Res., 29(7), p.1737 (1995)

[13] Le Roux,C.; Dubac,J.Synlett 2002,181-200;(b) Desmurs,J.R.; Labrouillere,M.; Le Roux,C.; Gaspard,H.; Laporteie,A.; Dubac,J. Ttrahedron Lett. 1997,38,8871-8874;(c) Repichet,S.;Le Roux,C.;D ubac,J.;Desmurs, J.R.Eur.j.Org.Chem. 1998, 2734-2746

[14] Amides 2a,2d,N-methylbenzamide and Nmethylacetamidewere identified by a comparison with theauthentic samples .For2a, see:Rowsell,D.G.;Spring,D.J.; Hems,R. Brit.Patent 1,421,744,1976;Chem.Abstr.1976,84,150224.Forb

2d,see:Wastson,H.R.;Rowsell,D.G.,Spring,D.J.Brit.P atent 1351 762, 1972; Chem. Abstr.1974,81,47583

[15] Amin & Amides fundamentals of organic Chemistry Cham 2353

[16] (a) Organobismuth Chemistry; Suzuki,H., Mantano,Y.,Eds.; Elsevier:Amsterdam, 2001;(b) Gaspard-Iloughmane,H.;Le Roux,C.Eur. J.Org.Chem.2004,2517-2532;(c) Le-

[17] (a) Ritter, J.J.; Minieri, P.P. J.Am.Chem.Soc. 1948, 70, 4045; (b) Ritter, J.J.; Kalish, J.J.

Am.Chem.Soc.1949,71,4128;(c) Benson,F.R; Ritter,J.J.J.Am Chem.Soc.1949,71,4128;

(d) Krimen, L.I.; Cota, D.J.Org. React. 1969, 17, 213

[18] Carey, J.S.; Laffan, D.; Thomson, C.; Williams, M. T Org. Biomol Chem. 2006

[19] Mamani,L.; Heydari,A.; Sheykhan,M. App. Catal.A: General,384.2010,122-127

[20] Anxiionnat,B.; Guerinot,A.; Reymond,S.; Cossy, J.Tetrahedron letter.50.2009 3470-3473

[21] J.S Yadav, Bv.Subba Reddy, T. Pandurangam, Y. Jayasudan Reddy, Mandy K. Gupta. Catal. Commun.9. 2008 1229-1301

[22] Vivek Polshettiwar; Rajender S.Varma. Tetrahedron Letters.49.2008 2661-2664

[23] Gutmann,V.(1976).'' solvent effect on the reactivities of organometalic compounds'. Coord. Chem.Rev.18(2)

[24] Anastas, P.T.; Bartlett, L.B.; K irchhoff, M.M.; Williamson, T.C. Catalysis Today, 2000, 55, 11

[25] Anastas,P.T.; Warner,J.C.Green Chemistry: Theory and Practicep;Oxford Univers- Ity Prees :New York,1994,30

[26] Plechkova,N.V.; Seddon,K.R. Chem.Rev., 2008,37,123

[27] Helene.O.B.; Lionel,M. J.Mol.Catal.A: Chem., 2002,419,182

[28] Sun,J.; Forsyth,M.; Mac Falane ,D.R. J.Phys.Chem.B. 1998,102,8858

[29] Taylor, E.C.; Lee, K. Heterocycles. 1997, 45, 2229

[30] John,S.W.; Joseph,A.L.; Robert,A.W.; Charles,L.H. Inorg.Chem.,1982,21,1263

[31] Armand,A.F.; Lowell,A.K.; Joseph,A.L.; John,S.W. J.Phys.Cham.,1984,88,2609





بررسی کارایی حذف رنگهای دیآزو از محیط آبی به کمک پراکسیداز آزاد و تثبیتشده

مهسا گل بابایی *`، کمالالدین حقبین ^۲

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mahsa.golbabaie@gmail.com ۲ گروه زیست فرآوردههای گیاهی، پژوهشکده زیستفناوری کشاورزی، پژوهشگاه ملی و مهندسی ژنتیک و زیست فرآوری، تهران، ایران ۲ گروه زیست فرآوردههای گیاهی، پژوهشکده زیستفناوری کشاورزی، پژوهشگاه ملی و مهندسی ژنتیک و زیست فرآوری، تهران، ایران

چکیده: از روشهای مؤثر در حذف رنگهای سنتزی دیآزو از محیطهای آبی، استفاده از آنزیمهای اکسیدوردوکتاز است. تثبیت آنزیمها، به کاهش هزینههای این روش کمک شایانی میکند. در این تحقیق با استفاده از پراکسیداز حاصل از یک منبع گیاه خوراکی و تثبیت آن، حذف ترکیبات دیآزو موردبررسی قرار گرفت. **واژههای کلیدی:** پراکسیداز آزاد، پراکسیداز تثبیتشده، رنگهای دیآزو، فنلی، گوآیکولی، کتکولی، آنیلینی

مقدمه

رنگهای مصنوعی آلی مانند رنگهای دیآزو بهطور گستردهای در صنایع مختلفی چون صنایع غذایی و نساجی به کار میروند [۱]. رنگهای دیآزو بالای ۵۰٪ از مجموع مواد رنگرزی تولید شده در جهان را تشکیل میدهند و جز مهمترین و بزرگترین دسته مواد رنگزا میباشند [۱]. حضور گروه عاملی آزو در ساختار شیمیایی رنگها خود موجب پدید آمدن طیف وسیعی از رنگها می شود. برخی از این رنگ ها و برخی متابولیت های آروماتیک که به روش تبدیل زیستی اجزاء رنگها حاصل می شوند سرطانزا و یا جهشزا هستند. این مواد رنگی روزانه به میزان بسیار زیادی از طریق پسابهای صنعتی وارد آبهای جاری و زیرزمینی میشوند. حذف این رنگها از پسماندهای صنعتی خصوصاً در دهههای اخیر از چالشهای مهم محسوب می شود به طوری که تاکنون راه کار مقرون به صرفه ای یافت نشده است که به شکل مؤثری رنگزدایی از پساب صنایع را انجام دهد. به عنوان مثال، فرآیندهای تیمار آبهای آلوده به روش نوردهی، مواد شیمیایی و لجن فعال برای حذف رنگهای دیآزو مشکلزا بودهاند و عمدتاً مقرونبهصرفه هم نیستند؛ بنابراین بسیاری به استفاده از روشهای زیست-بنیان روی آوردهاند. این روشها دوست دار طبیعتاند و مزایایی چون عدم نیاز به مواد شیمیایی، کارایی بالا و عدم تولید مواد خطرناکتر را دارند. مطالعات اخیر نشان داده که آنزیمهای گوناگونی مانند پراکسیداز در اكسيداسيون و تبديلات زيستى تركيبات آروماتيك مؤثر مىباشند [١]. بعلاوه، پراکسیدازها از مهمترین آنزیمهای حذفکننده پراکسید هیدروژن به شمار می آیند که با فعالیت آن ها این ترکیب به آب تبدیل می گردد [۲]. در این راستا، جذب سطحی یکی از روشهای حذف رنگ خصوصاً رنگهای غیر قابلتجزیه است. جاذبهای نانوساختار با سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بالایی که دارند ضایعات کمتری تولید میکنند که قابل جمع آوری نیز میباشند. در کنار کارایی بسیار بالای فرآیندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد جاذب، کاربرد این فرآیند را از نظر اقتصادی نیز توجیه میکند. در این میان، مواد مزوپور سیلیسی به دلیل تخلخل زیاد، توزیع همگن اندازه منافذ، مساحت سطح بالا و سطح قابل کنترل موردتوجه قرار گرفتهاند. خواص نامبرده موجب شده تا این گروه از مواد کاندیدای مناسبی برای استفاده بهعنوان جاذب، کاتالیزور و غیره باشند. با ایجاد تغییراتی در داخل دیواره کانالها و یا اتصال گروههای عاملی مختلف بر روى سطح اين مواد مي توان باعث افزايش اين كاربردها شد. منافذ نسبتاً بزرگ

که سطح را افزایش و انتقال جرم را آسان کرده و در دسترس بودن غلظت بالایی از مکانهای فعال را ممکن می سازد و این مزیت استفاده از نانو حفرههای منظم سیلیسی در تصفیه پسابها است.

در این تحقیق، پراکسیداز بر روی ساختار متخلخل مواد هیبرید اگزروژل که دارای هسته نانو اکسید آهن هستند و خواص الکتریکی و مغناطیسی شاخصی مییابد تثبیت شد. سپس تجزیه چندین نوع رنگ دی آزو فنلی، گوآیکولی، کتکولی و آنیلینی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در مقایسه با پراکسیداز آزاد موردبررسی قرار گرفت.

مواد و روشها مواد

سولفات آمونیوم، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، کلرید آهن (III) شش آبه، کلرید آهن (II) چهار آبه، آمونیاک ۲۵٪، ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسیسیلان (APTES). ترکیبات دیآزو از چهار گروه فنل، کتکول، گوآیکول و آنیلین سنتز شدند. پراکسیداز استخراج و خالص سازی شده از گیاه مرزنجوش توسط آزمایشگاه دکتر حقیین در اختیار این تحقیق قرار گرفت. کلیه مواد شیمیایی و حلالهای موردنیاز از شرکتهای تجاری سیگما و مرک تهیه شدند.

سنتز نانوذرات اكسيد أهن

در این تحقیق از روش همرسوبی طبق ادبیات علمی و با اندکی تغییرات برای تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O4) استفاده شد. کلرید آهن (II) چهار آبه و کلرید آهن (III) شش آبه با نسبت وزنی ۲۰۱ به هم افزوده و در mL ۲۰۰ آب دو بار تقطیر حل شدند. آمونیاک ۲۵٪ (۲۲/۱۸ mL) قطرهقطره به محلول که به مدت ۱۰ min ۲۰ گاز نیتروژن در آن دمیده شده بود، در حضور جریان ثابت نیتروژن افزوده شد. در انتها در کوره ی آزمایشگاهی (Ω° ۸۸) به مدت min مدت ۳۰ min در انتها در کوره ی آزمایشگاهی (Ω° ۱۸) به بار شستشو با آب دیونیزه، در دامای محیط خشک شدند.

سنتز و فعالسازي اگزروژل تغییریافته

هیبرید اگزروژل مغناطیس با هیدرولیز مخلوط TEOS و APTES به روش سل-ژل در حضور نانوذرات اکسید آهن تهیه شد. ابتدا نانوذرات اکسید آهن (۲۰۰ mg) در اتانول ۹۶٪ (Δ۰ mL) به مدت ۱۰ min سونیکیت شدند. سپس (۶۸۷ μL) TEOS و ۶۸۷ μL) APTES با هم مخلوط و به محلول در حال سونیکیت شدن اکسید آهن، اضافه گردید. همزمان مقداری آب دو بار


سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

تقطیر (۱۰ mL) به مخلوط افزوده و min ۳۰ دیگر این مخلوط سونیکیت شد. بعد، هنگام روشن بودن دستگاه سونیکیتور، آمونیاک ۲۵٪ (۲۰ µL) اضافه و به مدت min ۵ سونیکیت ادامه یافت. سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۳ ۲ در دمای محیط در دستگاه تکان دهنده (۸۰ rpm) تکان داده و سپس سانتریفیوژ شمای محیط در دستگاه تکان دهنده (۸۰۰ rpm) تکان داده مو سپس سانتریفیوژ شبانه روز خشک و درنهایت، ذرات از الک (مش ۴۰۰) mm ۲۰۲۷ رد شدند. تثبیت پراکسیداز بر روی نانوذرات اکسید آهن

برای تثبیت پراکسیداز بر روی ذرات هیبرید اگزروژل مغناطیسی، سیانوریک کلراید (۷۵۰ mg) به عنوان اتصال دهنده ی عرضی در حلال استون (۳۵ mL) حل گردید. مخلوط به مدت ۲ h بر روی دستگاه تکان دهنده در (C° ۴) به آرامی تکان داده شد. در پایان، ذرات ۳ بار با استون (C° ۴) و سپس ۳ بار با آب دو بار تقطیر (C° ۴) شستشو داده شدند.

برای تثبیت آنزیم، (۱۰۰ mg) از پودر نانوذرات اکسید آهن به در ۱ mL محلول آنزیم اضافه شد و به مدت ۴ h در دمای محیط بر روی دستگاه تکاندهنده (۸۰ rpm) تکان داده شد. سپس ذرات از مخلوط توسط آهنربا جدا شده و ۳ بار با آب دیونیزه شستشو شد. رسوب حاصل در دمای محیط به مدت ۲–۱ روز خشک و بعد در دمای ۲^o ۴ نگهداری شد.

سنجش فعالیت پراکسیداز آزاد و تثبیتشده

فعالیت کاتالیستی آنزیم پرااکسیداز آزاد و تثبیتشده با استفاده از مشتقات دی آزو از سوبسترای گوآیکول به نام GASA (۴–(۴)–هیدروکسی–۳–متوکسی فنی) آزو]–بنزن سولفونیک اسید) تعیین شد [۲]. مخلوط واکنش حاوی ۲۴/۵ میکرومولار GASA و GASA (۳۳ mM) و مقدار مناسب پراکسیداز آزاد (۱۰۰ µLL) یا تثبیتشده (۹۰ mg) در محلول PBS (۱۰۰ mM) در pH بهینه برابر ۵/۵ (آزاد) و ۲۵/۵ (تثبیتشده) آماده گردید. واکنشهای آنزیمی به روش اسپکتروفتومتری از طریق کاهش چکالی نوری GASA GASA تانومتر در حجم کل mm ۲ از سل اسپکتروفتومتری کوارتز در دمای C° ۲۰±۱ با استفاده از اسپکتروفتومتر (Analytik Jena) +۲۰ mi استفاده از دنبال شد. ذرات اگزروژلی پس از اتمام زمان ۲ mi استفاده از آهنربا از محلول سوبسترا جدا و از پنبه رد شد. کلیه آزمایشها در سه تکرار انجام شد. تعیین مشخصات پراکسیداز آزاد و تثبیتشده

در این تحقیق تأثیر دما در محدوده ی C° ۸۰–۲۰، pH در محدوده ی ۳–۸۰ تعیین دامنه سوبسترایی پراکسیداز در حذف رنگهای دی آزو قبل و پس از تثبیت و نیز قابلیت استفاده مجدد پراکسیداز تثبیتشده به روش اسپکتروسکوپی موردبررسی قرار گرفت.

دامنهی سوبسترایی پراکسیداز با استفاده از ۱۵ سوبسترای سنتز شده از مشتقات رنگ دیآزو در ۸max هر سوبسترا در حضور مقدار ثابت پراکسیداز آزاد (μL) ۲۰) یا تثبیتشده (۹۰ mg) و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ (μ ۱۰) در بافر فسفات ۱۸ ۲/۰ با PH بهینه در دامنه طول موجی ۶۰۰ mm ۶۰۰–۲۴۰ و در دمای محیط موردبررسی قرار گرفت. دامنه سوبسترایی پراکسیداز تثبیتشده در حضور ۴ سوبسترای انتخابی از گروههای مختلف فنلی، کتکولی، گوآیولی و آنیلینی بررسی شد.

نتيجهها و بحث

نتایج بهدستآمده نشان میدهد که بیشینه فعالیت پراکسیداز آزاد و تثبیتشده بهترتیب در pH برابر ۵/۵ و ۶/۸ و در دمای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتی گراد حاصل گردید (شکل ۱). فعالیت پراکسیداز آزاد از pH ۲ به بالا دچار افت شد به گونهای که در pH ۸ تقریباً ۲۰٪ فعالیت اولیه خود را حفظ میکند. این در حالی است که در پراکسیداز تثبیتشده فعالیتی در pH مشابه دیده نمی شود. علاوه بر این، پراکسیداز تثبیتشده در دمای ۵۰ درجه به بالا از فعالیت آنزیمی بالاتری نسبت به پراکسیداز آزاد برخوردار است. بر اساس شکل ۲ در رابطه با توانایی استفاده مجدد از پراکسیداز تثبیتشده، پس از ۷ مرتبه استفاده تقریباً ۲۰٪ از فعالیت پراکسیداز تثبیتشده باقی مانده است.



شکل ۱. سنجش فعالیت آنزیمی پراکسیداز آزاد (•) و تثبیتشده (▲) تحت تأثیر دما (A) و PH های (B) متفاوت.



شکل ۲. مطالعه استفاده مجدد پراکسیداز تثبیتشده در حذف رنگهای دیآزو فنلی (ستون آبی) و گوآیکولی (ستون قرمز).

تمامی رنگهای دی آزو فنلی، کتکولی، گوآیکولی و آنیلینی پس از بهکارگیری همزمان پراکسیداز و پراکسید هیدروژن به سرعت اکسید شدند. از ۱۵ سوبسترای سنتز شده، نتایج آزمایشات از هر ۴ گروه رنگهای دی آزو ذکر شده برای پراکسیداز آزاد (شکل ۳) و پراکسیداز تثبیتشده (شکل ۴) بهعنوان نمونه نشان داده شده است.



شکل ۲. طیفهای UV-Visible مشتقات رنگی دی آزو (A) گوآیکول، (B) فنل، (C) کتکول و (D) آنیلین در حضور پراکسیداز آزاد در بافر فسفات ۰/۱ مولار با ۵/۵ pH









نتيجه گيري

یراکسیداز با موفقیت بر روی نانوذرات اکسید آهن با گروه آمینی از طریق اتصال کووالانسی تثبیت شد. پراکسیداز تثبیتشده دارای پایداری عملیاتی خوبی در دمای محیط بود. وجود بستر تثبیت با هسته مگنتی نهتنها جداسازی و بازیابی ساده و آسان آنزیم تثبیتشده را از محلول واکنش ممکن ساخت بلکه به دلیل خواص مغناطیسی قوی بستر تثبیت، مزیت سازگاری زیستی نیز به کاربردهای این روش افزوده شد. پراکسیداز تثبیتشده فعالیت بسیار خوبی را در استفاده مجدد از خود نشان داد طوری که پس از ۷ مرتبه استفاده همچنان دارای فعالیت بود. بستر تثبیت دمای بهینه را به سمت دمای بالاتر جابهجا کرده و pH واکنش را به سمت اسیدی بودن سوق داد. نتایج بهدست آمده از تأثیر پراکسیداز تثبیتشده بر روی رنگهای دیآزو همچون پراکسیداز آزاد مؤید توانایی آن در اکسید کردن رنگهای مذکور و همچنین موفقیت عمل تثبیت آنزیمی در این پژوهش میباشد. همان طور که از نتایج برمی آید، پراکسیداز تثبیت شده بیشترین تأثیر را در حذف رنگ کتکولی و سپس فنلی دارد. در صورتی که در پراکسیداز آزاد این تأثیر ابتدا در رنگ گوآیکولی و سپس فنلی مشاهده شد. درنهایت می وان ادعا کرد که در این پژوهش روش حذف آلایندههای رنگی با توجه به مزایای زیادتری که نسبت به سایر روشهای متداول (شیمیایی و...) دارد همچون قابلیت استفاده مجدد و افزایش ماندگاری پراکسیداز تثبیتشده درنتیجه کاهش مقدار آنزیم مصرفی، کاربرد آن در زیست پالایی آلایندهها در مقایسه با پراکسیداز آزاد بهعنوان یک گزینه مناسب، مقرون به صرفه و کارآمدتر مطرح می باشد که در مورد آنزیم گیاه مرزنجوش تابه حال انجام نشده است.

منابع

[1] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs", Heliyon, 5 (2019).

[2] F. Mirazizi, A. Bahrami, K. Haghbeen, "Evaluation of oxidative enzymes for efficient oxidation of aniline and phenolic pollutants". Environmental Science and Technology, (2017).





م. حسنی ^۱، ر. گل حسینی ^۱^۹، علیرضا محمد رضایی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: rgolhosseini@kashanu.ac.ir ^۱ دپارتمان مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران ^۲ واحد تحقیق و توسعه، شرکت اکسیر نوین فرایند آسیا، تهران، ایران

چکیده: در این مقاله بهینهسازی واکنش هیدروژن زدایی ایزوبوتان بر روی کاتالیست پلاتین-قلع بر پایه گاما آلومینا با بررسی اثرات دمایی در محدوده C[°] –۵۷۵ م ۵۹۰ نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن ۲–۵۰ -^{H2}/_{HC} و سرعت فضایی ^{1–}۳ hr بر میزان تبدیل و گزینش پذیری بررسی می شود. با استفاده از نرمافزار طراحی آزمایش Esign-Expert 8.0.1 و مدل RSM، شرایط بهینه شامل ¹/_{HC} +¹ ، ¹/_{HC} + ۲ hr ³ و میزان تبدیل ایزوبوتان و گزینش پذیری به ترتیب ۳۵%، ۹۴% مشخص می شود.

واژههای کلیدی: هیدروژنزدایی ایزوبوتان، کاتالیست پلاتین-قلع-گاما آلومینا، طراحی آزمایش، مدل RSM

مقدمه

هیدروژنزدایی پارافینهای سبک یکی از روشهای مهم در تولید الفین میباشد که از سال ۱۹۳۰ تولید آن شروع شد. در جنگ جهانی دوم، هیدروژنزدایی کاتالیستی بوتان تحت کاتالیست کروم-آلومینا برای تولید بوتن تست شد. هیدروژنزدایی بوتان تحت کاتالیست کروم-آلومینا اولین بار به طور تجاری در لئونا در آلمان انجام شد و به طور مستقل به وسیله شرکت UOP در آمریکا به همراه هم با ICI در انگلستان توسعه یافت. امروزه ترکیبات اکسیژندار مانند: بهمراه هم با ICI در انگلستان توسعه یافت. امروزه ترکیبات اکسیژندار مانند: بالابردن عدد اوکتان بنزین می باشد که به عنوان جایگزین سرب جهت دستیابی به احتراق بهتر در بنزین و گازوئیل مورد استفاده قرار می گیرد. ماده اولیه تولید به احتراق بهتر در بنزین و گازوئیل مورد استفاده قرار می گیرد. ماده اولیه تولید متالع پتروشیمی تولید می شود [۱].

MTBE اولین بار در اواخر دهه ۱۹۷۰ در غلظت تقریباً ۲–۷ درصد حجمی در ایتالیا و آمریکا تهیه شد و مصرف آن در ایران نیز از سال ۱۳۷۹ آغاز شد [۲]. **بخش تجربی**

در این تحقیق کاتالیست مورد استفاده، پلاتین-قلع-گاما آلومینا به روش همرسوبی ساخته شده است. نتایج حاصل از آنالیز کاتالیست در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱. مشخصات كاتاليست

درصد کلر	اندازه حفرات (nm)	$({ m m}^2/{ m gr})$ مساحت سطح
1.1	10.74	180

جهت آزمون راکتوری از راکتور بستر ثابت از جنس کوارتز با قطر و ارتفاع بستر بهترتیب ۲۱ و ۶۸۰ میلیمتر استفاده شد و همچنین جریان بهصورت پلاگ ایزوترمال فرض گردید. از دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل Agilent محصولات در فرایند استفاده شد. در طراحی آزمایش از نرمافزار Design-محصولات در فرایند استفاده شد. در طراحی آزمایش از نرمافزار Box-Behnke Design اهمیت تأثیر هر متغیر روی پاسخها و از روش Box-Behnke Design از مایشات

به جهت صرفهجویی در هزینه ها استفاده می شود. BBD با سه پارامتر ذکر شده، شامل ۱۲ آزمایش به اضافه ی ۵ آزمایش با مقادیر پارامترهای فرآیند در سطح مرکزی است؛ بنابراین طراحی به طورکلی ۱۷ آزمایش را در برمی گیرد. تحلیل آماری به وسیله ی تعیین سطوح فاکتورها انجام می شود، بنابراین مدل چند جمله ای درجه دو، مناسب برای توصیف تبدیل و گزینش پذیری و مدل خطی برای بهره ی فرآیند هیدروژن زدایی ایزوبوتان می باشد. سطوح متغیرها باید به گونه ای انتخاب شوند که پاسخ به دست آمده در محدودهٔ اسمی باشد. بنابراین، با توجه به اطلاعات به دست آمده از واحدهای صنعتی هیدروژن زدایی ایزوبوتان، مقادیر طبق جدول ۲ برای متغیرها در سه سطح انتخاب می شود. ایزوبوتان، مقادیر طبق جدول ۲ برای متغیرها در سه سطح انتخاب می شود.

حد بالا	حد میانه	حد پايين	نام متغير
۵۹۰	۵۸۲.۵	۵۷۵	دما
۲	1.70	۵.+	^{H₂} / _{CH}
٣	٢	1	WHSV

نتيجهها و بحث

نمودارهای سطوح سهبعدی در شکل ۱ به تحلیل رابطه میزان تبدیل با مقادیر مختلف T و $H_2/_{HC}$ و سرعت فضایی پرداخته است. در هر سه حالت ذکر شده یکی از متغیرها که شامل دما در $^{\circ}$ ۵۸۲/۵ ، $H_2/_{HC}$ در ۱.۲.۵ و WHSV در $^{-1}$ ثابت نگهداشته می شود









(ب نمودار سهبعدی اثرات الف) دما و $\frac{H_2}{HC}$ ، ب) دما و WHSV و ج WHSV و ج) $\frac{H_2}{HC}$ و WHSV و ج

در شکل۱، نمودارهای الف و ج نشان میدهد که با افزایش میزان نسبت هیدروژن به هیدروکربنها، میزان تبدیل کاهش مییابد. در سطوح میانی حداکثر میزان تبدیل برای فاکتور نسبت هیدروژن به هیدروکربن در نسبت ۵.۵ مشاهده میشود. این اثر نتیجه ضریب منفی درجه دوم فاکتور نسبت هیدروژن به هیدروکربن میباشد.

در شکل ۱، نمودارهای ب و ج نشان میدهد که با افزایش میزان سرعت فضایی، میزان تبدیل واکنش هیدروژن زدایی ایزوبوتان کاهش مییابد مشخص است که بیشترین میزان تبدیل در کمترین میزان سرعت فضایی و بیشترین زمان ماند است، بنابراین برای شرایط بهینه میانگین مقادیر سرعت فضایی را در نظر می گیریم. پس در شرایط بهینه سرعت فضایی برابر با ⁻⁻ thr می باشد.

در شکل ۱، نمودارهای الف و ب نشان میدهد که دما رابطه مستقیم با درصد تبدیل ایزوبوتان دارد با افزایش دما میزان تبدیل افزایش مییابد. میزان درصد تبدیل با افزایش دما به حداکثر مقدار خود برابر با ۳۵% میرسد.

با توجه به تحلیل نمودارهای سهبعدی در شکل ۱ شرایط بهینه برای واکنش هیدروژنزدایی ایزوبوتان بر روی کاتالیست صنعتی پلاتین-قلع-گاما آلومینا برای سه پارامتر شامل ۲۰۵ Hsv = ۲hr⁻¹، ^{H2}/_{HC}، ۳۵۰ FT ، ۲۹۰ ۲۴ مشخص می شود.

نتيجەگىرى

مطابق دادههای آزمایشگاهی مشخص می شود که پارامتر T رابطهی مستقیم با درصد تبدیل ایزوبوتان داشته در حالی که $\frac{H^2}{HC}$ و WHSV رابطهای عکس با تبدیل دارند. پارامتر T رابطهای عکس با گزینش پذیری ایزوبوتن داشته درحالی که با $\frac{H^2}{HC}$ ، گزینش پذیری ابتدا افزایش سپس کاهش می یابد و با افزایش WHSV میزان گزینش پذیری کاهش می یابد. تغییرات پارامتر T رابطه

مستقیم با بهره داشته و دو پارامتر دیگر شامل $^{\rm H_2}/_{\rm HC}$ و WHSV رابطهی عکس با بهره دارند. تغییرات سه پارامتر $^{\rm H_2}/_{\rm HC}$ و WHSV نسبت به درصد تبدیل و گزینش پذیری بهصورت تابعی سهمی تغییر کرده درحالی که نسبت به بهره بهصورت یک تابع خطی تغییر می یابد. میزان تبدیل ایزوبوتان و گزینش پذیری بهترتیب ۳۵%، ۹۴% برای واکنش $^{\rm H_2}/_{\rm HC} = r = 590$ °C میزان تبدیل ایزوبوتان، در شرایط بهینه $^{\rm H_2}/_{\rm HC} = r = 590$

[1]-S.T. Korhonen, S.M.K. Airaksinen, M.A. Bañares, A.O.I. Krause. "Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts." Appl. Catal. A Gen. 333 (2007) 30–41.

[2] - Ambrose J H, Ellemder C H, Townsend R(1976)" Thermodynamic Properties Of Organic Oxygen Compounds, XLIII. Vapor Pressures Of Some Ethers". Chemistry Thermodynamics; 8 (1):165-178.





ساخت و مشخصهیابی پایه آمین برای حذف گاز کربن دیاکسید

حسین دهقانی ^۱، احمد مومنزاده ^۳، اکرم السادات حسینی ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: taha.stat1369@gmail.com ^۱ گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران ^۲ گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران ^۳ گروه آمار، دانشکده ریاضی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: باتوجهبه اهمیت حذف CO2 از محیط، در این پژوهش جاذبهایی بر پایه آمین با تغییر نوع و درصد ترکیبات مؤثر بر میزان و کیفیت جذب آن ساخته شده و با نمونههای داخلی و خارجی مقایسه شده است. جاذب آمینی این پژوهش را میتوان جایگزین نمونههای داخلی کرد. **واژههای کلیدی:** گاز CO2، جذب فیزیکی، جاذب پایه آمین.

مقدمه

راههای متفاوتی برای کاهش دیاکسید کربن از مخلوطهای گازی وجود دارد که از جمله آن ها می توان به جذب با حلال مایع، جداسازی غشایی، روش های تبریدی و جذب روی جاذب اشاره کرد. روشهای جذب را میتوان به دو دسته جذب در فاز جامد (جذب فیزیکی و جذب شیمیایی) و جذب در فاز مایع (جذب فیزیکی و جذب شیمیایی) تقسیم کرد. در این پژوهش، روش حذف با استفاده از جذب فیزیکی روی جامد مدنظر است. از روش جذب دی اکسید کربن روی سطوح جامد بیش تر در محیطهای بسته مانند هواپیماها و زیردریاییهای نظامی استفاده می شود. جاذب های جامد محدوده وسیعی دارند که می توان به کربن فعال، غربال های مولکولی (CMS)، زئولیت، سیلیکاژل، آلومینای فعال، جاذب-های اکسید فلزی و هیدروکسید فلزی اشاره کرد. این جاذبها در فرایند تصفیه هوا، استخراج جامد، تقطیر، جذب و دفع گاز و واکنش ناهمگن کاتالیستی کاربرد دارند. در فرایند جذب کربن دی کسید بر روی بستر جامد (جذب فیزیکی)، دو ویژگی ظرفیت و قدرت انتخاب پذیری جاذب از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به اهمیت جاذبهای بر پایه آمین برای جذب کربن دی کسید، این پژوهش بر ساخت و ارزیابی این نوع جاذب متمرکز است [۱]. تیموتی آنیان وو و همکاران در سال ۲۰۲۲ در پژوهشی با عنوان «جذب CO2 (شامل جذب مستقیم هوا) و گوگردزدایی گاز طبیعی سیلیس دووجهی سلسله مراتبی پیوند آمین»، بر این نکته تأکید داشتند که پیوند آمین در شرایط آبدار بهعنوان یک راهحل اميدواركننده براي توسعه جاذبهاي پيوند آمين با بار آمين بالا و عملكرد جذب عالى درحال ظهور است [٢]. نوبرزاد و همكاران در سال ٢٠٢١، در پژوهش خود به بررسی ظرفیت جذب و رفتار سیالسازی نانولولههای کربنی چند جدارهای با عامل آمین پوشش داده شده با سیلیس (MWCNTs) پرداختند. [۳]. الخباز و همکاران در ۲۰۱۸، در پژوهشی با عنوان «جذب دی اکسید کربن بر روی سیلیس اصلاحشده با آمین: اثر بازی بودن آمین و عامل آنتروپی بر گرمای ایزوستریک جذب» به بررسی روشهای جذب دیاکسیدکربن بر روی سیلیس اصلاحشده با آمین پرداختند. جاذبهای آمینی جامد با داشتن ظرفیت-های بالای جذب CO₂ و گزینش پذیری بالای CO₂ و قابلیت پوشاندن محدودیتها و معایب (مانند خوردگی، بازسازی کارآمد انرژی، اکسیداسیون و تخریب آمینهای مایع) فناوری فعلی حذف دی کسید کربن که در شستشو توسط آلکانول آمین های مایع دیده می شد را دارا هستند [۴]. بااین حال، برخی از مقالات

همچنین بر تجزیهوتحلیل و تعیین کمیت قدرت برهمکنش بین آمین و دی-اکسیدکربن متمرکز شدهاند که از نقطهنظر عملی در توسعه جاذبهای جدید مهم است.

بخش تجربى

همان طور که اشاره شد روشهای گوناگونی برای جذب دیاکسید کربن وجود دارد. روش این پژوهش مبتنی بر شاخت و مشخصهیابی پایه آمین برای جذب CO2 میباشد. شاخت جاذب به این صورت است که ابتدا مقادیر مشخصی از تترااتیلن پنتامین، پلیاتیلن ایمین و پایههای آلومینا، زئولیت، سیلیکاژل و کربن-اکتیو وزن گردید. ۶ گرم از مواد پایه جاذب را با محلول حاوی ۱/۷ میلی لیتر آب و ۱/۸ آمین به مدت ۳۰ دقیقه هم زده و نمونه جاذبها در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت در آون معمولی خشک شدند.

نتيجهها و بحث

به منظور بررسی اثر پایه، آمین و غلظت بر میزان جذب جاذب دی اکسید کربن، ابتدا مقادیر دما، مقدار پایه ثابت نگه داشته شد. سپس به تر تیب با تغییر پایه، آمین و غلظت میزان جذب جاذب دی اکسید کربن بررسی شد. مقادیر هر یک از ترکیبات و نیز زمان اشباع و درصد ظرفیت جذب جاذب در جدول های ۱ تا ۳ نشان داده شده است. نمودارهای ۱ تا ۳ نیز به تر تیب مربوط به زمان اشباع و درصد جذب پایه ها، آمین ها و غلظت های متفاوت است.

ظرفیت جذب (درصد)	زمان اشباع جاذب (دقیقہ)	مقدار پایه (گرم)	جریان (میلیلیتر بر دقیقه)	پايە
٣/٨٩	۲۵/۵۵	۶	۵	كربن اكتيو
١/•٨	٧/١	۶	۵	آلومينا
١/٢٨	٨/٣	۶	۵	سىليكاژل
۲/۳	۱۵/۲	۶	۵	زئوليت

جدول ۱. بررسی اثر پایه بر میزان جذب جاذب دی اکسیدکربن

برای انجام این آزمایش، مقدار ۶ گرم جاذب در محفظه نگهدارنده جاذب ریخته شده و در محل ویژه خود در سیستم جذب گاز نصب شد. ورودی این سیستم، گاز خالص CO2 است که با سرعت ۵ میلی لیتر بر دقیقه از درون جاذب عبور داده شد. خروجی سیستم، گاز خالص CO2 است که توسط جاذب جذب نشده و از آن عبور کرده است. به منظور اندازه گیری و ثبت میزان گاز CO2 خروجی، سیستم جذب گاز به دستگاه GC آنلاین متصل و توسط آن ارزیابی ها انجام







شد. همان طور که مشاهده می شود بیش ترین زمان اشباع و ظرفیت جذب مربوط به كربن اكتيو مي باشد.

بهمنظور بررسی اثر آمین ابتدا مقادیر فلو، دما و غلظت ثابت نگه داشته شد. سپس با تغییر آمین، میزان جذب جاذب دیاکسیدکربن بررسی شد. مقادیر هر یک از ترکیبات در جدول ۲ نشان داده شده است.

يزان جذب جاذب دىاكسيدكربر	بررسی اثر آمین بر .	۲. مقادیر ترکیبات در	جدول
---------------------------	---------------------	----------------------	------

ظرفیت جذب (درصد)	زمان اشباع جاذب (دقیقه)	فلو (میلیلیتر بر دقیقه)	حلال	غلظت	أمين
۶/۲۵	41/4	7.	آب	۲۰٪	PEI
۵/۶۳	۳۷/۳	× 10	متانول	۲۰٪	PEI
۴/۷۴	21/12	۲.	اتانول	۲۰٪	PEI
۲/۷۵	١٨/٢	7. (آب 🔨	۲۰٪	TEPA
۲/۲۹	10/14	۲.	متانول	۲۰٪	TEPA
۲/۰۹	18/04	۲.	اتانول	۲۰%	TEPA

جدول ۳. زمان اشباع جذب و ظرفیت جذب جاذب دی کسید کربن در غلظتهای

	متفاوت						
ظرفیت جذب (٪)	زمان اشباع جذب (دقیقه)	فلو (میلیلیتر بر دقیقه)	غلظت (٪)				
۲/۲۵	۱۵	۲.	۱۰				
۳/۷۵	۲۵	۲۰	۲۰				
۴/۸	٣٢	۲۰ 🧲	۳۰				
۵/۵۵	٣٧	۲.	۴.				
۶/۱۵	41	۲.	۵۰				
۴/۵	٣٠	۲.	۶.				











بیش *تر*ین ظرفیت و زمان اشباع جذب جاذب دی کسید کربن هنگام استفاده از پلی اتیلن ایمین در دمای ۸۰ درجه با آون معمولی و با ۳ ساعت خشک کردن اتفاق افتاده است. همچنین نتایج نشان داد در غلظت ۵۰ درصد بيشترين ظرفيت جذب و بهترين زمان اشباع جذب جاذب بهدست آمده است. با افزایش غلظت، ظرفیت جذب و بهترین زمان اشباع جذب جاذب كاهش مي يابد. همچنين با افزايش مقدار جاذب زمان اشباع جذب نيز افزايش مىيابد زيرا با افزايش مقدار جاذب تعداد مولكولهاى جاذب افزایش یافته و با سرعت ثابت گاز ورودی به زمان بیشتری برای واكنش با گاز دىاكسيدكربن نياز دارد؛ اما ظرفيت جذب جاذب تغيير چندانی نمی کند زیرا با افزایش مقدار جاذب، مقدار دی اکسید کربن جذب شده در جاذب نیز تغییر می کند و درنتیجه نسبت آن که همان ظرفیت جذب است ثابت باقی می ماند. زمان اشباع و ظرفیت جذب نمونه-های بهینه ساخته شده در این پژوهش در مقایسه با نمونههای داخلی تفاوت محسوسی دارند و در عمل، بهتر از نمونههای حاضر هستند اما این دو نمونه تفاوت فاحشى با نمونه خارجي موجود دارند و بايد راهحلي براي آن اندیشیده شود. آنچه قابل توجه است این است که جاذب آمینی این پژوهش را میتوان جایگزین نمونههای داخلی کرد. منابع

[1] A. Abbasi, M.M. Nasef, S. Kheawhom, R. Faridi-Majidi, M. Takeshid, E. AbouzariLotfe, T. Choongg,



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



"Amine functionalized radiation induced grafted polyolefin nanofibers for CO2 adsorption", Radiat. Phys. Chem. 156 (2019) 58–66.

[2] J.Timothy Anyanwu, Y. Wang and R.T. Yang, "CO2 capture (including direct air capture) and natural gas desulfurization of amine-grafted hierarchical bimodal silica", Chemical Engineering Journal 427 (2022) 131561.

[3] M.J. Nobarzad, M. Tahmasebpoor, M. Imani, C. Pevida and S. Zeinali Heris, "Improved CO₂ adsorption capacity and fluidization behavior of silica-coated amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes", Journal of Environmental Chemical Engineering 9 (2021) 105786.

[4] . M.A. Alkhabbaz, P. Bollini, G. Shiou Foo, Carsten Sievers, Ch.W. Jones, "Important roles of enthalpic and entropic contributions to CO₂ capture from simulated flue gas and ambient air using mesoporous silica grafted amines", J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 13170-13173.





بررسی سینتیکی تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان در راکتور لولهای

سید حمید اسماعیلی فرج ^۱۴ سید عبدالمجید خاکسار ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: h.esmaeili@shahroodut.ac.ir ^۱ گروه مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران ۲ رئیس مجتمع پتروشیمی نوری، عسلویه، ایران

چکیده: در این تحقیق، از فرآیند تبدیل کاتالیستی سولفیدهیدروژن به متیل مرکاپتان، در حضور یک کاتالیست صنعتی از جنس K2WO4/Al2O3، بهعنوان روشی نوین برای شیرینسازی گازهای ترش، استفاده گردید. برای بررسی سینتیک واکنش، از یک سیستم آزمایشگاهی استفاده گردید. مرتبه سرعت واکنش برحسب غلظتهای سولفید هیدروژن و متانول بهترتیب حدود ۱ و ۰/۲ به دست آمد. **واژههای کلیدی:** سرعت واکنش، سولفید هیدروژن، مرکاپتان، راکتور لولهای، میزان تبدیل

مقدمه

بهدلیل مشکلاتی که ترکیبات سولفوردار برای واحدهای فرآیندی ایجاد میکنند، موضوع شیرینسازی گازهای ترش، یکی از مهمترین فرآیندهای موجود در صنایع شیمیایی است [۱]. گوگرد و ترکیبات آن، موجب بروز خوردگی در تجهیزات و خطوط لوله می شوند [۱]. علاوه بر این، حضور ترکیبات گوگردی در گاز طبیعی، بوی ناخوشایندی به همراه خواهد داشت. این ترکیبات برای برخى كاتاليستهاى مهم، منجمله كاتاليستهاى نفتا ريفورمينگ و ایزومریزاسیون زایلینها، سمّ محسوب شده و فعالیت این کاتالیستها را کاهش میدهد [7]. آنالیز گازهای ترش نیز، مستلزم به کارگیری تجهیزات و متریالهای خاص میباشد. همین امر موجب شده است تا روزبه روز، حدّ مجاز ترکیبات سولفوردار، در برشهای مختلف نفت و گاز، کاهش یابد [۳]. یکی از مهم ترین ترکیبات گو گرددار موجود در برش های نفتی و گازی، گاز سمی و کشندهی سولفید هیدروژن است. در بسیاری از پالایشگاههای نفت و گاز و در برخی از واحدهای پتروشیمی، بهمنظور حذف سولفید هیدروژن موجود در گاز ترش، از فرایند کلاوس بهینه شده استفاده می شود [۴]. در این فرآیند، گاز سولفید هیدروژن به گوگرد جامد تبدیل می شود که هم نگهداری آن، مستلزم صرف هزینه است و هم بر اثر انتشار ذرات گوگرد جامد در هوا و زمینهای اطراف، مشكلات تنفسى و ألودگى أبوخاك به وجود مى أورد [۵]. اغلب فرآيندهاى رایج برای حذف H₂S، بر اساس تبدیل H₂S به گوگرد کار می کنند. در بهترین شرایط که گوگرد استحصال شده کیفیت لازم برای عرضه به بازار را دارا باشد، یافتن بازار مناسب برای آن و نیز قیمت نسبتاً پایین آن (200-300\$/ton)، برای دارندگان این فرآیند، مشکلساز خواهد بود [۶]. در این تحقیق، امکان تبديل سولفيد هيدروژن، به متيل مركاپتان از طريق واكنش متانول با سولفيد هیدروژن در حضور کاتالیست صنعتی موردبررسی قرار می گیرد.

بخش تجربى

در این پژوهش از سولفید هیدروژن حاصل از شیرینسازی گاز ترش در پتروشیمی نوری استفاده شده است. متانول صنعتی با خلوص بالا ساخت شرکت پتروشیمی شیراز مورد استفاده قرار گرفته شده است. کاتالیست تجاری -IKT 31 از کشور روسیه خریداری و تمامی تستها با استفاده از همین کاتالیست

انجام شدند. این کاتالیست از جنس K2WO4/Al2O3 است. شماتیک فرآیند آزمایشگاهی بکار رفته بهصورت شکل (۱) میباشد. واکنش در یک راکتور لوله-ای که از کاتالیست پر شده است انجام میشود. غلظت سولفید هیدروژن در ورودی و خروجی از کاتالیست با استفاده از دستگاه دراگر اندازه گیری شده است. اساس کار دستگاه مذکور مبتنی بر استاندارد ASTM D4810 میباشد. غلظت متانول و متیل مرکاپتان با استفاده از آنالیز کروماتوگرافی گازی صورت گرفته است. کنترل شدتجریان خوراک ورودی به راکتور توسط دو دستگاه کنترلکننده جریان ساخت شرکت بروکس، آمریکا، صورت گرفته است.



شکل ۱. شماتیک سیستم آزمایشات

جهت بررسی سینتیک واکنش مقادیر مختلف وزنی از کاتالیست مورد نظر در راکتور قرار گرفته و خوراک لازم به داخل راکتور تزریق می شود. واکنش احتمالی تولید متیل مرکاپتان با استفاده از سولفید هیدروژن و متانول به عنوان خوراک در حضور کاتالیست مناسب به شرح زیر انجام می گیرد:

H₂S(g) + CH₃OH (g) \Rightarrow CH₃SH (g) + H₂O(g) (۱) سولفید هیدروژن بهعنوان ترکیب محدودکننده و با نسبت مولی ۳: ۲ با متانول وارد راکتور شده و واکنش آنها در دماهای مختلف ۶۰۰ ۶۶۲۵ و ۶۵۰ کلوین موردبررسی قرار می گیرد. میزان تبدیل سولفید هیدروژن از اختلاف غلظت آن در قبل و بعد از واکنش محاسبه می شود. برای به دست آوردن سرعت واکنش در هر حالت می توان از معادله عملکرد راکتور لوله ای استفاده نمود:

$$\frac{W_{cat}}{F_i^0} = \int_{X_{i,in}}^{X_{i,out}} \frac{dX_i}{-r_i} \to d\left(\frac{W_{cat}}{F_i^0}\right) = \frac{dX_i}{-r_i} \to -r_i = \frac{dX_i}{d\left(\frac{W_{cat}}{F_i^0}\right)}$$
(7)

در این رابطه Wcat منظور وزن کاتالیست برحسب گرم است، Fi⁰ دبی مولی خوراک است که ثابت و برابر با ۸/۰۸۸ mol/hr است. Xi میزان تبدیل و ri





سرعت واکنشدهنده i میباشد. در بازههای کوچک ΔW میتوان رابطه فوق را بهصورت زیر نیز در نظر گرفت:

$$-\mathbf{r}_{i} = \frac{\Delta \mathbf{X}_{i}}{\Delta \left(\frac{\mathbf{W}_{cat}}{\mathbf{F}_{i}^{0}}\right)} \tag{7}$$

با استفاده از رابطه (۳) میتوان در هر آزمون مقادیر سرعت را تخمین زد و متعاقباً با دانستن مقادیر سرعت میتوان با استفاده از قانون توانی معادله سرعت را بهصورت زیر به دست آورد:

$$-r_{i} = K(C_{H_{2}S})^{n}(C_{CH_{3}OH})^{m}$$

نتيجهها و بحث

(۴)

در این بخش ابتدا نتایج حاصل از تستهای آزمایشگاهی ارائه می شود و سپس در ادامه ثوابت معادله سینتیکی تعیین می شوند. نتایج حاصل از انجام آزمایشات به صورت میزان تبدیل سولفید هیدروژن در مقادیر مختلف وزن کاتالیست شامل ۰، ۱۰، ۲۰ تا ۱۴۰ گرم کاتالیست در جدول (۱) گزارش شده است. سپس با استفاده از رابطه (۳) مقادیر سرعت واکنش تخمین زده شده است. برای تعیین معادله سینتیکی کافیست معادله (۴) را بر مقادیر سرعت گزارش شده در جدول (۱) برازش نمود. این کار در نرمافزار MATLAB و با استفاده از ابزار (۲) به tool صورت گرفته است. نتایج حاصل از برازش معادله (۴) در جدول (۲) به تفکیک برای هر دما ذکر شده است.

با استفاده از دادههای مندرج در جدول (۲) میتوان انرژی فعالسازی و ضریب فرکانس را برای واکنش مذبور به دست آورد. برای این منظور از معادله آرنیوس بهصورت زیر استفاده میشود.

$$K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \rightarrow \ln K = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \qquad (\Delta)$$

با برازش یک خط بر مقادیر Ln K برحسب معکوس دما دو فاکتور Ln ko و E/R را بهصورت شیب و عرض از مبدأ نتیجه خواهد داد. این فرآیند در شکل (۲) نشان داده شده است.

W,	WHSV,	H ₂ s	، تبدیل %S	کی میزان	H ₂	ىرعت مصرف Smol/gr	 hr
gr	1/hr	۶۵۰K	۶raK	۶K	۶۵۰K	۶raK	۶۰۰K
١٠	٣٣	۵/۷۹	۵/۳۶	۶/۷۳	4/91	۵/۴۴	4/34
۲.	18/0	۱۰/۸۸	۹/۶۵	17/47	4/17	4/84	۳/۴۷
۳۰))	10/77	18/78	۲/۸۱	٣/۶٣	4/88	٣/٣
۴۰	٨/٢٥	51/18	17/49	74/94	4/88	۵/۴۵	۳/۰۲
۵۰	818	20/90	۲۰/۸۲	27/28	۳/۸۷	٣/٠٢	7/77
۶.	۵/۵	۳۰/۱۴	74/19	31/41	٣/٣٩	۲/۲۱	۲/۷۳
٧٠	۴/۷۱	۳۵/۵۳	۲۸/۵۵	34/24	4/38	۲/۵۳	۳/۵۳
٨٠	4/17	4./.1	۳۰/۹۲	۳۵/۸۸	۳/۶۳	١/٠٨	1/97
٩٠	۳/۶۷	41/11	۳۳/۲۸	36/10	٠/٨٨	•/77	١/٩١
۱۰۰	۳/۳	41/21	37/80	۳۷/۳۵	٠/٣٩	٠/٩٧	۰/۵۱
11.	٣	41/47	۳۳/۰۱	۳۶/۰۸	٠/٠٩	۱/۰۳	٠/٢٩
17.	۲/۷۵	40/41	۳۲/۳۸	36/14	۰/۸۱	۰/۶	۰/۵۱
18.	۲/۵۴	41/11	۳۱/۷۵	37/22	۱/۴۵	٠/۵٩	۰/۵۱
14.	۲/۳۶	47/08	۳۳/۱۱	۳۷/۲۹	٠/١٧	٠/٢١	١/١

جدول ۱. نتایج حاصل از تستهای آزمایشگاهی

جدول ۲. پارامترهای معادله سینتیکی حاصل از برازش

		5.1		
پارامىر	۶۵۰	820	۶	ميانكين
К	75/87	۲ ۳/۴۹	۲۰/۸۹	-
n	1/+74	١/٠ ١٧	1/+07	1/+74
m	۰/۱۳۸	۰/۱۹۶	۰/۲۷۳	+/7+7
R ²	٠/٩٨٧٨	٠/٩۶ ٧ ٧	•/984	-



شکل ۲. نمودار برازش مقادیر ثابت سرعت برحسب معکوس دما مطابق با معادله آرنیوس

براین اساس معادله سینتیکی واکنش (۱) بهصورت رابطه (۶) قابل تعریف است. $-r_{H_2S} = 420.36 \ e^{-\frac{1801.7}{T}} (C_{H_2S})^{1.034} (C_{CH_3OH})^{0.2}$ (۶) لازم بذکر است که ضریب فرکانس برابر با $\frac{L^{1.2}}{mol^{0.2}.gr.hr}$ بهدست آمده است. فعال سازی برابر با ۱۴۹۷۹ j/mol

نتيجهگيرى

در این پژوهش تبدیل سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان، در حضور یک کاتالیست صنعتی از جنس K2WO4/Al₂O3، موردبررسی قرار گرفت. برای بررسی سینتیک واکنش، از یک سیستم آزمایشگاهی مجهز به راکتور لولهای استفاده گردید. در سه دمای ۶۰۰ ۵۶۶ و ۶۵۰ کلوین به ازای مقادیر مختلف وزن کاتالیست تا ۱۴۰ گرم میزان تبدیل سولفید هیدروژن اندازه گیری شد. در ادامه سرعت واکنش توسط قانون توانی مورد برازش قرار گرفت. مرتبه واکنش برای سولفید هیدروژن و متانول بهترتیب حدود ۱ و ۰۲ به دست آمد. با استفاده از معادله آرنیوس ضریب فرکانس و انرژی فعالسازی به دست آمد.

منابع

- E.A., Emam, Gas flaring in industry: an overview. Pet. Coa., 57 (2015) 532-555.
- [2] S.H., Esmaeili-Faraj, A Hassanzadeh, F Shakeriankhoo, S Hosseini, B Vaferi, Diesel fuel desulfurization by alumina/polymer nanocomposite membrane: Experimental analysis and modeling by the response surface methodology, Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 164, (2021), 108396.
- [3] S.K., Ganguly, G., Das, S., Kumar, B., Sain, M.O., Garg, Catalytic Oxidation of Mercaptans in Light Oil Sweetening: Kinetics and Reactor Design, Chem. Eng. Transac. 32 (2013) 661-666.
- [4] S.H., Esmaeili-Faraj, A., Bijani, M., Saei-Moghaddam, Simulation and Optimization of Demercaptanization of Propane and Butane in South Pars Gas, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 3 (2019) 3-14.
- [5] Siefers, A.M., A novel and cost-effective hydrogen sulfide removal technology using tire derived rubber particles. (2010).
- [6] V., Bahrpeyma, An assessment on sour gas sweetening unit and new biological methods for H2S removal. Farayandno, 11(2016) 70-81





شبیهسازی فرأیند کاتالیستی مرکایتانزدایی از LPG در پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی با شبکه

عصبي مصنوعي

سيد حميد اسماعيلي فرج آدرس ايميل نويسنده مسئول: h.esmaeili@shahroodut.ac.ir ا گروه مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود ۳۹۱۹۹۹۵۱۶۱، شاهرود، ایران

چکیده: در این پژوهش فرآیند تصفیه با کاتالیست مراکس برای کاهش محتوای مرکاپتان از محصول LPG پالایشگاه پنجم پارس جنوبی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی موردبررسی قرار می گیرد. ساختار مناسب انتخاب شده برای شبکه عصبی مصنوعی شامل یک شبکه با یک لایه ورودی با ۴ نرون، یک لایه مخفی با ۸ نرون و یک لایه خروجی میباشد. نتایج نشان میدهند که شبکههای عصبی مصنوعی میتوانند پیشبینی بسیار خوبی برای این فرآیند داشته باشند. واژههای کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، فرآیند مراکس، پالایشگاه گاز، شبیهسازی

مقدمه

مرکاپتانها نوعی از ترکیبات سولفوردار آلی هستند که بهطور گستردهای در محصولات نفت و گاز وجود دارند و اغلب موجب افت کیفیت محصول می باشند به همین خاطر حذف این ترکیبات از هیدروکربنهای نفتی و گاز ضرورت دارد [۲–۱]. طبق استاندارد ASTM در گازهای تصفیه شده حداکثر گوگرد مجاز ۲۲/۹ mg/Nm³ و حداکثر مرکاپتان مجاز ۱۱/۵ mg/Nm³ است [۴]. وجود ترکیبات گوگردی از جمله مرکاپتان در محصولات نفت و گاز باعث پایین آوردن ارزش حرارتی گاز و باعث خوردگی و همچنین داشتن بوی بد آنها و ارتباط با آلودگی زیستمحیطی موجب شده است تا وجود این ترکیبات در حد مجاز خود قرار گيرند [۵].

در واحد ۱۰۷ پالایشگاه گاز فاز ۹ و ۱۰ پارس جنوبی محصولات بوتان و پروپان از گاز طبیعی جدا می شوند [8]. مرکاپتان ها به دو نوع متیل مرکاپتان و اتیل مركاپتان وجود دارند كه غلظت متيل مركاپتان و اتيل مركاپتان در پروپان بهترتیب ۵۵۱ ppm و ۴۶ و غلظت این ترکیبات در بوتان بهترتیب برابر ppm ۱۲۱۸ و ۱۸/۸ وزنی می باشند [۶]. لذا نیاز است این محصولات شیرین سازی شده و ترکیبات گوگردی آنها خارج گردد. در این فرآیند ترکیبات سولفور بخصوص مرکاپتانها و آب موجود در جریان گاز ترش پروپان و بوتان صادره از واحد ۱۰۷ حذف می شوند [۶]. در این تحقیق با استفاده از دادههای به دست آمده به شبیهسازی فرآیند به کمک شبکه عصبی مصنوعی پرداخته شده است.

بخش تجربي

بر اساس بررسیهای انجام شده در این پژوهش پارامترهایی نظیر دمای فرآیند (برحسب فارنهایت)، فشار عملیاتی (برحسب psig)، دبی هوا (برحسب kg/hr) و کسر جرمی سود بهعنوان متغیر مستقل باید وارد گردند. از آنجاکه کاهش مرکاپتان در محصول نهایی هدف اصلی کار است اما این کاهش مرکاپتان ممکن است در طول فرآیند به صورت انحلال غیر واکنشی در فاز آبی یا تبدیل به محصولات ناخواسته مانند سولفيد هيدروژن شود. به همين دليل ميزان DMDS تولیدی در محصول نهایی بهعنوان پارامتر خروجی از مدل و متغیر وابسته در نظر گرفته می شود. همچنین علاوه بر انتخاب پارامتر مستقل و وابسته، باید دامنه تغییرات آنها نیز مشخص گردد که دامنه پارامترهای بکار

گرفته شده در این مدل نیز در جدول (۱) نشان داده شده است. پارامترهای ورودی، به لایه ورودی شبکه وارد میشوند. تعداد نرونهای لایه ورودی برابر با تعداد پارامترهای ورودی و تعداد نرونهای لایه خروجی برابر با تعداد پارامترهای خروجی هستند.

دامنه متغير	متغير	نوع لايه
۱۸۰-۲۵	دمای فرآیند (F)	
۱۸۰-۷۵	فشار عملیاتی (psig)	
۳۰۰۰-۱۰	دبی هوا (<mark>kg</mark> /hr)	لا یه ورودی

کسر جرمی سود برگشتی محصول (kg/hr) DMDS (kg/hr) محصول

·/· — ·/Y

جدول 1. پارامترهای مدل و دامنه آنها

لايه خروجي

در این شبکه از یک لایه مخفی استفاده شده و تعداد نرون های مخفی، با مینیمم کردن خطای مربع متوسط (MSE) بین دادههای ورودی و خروجی شبکه، با استفاده از شبکههای مختلف با نرونهای مخفی متفاوت مشخص می شود. به همین منظور با تغییر متغیرهای عملیاتی دما، فشار، ترکیب درصد سود و شدتجریان هوا در محدوده مجاز عملیاتی، ۴۶۰ داده از نرمافزار پتروسیم مطابق شبیه سازی تشریح شده توسط اسماعیلی فرج و همکاران (۲۰۱۹) [۶] گرفته شده و شبکه عصبی با یک لایه مخفی و تعداد نرون های مختلف آموزش، تست و ارزیابی شد و شبکهای که MSE آن کمتر باشد انتخاب گردید.

در شکل (۱) میزان MSE برحسب تعداد نرون های مخفی نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، با افزایش تعداد نرون های لایه مخفی، مقدار MSE كاهش مى يابد. البته شيب كاهش MSE با افزايش تعداد نرون های لایه مخفی کم می شود بطوریکه با افزایش نرون ها به بیش از ۸ نرون در لایه مخفی میزان MSE کاهش ناچیزی پیدا می کند؛ بنابراین لایه مخفی با ۸ نرون برای شبکه عصبی در نظر گرفته شد.

همچنین برای تعیین توابع انتقال شبکه، پس از بررسی توابع مختلف، درنهایت تابع انتقال سیگموئیدی تانژانتی (Tansig) برای لایه مخفی و تابع انتقال خطی (Purelin) برای لایه خروجی انتخاب شد. ساختار مناسب انتخاب شده برای شبکه عصبی مصنوعی در شکل (۲) نشان داده شده است.





بر اساس تکنیک بکار رفته توسط مراجع [۷و۸]، ساختار شبکه ایجاد شده با ۷۰ درصد از ۴۶۰ داده (۳۲۲ داده) بهدستآمده توسط نرمافزار پتروسیم آموزش داده شد و با ۱۵ درصد از دادهها (۶۹ داده) تست و با ۱۵ درصد از دادهها (۶۹ داده) ارزیابی گردید. درصدهای فوق بر اساس پیشنهادات مراجع [۷و۸] انتخاب شده است. مطابق این مراجع برای آموزش از ۶۰ تا ۸۰ درصد دادهها، برای تست و ارزیابی نیز ۱۰ تا ۲۰ درصد برای هر کدام توصیه شده است. مقادیر انتخاب شده فوق بر اساس میانگین بازههای فوق انتخاب شده است.



شکل ۱. رابطه بین تعداد نرون های لایه مخفی و MSE

همچنین برای تعیین توابع انتقال شبکه، پس از بررسی توابع مختلف، درنهایت تابع انتقال سیگموئیدی تانژانتی (Tansig) برای لایه مخفی و تابع انتقال خطی (Purelin) برای لایه خروجی انتخاب شد. ساختار مناسب انتخاب شده برای شبکه عصبی مصنوعی در شکل (۲) نشان داده شده است.

بر اساس تکنیک بکار رفته توسط مراجع [۷و۸]، ساختار شبکه ایجاد شده با ۷۰ درصد از ۴۶۰ داده (۳۲۲ داده) بهدستآمده توسط نرمافزار پتروسیم آموزش داده شد و با ۱۵ درصد از دادهها (۶۹ داده) تست و با ۱۵ درصد از دادهها (۶۹ داده) ارزیابی گردید. درصدهای فوق بر اساس پیشنهادات مراجع [۷و۸] انتخاب شده است. مطابق این مراجع برای آموزش از ۶۰ تا ۸۰ درصد دادهها، برای تست و ارزیابی نیز ۱۰ تا ۲۰ درصد برای هر کدام توصیه شده است. مقادیر انتخاب شده فوق بر اساس میانگین بازههای فوق انتخاب شده است.





نتيجهها و بحث

با توجه به اینکه نتایج حاصل از نرمافزار توسط دادههای تجربی ارزیابی و صحت آن بررسیشده بنابراین دادههای استفاده شده برای آموزش شبکه عصبی نیز معتبر بوده است؛ بنابراین در ارزیابی مدل شبکه عصبی، معیار ارزیابی، نتایج

حاصل از نرمافزار بوده و برای ارزیابی باید نتایج شبکه عصبی با نتایج نرمافزار مقایسه شوند. مقادیر ضریب همبستگی، خطاهای استاندارد و نسبی برای آموزش، تست، ارزیابی شبکه عصبی و پیشبینی توسط شبکه عصبی در جدول (۲) نشان داده شده است. در جدول (۳) نیز ضرایب وزنی بین نرونهای لایه ورودی با لایه مخفی و لایه مخفی با لایه خروجی و همچنین بایاس متصل به هر نرون گزارش شده است [۷۹]. برای محاسبه خطای نسبی متوسط (MRE) بین دادههای ورودی و خروجی از شبکه عصبی از رابطه زیر استفاده شده است [۷۸].

$$MRE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\left| y_{i, \text{ target}} \cdot y_{i, \text{ ANN}} \right|}{y_{i, \text{ target}}} \times 100 \qquad (1)$$

همچنین نمودار پراکندگی از مقایسه بین دادههای ورودی به شبکه و دادههای پیش بینی شده توسط شبکه برای کل دادهها (شامل دادههای آموزشی، دادههای تست و دادههای ارزیابی) به دست آمده که در شکل(۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده بیشتر نقاط روی خط مناسب قرار گرفته-اند و ضریب همبستگی بین دادههای ورودی و خروجی شبکه برای کل دادهها، دادههای آموزشی، دادههای تست و دادههای ارزیابی در جدول (۲) گزارش شده است بوده که این نتایج نشان می دهند که شبکههای عصبی مصنوعی می توانند پیش بینی بسیار خوبی برای این فرآیند داشته باشند.

جدول ۲. مقادیر ضریب همبستگی، MSE و MRE برای شبکه عصبی

Data set	Number of da <mark>ta</mark>	R	MSE ×10 ⁴	MRE (%)
Train	322	0.9689	2.568	9.460
Test	69	0.99665	0.3057	0.7886
Validation	69	0.99632	0.2899	1.0386
All data	460	0.97727	1.8889	1.1207



سومین کنفرانس کاتالیست ایران

۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

آموزشی، دادههای تست و دادههای ارزیابی بهترتیب برابر با ۹۷۷۲۷، ۱۹۹۹/۰۰، ۱۹۹۶۶۵، ۱۹۹۶۶۵ و ۰/۹۹۶۳۲ بوده که نشان از پیش.بینی بسیار خوب فرآیند است.

منابع

- [1] M.A., Fahim, T.A., Al-Sahhaf, A.S., Elkilani, Fundamental of Petroleum refining, Elsevier, Netherland, 2010.
- [2] S.K., Ganguly, G., Das, S., Kumar, B., Sain, M.O., Garg, Catalytic Oxidation of Mercaptans in Light Oil Sweetening: Kinetics and Reactor Design, Chem. Eng. Transac. 32 (2013) 661-666
- [3] D., Sullivan, The role of Merox Process in the Era of Ultra Low Sulfur Transportation Fuels, 5th EMEA Catalyst Technology Conference, (2004).
- [4] Das G., Sain B., Kumar S., Muralidhar G., Garg M. O., Synthesis, characterization and catalytic activity of cobalt phthalocyanine sulphonamide in sweetening of LPG, Catal. Today. 141, 152-156 (2009).
- [5] M.R., Ehsani, A.R., Safadoost, R., Avazzadeh, Kinetic Study of Ethyl Mercaptan Oxidation in Presence of Merox Catalyst, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 32 (2013) 71-80.
- [6] S.H., Esmaeili-Faraj, A., Bijani, M., Saei-Moghaddam, Simulation and Optimization of Demercaptanization of Propane and Butane in South Pars Gas, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 3 (2019) 3-14.
- [7] Bulsari, A.B., Neural networks for chemical engineers, Elsevier Science, Finland, 1995.
- [8] Demuth, H., Beale, M., Neural Network Toolbox User's Guide, the Math Works, Inc, 2002.

لايه ورودى						خفی	لايه مخ
نرون	دما	فشار	شدت جريان هوا	غلظت NaOH	باياس	نرون	وزن
1	- 0.32 86	- 0.122 7	0.301 6	0.910 9	0.198 4	1	4.644 7
2	2.49 51	5.477	- 20.45 62	7.582 8	- 13.72 73	2	7.918 5
3	- 2.12 19	- 16.95 65	47.64 15	- 17.49 42	28.04 08	3	14.13 26
4	- 2.71 18	- 0.470 2	- 0.716 9	25.27 52	15.87 16	4	6.011 6
5	- 0.95 2	0.124 5	- 0.827 1	1.175 2	0.281 7	5	- 3.671 9
6	- 7.03 87	0.725 3	0.784 5	0.15	- 0.563	6	1.442 1
7	- 3.75 7	- 0.611 5	0.425 8	26.51 34	16.70 09	7	- 6.001 6
8	0.15 74	0.242 5	0.670 4	- 0.825 7	1.206 5	8	1.998 5
						Bi as	- 6.648 5

جدول ۳. مقادیر وزنی و بایاس برای شبکه عصبی آموزش داده شده



شکل ۳. نمودار پراکندگی از مقایسه بین کل دادههای ورودی و خروجی شبکه

نتيجه گيرى

در این پژوهش فرآیند تصفیه با مراکس برای کاهش محتوای مرکاپتان از نفت سفید پالایشگاه پنجم پارس جنوبی بررسی شده است. برای مدلسازی فرآیند با استفاده از شبکه عصبی، یک ساختار شبکه با ۳۲۲ داده به دست آورده شده، آموزش داده شد و با ۶۹ داده تست و با ۶۹ داده دیگر ارزیابی گردید. ضریب همبستگی بین دادههای ورودی و خروجی شبکه برای کل دادهها، دادههای





سنتز هیدروترمال نقاط کوانتومی CdS با استفاده از PVP به عنوان عامل پوشاننده و کاربرد آن ها برای

تخريب فوتوكاتاليستي رنگ

خلیل عباسیان ^۱، محمد رحمانی ^{۳۰} آدرس ایمیل نویسنده مسئول: m.rahmani@aut.ac.ir ^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر پردیس ماهشهر، بندر ماهشهر، ایران ^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، ایران

چکیده: نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم به روش هیدروترمال با حضور PVP تهیه شد. کنترل اندازه ذرات سولفید کادمیوم در محدوده نقاط کوانتومی (بین ۱۰-۱ نانومتر) با استفاده از عامل پوششی انجام شد. اندازه ذرات و خواص نوری نقاط کوانتومی CdS آماده شده به زمان واکنش (زمان تبلور) بستگی دارد. کمترین گاف انرژی برای نقاط کوانتومی سنتز شده حدود eV ۲.۶۶ با اندازه ذرهی ۳.۹۴ نانومتر و ۱۲ ساعت به عنوان زمان واکنش بود. راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم ۸۹/۹ درصد در مدتزمان ۱۰۰ دقیقه و تحت تابش لامپ ۳۰ واتی به دست آمد. واژههای کلیدی: نقاط کوانتومی، سنتز، عامل دریوش، فوتوکاتالیست

مقدمه

نقاط کوانتومی نوعی نیمهرسانا هستند که در دو دهه اخیر به دلیل خواص نوری و الکترونیکی منحصربهفرد خود موردتوجه محققان قرار گرفته است [۱, ۲]. از اثرات اندازه نقاط کوانتومی شامل شروع جذب، تغییر در پتانسیل الکتروشیمیایی لبه نوار و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی با کاهش اندازه کریستال را می توان نام برد [۱, ۳]. کاربردهای متعدد و متنوع نقاط کوانتومی استفاده از آنها بهعنوان فوتوکاتالیست، مواد نوری غیرخطی، سلولهای خورشیدی، آشکارسازهای اشعه ایکس و در دستگاههای نمایشگر است [۴].

نقاط کوانتومی سولفیدکادمیوم در حوزههای مختلف توسط بسیاری از محققین استفاده شده است [۵]. نشان داده شده است که نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم میتوانند گزینههای بالقوهای برای کاربردهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی مانند لیزرهای QD، ترانزیستورهای الکترونیکی و فوتوکاتالیستی باشند [۴, ۶]. نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم را میتوان به روشهای مختلف مانند سل-ژل، حلال گرمایی و آب گرمایی سنتز کرد [۷-۱۰]. محدوده اندازه ذرات نقاط کوانتومی بین ۱ تا ۱۰ نانومتر است [۱۱, ۱۲]. اندازههای مختلف را می توان برای نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم تحت شرایط مختلف، مانند دما، زمان واکنش، عامل پوششدهنده و نسبت Cd به S به دست آورد. برای یافتن اندازه ذرات نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم کمتر از ۱۰ نانومتر، استفاده از عامل پوششى يا تثبيت كننده مانند اسيد مركاپتوپروپيونيك (MPA)، PVP، TGA، 2- مركاپتواتانول، تيوگليسرول گزارش شده است [٧, ١٣-١٤]. تفاوت بين خواص مواد در اندازه نانو و تودهای، بهویژه در اندازه نقاط کوانتومی به دلیل شعاع بور که فاصله یک الکترون-حفره بوده و در حدود ۵۶ انگستروم است، میباشد [۱۷, ۱۸]. در سالهای اخیر برای تجزیه فوتوکاتالیستی آلایندههای آلی نقاط کوانتومی پیشنهاد شده است [۱۹]. پژوهشها نشان میدهد که به هم پیوستگی شدید (کلوخه شدن) نانوذرات و فعالیت آن ها تنها تحت تابش نور دو مانع نانوبلورها برای تخریب فوتوکاتالیستی است [۱۶, ۲۰]. در این پژوهش، نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم با روش هیدروترمال با استفاده از PVP به عنوان عامل پوشش در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس سنتز شدند. سنتز، در زمانهای

مختلف برای بررسی اندازه و گاف انرژی نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم انجام شد. همچنین از نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم تهیه شده برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ استفاده شد. علاوه بر این، نقاط کوانتومی سنتز شده با طیفسنجی جذب UV-Vis، تجزیهوتحلیل گاف انرژی، طیفسنجی فتولومینسانس (PL)، پراش پرتو ایکس (XRD) و محاسبه اندازه ذرات با استفاده از معادله Brus مشخصهیابی شدهاند [۱۳].

> بخش تجربی مواد

تمام ترکیبات شیمیایی دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند و بدون خالص سازی بیشتر به طور مستقیم از آن ها استفاده شد. Thiourea، Poly (N-vinyl-2- و-CdSO4,8/3 H2O ، Methyle Orange از شرکت Merk خریداری شد. در طول آزمایشات از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

سنتز نقاط كوانتومي سولفيد كادميوم

نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم با روش هیدروترمال، مطابق روش زیر سنتز شدند: ۲۰ میلیلیتر محلول آبی حاوی CdSO4 (۵/۰ گرم) و ۲۰ میلیلیتر محلول آبی حاوی PVP (۲۵.۰ گرم) به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق مخلوط شدند. سپس ۲۰ میلیلیتر محلول آبی حاوی تیوره (۵/۰ گرم) به صورت قطرهای اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد. محلول فوق به اتوکلاو با ظرفیت ۷۰ میلیلیتر با پوشش تفلون منتقل شد و در زمان های مختلف (۲٬۸۱٬۲۲۰ ساعت) در آون قرار داده شد که از قبل تا ۱۶۰ درجه سلسیوس برای زمان واکنش مورد نظر گرم شده بود. پس از کامل شدن واکنش، اتوکلاو را از آون خارج کرده و اجازه داده شد تا دمای اتاق خنک شود. محلول نارنجی حاوی نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم تهیه و با اتانول رسوب داده شد. درنهایت، این محتویات سانتریفیوژ، تخلیه، شسته و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در آون خشک شدند. سولفید کادمیوم به صورت تودهای نیز در غیاب PVP برای مقایسه تهیه شد.





نتایج و بحث مشخصهیابی نقاط کوانتومی CdS مطالعات XRD

الگوهای XRD نانوذرات CdS سنتز شده به روش هیدروترمال بهصورت تودهای و نقاط کوانتومی در زمانهای واکنش مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است و 6 زاویه پراش است. الگوهای XRD نانوذرات بهدستآمده هیچ پیکی بهجز CdS نشان ندادند که نشان دهنده خلوص نانوذرات CdS تهیهشده است. تجزیهوتحلیل XRD نشان می دهد که فرمول شیمیایی نمونههای سنتز شده CdS و ورتزیت شش ضلعی است و هیچ فاز جزئی دیگری در آنها یافت نمی شود. هیچ قله تیز با فازهای آمورف ظاهر نمی شود درحالی که کریستالی دارای قلههای تیز است [۲۱]. هنگامی که زمان واکنش افزایش می یابد، اندازه کریستالها کمی افزایش می یابد و ارتفاع پیکها افزایش می یابد، اندازه الگوهای XRD سولفید کادمیوم تودهای پیکهای اصلی را بهترتیب در محدودههای ۲۵.۲۰ ،۲۵.۸۰ ،۲۵.۸۰ ،۴۲.۲۰ ،۲۰.۴۰ و ۵۲۰۵ درجه نشان می دهد. برای نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم شکل ۱ نشان می دهد که پیکهای پراش اصلی در ۲۵ درجه، ۴۸ درجه و ۵۳ درجه قرار دارند.



است، 'A' یک ثابت عددی است، 'Eg' نشاندهنده گاف انرژی، 'n' برای نیمههادی گاف انرژی مستقیم ۵/۰ و برای نیمههادی گاف انرژی غیرمستقیم ۲ است. از آنجایی که CdS متعلق به نیمههادی گاف انرژی مستقیم است، بنابراین مقدار n برابر ۰/۵ گرفته شده است. گاف انرژی با رسم نمودار بین بنابراین مقدار n برابر ۵/۵ گرفته شده است. گاف انرژی با رسم نمودار بین (dh_v)² و Eg همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به دست می آید سولفید کادمیوم در زمان واکنش ۴ ساعت و پایین ترین آن در ۱۲ ساعت است.

درجایی که 'a' نشاندهنده ضریب جذب است، 'h_v' نشاندهنده انرژی فوتون



مطالعات طیفسنجی جذبی UV-Vis و تعیین گاف انرژی طیفسنجی جذبی UV-Vis و تعیین گاف انرژی بهدست آمده در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. گاف انرژی نقاط کوانتومی از طیف جذب با استفاده از رابطه Tauc محاسبه شد که به صورت بیان شده است.

$$\alpha h_v = A(h_v - E_g)^n \tag{1}$$









شکل ۲. رسم Eg در مقابل ²(αhv) نانوذرات CdS سنتز شده در زمان های مختلف واکنش (a-d).

محاسبه اندازه ذرات

قطر ذرات بر اساس فرمول Brus بر اساس تقریب جرم مؤثر محاسبه شد. $E = E_{bulk} + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon R} \qquad (7)$

که در آن Eg گاف انرژی مواد تودهای (۳ سلکترون، ۴ شامت پلانک کاهشیافته، R شعاع نانوبلورهای کروی، e بار الکترون، ٤ ثابت دیالکتریک نیمههادی (۵.۷۶۵)، me و m بهترتیب جرم مؤثر الکترونها و حفرهها هستند و me = 0.19mo) آزاد است. با جرم مؤثر الکترونها (me = 0.19mo) و حفرهها (۳.۶۸ ماکترون آزاد است. با جرم مؤثر الکترونها (۳۰۵ و ۳۶۸ و حفرهها (۳.۶۸ این ۲۰۱ مالکترون) آزاد است. با جرم مؤثر الکترونها و حفرها هستند نانومتر برای نقاط کوانتومی سولفیدکادمیوم پوشیده شده توسط PVP پس از کاهش گاف انرژی افزایش می یابد.

مطالعات فتولومينسانس

طیف PL از نقاط کوانتومی سولفیدکادمیوم در قسمت داخلی شکل ۴ نشان داده شده است. پیک گسترده PL مشاهده شده معمولاً به بازترکیبی حاملهای بار به دام افتاده در حالتهای سطحی نسبت داده میشود و بهاندازه نقاط کوانتومی سولفیدکادمیوم مربوط میشود. نمونههایی که کمترین شدت PL را ثبت کردهاند، نرخ بازترکیبی کمتری را نشان میدهند [۲۸].



شکل ۴. طیف فتولومینسانس CdS QD ها در مدتزمانهای مختلف مطالعه راکتوری

ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی نمونههای سنتز شده برای رنگزدایی فوتوکاتالیستی محلول آبی متیل اورنج با استفاده از یک لامپ ۳۰ واتی انجام شد. سوسپانسیون حاوی کاتالیزور پودری (۲۰ میلیگرم) و محلول آبی متیل-اورنج (۱۵ ppm) بهطور مداوم در تاریکی به مدت ۲۰ دقیقه بهصورت معناطیسی هم زده شد تا تعادل جذب/واجذب محلول آبی متیل اورنج برقرار شود. در فواصل زمانی مشخص، یک سری محلول آبی برای تجزیهوتحلیل جمع آوری شد. عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیزور با استفاده از اسپکتروفتومتر مولفیدکادمیوم در محلول آبی را نشان میدهد. اطلاعات مربوط به فرآیند فوتوکاتالیستی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول 1. اطلاعات مربوط به فرآيند فوتوكاتاليستى.

рН	6.2		
Dye	15ppm		
Photocatalyst amount	40mg/1500 ml		
V Reactor	1500 ml		
Dark time	20 min		
UVirradiation power	30 W		
Photocatalyst band gap	2.66 eV		







Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016. **152**: p. 156-164.

- [17] Unni, C., D. Philip, and K. Gopchandran, Studies on optical absorption and photoluminescence of thioglycerol-stabilized CdS quantum dots. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **71**(4): p. 1402-1407.
- [18] Wuister, S.F. and A. Meijerink, Synthesis and luminescence of CdS quantum dots capped with a silica precursor. Journal of Luminescence, 2003. **105**(1): p. 35-43.
- [19] Alamo-Nole, L., et al., Photocatalytic activity of quantum dotmagnetite nanocomposites to degrade organic dyes in the aqueous phase. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(18): p. 5509-5516.
- [20] Samadi-maybodi, A., F. Abbasi, and R. Akhoondi, Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 447: p. 111-119.
- [21] Chen, R., et al., Controllable synthesis and characterization of CdS quantum dots by a microemulsion-mediated hydrothermal method. Journal of Luminescence, 2016. 172: p. 197-200.
- [22] Archana, T., et al., Facile synthesis of CdS Quantum dots for QDSSC with high photo current density. Materials Research Express, 2020. 7(1): p. 015528.
- [23] Reda, S., Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators. Acta Materialia, 2008. 56(2): p. 259-264.
- [24] Mansur, H.S., A.A. Mansur, and J. González, Synthesis and characterization of CdS quantum dots with carboxylicfunctionalized poly (vinyl alcohol) for bioconjugation. Polymer, 2011. 52(4): p. 1045-1054.
- [25] Islam, S., et al., A systematic study on chemically deposited cadmium sulfide (CdS) thin film. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2020. **14**(3): p. 265-274.
- [26] Guillén, C., M. Martínez, and J. Herrero, Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters. Thin Solid Films, 1998. 335(1-2): p. 37-42.
- [27] Arellano, I.H.J., et al., 3-component low temperature solvothermal synthesis of colloidal cadmium sulfide quantum dots. Materials Letters, 2010. 64(6): p. 785-788.
- [28] Murali, A., P.K. Sarswat, and M.L. Free, Minimizing electronhole pair recombination through band-gap engineering in novel ZnO-CeO2-rGO ternary nanocomposite for photoelectrochemical and photocatalytic applications. Environmental Science and Pollution Research, 2020. 27(20): p. 25042-25056.

نتيجهگيرى

سنتز نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم به روش هیدروترمال با استفاده از عامل پوشش دهنده PVP انجام شد. عامل پوشاننده منجر به دست آوردن اندازه یکنواخت ذرات در محدوده نقاط کوانتومی می شود. میانگین اندازه ذرات نقاط کوانتومی سولفید کادمیوم محاسبه شده حدود ۳ نانومتر است. نتایج نشان داد که زمان واکنش بر اندازه و گاف انرژی ذرات تأثیر می گذارد. همچنین با افزایش زمان واکنش، تبلور نقاط کوانتومی بهبود می یابد.

مراجع

- [1] Liu, M., et al., Quantum dots modified electrode and its application in electroanalysis of hemoglobin. Electrochemistry communications, 2006. **8**(2): p. 305-310.
- [2] Tyagi, C., A. Sharma, and R. Kurchania, Synthesis of CdS quantum dots using wet chemical co-precipitation method. J. Non-Oxide Glasses, 2014. 6(2): p. 23-26.
- [3] Mo, Y.-m., et al., Synthesis of fluorescent CdS quantum dots of tunable light emission with a new in situ produced capping agent. Industrial & engineering chemistry research, 2012.
 51 :(^Y)p. 5995-6000.
- [4] .Khanna, P. and N. Singh, Light emitting CdS quantum dots in PMMA: synthesis and optical studies. Journal of Luminescence, 2007. **127**(2): p. 474-482.
- [5] Wei, G., et al., The synthesis of highly water-dispersible and targeted CdS quantum dots and it is used for bioimaging by confocal microscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. 85(1): p. 288-292.
- [6] Yang, T., et al., Synthesis of CdS quantum dots (QDs) via a hot-bubbling route and co-sensitized solar cells assembly. Chemical engineering journal, 2013. 225: p. 776-783.
- [7] Dhar, S., et al., CdS quantum dots embedded in PVP: Inorganic phosphate ion sensing in real sample and its antimicrobial activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020. 234: p. 118256.
- [8] De Azevedo, W. and F. Menezes, A new and straightforward synthesis route for preparing Cds quantum Dots. Journal of luminescence, 2012. **132**(7): p. 1740-1743.
- [9] Wang, Z., et al., One-step hydrothermal synthesis of thioglycolic acid capped CdS quantum dots as fluorescence determination of cobalt ion. Scientific reports, 2018. 8(1): p. 1-12.
- [10] Aboulaich, A., et al., One-pot noninjection route to CdS quantum dots via hydrothermal synthesis. ACS applied materials & interfaces, 2012. 4(5): p. 2561-2569.
- [11] Wu, T., et al., Application of QD-MOF composites for photocatalysis: Energy production and environmental remediation. Coordination Chemistry Reviews, 2020. 403: p. 213097.
- [12] Geszke-Moritz, M. and M. Moritz, Quantum dots as versatile probes in medical sciences: synthesis, modification and properties. Materials Science and Engineering: C, 2013. 33(3): p. 1008-1021.
- [13] Unni, C., et al., Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS: Zn2+ and CdS: Cu2 +quantum dots. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**(4): p. 827-832.
- [14] Yadav, C., et al., An ultra-simple method for synthesis of violet CdS quantum dots at sub-room temperature. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020. 20(6): p. 3935-3938.
- [15] Mahapatra, N., et al., A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co 2+ and Ni 2+ ions. Journal of Materials Chemistry C, 2014. 2(35): p. 7373-7384.
- [16] Samadi-Maybodi, A. and M.-R. Sadeghi-Maleki, In-situ synthesis of high stable CdS quantum dots and their application for photocatalytic degradation of dyes.





کامپوزیت هالوسیت و مایع یونی، بهعنوان کاتالیست جهت الیگومریزاسیون و هیدروژناسیون پلی آلفاالفینها

علیرضا بیات ^۱، سماحه السادات سجادی ^۱٬ حسن عربی ^۱٬ نعیمه بحری لاله ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: s.sadjadi@ippi.ac.ir ۱ گروه مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، شهر تهران، ایران

چکیده: کامپوزیت دوکاره از مایعیونی سنتز شده که بهعنوان کاتالیستی برای الیگومریزاسیون و هیدروژناسیون پلی آلفاالفین، بهمنظور جایگزینی برای کاتالیزورهای سمی و خورنده آلومینیمکلرید و تریفلوریدبور مورد استفاده قرار گرفت. بررسیها نشان دادند که ۵ درصد وزنی این کاتالیست میتواند روغن پلی آلفاالفین را تحت فشار هیدروژن ۷ بار، دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد با بهره ۹۸٪ هیدروژنه نماید.

واژههای کلیدی: مایعات یونی، پلی آلفاالفین، الیگومریزاسیون، هیدروژناسیون

مقدمه

روغنهای پلی آلفاالفین بهطور وسیعی بهعنوان روغنهای اتومبیل مورد استفاده قرار می گیرند. وجود پیوندهای دو گانه کربن – کربن در پلی آلفاالفینهای موجب حساسیت به اکسیداسیون در دمای بالا می شوند. برای رفع این مشکل، واکنش هیدروژناسیون پلی آلفاالفینها در دما و فشار بالا انجام می گیرد. در این راستا توسعه سیستمهای کاتالیزوری کارامد، ارزان و دوستدار محیطزیست از اهمیت بالایی برخوردار است. برای سنتز این کاتالیست ابتدا کلی هالوسیت (HNT) بهوسیله لیگاند مناسب اصلاح گردید و سپس نانوذرات پالادیم بر روی پایه نهش یافتند. مایعات یونی نمکهای آلی شناخته شده هستند که کاربردهای رو به مردی در دهه گذشته پیداکردهاند. به دلیل این که مایعاتیونی می تواند هم کاتالیست مایع یونی دوکاره جدید، هم در فرآیند هیدروژناسیون این روغنها بکار گرفته شد. از طرفی هم در فرآیند الیگومریزاسیون این روغنها به منظور کاهش ماده سمی و خورنده آلومینیم کلرید، مورد استفاده قرار گرفت [۲].

بخش تجربی سنتز کاتالیست

جهت سنتز کاتالیست (Pd/HNT-IL)، برای اصلاح سطحی هالوسیت ابتدا ۴ گرم از هالوسیت با ۳ میلی لیتر از (۳-کلرو پروپیل) تری اتو کسی سیلان مخلوط می شود. سپس ۴/۱۲ گرم ماده تریس (۲-آمینواتیل) آمین در تولوئن حل کرده و به مخلوط اضافه می کنیم. سیستم، رفلاکس شده و سانتریفیوژ می شود تا در نهایت رسوبات جدا شوند. در مرحله بعد برای تثبیت نانوذرات پالادیوم روی کاتالیست، ۱/۱۲ گرم پالادیوم استات در تولوئن حل می شود و به آرامی در سوسپانسیون تهیه شده از ماده مرحله قبل چکانده می شود. سپس محلول سدیم بورهیدرید به آرامی در آن اضافه شده و بعد از سه ساعت رسوب جدا می شود. **سنتز روغن یلی آلفاالفین**

در ابتدا برای سنتز این روغن ۰/۵ گرم از آلومینیم کلرید و یک گرم از هالوسیت اصلاحشده توسط لیگاند به رآکتور اضافه میشوند سپس ۳۰ گرم از مونومر ۱-اکتن اضافه کرده و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت قرار

می گیرد و درنهایت محصول تخلیه شده از را کتور با محلول ۵ درصد وزنی سود شستشو داده می شود.

هيدروژناسيون روغن پلى ألفاالفين

Pd/HNT-IL گرم از روغن تهیه شده به همراه ۵ درصد وزنی از کاتالیست Pd/HNT-IL به رآکتور اضافه می کنیم [۳]. سپس در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد، هیدروژن با فشار ۷ بار را به رآکتور تزریق می کنیم. بعد از ۸ ساعت راکتور را تخلیه می کنیم، با هگزان شستشو داده و با استفاده از سانترفیوژ، روغن هیدروژنه شده را جدا می کنیم.

نتيجهها و بحث

مورفولوژی کاتالیست با استفاده از آنالیز TEM موردبررسی قرار گرفت (شکل ۱). طبق شکل نانوذرات پالادیوم بهخوبی بر روی بستر هالوسیت نهش یافتهاند. همچنین آنالیز ICP مشخص نمود میزان پالادیوم در کاتالیست ۱/۳۵ درصد وزنی است. بهمنظور مطالعه فاز کریستالی کاتالیست و پایداری هالوسیت پس از عامل دار شدن، آنالیز XRD انجامشد.



شکل ۱. تصویر TEM کاتالیست.

همان طور که نشان داده شده است (شکل ۲)، مقایسه الگوهای XRD برای Pd/HNT-IL و HNT شباهت این دو الگو را تأیید کرد. برای جزئیات بیشتر، پیکها °۲/۵^۹ ۵۵/۳۵، °۳۸/۵، ۳۶٬۵ °۲۶/۸، ۲۴/۸°، ۱۹/۹۰ = ۲۵ که پیکهای مشخصه قابل مشاهده هالوسیت در الگوی XRD کاتالیست هستند،





پایداری ساختاری هالوسیت را پس از سنتز کاتالیست تأیید میکنند. با توجه به گزارشها، عدم وجود پیکهای مشخصه نانوذرات پالادیوم، به اندازه کوچک ذرات و پراکندگی زیاد آنها نسبت دادهشد [۴].

روغن را با بهره ۹۸ درصد هیدروژنه کرد. **منابع** Adamski, J., et al., Core–Shell Fe–Pt]

از این کاتالیست در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد و فشار ۷ بار هیدروژن می توان

- Nanoparticles in ionic liquids: Magnetic and catalytic properties. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(8): p. 4641-4650.
- [2] Hogg, J.M., et al., Borenium ionic liquids as alternative to BF3 in polyalphaolefins (PAOs) synthesis. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. 7(17): p. 15044-15052.
- [3] Tabrizi, M., et al., Efficient hydro-finishing of polyalfaolefin based lubricants under mild reaction condition using Pd on ligands decorated halloysite. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. 581: p. 939-953.
- [4] Mallik, S., et al., Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia. Journal of colloid and interface science, 2006. **300**(1): p. 237-243.



شکل ۲. الگوی RD از هالوسیت و کاتالیست Pd/HNT-IL. نتایج نشان دادند که در شرایط بهینه (فشار ۲ بار در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد)، ۵ درصد وزنی از کاتالیست میتواند هیدروژناسیون روغنها را با بازده ۹۸ درصد پیش ببرد. پس از اتمام هیدروژناسیون رنگروغن از زرد به سفید تغییر کرده و پیکهای آلیلی و وینیلی از بین میروند (شکل ۳).



شكل ۳. طيف ¹HNMR روغن هيدروژنه شده.

طبق نتایج جدول (۱)، این پلی آلفاالفین توزیع وزنمولکولی باریکی در حدود ۱/۳۲ و وزنمولکولی عددی (Mn) در حدود ۱۵۱۶ گرم بر مول دارد. این مقادیر نشاندهنده ساختار االیگومری پلی آلفاالفین با پراکندگی خوب منومر است که تحت شرایط مورد استفاده منجر به این محصول شده است.

جدول ۱. وزنمولکولی و ویسکوزیته مشخصه اُلیگومرهای سنتزشده.			
	VI	PDI	
مايعيونى	141	١/٣٩	
آلومينيم كلريد	۱۳۵	1/88	

نتيجهگيرى

هالوسیت بهعنوان یک بستر ارزانقیمت و زیست سازگار برای سنتز کاتالیست دوکاره برای هیدروژناسیون و الیگومریزاسیون روغنهای پلی آلفاالفین استفاده شد. هالوسیت در ابتدا با استفاده از لیگاند اصلاحسطحی شد و از آن برای الیگومریزاسیون روغنهای آلفاالفین استفاده شد و سپس نانوذرات پالادیوم روی هالوسیت اصلاحشده ثبت گردید و از آن برای هیدروژناسیون این روغن در شرایط نسبتاً ملایم استفاده گردید. نتایج نشان داد با استفاده از ۵ درصد وزنی





تهیه کلسیم تیتانات خالص و اصلاحشده با فلز مس در فرایند حذف رنگ متیلن

مریم موسوی فر ^۱۰ صبا مرادی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: m.moosavifar90@gmail.com ^{۱۹۲} گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، شهر مراغه، ایران

چکیده: در این پروژه، نانوذرات CaTiO3 و CaTiO3 (M= Fe, Cu, Sr, Zn) CaTi-xMxO3 سنتز شدند و با تکنیکهای FE-SEM ،FT-IR ،XRD و CaTi-xMxO3 (M= Fe, Cu, Sr, Zn) سنتز شدند و با تکنیکهای FE-SEM ،FT-IR ،XRD و تعاییت کاتالیزوری این سیستمها بهترتیب در تخریب متیلن EDS شناسایی شدند. نتایج FE-SEM نشان داد که در سنتز نانوذرات، آگلومره شدن مشاهده نشد. فعالیت کاتالیزوری این سیستم بلو موردبررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مؤثر بر فعالیت فوتوکاتالیستی شامل غلظت رنگ، مقدار کاتالیست، PH و زمان واکنش موردمطالعه قرار گرفت. واژههای کلیدی: پروسکیت، گاف انرژی، جایگزینی، فعالیت نوری، متیلن بلو.

مقدمه

ساختار بلوری اکسیدهای پروسکیت (ABO₃)، از هشتوجهیهای BO₆ تشکیل شده که کاتیونهای A در حفرههای این هشتوجهیها واقعند و نماینده کاتیونهای بزرگی چون کلسیم (Ca)، استرانسیم (Sr)، لانتانیوم (La)، باریم (Ba) و غيره ميباشد، B نيز فلزات واسطه مانند آهن (Fe)، تيتانيوم (Ti) و غیره را در برمی گیرد و در مرکز هشتوجهیهای شامل اتمهای اکسیژن واقعاند. اکسیدهای پروسکیت دارای کاربرد گسترده در الکترونیک، سرامیک، ابررسانا، سلولهای خورشیدی حساس به رنگ، کاتالیست و فوتوکاتالیستها میباشند [1,٢]. منشأ پيدايش ساختار پروسكيت، تركيب معدنى كلسيم تيتانات (CaTiO₃) با ساختار بلوری اورتورومبیک است. ترکیبات با ساختار پروسکیتی، از نظر اپتیکی نیمهرساناهایی با گاف انرژی متوسط میباشند. نوع کاتیون در فعالیت فوتوکاتالیستی پروسکیتها یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار است و بهعنوان فوتوكاتاليستهايي براي توليد هيدروژن از طريق كاهش آب و همچنین در تخریب آلایندههای آلی از جمله رنگهای آزو، نقش دارند [۳]. مواد رنگزایی که برای الیاف نساجی به کار میروند و رنگزایی به خاطر وجود گروههای کروموفر میباشد و بر اساس موارد استفاده طبقهبندی میشوند که شامل رنگهای آنیونی و رنگهای کاتیونی میباشد. متیلن بلو جزو رنگهای کاتیونی بوده و یکی از رنگدانه های شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی است ولی اثرات آن بسیار مضر است. در معرض قرار گرفتن زیاد در برابر آن سبب افزایش ضربان قلب، تهوع، فلج شدگی و نقرس در انسان می شود [۴]. روشهای متعددی برای حذف رنگ وجود دارد که تخریب نوری یکی از فرایندهای مؤثر در حذف رنگ میباشد. تخریب نوری اکسایشی یکی از این فرايندها ميباشد. مزيت اين روش تبديل مواد آلاينده به مواد ساده و بيخطر مرياشد.

در این پروژه، کلسیم تیتانات خالص و اصلاحشده با فلزات سنتز شده و اثر نوع فلز بر باند گپ موردمطالعه قرار گرفته و در واکنش حذف متیلن بلو موردبررسی قرار خواهد گرفت.

بخش تجربى

سنتز کلسیم تیتانات به روش پیش ساز پلیمری ابتدا مقدار ۰/۰۱ مول تیتانیوم ایزوپروپوکسید (۲/۹۶ mL) با ۱۰mL محلول اسیدسیتریک ۱M در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد روی همزن مغناطیسی هم زده شد سپس مقدار ۰/۰۱ مول از

کلسیم نیترات (برابر با ۲/۳۶ گرم) به مخلوط اضافه شد. پس از مدتی هم زدن، مقدار ۱/۴ mL اتیلن گلیکول به واکنش اضافه گردید و همزدن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تا تشکیل ژل ادامه داشت. ژل حاصل در دمای ۱۰۰ خشک شد و سپس در دمای ۸۰۰ کلسینه شد و درنهایت پودر سفیدرنگ حاصل شد. سنتز کلسیم تیتانات دوپ شده با عناصر مس، -M1 سنتز کلسیم ایتانات دوپ پیش ساز پلیمری

برای این منظور، مقدار ۲/۹۶mL تیتانیوم ایزوپروپوکسید با ۱۰mL محلول یک مولار اسیدسیتریک هم زده شد. سپس ۲/۱۲۶ گرم کلسیم نیترات ۴ آبه به واکنش افزوده شد. در مرحله بعد نسبت استوکیومتری از نمک نیترات مس به واکنش افزوده شد و درنهایت اتیلن گلیکول به مقدار ۱/۴ mL به ظرف واکنش ریخته شد. مخلوط حاصله در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت همزده شد و درنهایت در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. **نتیجهها و بحث**

مقایسه طیف XRD نمونه سنتز شده با الگوی پراش اشعه ایکس شکل ۱ (الف) نشان میدهد که ساختار کلسیم تیتانات بدون ناخالصی سنتز گردیده است در این طیف پیکهای اصلی در ۲۵، °۳۳/۱۲، °۴۷/۴۸، °۵۹/۱۷، °۵۱/ ۶۹ مربوط به کلسیم تیتانات هستند.



شکل ۱. (الف) الگوی پراش اشعه ایکس کلسیم تیتانات (بهعنوان مرجع) [۱۰۱]، (ب) طیف XRD بهدستآمده برای نمونه کلسیم تیتانات سنتز شده





طيف FT-IR كلسيم تيتانات سنتز شده پيکهاي ¹-۳۴۰۰cm و¹ متعلق به گروه O-H می باشد. پیک ۱۴۵۶cm⁻¹ مربوط به گروه عاملی N-H میباشد. پیک ¹-۵۷۰cm مربوط به ارتعاش کششی Ti-O و مدهای كششى Ti-O-Ti مىباشد [6].



طيف XRD كلسيم تيتانات دوپشده با ٠/١ مول مس با طيف كلسيم تيتانات خالص تفاوتی را نشان نمیدهد. در این طیف پیکهای اصلی در مقایسه با کلسیم تیتانات خالص بر جای خود ثابت باقیماندهاند [۵]. علاوه بر پیکهای اصلی پیکهای اضافی مربوط به CuO در زوایای ۲۹، °۳۶ و °۳۹ مشاهده می شود که تشکیل این نانوذرات را اثبات می کند. به علاوه شدت این پیکها یایین بوده که می توان آن را به غلظت کم Cu در ترکیب نسبت داد.



شکل ۳. طیف XRD کلسیم تیتانات دوپ شده با ۰/۱ مول مس مطابق با طيف DRS افزودن مس باعث افزايش جذب بخصوص در ناحيه مریی می شود که می توان آن را به انتقال پیوند از اوربیتال ۲p اکسیژن به ۳d تيتانيوم نسبت داد.





شکل ۴. :طیف DRS کلسیم تیتانات دوپ شده با ۰/۱ مول مس و نمودار تعیین گاف انرژی

لازم به ذکر است که برای محاسبه باند گپ از قانون Tauc استفاده می شود (رابطه۱ و۲)

$(\alpha th \vartheta)^{m} = A(h \vartheta - Eg)$	رابطه ۱
E=hϑ =hc/៱ =1240/ л	رابطه ۲

بررسي رفتار فوتوكاتاليستي كلسيم تيتانات

رفتار فوتوكاتاليستى تركيبات سنتز شده در فرايند تخريب نورى متيلن بلو موردبررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف بر روی فرایند حذف بررسی شد. اثر مقدار کاتالیست بر روی حذف بررسی شد. بهترین نتایج با ۳۰ میلی گرم كاتاليست حاصل شد. لازم به ذكر است كه افزايش مقدار ماده فوتوكاتاليست باعث افزایش تعداد سایتهای فعال در سطح فوتو کاتالیست و نیز افزایش تولید رادیکالهای هیدروکسیل می شود که در تخریب رنگ محلول شرکت دارند. همچنین افزایش ماده فوتوکاتالیست مانع از تابش نور فرابنفش می شود [6] و سبب كاهش درصد حذف مى شود.



شکل ۵. تاثیر مقدارهای مختلف فوتوکاتالیست بر تخریب نوری رنگ MB فرایند حذف در غلظتهای مختلف متیلن بلو موردبررسی قرار گرفت و بهترین نتیجه با ۱۰ ppm حاصل شد.







شکل ۶. تأثیر غلظتهای مختلف آلاینده متیلن بلو بر فرایند حذف

اثر pH برروری فرایند حذف موردبررسی قرار گرفت و در pH= ۶ بهترین نتیجه حاصل شد. نتایج بهدستآمده حاکی از آن است که اثر جاذبه الکترواستاتیک در جذب رنگ بر روی سطح کاتالیست نقشی در حذف رنگ متیلن بلو نداشته و درنتیجه حذف تنها به روش تخریب نوری انجام می شود. اثر دوپه کردن مقادیر مختلف مس بررسی شد و بهترین نتیجه با ۰/۰۴ مول مس حاصل شد.

نتيجه گيرى

در این کار تحقیقاتی، کلسیم تیتانات و کلسیم تیتانات دوپه شده با فلز مس سنتز شد و فعالیت فیزیکی و رفتار شیمیایی آن در حذف رنگ متیلن بلو موردبررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف در فرایند حذف بررسی شد. محاسبات سینتیکی نیز نشاندهنده مرتبه اول بودن واکنش تخریب بود.

منابع

[1] W. Dong, B. Li, Y. Li, X, Wang, C. Li, Z. Shi, (2011). General approach to well-defined perovskite $MTiO_3$ (M= Ba, Sr, Ca, and Mg) nanostructures. J. Phys. Chem. C, 115(10), 3918-3925.

[2] P. Kanhere, Z. Chen, **(2014)**. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. Molecules, 19(12), 19995-20022.

[3] J. Coreno, O. Coreno, (2005). Evaluation of calcium titanate as apatite growth promoter. J. Biomedical Materials Research Part A: An Official J. Soc. Biomate. 75(2), 478-484.

[4] Y. Bulut, H. Aydın, (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination, 194(1-3), 259-267.

[5] H. Zhang, G. Chen, Y. Li, Y. Teng (2010). Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO₃. Inter. J. Hydrogen Energy, 35(7), 2713-2716.

[6] H. M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal, (2007). Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO_2 based photocatalytic and H_2O_2/UV processes. J. Hazard. Mater., 146(3), 496-501.





تهیه کاپرولاکتام از سیکلوهگزانون با استفاده از زئولیت بتای اصلاح شده با پلی اکسومتال

مریم موسوی فر ^۱*، لاوین صالحیان ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول:m.moosavifar90@gmail.com ^{۱٫۲} گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، شهر مراغه، ایران

چکیده: در این کار تحقیقاتی، زئولیت بتا اصلاحشده با پلیاکسومتال نوع داوسون و تیتانیم دیاکسید بهترتیب توسط روشهای هیدروترمال و بارورسازی آماده شد. کاتالیست حاصله در سنتز کاپرولاکتام مورد استفاده قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف مانند دما، مقدار کاتالیست، حلال، زمان واکنش و نوع کاتالیست موردبررسی قرار گرفت.

واژههای کلیدی: زئولیت بتای اصلاح شده، نایلون ۶ کاپرولاکتام، بارورسازی.

مقدمه

[۶,۷]

جهان امروزی بدون وجود موارد پلیمری دشوار است. امروزه بیشتر وسایل زندگی اطرافمان حتی ابزارهای پزشکی از پلیمر است. در این میان پلیآمید ۶ از پرمصرفترین پلیآمیدهاست که تقاضای آن رو به رشد است [۱]. پلیآمیدها که معمولاً نایلون نامیده میشوند، بهوسیله حضور گروهای آمیدی (– (-ONH در زنجیره اصلی پلیمری توصیف میشوند [۲]. نایلون نام کلی برای خانوادهای از پلیمرها است که به نام پلیآمید شناخته میشوند. الیاف نایلون ۶ به علت مقاومت کششی زیاد، انعطافپذیری، الاستیسیته و مقاومت در برابر سایش و خاصیت قلیایی موردتوجه می باشند. نایلون ۶ از مهم ترین ترکیبات پلیآمید است که مونومر آن کاپرولاکتام، یک آمید حلقوی از ع-آمینوکاپروئیکاسید است.

نوآرایی بکمن سیکلوهگزانون اکسیم منجر به تولید اپسیلون-کاپرولاکتام

می شود که یک مونومر مهم برای سنتز پلی آمید نایلون ۶ میباشد. با توجه به

اهمیت آن، تقاضای زیادی برای تولید نایلون به روش صنعتی موجود میباشد.

در یک روش کلاسیک، کاپرولاکتام در حضور سولفوریک اسید بهعنوان

كاتاليست توليد مى شود [٣]. در مقياس صنعتى، كاپرولاكتام تحت شرايط

واكنش فاز مايع با استفاده از مقادير استوكيومترى سولفوريكاسيد غليظ يا الئوم

بهعنوان کاتالیست تولید می شود. معایب اصلی شامل (۱) جداسازی بسیار دشوار

محصول (۲) خوردگی راکتورها با استفاده از اسیدهای غلیظ به عنوان کاتالیستها

میباشند [۴]. کوستا و همکاران، در سال ۱۹۸۰ نوآرایی بکمن از سیکلوهگزانون

اکسیم را در حضور کاتالیستهای آلومینا اورتوفسفات / γ آلومینا گزارش

کردهاند، آنها دریافتند که واکنش با اسید لوئیس و اسید برونستد کاتالیز شده

و منجر به تشکیل کاپرولاکتام می گردد. کاتالیستهای بسیار مؤثری مانند

زئوليت سيليكا بالا (MFI و بتا)، سليكا- الومينا، اكسيدبور، زئوليت بتا، -MCM

41 برای نوآرایی بکمن سیکلوهگزانون اکسیم مورد استفاده قرار گرفته است

NYLON 6



بخش تجربى

تهیه زئولیت بتای اصلاح شده با پلی اکسومتال و تیتانیم دی اکسید: ابتدا زئولیت بتا به روش هیدروترمال سنتز شد. سپس هتروپلی اسید نوع داوسون به روش محبوس شدن در منافذ زئولیت قار گرفت. در مرحله بعد ۲۰/۰ گرم از زئولیت بتای شامل پلی اکسومتال و ۲/۰۰۵ گرم از TiO2 فرم آناتاز اضافه شده و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت همزده میشود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت با حرارت ۵۰ درجه سانتی گراد محلول را به حالت خمیری درآورده سپس به مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰ درجه خشک کرده و یک ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در نهایت،

ېودر فاصل جمع وری می شود

روش سنتز كاپرولاكتام:

کاتالیست موردنظر قبل از انجام واکنش در کوره کلسینه شد، برای زئولیت بتا دما ۶۵۰ درجه سانتی گراد و برای زئولیت اصلاح شده با پلی اکسومتال دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد می باشد که به مدت ۵ ساعت در دماهای ذکر شده در کوره کلسینه شدند. ۲۵/۰ گرم کاتالیستهای تهیه شده توزین شده و در یک لوله آزمایش ریخته و ۲۰/۳ میلی مول سیکلوه گزانون اکسیم و ۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفو کسید به مخلوط واکنش اضافه شد. لوله را در حمام روغن گذاشته و در دماهای موردنظر توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۲ ساعت هم زده شد. در نهایت نمونه ها توسط آنالیز GC مورد بررسی قرار گرفت.

نتيجهها و بحث

مقایسه الگوی پراش اشعه X کاتالیست اسید داوسون ساپورت شده در زئولیت بتا همراه TiO2 نشان میدهد که در اثر الحاق و واردکردن پلیاکسومتال و TiO2 در شبکه زئولیت بتا، الگوی پراش کاتالیست کمپلکس ساپورت شده تقریباً مشابه با زئولیت بتا میباشد. البته جابجاییهایی در مکان برخی پیکها اتفاق افتاده است و شدت برخی پیکهای زئولیت کاهش یافته است و این مربوط به تیتانیوم موجود در کمپلکس میباشد. پیکهای نشان دادهشده در منطقه ستارهدار نشان دهنده حضور TiO2 آناتاز میباشد.









تصویر FESEM کاتالیست نشان میدهد که ساختار سطح یا مورفولوژی زئولیت پس از قرارگیری کاتالیست تغییر چندانی نکرده است.



شکل ۲. تصاویر FESEM اسید داوسون استخلافدار داخل زئولیت

طیف EDX کاتالیست اسید داوسون ساپورت شده در زئولیت بتا همراه تیتانیوم در شکل ۳ نشاندهنده عناصر تشکیلدهنده زئولیت و اسید داوسون میباشد. همچنین حضور TiO2 را نیز تأیید میکند.



شکل ۳. الگوی EDX اسید داوسون ساپورت شده در زئولیت بتا همراه TiO2 **تهیه کاپرولاکتام:**

در اثر نوآرایی بکمن سیکلوهگزانون اکسیم در حضور کاتالیست کاپرولاکتام سنتز میشود، کاپرولاکتام هم مونومر اصلی پیش ماده سنتز سیکلوهگزانون میباشد. اثر پارامترهای مختلف مانند دما، مقدار کاتالیست، حلال موردبررسی قرار گرفت. در حضور حلال دی متیل سولفوکسید بیشترین راندمان حاصل شد.



شکل ۴. اثر حلالها برای تهیه کاپرولاکتام

بیشترین راندمان در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حاصل شد. افزایش دما می تواند با افزایش جنبش مولکولی منجر به تشکیل محصولات شود. استدلالها نشان میدهد که توزیع محصول و فعالیت کاتالیستی شدیداً وابسته به دما است، همان طوری که برای زئولیت بتا هم که نشان داده شد با افزایش دما فعالیت کاتالیستی بیشتر می شود، در دمای پایین کاپرولاکتام نیز تولید نمی شود که بهدلیل کراکینگ دهیدراسیون / حرارتی اکسیم می باشد [۸].

دول ۱ . ناتیر دما در بازههای مختلف	مختلف	ر بازەھاى	دما د	. تأثير	10	جدوا
---	-------	-----------	-------	---------	----	------

دما ۱۵۰ ۱۳۰ ۹۰ ۹۰ کاپرولاکتام ۱۵/۲۹ ۶ ۴ ۰

بیشترین بازده در مدت ۱۲ ساعت حاصل شد.

جدول ۲. تأثیر زمان بر کاپرولاکتام در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد

۴	٨	١٢	زمان (ساعت)
٩/۵	r9/84	۳٩/٠٨	راندمان كاپرولاكتام

با افزایش مقدار زئولیت بتا تبدیل سیکلوهگزانون اکسیم و گزینش پذیری کاپرولاکتام به تدریج افزایش می یابد؛ بنابراین، مقدار مناسب کاتالیست به اندازه کافی و به طور مؤثری نوآرایی بکمن را تحت تأثیر قرار می دهد. این نتایج نشان می دهد که ظرفیت اسیدی کاتالیست تأثیر مهمی بر فرایند تبدیل نوآرایی بکمن سیکلوهگزانون اکسیم داشته است. مقادیر کاتالیست زئولیت بتا استفاده شده در نوآرایی بکمن نیز تعیین شد. بهترین نتیجه با مقدار ۰/۳۵ گرم کاتالیست به دست آمد.

ر كاتاليست زئوليت بتا استفاده شده	جدول ۳. جدول مربوط به مقادير
-----------------------------------	-------------------------------------

٠/١	۰/۲۵	۰/۳	۰/۳۵	مقدار كاتاليست
۲/۳۵	१९/४९	10/08	۳٩/٠٨	راندمان كاپرولاكتام

نتيجهگيري

در این کار تحقیقاتی، کاپرولاکتام از طریق نوآرایی بکمن از سیکلوهگزانون اکسیم تهیه شد. اثر پارامترهای مختلف بر روی بازده کاپرولاکتام موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حلال نقش کلیدی در این فرایند دارد. بعلاوه، کاتالیست قابلیت بازیابی مجدد داشته و فعالیت کاتالیستی خود را پس از چند بار استفاده حفظ می کند.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

منابع

[1] K. Wilson, J.H. Clark, Special Topic Issue on Green Chemistry. Pure Appl. Chem, 72(7) (2000) 1313-1319.

[2] Ebewele, R.O., (2000). Polymer science and technology. CRC press.

[3] F. Ullmann, et al., (1985). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. VCH publishers.

[4] G. Dahlhoff, J.P. Niederer, W.F. Hoelderich, ϵ -Caprolactam: new by-product free synthesis routes. Catalysis Reviews, 43(4) (2001) 381-441.

[5] A. Costa, P. M. Deyá, J. V. Sinisterra, J. M. Marinas, Vapor phase Beckmann rearrangement of the cyclohexanone oxime catalyzed by AIPO₄–γAl₂O₃ Systems. Canadian Journal of Chemistry, 58(12) (1980) 1266-1270.

[6] M. Camblor, A.Corma, H.García, V.Semmer-Herlédan, S.Valencia Active sites for the liquidphase beckmann rearrangement of cyclohexanone, acetophenone and cyclododecanone oximes, catalyzed by beta zeolites. Journal of Catalysis, 177(2) (1998) 267-272.

[7] Heitmann, G., G. Dahlhoff, W. Hölderich, Catalytically active sites for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ε caprolactam. Journal of Catalysis, 186(1) (1999) 12-19.

[8] A. Bordoloi, S. Halligudi, (2010). Catalytic properties of WOx/SBA-15 for vapor-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime. Appl. Catal. A: Gen., 379(1-2) 141-147.





سنتز کامپوزیت کلی- پلیمر پالاده شده با کاربری برای واکنشهای هیدروفینیشینگ

علیرضا بیات ۱، سماحه السادات سجادی ۱۰ حسن عربی ۱، نعیمه بحری لاله ۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: s.sadjadi@ippi.ac.ir ۱ گروه مهندسی پلیمریزاسیون، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، شهر تهران، ایران

چکیده: کاتالیست ناهمگن بر پایه کلی اصلاحشده با ترکیب آمینی برای هیدروفینیشینگ روانکارها ارائهشدهاست. واکنش هیدروفینیشینگ در شرایط ملایم با دمای ۲۰۰۲ و فشار ۶ بار انجام گردید. نتایج نشان دادند که با استفاده از ۵ درصد وزنی از کاتالیست هیدروفینیشینگ روانکارها با بازده ۹۴ درصد انجام شد و نانوکاتالیست قادر است تا چهار بار بازیافت شود.

واژەھاى كليدى: نانوكاتالىست، ھيدروفينيشينگ، كلى

مقدمه

نانوکاتالیستها، بهدلیل وجود سایتهای فعال و ایجاد حفرههایی در اطراف این سایتهای فعال که سبب تسهیل انجام واکنش میشوند، بسیار موردتوجه قرار گرفتهاند. نانوکاتالیستها امکان کنترل اندازه ذرات، مساحت سطح و توزیع مناسب نانوفلزها را مهیا میکنند و همین امر سبب استفاده از کاتالیست با مقدار کمتر میشود. بهعبارتیدیگر برای فلزات گران بهایی مانند پالادیوم علاوه بر مصرف کمتر این فلز گران بها بازده آنها را نیز میتوان افزایش داد درنتیجه به کاتالیستی مؤثرتر و ارزان تر دستیافت. وجود پیوندهای دوگانه C=C در ساختار روانکارهای پلی آلفالفین، مقاومت اکسایشی آنها را در دماهای بالا کاهش میدهند [۱]. بهمنظور از بین بردن گروههای غیراشباع، فرآیند هیدروفینیشینگ انجام میشود. نانوذره فلزی پالادیوم را میتوان بر روی سطح نانو کلی اصلاحشده تثبیت کرد و این استراتژی مانع از متراکم شدن نانوذرات و بهبود عملکرد کاتالیستی آنها میشود [۲].

بخش تجربی سنتز کاتالیست (Pd/HNT-HIS)

ابتدا برای اصلاح سطحی نانوذرات کلی هالوسیت (HNT)، سوسپانسیون همگن از مخلوط ۴ گرم کلی با ۳ میلی لیتر از ترکیب ۳-آمینو پروپیل تری اتو کسی سیلان تهیه شد. سپس تری کلرو- ۵،۳،۱ تری آزین (۲/۴ گرم) را به آرامی در حلال مرحله بعد محلول هیستیدین (۳ گرم) در ۳۰ میلی لیتر آب تهیه شده و به سیستم واکنش اضافه می شود. درنهایت برای تثبیت نانوذرات پالادیوم، به ازای یک گرم از رسوب تشکیل شده در مرحله قبل، مقدار ۲۰/۳ گرم پالادیوم استات در حلال تولوئن حل شد و قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. بعد از ۳ ساعت محلول سدیم بورو هیدرات، به مدت ۳ ساعت به آن اضافه گردید. بعد از ۳ ساعت حاصل سانتریفیوژ شده، شستوشو داده و خشک شد.

هيدروفينيشينگ

برای انجام واکنش هیدروفینیشینگ ۰/۵ گرم از کاتالیست داخل راکتور ریخته شد. بهمنظور حذف هوا و رطوبت از محیط واکنش، گاز آرگون به داخل راکتور تزریق شد. سپس ۱۰ گرم روانکار پلیآلفاالفین تهیهشده، به کاتالیست داخل راکتور اضافه گردید. این واکنش در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد و فشار ۶ بار در مدتزمان ۸ ساعت انجام یافت. در پایان، کاتالیست از مخلوط واکنش جدا

شده و بهمنظور استفاده مجدد از آن با حلال هگزان شستوشو و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

نتيجهها و بحث

جهت مطالعهی مورفولوژی کاتالیست با استفاده از آنالیز TEM، همان طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، کاتالیزور دارای مورفولوژی لولهای است که در آن نانوذرات ریز پالادیوم (با میانگین قطر ۰/۱ ± ۳/۳۶ نانومتر) به طور یکنواخت و بدون هیچ گونه تجمعی پراکنده شدهاند [۳].

قابلیت بازیافت کاتالیست نیز، موردبررسی قرار گرفت. خصوصیات کاتالیست بازیافتشده از طریق تجزیهوتحلیل ICP نشان داد که بازیافت باعث شستوشوی جزئی ۱/۴ درصد وزنی از محتوای اولیه پالادیوم می شود.

در شکل (۲) ایزوترم جذب – واجذب نیتروژن کاتالیست ارائهشدهاست. شکل ایزوترم از نوع ۲ با چرخه هیسترسیس از نوع H3 است. سطح ویژه کاتالیزور ¹-۲۹/۳ m²g اندازه گیری شد که کمتر از کلی اولیه (¹-۴۸ m²g) است. این موضوع نشان دهنده پوشش سطح بیرونیها کلی توسط لیگاند میباشد.



شکل ۱. تصویر TEM کاتالیست.





طیفسنجی HNMR^۱ (شکل ۳) نشان داد که تحت شرایط بهینه بهدست آمده (دما ۱۳۰ درجه سانتی گراد، فشار هیدروژن ۶ بار و ۵ درصد وزنی کاتالیست)





پلی آلفاالفین هیدروژنه شده بعد از ۲ ساعت، محصول اشباع شده را با بازده ۹۴ درصد ارائه کرد.



نتيجه گيرى

بستر کلی با استفاده از لیگاند اصلاح شد تا کاتالیست HNT-HIS تهیه شود. سپس پالادیوم روی این پایه کاتالیستی تثبیت گردید تا کاتالیستی برای هیدروفینیشینگ پلیآلفاالفینها در شرایط نسبتاً ملایم فراهم گردد. اثرات دمای واکنش، فشار و محتوای کاتالیزور ارزیابی گردید و مشخص شد که با استفاده از ۵ درصد وزنی از کاتالیزور میتوان در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد، تحت فشار هیدروژن ۶ بار، هیدروفینیشینگ پلیآلفاالفین با بازده ۹۴ درصد را پس از ۷ ساعت انجام داد. شایان ذکر است که کاتالیست سنتز شده، قادر است با از دست دادن مقدار کمی از فعالیت و شستوشوی پالادیوم تا چهار بار بازیافت شود. ماهیت ناهمگن کاتالیزور نیز تأیید شد.

منابع

- [1] Hanifpour, A., et al., Coordinative chain transfer polymerization of 1-decene in the presence of a Ti-based diamine bis (phenolate) catalyst: A sustainable approach to produce low viscosity PAOs. Green Chemistry, 2020. 22(14): p. 4617-4626.
- [2] Yuan, P., D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. Applied Clay Science, 2015. 112: p. 75-93.
- [3] Zhou, Z., et al., Three-way catalytic performances of Pd loaded halloysite-Ce0. 5Zr0. 5O2 hybrid materials. Applied Clay Science, 2016. **121**: p. 63-70.





سینتیک واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین با کاتالیست نیکل بر پایه گاما آلومینا و کاربرد نیروی پیشرانش رانشگرهای فضایی

حسین ابراهیم ^{*}، اسماعیل ولی زاده ^۲، بهمن شیرزادی ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول:javaelehee@gmail.com ۱ سازمان صنایع هوافضا، پژوهشهای هوافضا، تهران، ایران ۲ سازمان صنایع هوافضا، پژوهشهای هوافضا، تهران، ایران ۳ سازمان صنایع هوافضا، پژوهشهای هوافضا، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش برای تولید نیروی تراست در یک رانشگر فضایی از روش واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین و آمونیاک با کاتالیست نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما–آلومینا و روش ساخت اشباع سازی مرطوب و سینتیک جدید با تولید گازهای سبک و داغ هیدروژن و نیتروژن در خروجی یک نازل متصل به یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت استفاده گردیده است.

واژههای کلیدی: واکنش تجزیه هتروژنی -راکتور بستر ثابت- هیدرازین – سینتیک-کاتالیست

مقدمه

بهطور کلی روشهای زیادی برای تجزیه هتروژنی هیدرازین و تولید نیروی تراست در رانشگرهای فضایی وجود دارد. از مباحث اصلی شامل روش تجزیه، نوع خوراک، کاتالیستهای کاربردی، مکانیسم و سینتیک واکنشها است.

روش های تجزیه: یکی از بهترین روش ها که موردنظر بوده تجزیه هتروژنی هیدرازین در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت است. در این فرایند طی دو مرحله، هیدرازین در حضور یک کاتالیست تبدیل به گازهای سبکتر نیتروژن و هیدروژن و نیز کمی آمونیاک می گردد [۱٫۲].

در این فرایند در مرحله اول، هیدرازین طی یک واکنش هتروژنی گرمازا با انرژی H52.0 KJ/mol به آمونیاک [۱]، سپس در مرحله دوم آمونیاک در یک واکنش تجزیه هتروژنی به نیتروژن و هیدروژن تبدیل می گردد، این مرحله واکنش گرماگیر بوده و مقدار گرما H3.5 kJ/mol می باشد [۲]. گرمای موردنیاز از واکنش گرمازای تجزیه هتروژنی هیدرازین در مرحله اول برای تجزیه آمونیاک در مرحله دوم و تولید هیدروژن استفاده می گردد.

مکانیسم واکنشها: با توجه به نوع کاتالیست، شرایط دمایی و فرایند عملیاتی محصولات واکنشها متفاوت میباشند. برای مثال کاتالیست ایریدیوم در شرایط دمای محیطی (۲۳ درجه سانتی گراد) تا حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد عبارتند از [۳٫۴].

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$$

$$) \qquad \qquad 4NH_3 \rightarrow 2N_2 + 6H_2$$

در شرایط دمایی هیدرازین از ۱۰۰ تا حدود ۲۳۰ سانتی گراد ابتدا هیدرازین به آمونیاک و نیتروژن و هیدروژن تبدیل شده و بعد آمونیاک توسط یک واکنش تجزیه هتروژنی به نیتروژن و هیدروژن تبدیل گردیده و در شرایطی که دمای خوراک هیدرازین ورودی به بستر راکتور کاتالیست خیلی زیاد بوده، در جریان گاز در یک تجزیه حرارتی واکنش هموژنی آمونیاک به نیتروژن و هیدروژن تبدیل می گردد [۴].

انتخاب کاتالیست: کاتالیست مناسب تجزیه هتروژنی باید دارای ویژگیهایی مثل دماهای نقطهجوش و ذوب، هدایت حرارتی و ظرفیت گرمایی ویژه بالا و انبساط حرارتی کم بوده و خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب همچون استحکام فیزیکی، مقاومت در برابر تغییر شکل در دمای بالا باشد. [۴]. همچنین کاتالیست با سطح ویژه یا فعالیت زیاد و نوع حفره و سایت پذیری و انتخاب پذیری با خوراک در جهت انجام واکنش تجزیه با درصد تبدیل بالا و دفع به جریان سیال عملکرد خوبی داشته باشد [۵٫۶].

از خصوصیات دیگر کاتالیست میزان جذب آمونیاک تولید شده و مقدار جذب و دفع هیدروژن در کاتالیست است [۷]. کاتالیست ایریدیوم حدود ۳۰ درصد بر پایه گاما آلومینا یکی از بهترین کاتالیست ها برای تجزیه هتروژنی هیدرازین است [۸]، موضوع مهم و مهم در انتخاب کاتالیست علاوه بر داشتن خواص مناسب در دسترس بودن و هزینه پایین کاتالیست است. از معایب کاتالیست ایریدیوم بسیار کمیاب و گران بودن است. کاتالیست نیکل بر پایه گاما آلومینا دارای خواص موردنظر بوده و معایب ایریدیوم را ندارد.

سینتیک واکنشها: در سیستمهای کاتالیستی با تجزیه هتروژنی هیدرازین وابسته به جنس و نوع سایت کاتالیست و شرایط فرایند است. برای مثال برای مدل سینتیکی طبق واکنشهای روابط ۱ و ۲ سینتیک برابر است با: [۱],[۲]

(*)
$$r_{het}^{N_2H_4} = \frac{3k_C^{N_2H_4}}{a}C_i^{N_2H_4}$$
$$r_{het}^{NH_3} = \alpha^{NH_3}\frac{C_P^{NH_3}}{(C_P^{H_2})^{1.6}}e^{\frac{-50000}{T_P}}$$
(*)

نوع فرایند عملیاتی: سیستمهای کاربردی زیادی بوده، در این تحقیق از یک مدل راکتور کاتالیستی بستر ثابت و آدیاباتیک استفاده می گردد. [۹] سینتیک واکنش هتروژنی: مدل سینتیک واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین روی کاتالیست





نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما-آلومینا با توجه به شرایط فرایند (جدول ۱) و دمایی خوراک متفاوت است. در محدوده دمایی محیطی ۲۳ تا ۱۰۰ سانتی گراد مطابق رابطه ۵ انجام می گردد:

در محدوده دمایی ۱۰۰ تا حدود ۲۳۰ درجه سانتی گراد مطابق روابط ۱ و ۲ است [۴].

در این پژوهش محاسبه سینتیک واکنش تجزیه هتروژنی هیدرازین و آمونیاک از موازنه انتقال جرم برای تغییرات غلظت در حالت یکنواخت و جریان پایدار در سطح و درون کاتالیست استفاده میشود. محاسبهها با فرض عدم وجود واکنش شیمیایی هموژنی در جریان سیال در فاز گاز و وجود واکنش شیمیایی هتروژنی در سطح و درون کاتالیست، همزمانی پدیدههای انتقال جرم و حرارت، تغییرات جرم و انرژی مربوط به نفوذ از یک لایه مؤثر با ضخامت نازک در اطراف کاتالیست و سرعت سیال در فاز جامد درون کاتالیست بسیار ناچیز حاصل می گردد [۱۰, ۱۰].

با موازنه انتقال جرم از جریان گاز به سطح و درون کاتالیست رابطه تغییرات غلظت هیدرازین به دست میآید، تجمع غلظت هیدرازین در سطح کاتالیست برابر است با مجموع تجزیه و تولید هیدرازین در کاتالیست و انتقال جرم از کاتالیست است که تولید هیدرازین در کاتالیست صفر میباشد:

$$-\frac{dC_{N_2H_4S}}{dt} = -r_{het.N_2H_4} + r_{product,N_2H_4} + N_{N_2H_4}.a_{V_2H_4}$$

مقدار شدت انتقال جرم هیدرازین از رابطه زیر به دست می آید:
$$N_{N,H_4} = K_{C,N_2H_4}.(C_{N_2H_4gas} - C_{N_2H_4Solid})$$

جريان حالت پايدار بوده و تجمع غلظت هيدرازين صفر باشد:

جدول ۱ – مقادیر اولیه خوراک، راکتور و کاتالیست بستر

مقدار	واحد اندازه گیری	عنوان مشخصات	ردىف
110	с	دماي خوراك	1
50	с	دماي اوليه بستر	2
14	mm	قطرراكتور	3
50	mm	طول راكتور	4
5	Bar	فشار بستر	5
56	%	درصد فضای خالی بستر	6
2.3	Gr/sec	شدت جریان جرمی خوراک	7
Al2O3/Ni 15:	%	جنس كاتاليست	8
2,4	mm	قطر كاتاليست كروى	9
36	%	درصدتخلخل كاتاليست	10
6.02	nm	قطر حفره كاتاليست	11
1530	Kg/m3	دانسيته كاتاليست	12
1.3	mm	ضخامت بدنه راكتور	13

(A)
$$r_{het, N_2H_4} = \frac{3K_{C, N_2H_4}}{r_C \times \rho_S} \times (C_{N_2H_4, gas} - C_{N_2H_4, Solid})$$

با موازنه انتقال جرم از جریان گاز به سطح و درون کاتالیست رابطه تغییرات غلظت آمونیاک به دست می آید، تجمع غلظت آمونیاک در سطح کاتالیست برابر با مجموع تجزیه و تولید آمونیاک در کاتالیست و انتقال جرم از کاتالیست:

$$-\frac{dC_{NH_3S}}{dt} = -r_{het.NH_3} + r_{proDUCT,NH_3} + N_{NH_3}a_V$$

(۱۰) برعت تولید آمونیاک بر مینای تجزیه هیدرازین برابر است با
$$r_{pro.NH3} = r_{het.N2H4} \cdot \frac{M_{NH3}}{M_{N2H4}}$$

مقدار شدت انتقال جرم آمونیاک از رابطه زیر به دست میآید:

$$N_{NH_3} = K_{C,NH_3} \cdot (C_{NH_3,gas} - C_{NH_3,Solid})$$

چنانچه جریان پایدار بوده و تجمع غلظت آمونیاک صفر باشد :

$$r_{het,NH_3} = \frac{3}{r_C \times \rho_S} \times \left[\left(\frac{K_{C,N_2H_4}}{M_{NH_3} / M_{N_2H_4}} \times (C_{N_2H_4,gas} - C_{N_2H_4,Solid}) \right) + (K_{C,NH_4} \times (C_{NH_4,gas} - C_{N_1H_4,Solid})) \right]$$

 $(\mathsf{N}) \qquad (K_{C,NH_3} \times (C_{NH_3,gas} - C_{NH_3,Solid}))$

(11)

روش ساخت و تعيين مشخصات كاتاليست :

برای ساخت کاتالیست از روش اشباع سازی مرطوب استفاده می گردد. این روش ساخت شامل چهار مرحله اصلی است. در مرحله اول گرانولهای گاما آلومینا ساخت شامل چهار مرحله اصلی است. در مرحله اول گرانولهای گاما آلومینا منوده تا مای محیط اشباع سازی Ni (NO3)2.6H2O را با محلول آبدار NO3)2.6H2O در دمای محیط اشباع سازی نموده تا جایی که در این فرایند ترکیب کاتالیست $N / N_{2} - AI_{2}O_{3} - \gamma$ تشکیل موده تا جایی که در این فرایند ترکیب کاتالیست $N / N_{2} - AI_{2}O_{3} - \gamma$ تشکیل گردد. مرحله دوم برای خشک کردن کاتالیست $N / N_{2} - AI_{2}O_{3} - \gamma$ باید برای مدت ۲۲ ساعت در آون در دمای ۲۰۱۰ درجه سانتی گراد قرار گیرد. مرحله سوم برای کلسینه کردن کاتالیست $N / N_{2} - AI_{2}O_{3} - \gamma$ باید برای مدت ۲ معت در مای مد ۲۰ درجه سانتی گراد قرار گیرد. مرحله سوم ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد قرار گیرد. مرحله سوم تجزیه گرمایی و حذف فازهای ناپایدار یا انتقال فاز، عملکرد آن زیاد گردد و ترکیبات میانی که به حالت جامد و یا کریستالی و مانع کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت جامد و یا کریستالی و مانی کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات می درای از ناخالصی می شود. مرحله مردن کریبات میانی که به حالت مالی مالی با در خان گردید و مایند کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت مالی مالی و مانع کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت جامد و یا کریستالی و مانع کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت حامد و یا کریستالی و مانع کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت حامد و یا کریستالی و مانع کارایی مناسب بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت مالی مالیس بوده حذف ترکیبات میانی که به حالت مالی مالیست است. حداقل زمان لازم برای هیدروژنه کردن گردن ترکیبات می می شود. این فرایند باعث بهبود عملکرد و اثربخشی بیشتر مالیست کران خالیست ۲ ساعت در ساعت می بالید. این فراین د باعث بهبود عملکرد و اثربخشی بیشتر می مالیست است.

برای تعیین مشخصههای کمی و کیفی کاتالیست ساخته شده از آزمون های آنالیز استاندارد شاملXRD,SEM TGA+DTA, DSC, EDX, BET استفاده گردیده است.

-برای شناسایی ساختار کریستالی شامل پایه و پوشش کاتالیست ساختهشده از آزمون XRD استفاده گردیده است. مطابق شکل ۱ که در قلههای پیک در زوایای ۳۷ و ۴۶ و ۶۷ درجه مشخص و نشاندهنده ساختار کریستالی مناسب و بهصورت تک فاز است.







شکل ۱. تعیین ساختار کریستالی کاتالیست با آزمون XRD برای تعیین سطح ویژه کاتالیست نیکل بر پایه گاما آلومینا، میزان درصد تخلخل، متوسط قطر حفرهها و حجم کل حفرهها از آزمون BET استفاده گردیده است. در جدول ۲ نشان داده شده است. برای تعیین درصد وزنی عناصر کاتالیست بهصورت نقطهای و وضعیت یا نحوه توزیع و خلوص مواد شیمیایی و معدنی در کاتالیست از آزمون EDX استفاده شده است. در شکل ۲، در ترازهای L تا K به عبارتی محدوده κα عناصر آلومینیوم و اکسیژن و در ترازهای M تا L یا محدوده L تنها نیکل وجود دارد که درواقع پوشش خوبی از نیکل بر روی پایه کاتالیست است.

كاتاليست	گرانول	فعاليت	حفره	سطح و	مساحت	جدول ۲.
	07.7			7		

catalyst				
Initial diameter	2	mm		
second diameter	4	mm		
Dead volume	15.36	[cm ³]		
Standard volume	9.779	[cm ³]		
porosity	36.3	%		
a _{s,BET}	84.121	[m ² g ⁻¹]		
pore				
Mean pore diameter	10.044	[nm]		
Total pore volume	0.1578	[cm ³ g ⁻¹]		



شکل ۲. نتایج ترکیب درصد عناصر کاتالیست با آنالیز EDX

برای بررسی شکل ظاهری و ویژگیهای ساختاری سطح کاتالیست مطابق شکل ۳ از آزمون SEM استفاده گردیده است در این تصویر به صورت سه بعدی سطح و لایه های سطحی کاتالیست موردبررسی قرار گرفته که به دلیل سطوحی ناهموار و یا غیریکنواخت مطلوب بوده و بیانگر ساختاری مناسب جهت تجزیه هتروژنی می باشد. برای تعیین پدیده های شیمیایی مثل تجزیه و جذب سطحی کاتالیست با دما از آنالیز ترموگراویمتری TGA استفاده گردیده، طبق شکل ۴ کاتالیست آزمون در دو حالت با هوا و نیتروژن از دمای محیطی تا دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد تحت افزایش دما قرار می گیرد. کاتالیست تا دمای حدود ۵۲۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده و کاهش وزنی حدود ۴/۵ درصدی دارد و این کاهش وزن کاتالیست در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد و بدون تخریب به حدود

۵/۵ درصد می رسد درنتیجه کاتالیست در دمای حداکثر فرایند (۹۸۷ سانتی گراد) فاقد تخریب و دارای مقاومت حرارتی و عملکرد خوبی است. برای تعیین تغییرات شیمیایی بر اساس اختلاف انرژی با دما از پیکهای منحنی با افزایش دما از آزمون آنالیز گرماسنجی روبشی DSC استفاده شده، همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده، فرایند فاقد واکنش گرمازا و گرماگیر و دیگر پیکها است.



شکل ۵. تعیین تغییرات گرمایی کاتالیست با آنالیز DSC

بحث و نتيجهها

برای بررسی درستی عملکرد کاتالیست و نتایج سینتیک، در یک مدل راکتور کاتالیستی، آدیاباتیک و بستر ثابت با مشخصات جدول ۱ انجام گردید. در شکل ۹ تغییرات کسر مولی اجزای واکنشگر و محصولات را در جریان سیال نسبت به طول بستر راکتور نشان داده در خصوص تغییرات دمایی جریان سیال و کاتالیست در بستر طبق شکل ۱۰، دمای کاتالیست از دمای ۵۰ سانتی گراد در ابتدای بستر با یک شیب زیاد که حاصل واکنش گرمازای تجزیه هتروژنی هیدرازین بوده افزایش یافته و به یک نقطه دمای حداکثر حدود ۹۸۷ سانتی گراد رسیده و با افزایش آمونیاک و واکنش آمونیاک که یک واکنش گرماگیر است به تعادل می رسد.



شکل ۶. منحنی تغییرات کسر مولی اجزای گاز برحسب طول بستر



ايران	كاتاليست	فرانس	سومین کن
	**	-	

۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

ضریب انتقال حرارت از گاز به جامد (کاتالیست)	$W \times m_g^{-2} \times K^{-1}$	$h_{_C}$
ضریب انتقال جرم از گاز به جامد	$m_g^3 \times m_i^{-2} \times S^{-1}$	K _C
فشار بستر راكتور	bar	P_1
فشار خروجي نازل	bar	P_2
شعاع كاتاليست كروى	т	r_{c}
نسبت سرعت تولید اجزای گاز در سطح کاتالیست به دانسیته کاتالیست	$\frac{m_g^{-4} \times K \times S}{m_{cat}^{-3} \times K_{g(cat)}}$	$R_{w,i}$
دمای کاتالیست (فاز جامد)	°C	T_{S}
دمای سیال (فاز گاز)	⁰ C	T_{g}
نسبت حجم گاز به حجم راکتور	$m_g^3 \times m_r^{-3}$	\mathcal{E}_{b}
دانسيته كاتاليست	$Kg_{(cat)} \times m_P^{-3}$	ρ_s

منابع

[1] Kesten, A. S., " Analytical Study of Catalytic Reactors for Hydrazine Decomposition ", Third Annual Progress Report. Contract No. NAS 7-458, (1969).

[2] Kesten, A. S., " Analytical Study of Catalytic Reactors for Hydrazine Decomposition ", Second Annual Progress Report. Contract No. NAS 7-458, (1968).

[3] Medeiros, J. E., Valenca, G. P., "Kinetic Analysis of the Catalytic Decomposition of Hydrazine", Braz. J. Chem. Eng. Vol.15 p.2, June (1998).

[4] Pakdehi, S. G., Rasoolzadeh, M., "Comparison of Catalytic Behavior of Iridium and Nickel Nano catalysts for Decomposition of Hydrazine ", Procedia Materials. Science J. Vol.11 pp.749 – 753, (2015).

[5] Oliaee, S. N., "Catalyst Development and the Stracture Dependent Properties for Hydrazine Decomposition", A Dissertation Presented to The Graduate Faculty of the University of Akron. August (2016).

[6] Janga, I. J., Shina, H. S., Shina, N. R., Kima, S. H., "Macro Porous–Mesoporous Alumina Supported Iridium Catalyst for Hydrazine Decomposition", Catalysis Today. Vol. 185 pp. 198–204, (2012).

[7] Conture, j. p., Pannetier, G., "Hydrazine Decomposition Over a Supported Iridium Catalyst", Journal of Catalysis. Vol.24 pp.434-445, (1973).

[8] Escard, J., Ircha, J., Leclbre, C., Conture, J. P., " The State of Supported Iridium in a Hydrazine Decomposition Catalyst ", Journal of Catalysis. Vol. 29 pp. 31-39, (1973).

[9] Tan, A. Y., Prushen, B. D., Guin, J.A., "Mass Transfer in Non-Uniform Packaging ", AIChE J. Vol.21 p.396, (1975).

[10] Evans, R. B., Watson, B. M., Mason, E. A., " Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure ", J. Chem. Phys. Vol.33 p.2076, (1961).

[11] Satterfield, C. N., " Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis ", M.I.T. Press. Cambridge Mass, (1970).



شکل ۷. منحنی دمای گاز و کاتالیست (کلوین) و میزان تجزیه آمونیاک

نتيجهگيرى

با توجه به بررسی و مقایسه نتایج حاصل از مدل سینتیکی و آزمایش در شرایط عملیاتی و مشخصات یکسان جدول ۳ بهدستآمده است .

سه نتایج مدل طراحی و ازمایشی	۲. مقای	جدول
------------------------------	----------------	------

درصد خطا	نتايج آزمايش	تتاييج ملىل طراحى	پادامتراندازه گیری	رديف
-3.00	90.0	92.7	مقدار تجزیه آمونیاک %	1
8.00	0.5	0.46	مقدار هیدرازین خروجی %	2
8.57	3.5	3.2	مقدار آمونیاک خروجی %	3
-2.74	62.0	63.7	مقدار هیدروژن خروجی %	4
4.00	34.0	32.64	مقدار نیتروژن خروجی %	5
-1.57	568.5	577.4	دمای گاز خروجی C	6
-1.91	575.5	586.5	دمای بستر کاتالیست C	7
-1.59	972.0	987.5	دمای حداکثر کاتالیست C	8
1.33	4.5	4.44	فشار خروجی بستر bar	9

برخی از نتایج اندازه گیری شده در جریان سیال (فاز گاز) و کاتالیست (فاز جامد) را مقایسه و نشان داده است. ترکیب درصد گازهای خروجی از بستر راکتور با استفاده از آنالیز GC با گاز هلیوم حاصل گردیده است. نتایج بهدست آمده با ارزیابی عملکرد سیستم شامل حداقل میزان تجزیه آمونیاک با کاربرد عملی بیشتر از ۸۵ درصد، ناچیز بودن کسر مولی هیدرازین در خروجی بستر راکتور، حداکثر دمای کاتالیست (حدود ۹۷۲ سانتی گراد) کمتر از رسیدن به دمای تخریب کاتالیست و مقدار افت فشار ناچیز مطابقت دارد. لذا نتایج بهدست آمده بیانگر تأیید عملکرد و درستی کاتالیست کاربردی نیکل ۱۵ درصد بر پایه گاما آلومینا و سینتیک می باشد.

علامتهای اختصاری:

تعريف	واحد	نشانه
نسبت سطح كاتاليست به حجم راكتور	$m_P^2 \times m_r^{-3}$	a_{V}
ظرفیت گرمایی ویژه اجزای گاز	$J \times K_g^{-1} \times K^{-1}$	C_P
غلظت اجزای سیال در فاز گاز	$mol \times m_g^{-3}$	C_i
غلظت اجزای سیال در فاز جامد (کاتالیست)	$mol \times m_g^{-3}$	$C_{i,S}$
ضریب نفوذ مؤثر (متوسط) در کاتالیست	$m_g^{+3} \times m_P^{-1} \times S^{-1}$	$D_{e,i}$





عوامل مؤثر بر سينتيك واكنشهاى تخريب فوتوكاتاليستي

نسیم روغنی ^۱، نرجس کرامتی ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: narjeskeramati@semnan.ac.ir ^{۱، ۲} گروه مهندسی شیمی، پردیس علوم و فناوریهای نوین – دانشکده نانوفناوری، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده: با بررسی سینتیک فرآیندهای فوتوکاتالیستی میتوان ایدهای از سرعت این واکنشها داشت که برای مدلسازی فرایند لازم است. در اکثر گزارشها فقط اثر یک پارامتر با سینتیک تخریب لانگمویر-هنشلوود مطالعه شده است. در این مقاله به بررسی عوامل مؤثر بر سینتیک واکنشهای تخریب فوتوکاتالیستی پرداخته شده است.

واژههای کلیدی: تخریب فوتو کاتالیستی، سینتیک، شدت فوتون

مقدمه

اندازه گیری های سینتیکی اغلب برای ارائه اطلاعات در مورد مکانیسم واکنش ها استفاده می شود. به علاوه جزئیات معادلات سینتیکی دقیق برای طراحی و راهاندازی راکتورهای شیمیایی نیاز است. برخلاف سیستمهای همگن که در آنها رویکرد به طور کلی کاملاً ساده است، در مورد سینتیک واکنشهای کاتالیزوری، وضعیت اغلب پیچیده تر است. درواقع، پدیده های فیزیکی مانند انتقال جرم و گرما نقش دارند، به همین دلیل، به ویژه برای کاربردهای مهندسی، از معادلات سینتیکی ساده که عملکرد کاتالیزور را در بازه محدود غلظت واکنش دهنده ها توصیف می کند، استفاده می شود [1].

سينتيك واكنشهاي فوتوكاتاليستي

مدل مورد استفاده در این بررسی برای توصیف واکنشهای فوتوکاتالیستی ناهمگن بر اساس سه مرحله ابتدایی (R1-3) است که در شکل ۱ نشان داده شده است. اولین مرحله واکنش (R1) ایجاد مکانهای سطح واکنش پذیر است (C_R) که در اصل حامل بار در مکانهای سطحی هستند (الکترونها یا حفرهها، بسته به هر واکنشی که سرعت را محدود میکند).

$$R_1(C_R \rightarrow C_R^*): \varphi. L_p^a, \frac{C_R}{C_{R,0}}$$

سرعت این واکنش به سرعت حجمی محلی جذب فوتون (LVRPA, L_p^a) و بازده کوانتومی (ϕ) و به کسری از سایتهای پر نشده که بهصورت طبیعی روی سطح به دام افتادهاند، بستگی دارد. این موضوع بر این فرض استوار است که سایتی که قبلاً پر شده است نمیتواند بارهای اضافی را تحمل کند [۲].



شکل ۱. تصویری از سه واکنش ابتدایی که اساس مدل سینتیکی برای واکنشهای فوتوکاتالیستی مولکولی هستند [۲].

بسیاری از مدلهای سینتیکی فرض میکنند که سرعت واکنش به غلظت الکترونهای نوار رسانایی یا حفرههای نوار ظرفیت بستگی دارد. بااین حال، این رویکرد کامل نیست، زیرا الکترونها و مولکولهای زیرلایه در فازهای جداگانهای حضور دارند و بنابراین نمی توانند آزادانه با یکدیگر تعامل داشته باشند [7]. از آنجایی که واکنش از طریق سطح اتفاق میافتد، فقط الکترونها برای سرعت واکنش در ماده سطح وجود دارند. به سادگی کل فرآیند جذب فوتون، تولید جفت الکترون – حفره و مهاجرت و به دام افتادن در مکانهای سطحی به عنوان یک فرآیند در نظر گرفته می شوند [۲۳]. این مکانهای سطح واکنش پذیر می توانند با ترکیب مجدد با همتای حامل بار مربوطه خود، به حالت پایه برگردند (۲₂، معادله ۲).

$$R_2(C_R^* \to C_R): k_r \cdot \frac{C_R}{C_{R,0}}$$

البته این فقط نشان دهنده تخریب (نسبتاً آهسته) تلههای سطحی است، زیرا نوترکیبی تودهای قبلاً در R_1 محاسبه شده است. R_2 به عنوان یک واکنش ساده مرتبه اول، وابسته به نرخ نوترکیبی (K_r) و چگالی بارهای محبوس شده است که در اینجا با کسری از مکانهای سطح پر شده به کل مکانهای سطحی مدل می شود [۳،۳]. اغلب، نرخ نوترکیبی به عنوان یک واکنش مرتبه دوم با توجه به غلظت الکترونها یا حفره ها مدل می شود. می توان به جای غلظت حامل های بار، نرخ نوترکیبی را به عنوان تابعی از چگالی بارهای به دام افتاده (در ذرات فوتوکاتالیست) مدل کرد تا بدین صورت یک واکنش مرتبه اول حاصل شود. بااین حال، باید توجه داشت که برای غلظت ثابت کاتالیزور، همچنان غلظت حامل های بار در مدل سازی تعیین کننده است [۳،۲].

درنهایت، انتقال بار به بستر هدف را می توان مطابق رابطه ۳ در نظر گرفت $(\mathbf{\theta})$. این بستگی به غلظت مکانهای سطح واکنش پذیر، پوشش سطح $(\mathbf{\theta})$. وفتوکاتالیست با بستر هدف و ثابت سینتیکی تک مولکولی (\mathbf{k}) دارد. پوشش سطح را می توان به سادگی به عنوان تابعی از غلظت بستر $([\mathbf{S}])$ و ثابت جذب (\mathbf{K}_{ads}) با استفاده از ایزوترم لانگمویر، معادله ۴ مدل کرد:

$$R_{3}(C_{R}^{*} + S \rightarrow C_{R} + P): k. \theta. C_{R}^{*} \qquad .^{r}$$

$$\theta = \frac{K_{ads}[S]}{1 + K_{ads}[S]} \qquad .^{r}$$

با این فرض که این فرآیندها (R1-3) در مقیاس زمانی بسیار سریعتر از اختلاط ماکروسکوپی و تغییرات در غلظت بستر اتفاق میافتند، یک رویکرد با حالت



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



شبه پايدار ($C_R, C_R^* = const., R1 = R2 + R3$) يک معادله صريح برای غلظت سايتهای سطح واکنش پذير خواهد داد، معادله ۵ و سرعت واکنش هدف (مشاهده شده) در معادله ۶ نشان داده شده است (r = R3)

$$\begin{split} C_{R}^{*} &= \frac{\phi \cdot L_{p}^{a} \cdot k^{*} \cdot C_{R,0}}{\phi \cdot L_{p}^{a} + k_{r} + k \cdot \theta \cdot C_{R,0}} \qquad \qquad . \\ R3 &= r = \frac{\phi \cdot L_{p}^{a} \cdot k^{*} \cdot \theta \cdot C_{0}}{\phi \cdot L_{p}^{a} + k^{*} \cdot \theta \cdot C_{0}} \qquad \qquad . \\ \end{split}$$

از آنجایی که تعیین غلظت مکان های واکنش پذیر دشوار و معمولاً ناشناخته است، نرمال کردن ثابت سرعت با جرم کاتالیزور (C₀)، عملی تر است؛ معادله ۷ که منجر به معادله ۸ می شود و بیانگر حالت کلی برای محاسبه سرعت واکنش محلی است.

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^* &= \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{R},\mathbf{0}}}{\mathbf{C}_{\mathbf{0}}} & . \\ \mathbf{r} &= \frac{\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{L}_{\mathbf{p}}^{\mathrm{a}} \cdot \mathbf{k}^* \cdot \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{0}}}{\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{L}_{\mathbf{p}}^{\mathrm{a}} + \mathbf{k}^* \cdot \boldsymbol{\theta} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{0}}} & . \\ \end{aligned}$$

درک این نکته مهم است که این معادله نمی تواند مستقیماً برای محاسبه میانگین نرخهای واکنش مشاهدهشده استفاده شود، مگر اینکه با معیارهای خاصی برآورده شوند، زیرا در محیط واکنش سرعت واکنش محلی به طور چشمگیری متفاوت است [۲].

عوامل مؤثر بر سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی

اکثریت قریب به اتفاق گزارشهای واکنشهای فوتو کاتالیستی، مطالعات یک بعدی هستند که تنها به تأثیر یک پارامتر نگاه می کنند. این موضوع منجر به تفسیرهای نادرست می شود زیرا همبستگی پارامترهای مختلف در این مورد نادیده گرفته شده است [۵، ۴].

در اکثر مطالعات سینتیکی که در سالهای گذشته بر روی واکنشهای فوتوکاتالیستی انجام شده است، نرخ مشاهده شده به طورکلی توسط یک معادله سینتیکی لانگمویر هینشلوود توصیف شده است. معادله زیر یک معادله شبه درجه اول معمولی را نشان می دهد:

$$(-r) = k \frac{K_L^* C_L}{1 + K_L^* C_L}$$

املین و همکاران رابطه زیر را بر اساس مکانیسمهای ایلی _ ردیال و لانگمویر هینشلوود، پیشنهاد کردهاند:

$$r_{A} = k \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\phi/C_{Cat}}{kC_{OX}C_{A}}} - 1 \right) \cdot C_{Cat}C_{OX}C_{A} \qquad .$$

پارامترهای این رابطه بهترتیب، k ثابت سرعت، φ نرخ (موضعی) حجمی جذب فوتون، C_{Cat} غلظت فوتوکاتالیست، C_{OX} غلظت اکسیژن، C_A غلظت بستر میباشد[۵].

معادله سرعت واکنش محلی را میتوان به شکل شبه لانگمویر-هینشلوود بازنویسی کرد، معادله ۱۱. درنتیجه، اگر غلظت بستر تنها پارامتر متغیر باشد، ممکن است رابطه سرعت واکنش رفتاری شبیه به لانگمویر-هینشلوود کلاسیک داشته باشد و به این روش مدلسازی و تحلیل شود. بااین حال، این رویکرد ممکن است منجر به نتایج نادرست شود، زیرا پارامترهای مربوطه شباهتی به k_{ads} و k معنای فیزیکی کلاسیک خود ندارند و درواقع تحت تأثیر تعدادی پارامتر دیگر قرار دارند[۲].

$$r = \frac{\dot{k.K_{ads}.[S]}}{1 + K_{ads}.[S]} \qquad .11$$

غلظت گونههای جذبشده در کاتالیزور را میتوان با تعادل جذب با استفاده از ایزوترم مناسب تعیین کرد. این بدان معناست که آزمایشهای جذب میتواند برای تعیین ثابتهای جذب تعادلی انجام شود. تا آنجا که به فرایند فوتوکاتالیز در سیستم ناپیوسته جامد- مایع مربوط میشود، کاهش مقدار یک گونه نتیجه هر دو فرآیند جذب نوری و فرایند تغییرات نوری است. در این حالت انجام آزمایشات جذب در شرایط تاریک امکانپذیر نیست زیرا سطوح تابیده شده باید در نظر گرفته شوند.

یکی دیگر از پارامترهای مهم و مؤثر بر سرعت واکنش دما است. درحالی که این یکی از مهمترین پارامترها در کاتالیز فعال حرارتی است و معمولاً این پارامتر از طریق قانون آرنیوس، در تعداد کمی از سیستمهای فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار می گیرد. به نظر می رسد دلیل این امر این است که واکنش توسط انرژی عظیمی که فوتونها ارائه می دهند آغاز می شود، بنابراین دمای محیط برای هدایت واکنشها کافی است. بااین حال، انتشارات زیادی وجود دارد که به وضوح وابستگی دمایی واکنشهای فوتوکاتالیستی را نشان می دهند و از قانون آرنیوس برای محاسبه انرژیهای فعال سازی ظاهری استفاده می کنند. بااین حال، نباید از اثر آن نیز غافل شد. برای مثال، افزایش دمای واکنش از ۲۵ به ۸۰ سانتی گراد با افزایش ۳۲ تا ۴۸۱ درصد در ثابت سینتیکی (ثابت سرعت) مطابقت دارد [۲].

$$k^* = A. e^{\frac{-L_A}{R.T}} \qquad .) \mathsf{Y}$$

نتيجهگيرى

مطالعه سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی جهت بررسی سرعت واکنش و طراحی راکتور و درک مکانیسم واکنش حائز اهمیت است. غلظت واکنشدهندهها، غلظت فوتوکاتالیست، شدت نور تابشی و دما پارامترهای مؤثر بر تعیین سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی باشند که بهدلیل ترجیح بر صورت گرفتن این دسته واکنشها در دمای محیط از اثر دما بر این دسته واکنشهای میتوان چشمپوشی کرد. متداول ترین مدل برای بررسی سینتیک واکنشهای فوتوکاتالیستی مدل لانگمویر هینشلوود می باشد. تعاریف مطرح شده همگی مبتنی بر مکانیسمهای فرضی می باشد که وقوع آنها را نمی توان به طور صریح اثبات کرد.

منابع

[1] H.I. De Lasa, B. Serrano, M. Salaices, "Photocatalytic reaction engineering", New York: Springer, (2005).

[2] J.Z. Bloh, "A holistic approach to model the kinetics of photocatalytic reactions", Frontiers in Chemistry, 7 (2019) 128.

[3] H.H. Mohamed, R. Dillert, D.W. Bahnemann, "Reaction dynamics of the transfer of stored electrons on TiO₂ nanoparticles: a stopped flow study", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 217(1) (2011) 271-274.

[4] M. Pasquali, F. Santarelli, J.F. Porter, P.L. Yue, "Radiative transfer in photocatalytic systems", AIChE Journal, 42(2) (1996) 532-537.

[5] V. Loddo, G.C. Roda, F. Parrino, "Kinetic aspects of heterogeneous catalytic versus photocatalytic reactions", Heterogeneous Photocatalysis, (2019) 215-233.





سنتز نانو اکسید فلزی مخلوط منگنز – نیکل – کبالت و کاربرد کاتالیستی آن در واکنش های اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید

هدی حقی ^۱، علیرضا سدرپوشان ^{۴۰}، محمدنبی دهدشتی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: sedrpoushan@irost.ir ^{۱۹۲۹} گروه صنایع آلی و دارویی ، پژوهشکده فناوریهای شیمی<mark>ا</mark>یی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیده: مخلوط اکسید فلزی منگنز-نیکل-کبالت به روش هیدروترمال سنتز و کاربرد کاتالیستی آن در اکسیداسیون انتخابی سولفیدها به سولفوکسیدها موردبررسی قرار گرفت. بیشترین بازده واکنش، ۹۹ درصد بود. پایداری در دفعات استفاده و بازیابی راحت آن از ویژگیهای کاتالیست است. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن با آنالیزهای مربوطه اندازهگیری شد.

واژههای کلیدی: کاتالیست، اکسید فلزی، هیدروترمال، اکسیداسیون

مقدمه

اکسیدهای فلزی مخلوط به عنوان کاتالیست ناهمگن در فرآیند اکسیداسیون، مؤثر و كارآمد توصيفشدهاند. كاتاليستهاي اكسيد فلزي ازجمله فلزات واسطه، با مزایایی مانند تولید ارزان، سهولت بازیابی و انجام واکنش انتخابی همراه هستند. [۱]. یکی از اصلاحات سیستمهای کاتالیستی استفاده از H2O2 آبی ۳۰٪ بهعنوان اکسیدکننده سبز است. ازجمله مزایای اکسیدکننده هیدروژن-پراکسید هزینه کم، سازگاری با محیطزیست، محتوای مؤثر اکسیژن و آب بهعنوان تنها محصول جانبی عمده است [۲]. اکسیدهای فلزی مخلوط معمولاً بهصورت پودر یا تک کریستال تولید می شوند. آن ها به عنوان یک نقش کلیدی در کاربریهای مختلف در رشتههای فیزیک، علوم مواد، شیمی، ژئوشیمی و نیز برنامههای کاربردی صنعتی نظیر دستگاههای پیزوالکتریک، سنسورها و كاتاليستها عمل مي كنند [٣]. اساساً افزودن فلزات به یک مخلوط اکسید منجر به ایجاد خصوصیات ساختاری جدید و خواص الکترونی جالبی میشود. اکسیدها میتوانند دوتایی، سهتایی و چهارتایی و غیره با توجه به تعداد مختلف کاتیونهای فلزى باشند. برهمكنش بين فلز - فلز و يا فلز - اكسيژن - فلز مىتواند منجر به خواص الکترونی ویژهای گردد. در بسیاری از موارد رفتار كاتاليستى بهتر اكسيد مخلوط فلزى نسبت به اكسيد تك فلز بهدليل وجود سایتهای فعال اسیدی یا بازی بیشتر، سطح بیشتر برای واکنش،

سرعت بالاتر و نیز بازده و انتخاب پذیری بیشتر است [۴]. ما در این مطالعه یک اکسید مخلوط سهتایی نانو گزارش میدهیم که بدون پشتیبان توانایی کاتالیست کردن را داراست. در پژوهش حاضر، کاتالیست ناهمگن منگنز- نیکل- کبالت در حضور هیدروژن پراکسید بهعنوان اکسیدکننده، نقش بسزایی در اکسیداسیون انتخابی سولفید به سولفوکسید را از خود نشان میدهد.

بخش تجربى

سنتز مخلوط اكسيد فلزي منگنز-نيكل-كبالت:

محلول واکنش شامل مخلوطی از ۱ میلیمول از 2 (NN(NO3)2 گرم)، ۱ میلیمول از Ni(NO3)2 (۱۳۳۲ کرم)، ۱ میلیمول از CO(NO3)2 (۲۳۳۲

گرم)، ۶ میلیمول آمونیوم فلوراید NH4F (۲۰۳۵ گرم) و ۱۵ میلیمول اوره را در ۲۰ سیسی آب مقطر و تحت همزن مغناطیسی برای مدت ۳۰ دقیقه و دمای محیط قرار میدهیم. پسازاین مدت محلول حاصله را به اتوکلاو از جنس تفلون استیل ضدزنگ منتقل میکنیم. اتوکلاو را به مدت ۶ ساعت و در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد درون آون قرار میدهیم. پسازاین مدت رسوب بهایی را جهت سه بار با آب مقطر و یکبار با اتانول شستشو میدهیم. رسوب نهایی را جهت خشک کردن به مدت ۱۲ ساعت درون آون قرار میدهیم. درنهایت پودر موردنظر را جهت فرایند کلسیناسیون در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد درون گوره تحت نیتروژن قرار میدهیم.

نتيجهها و بحث

تست كاتاليست:

پس از سنتز، جهت ارزیابی و توان کاتالیست موردنظر اقدام به تست کاتالیست گردید.

به همین منظور واکنشهای اکسیداسیون انتخاب و موردبررسی قرار گرفت. از میان انواع واکنشهای اکسیداسیون موجود، اکسیداسیون سولفیدها انجام شد که نتایج در جدول ۱ ارائهشده است.

 $R^{1} \stackrel{S}{\sim} R^{2} \xrightarrow{1.5 \text{ eq. } H_{2}O_{2} (30\% \text{aq.})}{\text{Fe-Ni-Co/ Acetonitrile}} R^{1} \stackrel{O}{\stackrel{S}{\stackrel{S}{\sim}}} R^{2}$





جدول ۱. كاتاليست منگنز- نيكل- كبالت جهت اكسيداسيون سولفيد به سولفوكسيد

رديف	سولفيد	سولفوكسيد	بازده(%)	زمان(h)
١	Ph ^S	O Bh ⁻ S Ph-	૧૧	۶
УłS	t s	O ≓S	٩۴	Ŷ
٣	Ph ^{_S} _Ph	O S Ph ⁻ Ph	٩٠	۶
۴	~~s~~	O ⊒s	٩١	ų
۵	Ph ^{-S}	O ^l Ph	٩١	۶

بررسی پایداری و بازیابی کاتالیست منگنز-نیکل-کبالت:

جهت بررسی پایداری و همچنین قابلیت بازیابی کاتالیست تهیه شده، فرایند تست کاتالیست در دفعات متعدد موردبررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، کاتالیست منگنز– نیکل–کبالت قدرت کاتالیستی خود را تقریباً تا ۶ مرحله حفظ نموده است. در هر مرحله جهت بازیابی و خالص سازی کاتالیست از ترکیب دی کلرومتان جهت شستشو استفاده شده است.



شکل ۱. قابلیت بازیابی کاتالیست منگنر – نیکل – کبالت، شرایط واکنش: ترکیب سولفیدی (یک میلیمول)، H2O2 (۵ میلیمول آب اکسیژنه ۳۰٪)، استونیتریل (۲ میلیلیتر) و کاتالیست (۵ میلی گرم)

مشخصهیابی مخلوط اکسید فلزی منگنز-نیکل-کبالت:

ساختار کریستالی بهدست آمده از نمونه تولیدی با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس، ترکیب منگنز-نیکل-کبالت را مخلوطی از اکسیدهای CoMn₂O4 و CoNiO2 نشان میدهد. با استفاده از معادله شرر، میانگین اندازه ذرات ۱۳۶ نانومتر بهدست آمده است.

همچنین تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی ترکیب سنتز شده را یک نانوسیم معرفی میکند. آنالیز تفکیک انرژی نیز، حضور هر سه عنصر منگنز، نیکل و کبالت را در ترکیب سنتزی اثبات میکند.

نتيجهگيري

اکسیدهای فلزی مخلوط کاربردهای گوناگونی دارند. بااین حال یک روش اجرایی برای به کارگیری آنها در واکنشهای اکسیداسیون سولفید به سولفوکسید به عنوان کاتالیست میباشد که این واکنشهای اکسیداسیون از واکنشهای بسیار مهم در صنعت و تحقیقات میباشد. استفاده از فلزات ارزان قیمت، روش سنتز آسان و کم مرحله، سرعت اکسیداسیون قابل قبول آن در واکنشهای آلی، پایداری بسیار بالای کاتالیست سنتز شده با دفعات بالای کاتالیستی و سازگاری با محیطزیست از جمله مزیتهای نانو کامپوزیتهای فلزی است. در این مطالعه، یک ترکیب نانو اکسید مخلوط سه فلزی با روش ساده هیدروترمال سنتز شد. توسط تکنیکهای مختلف مشخصه یابی شد و به عنوان کاتالیست ناهمگن در اکسیداسیون انتخابی سولفیدها به سولفو کسیدهای مربوطه با استفاده از هیدروژن پراکساید به عنوان یک اکسیدکننده ساز گاربامحیطزیست موردبررسی قرار گرفت و نتایج موفقیت آمیزی از خود نشان داد.

موردبررسی فرار کرفت و نتایج موفقیتامیزی از خود نشان ه منابع

[1] C.H. Wang, H.-S. Weng, "Complete catalytic oxidation of volatile organics", Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 2537-2542.

[2] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, "Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide", Chem. Commun. 16 (2003) 1977-1986.

[3] B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai, eds (Kluwer- Plenum, New York, (2004).

[4] I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro, "Heterogeneous Catalysis for Energy Applications", Catal. Commun. 9 (2008) 1759-1765





مشخصهیابی و بررسی ساختار و ویژگیهای کاتالیست

آرزو ارغند ^۱۴، مهناز عاملی ^۲، فریبرز سیفاللهی ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Aarghand@margarineco.com ^۱ کارشناس تحقیق و توسعه، شرکت مارگارین، تهران، ایران ۲ مدیر ارشد تحقیق و توسعه، شرکت مارگارین، تهران، ایران ۲ مدیر تحقیق و توسعه، شرکت مارگارین، تهران، ایران، دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

چکیده: خواص کاتالیست به خواص توده، ذره و سطوح طبقهبندی میشوند و شامل عواملی مانند ترکیب، ساختار، خواص مکانیکی، مساحت سطح، پراکندگی و خصلت اسیدی هستند. بهمنظور دستیابی به شرایط بهینه میتوان با روشهای مختلفی ساختار و خواص کاتالیست را پس از سنتز، به هنگام استفاده و همچنین جهت استفاده مجدد از آن مورد ارزیابی قرار داد. تکنیکهای مشخصهیابی TEM ، XPR ، XRD, DTA و ... موردبررسی قرار گرفتند. واژدهای کلیدی: کاتالیست، مشخصهیابی، خواص و ویژگیها

خواص توده

مهمترین ویژگیهای توده برای پودرها یا ذرات، ترکیب و ساختار فازی هستند. در ترکیب، شناسایی کیفی و کمی اجزای عنصری کاتالیست یک ضرورت اساسی است. با این کار نهتنها اجزای اصلی و ناخالصی که در طی تهیه افزوده شدهاند، آلودگیهای رسوب کرده در طی استفاده نیز شناخته میشوند. این رسوبها، زنگها و دیگر واریزهها، سموم از خوراک مانند S, As, Pb و IS، آلودگیهای ثانویه در خوراک مانند Ni, Fe, V, Ca, Mg، کربن رسوب کرده به صورت کک در طی چرکین شدن هستند.

روشهای فلورسانس

روش معمول فلورسانس پرتو X یا XRF میباشد که در آن یک نمونه با فوتونهای پرتو X سخت بمباران میشود. پرتوهای X ثانویه با طول موجهای مشخص اتم بیرون رانده میشوند. حتی مقادیر کم عناصر قابل آشکارسازی و اندازهگیری هستند.

روشهای پراش:

روش های برنامهریزی شده دمایی:

تحلیل گرمایی دیفرانسیلی (DTA) و تحلیل وزن سنجی حرارتی (TGA) از دیگران مفیدتر هستند. اولی تغییرات انرژی را درحالی که نمونه از راه تغییرات فازی روبش می شود، اندازه می گیرد. دومی اتلاف یا افزایش وزن را ثبت می کند. **خواص ذرات**

دانسيته:

در اینجا روش کار ASTM اختیار میشود. چهار تعریف عمده برای دانسیته وجود دارند: نظری، اسکلتی، ذره و بستهبندی.

دانسیته نظری:

اگر جامد یک آرایش منظم ایدهال در مقیاس اتمی داشته باشد، نسبت جرم یک مجموعه از قطعات مجزای جامد به مجموع حجمهای هر یک از قطعات تعریف میشود.

دانسیته ساختمانی:

در این دانسیته، حجم بهصورت جمع حجم مادهی جامد و هر حفره بسته در جامد تعریف میشود.

خواص مكانيكي:

تنشهای مکانیکی که ذرات کاتالیست در طی جابهجایی و استفاده متحمل میشوند قابل توجه هستند. خواصی که به مقاومت تنشی مربوط هستند، قدرت خرد شدن، اتلاف سایش و اتلاف بر اثر گرم کردن هستند.

مساحت سطح

اصطلاح "بافت" به ساختار تخلخل کلی ذرات مربوط می شود و شامل مساحت سطح، توزیع اندازهی حفره و شکل است. مساحت سطح کل، ¹-Sgm²g مخص احتمالاً مهم ترین پارامتر ذرات است که بدون توجه به نوع سطح مشخص می شود. اندازه گیری مساحت سطح قوانین جذب فیزیکی را که با قوانین جذب شیمیایی تفاوت دارند، در بر می گیرد.

توزيع اندازهي حفره

موضوعات مقاومت نفوذی حفرهای، مسموم شدن دهانه یحفره و کنترل غیرفعال شدن را تنها هنگامی میتوان توضیح داد که توضیحات دقیقی هم از اندازه و هم شکل در کل گستره ی اندازه ی حفره در دست باشند. در طول زمان حفرههای درشت با تخلخل سنجهای جیوه ای و حفرههای ریز با هم دمای جذب واجذب نیتروژن اندازه گیری شدهاند.

تخلخلسنجی (Prosimetry)

برخی مایعات جامدات را بسیار کم خیس میکنند. جیوه یکی از آنهاست که زاویهی خیس کننده،θ، میان °۱۱۲ و °۱۲۴ را نشان میدهد. چنین مایعی تنها هنگامی که با نیروی یک فشار رانده شود به حفرهها رخنه میکند.

$P=-2S\cos\theta/r$

که S کشش سطحی و r شعاع حفره است. برای جیوه با S=474 dynes cm-1 و °1300=0 مقادیر محاسبه شده ی P در جدول نشان داده شدهاند. از جدول، شعاع محدودکننده حدود ۵/۱۷ nm است. بنابراین دیده می شود چرا حفرههای درشت به طور اختیاری بزرگتر از ۱۵nm تعریف شدهاند

ریختشناسی (Morphology)

شکل و اندازه دو نمود مهم ریختشناسی هستند. ابزارهای برای رسیدن به این هدف شامل انواع مختلف میکروسکوپ الکترونی و دستگاههای پرتو X هستند.





میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی روی سطح یک نمونه را با یک کاوشگر الکترونی (50 k-5) می روبد. بزرگنمایی ۲۰–۵۰۰۰ با تفکیک حدود ۵ نانومتر ممکن است. عمق میدان بسیار وسیع است و ساختارهای به شدت نامنظم با اثرهای سهبعدی آشکار می شوند. SEM ابزاری نیرومند برای مطالعه ی عوارض کلی سطح است.

ميكروسكوپ الكتروني انتقالي (TEM)

در TEM الکترونهای ۱۰۰kV یا بالاتر با یک طیف نازک ممتقل و الکترونهای پراکندهشده با اپتیکهای الکترومغناطیسی بزرگنمایی میشوند. تصاویر روی پردههای فلورسنت با آشکارسازی دیداری با بزرگنمایی تا ۱۰۰۰۰۰۰ با تفکیک بهتر از nm ۵/۰ در شرایط ایدهال انداخته میشوند. از معایب این روش میتوان به ۱) خلاً بالا ۲) آمادهسازی نمونه و ۳) آسیب بر اثر پرتو الکترونی اشاره کرد. تصاویری که ثبت و تحلیل میشوند ممکن است نمایندهی حالت متوسط کاتالیست باشند.

پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس بیشتر برای تحلیل ساختار تودهای به کار میرود درحالیکه نمود دیگری دارد که آن را برای تعیین اندازه مناسب میکند اگر غلظت جزء فعال به اندازه کافی بزرگ باشد. شکل نشان میدهد چگونه خطوط پراش پرتو ایکس با کاهش اندازه ریزبلورها پهن میشوند.

ساختار ظريف جذب پرتو ايكس توسعهيافته (EXAFS)

برهمکنش میان این الکترونها و اتمهای همسایه ساختاری ظریف را در لبهی جذب پرتو ایکس تولید میکند که اطلاعاتی از اعداد کئوردیناسیون و فاصلهی میان اتمی میدهد. متأسفانه پرتوهای X با شدت زیاد لازم هستند، درنتیجه این روش به آسانی در دسترس نیست.

طيفبيني الكتروني اوژه (AES)

یک الکترون ظرفیت (یا درونی) به یک حفرهی میرا داخل می شود که انرژی کافی برای بیرون راندن الکترون دیگری را آزاد می کند. این الکترون اوژه با انرژی سینتیکی مشخصهی سطح انرژی اتمی یا مولکولی آن یعنی معرف اتم است. همهی عنصرها را بهجز H و He با عمقی که بستگی به انرژی سطحی و برخورداری دارد می توان آشکارسازی نمود. وارسی از ۱ تا ۰/۵ نانومتر ممکن استو. مطمئناً اندازه گیریهای تا ۱۰ لایه را می توان کنترل کرد.

طیفبینی فوتونی پرتو X (XPS)

در طیف بینی فوتونی پرتوایکس، یک فوتون پرتو ایکس نرم (۱۷۰eV) هر الکترونی را با انرژی پیوندی کمتر می اند. حساسیت عالی با وارسی عمق های ۱-۲۰ لایه ممکن است. طیف های این طیف سنجی به محیط شیمیایی حساس هستند؛ بنابراین تحلیل "جابه جایی شیمیایی" به اطلاعاتی از ساختار منجر می شود و تفاوت ها در محیط پیرامون آشکار سازی می شوند.

Temperature Programmed Reduction (TPR) یا احیاء به روشهای برنامهریزی دمایی عبارت است از بررسی چگونگی TPR احیاء فازهای اکسید موجود بر روی پایه کاتالیست به فاز فلزی. روش TPR اطلاعاتی نظیر درجه حرارت لازم برای احیاء کاتالیست، میزان احیاء فاز اکسید

به فاز فلزی و انواع فازهای اکسید موجود در ساختمان کاتالیست را با توجه به

اینکه هر فاز اکسید، در یک درجه حرارت معینی به فاز فلزی تبدیل می شود، نشان میدهد. در بررسی TPR میزان احیاء کاتالیست در درجه حرارتهای مختلف به دست می آید. به عبارتی دیگر در هر مرحله احیاء یکی از ترکیبهای موجود در کاتالیست از حالت اکسیدی به حالت احیاء تبدیل می گردد.

نکات بسیار مهم در تفسیر نتایج TPR

در تفسیر اطلاعات حاصل از نمودارهای TPR توجه به دو نکته اثر سایز ذرات و اثر میزان برهمکنش میان ذرات جزء فعال و ساپورت حائز اهمیت است میباشد. در حالت عادی، کوچک شدن سایز ذرات، دمای احیاء را پایین می آورد، اگر در اثر افزایش دما و وجود امکان حرکت ذرات بر روی سطح، این ذرات به هم بچسبند، (تجمع) و ذرات درشت شوند در این حالت دمای احیاء به سمت دماهای بالاتر شیفت پیدا میکند، (تغییر اندازه ذرات از نانو به میکرون یعنی افزایش دمای احیاء) حال اگر همزمان با کاهش سایز ذرات (افزایش سطح مؤثر)، برهمکنشهای سطحی میان ذرات جزء فعال و ساپورت کاتالیزور زیاد شود، با کاهش ذرات بهجای کاهش دمای احیاء، افزایش دمای احیا را خواهیم داشت.

Energy & fuels

در یک مطالعه، کاتالیست پایدار و بسیار فعال Ni-Cu-SiO2 با روش همرسوبی تهیه و برای تجزیه مستقیم متان به هیدروژن و نانو الیاف کربن در دمای ۵°۶۵ و فشار اتمسفریک بکار برده شده. تأثیر مقدار مس بر روی نمونههای Ni-Cu-SiO2 با نسبتهای متفاوت Cu/Si بررسی شده است.



شکل ۱. میکروسکوپهای الکترونی برای تحلیل سطح طیف بینی الکترونی اوژه، طیف بینی XPS و طیف بینی UPS

جدول ۱ خواص فیزیکوشیمیایی نمونه کلسینه شده Ni-Cu-SiO₂ در دماهای

مختلف							
Calcin ation Temp. (°C)	BET SA (m²/g)	NiO Crystallin e Size (nm)ª	Ni domain Size (nm) ^b	H Uptakes(mmol/ g-cat) ^c			
400	173	4/21	8	1/55			
450	168	4/65	8/7	2/01			
550	151	6/51	9/2	1/72			
650	133	9/23	10	1/48			
750	118	12/15	11/1	1/38			

منابع

[۱] کاتالیزورهای ناهمگن، تألیف لوپاژ، ترجمه جوانشیر

[7] اصول توسعه كاتاليستها، تأليف ريچاردسون، ترجمه صاحبدافر

- [3] Introduction to the Principles of the Het. Cat., Thomas and Thomas, Academic Press 1967.
- [4] Het, Cat. Prog. , M.B. Gunther, NOVA, 2008.
- [5] Experiments in catalytic Reaction Engineering, J.M.Berty, Elsrvier, 1999.




بررسی اثر زمان و روش سنتز بر مشخصات زئولیت ZSM-5

لاله شیرازی ^۱٬ محمدرضا قاسمی ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: shirazil@ripi.ir (پژوهشکده گاز/پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران ^۲ پژوهشکده کاتالیست/پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده: زئولیت 5-ZSM با نسبت مولی ۲۵= Si/Al با استفاده از سیلیکات سدیم، سولفات آلومینیوم و تتراپروپیل آمونیوم بروماید سنتز شد. اثر زمان و روش سنتز (با همزدن – بدون همزدن) بر روی مشخصات زئولیت حاصل بررسی گردید. نمونهها با استفاده از روشهای BET ،SEM،FT-IR ،XRD و NH3-TPD ارزیابی شدند.

واژههای کلیدی: سنتز، ZSM-5، مشخصات

مقدمه

زئولیت 5-MZS از نوع سیلیس با محتوای بالا و حفره متوسط (Å ۸/۶–۸/۵) با کانالهای سهبعدی بوده و اولین بار توسط Argauer و Landoll از Mobil Oil Corporation در سال ۱۹۷۲ سنتز شد. متداول ترین روش برای سنتز این ماده روش هیدروترمال با استفاده از ترکیبات آلی مانند تترا– پروپیل آمونیومبروماید و تتراپروپیل آمونیومهیدروکسید به عنوان تمپلیت است [۱]. ZSM-55 به دلیل گزینش پذیری شکلی منحصربهفرد، اسیدیته جامد، قابلیت تبادل یونی، اندازه منافذ، پایداری حرارتی و شبکه ساختاری، به طور گستردهای بهعنوان کاتالیست و جاذب در صنعت نفت و پتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه کریستال زئولیت روی خواص کاتالیستی و جذب آن مؤثر است و میزان اسیدیته زئولیت ZSM-5. تأثیر قابل توجهی بر مسیر واکنش و توزیع میران اسیدیته زئولیت ZSM-5. تاثیر قابل توجهی بر مسیر واکنش و توزیع میزان آب و سایر عوامل مانند زمان ماند و همزدن است. همچنین زمان ماند، میزان آب و سایر عوامل مانند زمان ماند و همزدن است. همچنین زمان ماند، همزدن و دما بر روی اندازه کریستال تأثیر دارد [۳].

با توجه به نقش مهم میزان سطح و مسیر نفوذ در رفتار کاتالیستی، زئولیتها با اندازه کریستال کوچک و سطح خارجی بالا و مسیر نفوذ کوتاه، تأثیر بسزایی بر توزیع محصول در واکنش کاتالیستی دارند. مورفولوژی، توزیع اندازه کریستال و نسبت Si/AI در ساختار زئولیت به متغیرهای مختلفی مانند ترکیب شیمیایی اولیه، منبع سیلیس و آلومینیوم، قلیاییت، نسبت مولی OH/SiO2 و دینامیک سیستم وابسته است [۴].

هدف از پژوهش حاضر بررسی اثر نوع روش سنتز (با همزدن – بدون همزدن) و زمان سنتز بر اندازه کریستال، مورفولوژی، سطح و اسیدیته زئولیت حاصل میباشد.

بخش تجربى

سنتز زئولیت با روشهای مختلف

برای بررسی اثر نوع روش سنتز استاتیک و دینامیک بر روی محصول -ZSM 5، نمونه ژل با نسبت مولی-I0.15TPA Br:8Na₂O:Al₂O₃:120SiO₂:4281.5H₂O تهیه گردید و سنتز با استفاده از این دو روش در دمای ۵°۱۸۰ و زمان سنتز ۲۴ ساعت انجام شد.

در روش استاتیک، مخلوط ژل حاصل درون اتوکلاو ۲۰۰ میلیلیتری ریخته شده و پس از محکم کردن در آن در شرایط استاتیک داخل آون در دمای ۲۸۰°C و تحت فشار بخار خود محلول و به مدت ۲۴ ساعت نگهداشته شد. در روش دینامیک، مخلوط واکنش در داخل راکتور ۵۰۰ میلیلیتری (اتوکلاو) مجهز به همزن مکانیکی و ژاکت حرارتی قرار گرفته و با محکم کردن در آن و تنظیم دور همزن در ۲۰۰ دور در دقیقه، سنتز در دمای ۲۵°۸۰ تحت فشار بخار خود محلول به مدت ۲۴ ساعت انجام گردید. اتوکلاو از جنس استنلیس استیل میباشد. سیستم گرمایی به همراه دستگاه کنترل کننده دما تنظیم دمای راکتور را به عهده دارد. اتصالات شامل واشرهای وایتون و فنر قوی برای تحمل فشار و جلوگیری از خطرات احتمالی ناشی از انفجار در نظر گرفته شد. اتوکلاو مدل BURTON CORBLIN, 60101 NOGENT OISE شرکت Autoclave Engineers

سنتز زئولیت در زمانهای مختلف

نمونه ژل تهیه شده در قسمت قبل برای سنتز ZSM-5 با استفاده از روش سنتز دینامیک در دمای ۲۰°۱۸ در زمانهای سنتز مختلف ۱۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت استفاده شد.

آنالیز و شناسایی زئولیت ZSM-5 سنتز شده

روش های شناسایی استفاده شده شامل BET ،FT-IR ،SEM ،XRD و NH3-TPD می اشند که برای شناسایی ماهیت زئولیت سنتز شده و تطبیق با الگوی استاندارد و تحلیل خواص اسیدی آن به کار گرفته شده اند.

نتيجهها وبحث

اثر روش سنتز (بدون همزدن و با همزدن) بر روی محصول 5-ZSM بررسی شد. الگوی پراش اشعه ایکس این دو نمونه نشاندهنده تشکیل فاز خالص ZSM-5 می باشد.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱







(b) نمونه زئولیتی سنتز شده با روش سنتز (a) استاتیک (b) دینامیک دینامیک

اثر زمانهای مختلف سنتز (۲۲، ۲۴ و ۴۸ ساعت) بر روی محصول ZSM-5 و ۲۶ ساعت) بر روی محصول ZSM-5 بررسی شد. بررسی شد. XRD این سه نمونه نشان دهنده تشکیل کامل فاز خالص در زمان سنتز ۲۴ و ۴۸ ساعت میباشد و در زمان ۱۲ ساعت هنوز سنتز کامل نشده است و در شکل بک گراند وجود دارد.



۱۲ h (a) نمونه زئولیتی سنتز شده با زمانهای سنتز مختلف (XRD **۲۰ M** C) ۲۶ h (b)

طیفهای فوق نشاندهنده تطبیق کامل با طیف استاندارد موجود در مراجع بوده و ثابت کننده فاز خالص کریستالی ZSM-5 در نمونههای سنتز شده میباشند. همچنین خلوص نمونهها (حضور فازهای آمورف) با مطالعه الگوی FT-IR نمونه بررسی و تائید گردید.

تصاویر SEM برای زئولیت ZSM-5 سنتز شده با دو روش استاتیک و دینامیک در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصاویر نشان دهنده یکنواختی و توزیع یکسان تر شکل و اندازه کریستال ها در حالت سنتز دینامیک است، درحالی که در حالت استاتیک ذرات به شکل های مختلف کروی، بیضوی و

شش ضلعی (تابوت مانند) دیده می شوند.



(a) نمونه زئولیتی سنتز شده با روش های مختلف (a) شکل ۳. تصویر SEM استاتیک و (b) دینامیک

همزدن ژل در طول زمان کریستالیزاسیون، باعث کوتاه شدن زمان القاء و زمان کریستالیزاسیون می شود. همزدن باعث افزایش سرعت تولید زئولیت شده و همچنین سرعت هستهزایی در یک چنین سیستمی افزایش می یابد. همچنین جهت حصول و نگهداشتن دمای یکنواخت و مناسب، سنتز تحت اختلاط ترجیح داده می شود.

تصاویر SEM برای زئولیت 5-ZSM سانتز شده با روش دینامیک در زمانهای سنتز متفاوت در شکل ۴ با بزرگنمایی یکسان ارائه شده است. این تصاویر نشان دهنده یکنواختی و توزیع یکسان تر شکل و اندازه کریستال ها در زمان سنتز ۲۴ و ۴۸ ساعت است و اینکه در زمان سنتز ۱۲ ساعت هنوز سنتز کامل نشده و تعداد زیادی ذره با سایز کوچک دیده می شوند که در این زمان سانتز، نتوانسته اند کاملاً رشد نمایند. همچنین مشاهده می شود که افزایش زمان سانتز منجر به بزرگتر شدن اندازه کریستال ها و تغییر در مورفولوژی کریستال ها شده است.



h (a) نمونه زئولیتی سنتز شده با زمانهای سنتز متفاوت (SEM شکل ۴. تصویر SEM (a) ۴۸ h (c) و ۴۸ h (c)

زمان واکنش بر اساس تجربه و شرایط عملیاتی به مدت ۱۲ ساعت تا ۲۰ روز انجام میشود. در بررسیها نشان داده شده است که افزایش زمان سنتز منجر به بزرگتر شدن اندازه کریستالها و تغییر در مورفولوژی کریستالها میشود. با افزایش زمان سنتز، کلوخههای شبه کروی به کلوخههای دیسک مانند تبدیل میشوند. همچنین با افزایش زمان سنتز، کریستالینیتی و مقدار آلومینیوم سطح خارجی زیاد میشود و باعث کوتاه شدن عمر کاتالیست میگردد.

اندازهگیری سطوح داخلی و حجم حفرهها به کمک ایزوترمهای جذب و دفع نیتروژن توسط دستگاه BET اندازهگیری شد.

(a) بحول 1. نتایج BET نمونه زئولیتی سنتز شده با شرایط سنتز متفاوت ۱۰ استاتیک و (b) ۲۴ h (c) دینامیک و ۲۴ h و (c) دینامیک و

نمونه	سطح (m ² g ⁻¹)
а	۳۸۸
b	۲۷۱
С	ፖለዮ

از نتایج جدول پیداست که با افزایش زمان سنتز، سطح افزایش مییابد. همچنین سطح در حالت دینامیک کمتر از حالت استاتیک می گردد.

جهت شناسایی قدرت اسیدی کل و مکانهای اسید قوی و ضعیف، روش دفع برنامهریزی شده حرارتی (NH₃-TPD) با استفاده از مولکول آمونیاک انجام گردید.







Petroleum Residue Pyrolysis", Quim. Nova, 39(3) (2016) 292-297.

[4] Zh. Yin, Y. Chen, Zh. Wang, Y. Xing, X. Tian, Q. Yu, Ch. Meng, "Synthesis of ZSM-5 zeolite without organic template" Advanced Materials Research, 1096 (2015) 176-180.

شکل ۵ پیک شامل مکانهای اسیدی با قدرت اسیدی ضعیف و قوی برای نمونههای زئولیت ZSM-5 سنتز شده را نشان میدهد.



[∩] Temperature (°C)

h (a) نمونه زئولیتی سنتز شده با زمانهای سنتز متفاوت (SEM شکل ۵. تصویر ۲۰ ا ۴۸ h (b) و ۲۴

همان طور که در شکل مشاهده می شود، دو پیک در دماهای C⁰CT-۲۵۵ و ۴۲۰-۴۶۵^oC وجود دارد که نمایانگر مکان های اسید ضعیف و قوی می باشند. با افزایش زمان سنتزپیک منحنی TPD از ناحیه دمای بالا به طور هماهنگ از دمای (۲۶۵^oC) به ناحیه دمای پایین (C^o(۴۲۰^oC) شیفت می کند. این نتیجه گویای کاهش در تعداد مکان های قوی اسید می باشد و پیشنهاد می کند که در مکان های برونشتد، قدرت مکان اسید با افزایش زمان سنتز کاهش می باید. همچنین با افزایش زمان سنتز، نسبت مکان های اسید قوی به کل مکان های اسید افزایش می یابد.

نتيجه گيرى

الگوی تمام نمونهها بهجز نمونه سنتز شده در ۱۲ ساعت، زئولیت ZSM-5 نشاندهنده بودند که با روش XRD و FT-IR تائید گردید. نتایج SEM نشاندهنده یکنواختی و توزیع یکسان تر شکل و اندازه کریستالها در حالت سنتز دینامیک نسبت به سنتز استاتیک است. همچنین تصاویر SEM نشاندهنده یکنواختی و توزیع یکسان تر شکل و اندازه کریستالها در زمان سنتز ۲۴ و ۴۸ ساعت است سایز کوچک دیده می شوند. افزایش زمان سنتز منجر به بزرگ تر شدن اندازه سایز کوچک دیده می شوند. افزایش زمان سنتز منجر به بزرگ تر شدن اندازه کریستالها و تغییر در مورفولوژی کریستالها شده است. نتایج BET نشان داد که با افزایش زمان سنتز، سطح زئولیت افزایش می یابد. همچنین سطح در حالت دینامیک کمتر از حالت استاتیک می گردد. نتایج NH3 TPD نشان داد زمان سنتز بر اسیدیته سطح نمونهها تأثیر دارد.

منابع

[1] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size", Cryst. Res. Technol., 43(12) (2008) 1300 – 1306.

[2] W. Widayat, A. N. Annisa, "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures", Materials Science and Engineering, 214 (2017) 012032.

[3] V. P. S. Caldeira, A. G. D. Santos, S. B. C. Pergher, M. J. F. Costa, A. S. Araujo, "USE OF A Low-Cost Template-Free ZSM-5 for Atmospheric





مقایسه روش آمینوترمال و هیدروترمال در سنتز CHA-SAPO در حضور مورفلین

مطهره زارع ^۱، محدثه نظری ^{۳۰}، رضا مسیبی بهبهانی ^۱، مرضیه حمیدزاده ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: M.Nazari@esfarayen.ac.ir ^۱ گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران ^۲ گروه مهندسی مواد، شیمی و ایمنی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، ایران ^۳ گروه کاتالیست، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران، تهران، ایران

چکیدہ

آمینوترمال روش جدیدی است که اخیراً جهت سنتز SAPO ها پیشنهاد شده است. در مقاله حاضر SAPO-34 در حضور تمپلیت مورفلین به روشهای آمینوترمال و هیدروترمال سنتز شده و با یکدیگر مقایسه شدند. همچنین ترتیب افزودن مواد در روش آمینوترمال بررسی گردید. تعیین فازها، میزان بلورینگی و اندازه کریستالها توسط آنالیز XRD ارزیابی شد.

واژههای کلیدی: SAPO-34، آمینوترمال، هیدروترمال، مورفلین، ترتیب افزودن مواد

مقدمه

سيليكو آلومينوفسفات (SAPO) ها با ساختار چابازيت (CHA)، مانند SAPO-34 و SAPO-44، به دلیل ساختار حفرهای کوچک، اسیدیته مناسب، مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا موفق شدهاند جایگاه مقبولی را بهعنو<mark>ان</mark> جاذب و کاتالیست در تحقیقات و صنعت به خود اختصاص دهند. استفاده از تمپلیتهای آمینی و آمونیومی، از بزرگترین چالشهای سنتز این غربالهای مولکولی در مقیاسهای صنعتی است. تمپلیتهای آمونیومی ترکیباتی گران قیمت و خورنده هستند و به دلیل سمیت بالا می تواند اثرات مخرب جدی بر محیطزیست وارد سازند. از سویی جداسازی و بازیافت محلول باقی مانده جهت استفاده در سنتزهای بعدی دشوار بوده و صرفه اقتصادی ندارد. یکی از راهکارهایی که برای حل این مشکل پیشنهاد می شود سنتز به روش آمینوترمال است[1] [7]در این روش از تمپلیت آمینی به عنوان تمپلیت و حلال همزمان استفاده می شود[1]. تحقیقات نشان می دهد کاهش مقدار آب در این سیستم سبب افزایش سرعت کریستالیزاسیون و راندمان تولید کاتالیست می شود و بازیافت محلول مادر و استفاده مجدد آن در این روش آسان تر است[۱]. در تحقيق حاضر، سنتز كاتاليست CHA-SAPO در حضور تمپليت مورفلين به روش آمینوترمال و با ترتیبهای مختلف افزودن بررسی شد و با روش رایج هیدروترمال مقایسه گردید.

بخش تجربى

سودوبوهمیت (%۲۰ ۷۲) بهعنوان منبع آلومنیوم از مرکز تحقیقات کاربرد مواد معدنی غرب کشور تهیه گردید. همچنین سیلیکا سل (%۳۰wt) خریداری شده از شرکت نانو سیلیس ایساتیس بهعنوان منبع سیلیس مورد استفاده قرار گرفت. اسید فسفریک (%۸۵wt) و مورفلین (%۹۹.۵wt<) بهترتیب بهعنوان منابع فسفر و تمپلیت آلی از شرکت مرک تهیه شدند.

نمونه SH به روش مرسوم هیدروترمال که در سایر مقالات برای سنتز SAPO-34 گزارش شده است [۳]، با نسبتهای مولی SAPO-34 منتز گردید. به 1.0Al₂O₃:1.0:0.6SiO₂:2 morpholine: 52H₂O این صورت که ابتدا سودوبوهمیت با آب دی یونیزه با همزن به خوبی مخلوط شد. اسید فسفریک رقیقشده طی مدت ۲ ساعت به محلول اضافه گردید و به

آن فرصت داده شد تا به خوبی هم خورده و یکنواخت شود. سپس سیلیکا سل و تمپلیت بهترتیب قطرهوار به محلول اضافه شدند و به ژل سنتزی فرصت داده شد تا ۱۸ ساعت در دمای محیط تحت همزن شدید یکنواخت شود. مخلوط حاصل شده به اتوکلاو ۲۰۰ میلیلیتری استیل ضدزنگ با پوشش تفلونی PTFE منتقل شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای C^o ۲۰۰ تحت شرایط ایستا کریستالیزاسیون انجام شد.

نمونههای SA1 و SA2 به روش آمینوترمال گزارش شده توسط مرجع [۴] با نسبتهای مولی SiO2: 1.0 Al2O3: 0.9 P2O5: 0.3 نسبتهای مولی SiO2: 15.7 H2O3 سنتز شدند با این تفاوت که ترتیب اضافه کردن مواد در این دو نمونه متفاوت بود. در نمونه SA1 ابتدا سودوبوهمیت با مقداری آب و و پس از اختلاط کامل و یکدست شدن اسید فسفریک رقیق قطرهای به سیستم اضافه شد. درحالی که در نمونه SA2 ابتدا اسید فسفریک رقیق قطرهای به سیستم اضافه شد. درحالی که در نمونه SA2 ابتدا اسید فسفریک به مخلوط تمپلیت و اضافه شد. درحالی که در نمونه SA2 ابتدا اسید فسفریک به مخلوط تمپلیت و منبع آلومنیوم اضافه گردید و در پایان سیلیکا سل افزوده شد. ژل سنتزی منونههای SA1 و SA2 به مدت یک ساعت در دمای 0° ۴۰ با همزن مکانیکی کامل هم خورده و سپس به مدت ۳۶ ساعت در دمای 0° ۲۰۰ با همزن مونههای SA1 و یکنستر مورت گرفت. تمامی نمونهها پس از خروج از شرایط ایستا کریستالیزاسیون صورت گرفت. تمامی نمونهها پس از خروج از توکلاو چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو و سانتریفیوژ شدند تا نهایتاً به مکانیکی شدند. تمپلیت ها و رطوبت طی ۸ ساعت در دمای 0° ۲۰۰ با مح این شدند. تمپلیت ها و رطوبت طی ۸ ساعت تردمای 0° ۲۰۰ با مح این شدند. تمپلیت موند درات جامد حاصل شده به مدت ۲۲ ساعت در مای 0° ۲۰۰ با مناز مینور مینونه موند درات جامد حاصل شده به مدت ۲۲ ساعت در 0° ۲۰۰ با منها مندند. تمپلیت ها و رطوبت طی ۸ ساعت تکلیس در دمای 0° ۲۰۰ و از ساختار مولکولی نمونهها حذف شدند.

برای تحلیل ساختاری و تعیین نوع فازهای تشکیل دهنده، میزان بلورینگی و اندازه کریستالها از دستگاه پراش سنج پرتو XRD مدل Panalytical ساخت کشور هلند که مجهز به پرتو تکفام CuKα با طول موج ۱.۵۴۰۶ آنگستروم است استفاده گردید. اندازه متوسط کریستالها (D) با استفاده از رابطه شرر به صورت زیر محاسبه شد:

$D = \frac{0.94\lambda}{\beta Cos\theta}$

integral در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس، β پهنای پیک که به روش breadth محاسبه شده است و θ زاویه پراش است.





نتيجهها و بحث

در پژوهش حاضر تفاوت سنتز سیلیکو آلومینوفسفات به روش هیدروترمال و آمینوترمال به کمک تمپلیت مورفلین بررسی شد. در طول مراحل آمادهسازی، pH به دلیل آب کمتر و تمپلیت بیشتر در ژل تهیه شده به روش آمینوترمال، pH مخلوط بالاتر از روش هیدروترمال میباشد که میتواند بر فازها و رئولوژی سیستم و شرکت مواد در ساختار تأثیرگذار باشد. مقادیر pH محلول سنتزی قبل و بعد از فرآیند کریستالیزاسیون در جدول ۱ لیست شده است. در نمونه SAPO ایند کریستالیزاسیون در جدول ۱ لیست شده است. در نمونه مقدار pH از ۵۸ به حدود ۹ میرسد درحالی که چنین تفاوتی در pH ژل سنتزی نمونههای آمینوترمال مشاهده نمیشود و سنتز SAPO در محیطی قلیایی با pH نسبتاً ثابتی در حدود ۹.۵ انجام میشود. همچنین تغییر ترتیب افزودن مواد در روش آمینوترمال تأثیر قابل توجه ای بر pH محلول نداشت.

جدول PH .1 و اندازه کریستالهای سنتز شده به روشهای آمینوترمال و

10.70.1.0	
 هيدروعرف	

Sample Name	SH	SA1	SA2
pH before crystallization	5.84	9.42	9.53
Ph after crystallization	8.97	9.61	9.47
Crystalsize (nm)	28	27	27

نسبت اجزا سازنده مواد نیز بر ویسکوزیته و رئولوژی سیستم تأثیر دارد. در روش هیدروترمال پس از افزودن مواد، ژل شیری زنگ روان به دست آمد. در حالی که در روش آمینوترمال کم بودن مقدار آب سبب غلیظ شدن مخلوط و تشکیل ژل ویسکوز گردید به گونهای که برای اختلاط مناسب سیستم، استفاده از همزن مکانیکی نیاز بود. از آنجایی که مرحله افزودن تدریجی اسید فسفریک به مخلوط منجر به تشکیل ژل غلیظ می شود و نیز مقدار آب موجود در منابع سیلیس و فسفر متفاوت است، لذا ترتیب اضافه کردن مواد در روش آمینوترمال می تواند بر ویسکوزیته ژل و اختلاط سیستم به طور چشمگیری تأثیر گذار باشد. این در حالی است که چنین پدیده ای در سنتز هیدروترمال به دلیل محیط آبی احساس نمی شود. در نمونه SA1 در آخرین مرحله با افزودن اسید فسفریک ویسکوزیته ژل افزایش یافت درحالی که در نمونه SA2 در مراحل ابتدایی واکنش با مخلوط شدن فسفر با مخلوط آلومنیوم و تمپلیت ژل سنتزی بسیار غلیظ ایجاد شد. اگرچه با ایجینگ به مدت یک ساعت و تحت شرایط اختلاط کامل در حمام آب گرم، نهایتاً ژل یکدست و روانی برای هر دو نمونه به دست آمد.

شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس بهدستآمده از سه نمونه را نشان می دهد. نمونه SH بلورینگی بیشتری در مقایسه با نمونههای SA1 و SA2 دارد که میتواند به دلیل زمان کریستالیزاسیون بیشتر این نمونه باشد. پیکهای آشکارشده در زاویههای (20) ۹.۸۰ ۳۰،۳۵، ۱۸۰٬۰ ۲۵۰٬۰ ۳۵۰٬۰ ۳۵۰ ۲۵.۳۰ ۴۶.۴۰ و محدوده ۳۱۰ مطابق با شماره کارت ۱۸۵۵۰ PDF حضور فاز CHA را در ساختار SAPO تأیید میکند. دو پیک آشکارشده در زوایای ۲۰۶۰ و ۲۰۲۰ بیانگر فاز ناخالص تریدیمایت (tridymite) میباشد [۶۵]. شایان توجه است که چنین فاز ناخالصی در هیچیک از نمونههای سنتز شده به روش آمینوترمال مشاهده نشد. مطابق با تحقیقات صورت گرفته، فازهای متراکم از قبیل AIPO4 - تریدیمایت در اولین مرحله از سنتز SAPO تشکیل

می شوند. لذا هر فاکتوری که منجر به کاهش سرعت کریستالیزاسیون گردد احتمال حضور چنین ناخالصی هایی را در محصول نهایی افزایش می دهد[۷]. به طور کلی ۱) استفاده از منابع آلومینا و سیلیسی که واکنش پذیری کمی دارند مانند گیبسیت و آب شیشه، ۲) نسبت های Al/P کمتر از یک، ۳) مخلوط واکنش بسیار رقیق و نیز ۴) عدم حضور تمپلیت کافی از مهم ترین عوامل تشکیل فازهای ناخالص تریدیمایت و کریستوبالیت می باشند [۸–۵]. در این تحقیق از آنجایی که منابع مواد اولیه و نسبت اجزا سازنده برای هر دو روش هیدرو ترمال و آمینو ترمال یکسان است، بنابراین عدم تشکیل فاز متراکم در نمونه های محیوا قلیایی دی پلیمره شده ذرات سیلیکا را تسهیل نموده و شرکت آنها را در ساختار افزایش می دهد. لذا تشکیل فازهای ناخالصی تریدیمایت SiO مدا AIPO4 تا حد مطلوبی کاهش می یابد.



شکل ۱. نتایج آنالیز XRD نمونه کلیسنه شده بهدستآمده از روشهای آمینوترمال و هیدروترمال

نتایج XRD نمونههای SA1 و SA2 نشان می دهد که تغییر ترتیب افزودن مواد هنگام آمادهسازی ژل به روش امینوترمال، میزان بلورینگی و خلوص فازها را به طور محسوسی تغییر می دهد. الگوی پراش ایکس نمونه SA1، تشکیل سیلیکوآلومینوفسفات با فاز خالص CHA را تأیید می کند، با این توجه که بلورینگی آن در مقایسه با نمونه SA2 کم است. در نمونه SA2 مطابق با شماره کارت SAP0-510 فاز ناخالصی SAPO-20 در کنار (sodalite) می اشده شد. SAP0-20 از خانواده سودالیت ها (sodalite) با ساختار SOD می باشد که از حفرههای بسیار کوچک با سایز mn ۳۰ و با ساختار SAP0 می باشد که از حفرههای بسیار کوچک با سایز nn ۳۰ و محمو مفره SAP0-31 تشکیل شده است [۹]. بالا بودن pt محیط سنتز و نقاز رقیب گزارش شده است [۱۰]. همچنین این ساختار پایداری مناسبی در دماهای بالای کریستالیزاسیون دارد، درحالی که برای ساختارهای CHA از قبیل دماهای بالای کریستالیزاسیون دارد، درحالی که برای ساختارهای APO از قبیل دماهای بالای کریستالیزاسیون دارد، درحالی که برای ساختارهای APO از قبیل دماهای پایدار تر جلوگیری گردد. بر این اساس، در روش آمینوترمال به دلیل





template method," Applied Catalysis A: General, vol. 329, pp. 130–136, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.06.034.

[4] B. Gao et al., "Microporous and Mesoporous Materials Insights into the aminothermal crystallization process of SAPO-34 and its comparison with hydrothermal system," Microporous and Mesoporous Materials, vol. 248, pp. 204–213, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.035.

[5] V. Nieminen et al., "Isomerization of 1-butene over SAPO-11 catalysts synthesized by varying synthesis time and silica sources," Applied Catalysis A: General, vol. 259, no. 2, pp. 227–234, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.09.038.

[6] T. Hajiashrafi and A. Nemati, "Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction," 2012, doi: 10.1007/s11144-012-0520-7.

[7] M. Alfonzo et al., "Effect of the synthesis conditions on the crystallinity and surface acidity of SAPO- 11," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 98, pp. 35–48, 1995.

[8] C. M. Ldpez, F. J. Machado, K. Rodriguez, and M. M. Ran-k-ez-agudelo, "The successive crystallization and characterization of SAPO-31 and SAPO-11 from the same synthesis gel : Influence on the selectivity for I-butene isomerization," vol. 2449, no. 97, 1997.

[9] H. Zhang, H. Liu, R. Bai, R. Sun, X. Zhang, and X. Xie, "Synthesis of SAPO-20 Using Isopropylamine as a Template from a SAPO-34 Precursor," 2021, doi: 10.3233/ATDE210273.

[10] E. Dumitriu, A. Azzouz, V. Hulea, D. Lutic, and H. Kessler, "Synthesis, characterization and catalytic activity of SAPO-34 obtained with piperidine as templating agent," Microporous Materials, vol. 10, no. 1–3, pp. 1–12, 1997, doi: 10.1016/S0927-6513(96)00107-1.

[11] Y. Qiao et al., "Creation of hollow SAPO-34 single crystals: Via alkaline or acid etching," Chemical Communications, vol. 52, no. 33, pp. 5718– 5721, 2016, doi: 10.1039/c5cc10070d.

[12] T. cun Xiao, L. dun An, and H. li Wang, "Dependence of the nature and catalytic performance on the synthesis factors of SAPO-5 molecular sieve," Applied Catalysis A, General, vol. 130, no. 2, pp. 187–194, Sep. 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00107-7. کریستالیزاسیون در دمای C^o ۲۰۰ و حضور مقادیر فراوان تمپلیت مورفلین، شرایط برای تشکیل SAPO-20 مساعد است. بااین حال چنین فازی در نمونه SA1 مشاهده نگردید که می توان علت را در میزان شرکت سیلیس در ساختار جستجو کرد. در مقایسه با SAPO-34، SAPO-34 برای بلورینگی به حضور بیشتر سیلیس در ساختار نیاز دارد به گونه ای که افزودن نسبت SAPO-203 در ژل سنتزی می تواند نسبت تشکیل-SAPO

34/SAPO-20 را افزایش دهد [۱۰]. از آنجایی که در نمونه SA2 منبع سیلیکا در آخرین مرحله به مخلوط اضافه می شود، با توجه به غلیظ بودن ژل و کریستالیزاسیون در شرایط ایستا، حضور سیلیس در ساختار کاهش یافته و لذا در مقایسه با نمونه SAP شرایط تشکیل فاز SAPO-20 در این نمونه مساعد می شود.

نمونه تکلیس شده SA2 در مقایسه با نمونههای دیگر رنگ متمایل به خاکستری داشت که به دلیل حضور حفرههای بسیار کوچک ساختار -SAPO 20 است که شرایط را برای سوختن و خروج تمپلیت از ساختار دشوار می سازد. Xiao و همکارانش مقدار کربن باقی مانده در ساختار SAPO-20 را پس از کلسیناسیون در دمای C° ۶۰۰ به مدت حدود ۶ ساعت، ۲۹٪ تخمین زدند درحالی که این رقم برای نمونه SAPO-34 معادل ۶۸٪ بود[۲۲]. مقایسه اندازه کریستال ها برای هر سه نمونه تفاوت قابل توجهی را نشان نمی دهد، بااین حال با توجه به اینکه مدت زمان ایجینگ و کریستالیزاسیون در نمونههای آمینوترمال در مقایسه با هیدروترمال کمتر بود، میتوان پیش بینی کرد که روش آمینوترمال سرعت کریستالیزاسیون بیشتری در مقایسه با هیدروترمال داشته باشد.

نتيجه گيرى

در کار حاضر، SAPO-34 با روش نوین آمینوترمال در حضور تمپلیت ارزان قیمت مورفلین و منابع آلومنیوم و سیلیس با درجه صنعتی سنتز شده و با روش معمول هیدروترمال مقایسه گردید. نتایج نشان می دهد محیط قلیایی سیستمهای آمینوترمال احتمال تشکیل فازهای متراکم از قبیل تریدیمایت و کریستوبالیت را کاهش می دهد و فرآیند کریستالیزاسیون را بهبود می بخشد. با توجه به غلظت و ویسکوزیته بالای ژل سنتزی، ترتیب افزودن مواد در روش آمینوترمال حائز اهمیت است. افزودن سیلیس در مرحله پایانی آمادهسازی ژل، سبب پدیدار شدن فاز SAPO-20 در کنار SAPO-34 شد که می تواند به دلیل شرکت کم سیلیس در ساختار باشد.

منابع

[1] D. Fan et al., "A novel solvothermal approach to synthesize SAPO molecular sieves using organic amines as the solvent and template," Journal of Materials Chemistry, vol. 22, no. 14, p. 6568, 2012, doi: 10.1039/c2jm15281a.

[2] D. Fan et al., "Aminothermal synthesis of CHA-type SAPO molecular sieves and their catalytic performance in methanol to olefins (MTO) reaction," Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, no. 45, pp. 14206–14213, 2013, doi: 10.1039/c3ta12829f.

[3] Y. Lee, S. Baek, and K. Jun, "Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed





سنتز سبز ناجورحلقههای نیتروژندار با روشی نوین با استفاده از نانوکاتالیز گر هتروژن اصلاحشده

زهرا میرباقری، خدیجه ربیعی * آدرس ایمیل نویسنده مسئول: rabiei@qut.ac.ir گروه شیمی آلی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانو کاتالیزگری ارزانقیمت، با پایداری حرارتی بالا و دوستدار محیطزیست، با استفاده از اصلاح سطح نانو زئولیت تهیه شده، سنتز شده است. ساختار نانو زئولیت عامل دار شدهی سنتز شده با استفاده از تکنیکهای گوناگون نظیر مادونقرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و غیره شناسایی و تأیید شد. در ادامه فعالیت کاتالیزگری آن برای تهیه ناجورحلقههای نیتروژندار بررسی شد. واژههای کلیدی: نانوکاتالیزگر، اصلاحشده، ناجورحلقه نیتروژندار، سبز.

مقدمه

زئولیتها، آلومینوسیلیکاتهای بلورینی هستند که از ساختارهای چهاروجهی TO4 تشکیل شدهاند که در آنها T نشان دهنده اتم سیلیس و آلومینیوم است [۱]. امروزه واکنش های زیادی در صنایع شیمیایی، نفت، گاز و پتروشیمی به کمک کاتالیز گرهای زئولیتی انجام می شود. کلینوپتیلولیت فراوانترین زئولیت طبیعی است که در سنگ های رسوبی که منشاء آتشفشانی دارند یافت می شود. کلینوپتیلولیت یک زئولیت طبیعی ارزان قیمت و فراوان است، که نسبت به سایر زئولیتها پایداری شیمیایی و فیزیکی بیشتری دارد. کلینوپتیلولیت یکی از مفیدترین و مناسبترین انواع زئولیت است که با توجه به ویژگی های ساختاری سطح آن بهویژه هنگام تبدیل شدن به ابعاد نانو دارای کاربردهای متعددی در زمینههای گوناگون است [۲]. استفاده بهعنوان بستر برای سوبستراها [۳]، افزودنی در مواد غذایی، الک مولکولی، انتقال داروها [۴]، استفاده بهعنوان افزودنی در مواد غذایی، الک مولکولی، انتقال داروها [۴]، استفاده بهعنوان افزودنی در مواد غذایی آلی و صنعت از جمله موارد کاربرد این زئولیت می باشد [۵].

باربیتوریک یک ترکیب ناجور حلقه بر پایه پیریمیدین است که به تنهایی غیرفعال می باشد، به همین دلیل باید به فرم مشتق شده استفاده شود، این ویژگی باعث ظهور ترکیباتی با خواص ضد سرطان، ضد باکتری، ضد میکروب و خواب آور بر پایه باربیتوریک شده است. این ترکیب در واکنش های چند جزئی متعددی به عنوان ماده اصلی در نظر گرفته شده است. باربیتوریک می تواند به عنوان یک حسگر شیمیایی و یک مهارکننده بیولوژیکی نیز نقش آفرینی کند. در حقیقت می توان آن را ستون بسیاری از ترکیب های ارزشمند شیمیایی است [۶ و ۷]. با توجه به ضرورت توسعه کاتالیزگرها به ویژه کاتالیزگرهای طبیعی و دوستدار محیطزیست، در این پژوهش در گام نخست با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت، نانو زئولیت اصلاح شده سنتز شد و در ادامه خواص کاتالیزگری آن برای سنتز مشتق های ارزشمند پیریدوپیریمیدین تترااون طی واکنش های چند جزئی و با روشی سبز و جدید بررسی شد.

بخش تجربى

مواد شیمیایی موردنیاز برای این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون خالصسازی استفاده گردید. زئولیت کلینوپتیلولیت موردنیاز از معادن سمنان تهیه شد. نقطه ذوب ترکیبهای تهیه شده توسط دستگاه Yanagimoto بدون

تصحيح ثبت شد. طيف مادون قرمز تركيبها با قرص KBr در دستگاه اسپكتروفوتومتر Perkin-Elmer781 و دستگاه FT-IR مدل Impact بهدروژن توسط دستگاه طيف شد. طيفهای رزونانس مغناطيسی هسته كربن و هيدروژن توسط دستگاه طيف سنجی Bruker DRX-400 با شاهد داخلی تترامتيل سيلان در حلال دوتره دی متيل سولفوكسيد به دست آمد. آناليز پراش پرتو ايكس با استفاده از دستگاه مدل PW1800 انجام شد. طيف پراش پرتو ايكس از خط طيفی Kα فلز مس با طول موج Å15406 به دست آمد. بهمنظور بررسی مورفولوژی سطح نانوكاتاليزگر سنتز شده و آناليز عصری EDS از تكنيك ميكروسكوپ الكترونی روبشی نشرميدان (FE-SEM) توسط دستگاه (MIRA3 TESCA) س

سنتز نانو زئوليت اصلاحشده

برای این منظور، ابتدا کلینوپتیلولیت تهیه شده از <mark>مع</mark>ادن سمنان در آب دیونیزه به مدت یک ساعت همزده و بعد از صاف کردن در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در مرحلهی بعد با استفاده از آسیاب مکانیکی نانوكلينوپتيلوليت موردنظر تهيه شد. سپس سه گرم از نانوزئوليت تهيه شده را به بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری انتقال داده شد. سپس ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان مرک به آن اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ده دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه (۱۵ میلیمول)، ترکیب ۳-کلرو-پروپیل تری-متوکسی سیلان به بالن اضافه شد و در دمای اتاق به مدت ۵ ساعت همزده شد. در پایان محتویات بالن به کمک سنترگلاس صاف شده و با کمک دی کلرومتان (۵*۳ میلیلیتر) شستشو داده شد. در ادامه مقدار یک و نیم گرم از نانوکلینوپتیلولیت کلروپروپیل سیلیل دار شدهی سنتز شده را وزن کرده، به بالن ۲۵ میلیلیتری مجهز به همزن مغناطیسی انتقال داده شد. مقدار ۵ میلیلیتر کلروفرم مرک به محتویات بالن اضافه شده و به مدت ده دقیقه همزده شد. در ادامه مقدار (۱۶ میلیمول)، از ترکیب هگزامتیلن تترا آمین را وزن نموده، در دو میلی لیتر کلروفرم حل کرده و به محتویات بالن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. در پایان مخلوط واکنش توسط سنترگلاس صاف شده و توسط کلروفرم مرک (۵*۳ میلیلیتر) شستشو داده شد. محصول بهدست آمده در آون با دمای ۹۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در آخرين مرحله از فرايند تهيه نانو زئوليت كلينوپتيلوليت عاملدار شده موردنظر، مقدار یک گرم از محصول سنتز شده در مرحله قبل را به بالن ته گرد مجهز به



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



همزن مغناطیسی انتقال داده شد. در ادامه ۲ میلیلیتر کلروفرم مرک به آن اضافه شد. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه مقدار (۱۰/۵ میلیمول)، ترکیب کلروسولفونیک اسید قطرهقطره اضافه شده و به مدت ۸ ساعت همزده شد. در پایان نانوزئولیت عاملدار شدهی بهدستآمده توسط سنتر گلاس صاف شده و پس از شستشو توسط کلروفرم (۲*۲ میلیلیتر) در آون با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

سنتز مشتقهای ۵ و ۱۰-دی آریل-۹و۱۰-دی هیدروپیریدودی پیریمیدین-۲و۴و۶و۸-تترااون

برای این منظور در یک بالن ته گرد مجهز به همزن مغناطیسی، باربیتوریک اسید (۲ میلیمول)، مشتق بنزآلدهید (۱ میلیمول)، مشتق آنیلین (۱ میلیمول) و مقدار ۲۰/۰۴ گرم نانوکاتالیزگر سنتز شده به مخلوط واکنش اضافه شده تحت شرایط باز روانی حلال در حمام روغن با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همزده شد. پیشرفت واکنش به کمک کروماتوگرافی لایه نازک دنبال شد. بعد از اطمینان از تکمیل واکنش مخلوط واکنش به کمک حلال دیکلرومتان (۱۰ میلیلیتر) شستشو داده شد تا کاتالیزگر از محصول واکنش جداسازی شود. بعد از اطمینان از جداسازی کاتالیزگر و تبخیر حلال، محصول موردنظر به دست آمد و در ادامه توسط اتانول نوبلور شد. با استفاده از نانوکاتالیزگر عاملدار شده سنتزی ترکیبهای ناجور حلقهی پیریمیدین با بازده بالا و زمان کوتاه سنتز شدند.

نتيجهها و بحث

در این پژوهش بر آن شدیم تا از طریق سنتز نانو زئولیت و اصلاح سطح آن با استفاده از واکنشگرهای آلی، نانوکاتالیزگری جدید، غیر سمی، ارزان و با قابلیت عملکرد بالا سنتز نموده و بهعنوان کاتالیزگر برای تهیه ناجورحلقههای نیتروژن – دار پیریمیدینی در شرایط سبز استفاده کنیم.

ساختار نانو زئولیت عاملدار شده با کمک تکنیکهای گوناگون تأیید شد. بهعنوان نمونه، نتایج آنالیزهای تجزیه حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مادونقرمز در زیر نشان داده شده است. با توجه به تصویر SEM ذرات با اندازه متوسط ۱۴–۷۵ نانومتر تشکیل شده است. نتیجه آنالیز حرارتی اثباتکنندهی اتصال گروههای عاملی موردنظر و پایداری حرارتی بالای نانوزئولیت اصلاحشده سنتز شده است.



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و تجزیه حرارتی نانو زئولیت اصلاحشده



شکل ۲. طیف مادونقرمز نانوکاتالیزگر عاملدار شده اسیدی با توجه به طیف مادونقرمز اتصال گروههای آلی موردنظر به سطح نانوزئولیت تأیید میشود.



طرح ۱. سنتز سبز مشتقهای پیریمیدین در حضور نانوکاتالیز اصلاحشده در ادامه پژوهش خواص کاتالیزگری نانوکاتالیزگر سنتز شده برای سنتز فراورده-های ارزشمند پیریمیدینی موردبررسی قرار گرفت طرح (۱). با استفاده از این نانو زئولیت اصلاحشده فراوردههای موردنظر با بازده بالا و در زمان مناسب سنتز

نتيجهگيري

شدند.

با توجه به اهمیت توسعه نانوکاتالیزگرهای سبز، در این پژوهش با روشی مناسب با استفاده از زئولیت طبیعی نانوزئولیت اصلاح شدهی اسیدی سنتز شد و ساختار آن با کمک تکنیکهای گوناگون شناسایی و تأیید شد. با توجه به اهمیت ناجورحلقههای نیتروژندار در ادامه فعالیت کاتالیزگری آن بررسی شد. نتایج نشان داد با استفاده از این نانوکاتالیزگر فراوردههای موردنظر با بازده بالا و زمان مناسب سنتز شدند.

ساسب س

منابع

[1] D. Kallo, J. Papp and J. Valyon, "Adsorption and catalytic properties of sedimentary clinoptilolite and mordenite from the Tokaj Hills Hungary" Zeolites 2 (1982) 13-16.

[2] A. Nezamzadeh-Ejhieh, M. Khorsandi, "Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS–P zeolite as a heterogeneous catalyst, "Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 629-37.

[3] M. Kalhor and Z. Zarnegar, "Fe3O4/SO3H@zeolite-Y as a novel multi-functional and magnetic nanocatalyst for clean and soft synthesis of imidazole and perimidine derivatives", Royal Society Chemistry Advances 9 (2019) 19333-19347.

[4] R. Tayebee, M. Jarrahi, "H6P2W18O62/Nanoclinoptilolite as an efficient nanohybrid catalyst in the cyclotrimerization of aryl methyl ketones under solvent-free conditions" RSC Advances 5 (2015) 21206-21214.

[5] P. Guzel, Y. A. Aydın and N. Deveci Aksoy, "Removal of chromate from wastewater using amine-based-surfactant-modified clinoptilolite" International Journal of Environmental Science and Technology 13, (2016): 1277-88.

[6] M. Utreja Divya, Sh. Shivali, "Barbiturates: A Review of Synthesis and Antimicrobial Research Progress", Current Organic Synthesis (2022) DOI:10.2174/15701794188666210414104857





سنتز MCM-48 با مشخصات قابل تنظيم و بدون استفاده از عوامل حفره ساز

الهام صمدی ٬، محمدحسن پیروی ٬، سپهر صدیقی ۳٬، مهدی رشیدزاده ۴ ايميل نويسنده مسئول: e.samadi@mail.sbu.ac.ir ،sadighis@ripi.ir ۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاتالیست، دانشکده شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران ^۲ دکترا، استاد تمام شیمی، دانشکده شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران ۳ دکترا، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوریهای کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران ^۴ دکترا، دانشیار شیمیفیزیک، پژوهشکده توسعه فناوریهای کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیدہ:

اخیراً سنتز، مشخصات و کاربرد مزوپورهای سیلیکاتی بخصوص خانوادهی MCM ها به علت سنتز آسان، پایداری حرارتی و تطابق با اصول شیمی سبز موردتوجه قرار گرفتهاند. تاکنون از عوامل انبساط منافذ گران قیمت برای افزایش اندازه منافذ و همچنین حجم منافذ استفاده شده است. مطالعه حاضر یک رویکرد نوآورانه برای توسعهی اندازه حفرات MCM بدون استفاده از هرگونه عامل حفره ساز را فراهم میکند. شناسایی نمونههای سنتز شده با استفاده از تکنیکهای مختلفی مانند FTIR ، XRD و BET صورت گرفت. نتایج بهدست آمده نشان دادند که با تنظیم میزان PH، اندازه حجم حفرات تا ۱.۶۲ cc/g و قطره حفرات تا ۶.۸ nm افزايش مىيابد.

واژههای کلیدی: MCM-41،MCM-48، عامل حفرهساز، مزوحفره

مقدمه

اولین بار در سال ۱۹۹۲ یک شرکت نفتی به نام Mobil Oil دستهای از مزوپورهای سیلیکایی به نام M41S را سنتز کرد. مزومتخلخل ها به علت ویژگیهایی مانند مساحت سطح بالا، حفرات قابل تنظیم، سازگاری زیستمحیطی و غیرسمی بودن در صنایع مختلف بهعنوان جاذب، بسترهای کاتالیزوری و سیستم رهایش دارو مورد استفاده قرار می گیرند. این مواد جایگزین زئولیتهایی که دارای اندازه حفرات کوچکتری بودند شدند. از اجزای این دسته مى توان به گروه MCM ها مانند MCM-41، MCM-48 و MCM-50 اشاره کرد [۱]. اولین عضو از خانواده M41S که بسیار موردبررسی قرار گرفته است دارای ساختار دوبعدی و یک شبکهی ششوجهی با عرض منافذ بین ۲.۵ تا ۶ نانومتر است [۲]. MCM-48 دارای حفراتی با نظم مکعبی و ساختار سهبعدی می باشد که مزیت بزرگی برای آن محسوب می شود. درواقع به علت ساختار سهبعدی حفرات، سطح درونی این ماده راحت ر در اختیار مولکول های میهمان قرار گرفته و کمتر دچار گرفتگی حفرات می شود [۳]. همچنین-MCM 50 به علت ساختار لایهای در شرایط هیدروترمال ناپایدار بوده و کمتر موردتوجه قرار گرفته است[۴].



شکل ۱. تصویر سه حالت از ساختار MCM-41 (گزارش شده از مرجع [۵]) در این مقاله به بررسی دو روش سنتز MCM-48 پرداخته شده که منجر به اندازه متوسط منافذ بدون استفاده از هرگونه عامل حفرهساز را فراهم می کند. باید توجه داشت که گسترش اندازه منافذ بهراحتی امکان پذیر است، اما این امر

منجر به ضخامت دیواره و درنتیجه کاهش ساختار مزوپور منظم شده است [۶]. در روش سنتز اول از محلول آمونیاک ۲۵٪ بهمنظور گسترش اندازه حفره بهطور مستقیم و بدون افزودن هر گونه مواد آلی کمکی استفاده شده است [۷]. در روش سنتز دوم نمونه توسط سديم هيدروكسيد تحت شرايط هيدروترمال سنتز شد [۸]. شناسایی مواد تولید شده به وسیله ی تکنیکهای FT-IR ، XRD و BET انجام شده است.

بخش تجربى

مواد و وسایل

ستیل تری امونیوم برماید از نشان تجاری مرک و محلول آمونیاک ۲۵٪ آنالار و تترااتیل ارتوسیلیکات سمچون خریداری شده اند و بدون هیچ گونه خالص سازی استفاده شده است. از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) بااستفاده از دستگاه مدل Germany) STOE IPDS 2T) استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع CuKa باطولموج ۸ ۱/۵۴ و در ولتاژ ۲۰ KV و با شدت ۴۰ mA به دست آمد. جهت تعیین الگوی ساختار نانوحفره سنتز شده از ۱ تا ۱۰ اسکن گردید. برای تعیین میزان سطح برخی از مواد همچون مواد نانو حفره و همچنین اندازه قطر حفرات از آنالیز BET استفاده خواهد شد. همچنین طیف FTIR KBr توسط دستگاه Spectrophotometer Red Infra BOMEN گرفته شده است.

سنتز با استفاده از روش اول

ابتدا ۱/۰۵۶ گرم از ماده سورفکتانت CTAB (ستیل تری آمونیوم برماید) با آب به مدت ۳۰ دقیقه بهوسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm همزده شد، سپس ۵/۲۸ میلیلیتر تترااتیل ارتوسیلیکات به آن اضافه شد و تا زمانی که محلول شفاف شود بشدت همزده می شود. سپس سرعت همزن را بسیار پایین آورده و به آرامی آمونیاک (طبق الگوی جدول ۱) به محلول اضافه می شود. پس





از ۵ دقیقه با کمک دستگاه 'PH متر، میزان PH محلول اندازه گیری شد. بهمنظور جلوگیری از خروج آمونیاک موجود در محلول، درب بشر را پوشانده و سپس به مدت ۲۴ ساعت با سرعت همزن مطلوب (حدود TO۰ rpm) در حالت aging قرار گیرد. بعد از ۲۴ ساعت PH توسط دستگاه PH متر سنجیده شده و وارد مرحله فیلتراسیون می گردد. در مرحله یفیلتراسیون نیز با استفاده از پمپ خلاً، قیف بوخنر و کاغذ صافی، شستشو با استفاده از آب و اتانول تا رسیدن به PH خنثی انجام شد. پس از مرحله ی فیلتراسیون، نمونه ها به مدت ۲۷ ساعت در دمای 2°۷۰ یا ۲۴ ساعت در 2°۹۰، درآون و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای 2°۵۰ در کوره گرفتند.

سنتز روش دوم (هیدروترمال)

ابتدا ۱٬۰۵۶ گرم از CTAB را در آب حل کرده و ۲٬۰۴۷ گرم سدیم هیدروکسید را به آن افزوده و با استفاده از همزن مغناطیسی محلول را همزده تا شفاف گردد. ۵٬۲۸ میلی لیتر تترااتیل ارتو سیلیکات را به آرامی اضافه کرده و ۱ ساعت تحت همزدن شدید قرار خواهد گرفت. سپس محلول را درون اتوکلاو در دمای ۹٬۹۰۳ مدت ۴۸ ساعت در آون قرار داده می شود. پس از خروج و سردسازی اتوکلاو، محلول را به آرامی همزده تا یکنواخت گردد و سپس وارد مرحله فیلتراسیون می گردد. در مرحله ی فیلتراسیون نیز با استفاده از پمپ خلاً، قیف بوخنر و کاغذ صافی، شستشو با استفاده از آب و استون تا رسیدن به PH خنثی انجام خواهد شد. پس از مرحله ی فیلتراسیون تمامی نمونه ها به مدت ۲۲ ساعت در دمای ۵٬۰۷ یا ۲۴ ساعت در ۵٬۰۰ درآون و سپس به مدت ۵ ساعت در دمای ۵٬۵۰۵ در کوره قرار داده می شود. در آنالیزها از عنوان M4 برای شناسایی این نمونه استفاده خواهد شد.

جدول ۱. الکوی ساخت نمونه با استفاده از روش اول				
pН	HunH	بقرار آیرز اکران افیش در (CC)	at at alt	
نهایی	الماروشة	مقدار امونيات اصافة شدة (00)	نام تمونه	
۲۰.۳	1.5	۴.۵	M 1	
٨.٩	٩٨	۱.۵	M ₂	
٨.۴	٩۶	· .0	Ma	

نتيجهها و بحث

آنالیز پراش پر تو ایکس (XRD)

برای مشاهدهی ساختار کریستالیزاسیون مواد از آنالیز XRD طبق الگوی زیر استفاده شد.



نمودار ۱. الگوی XRD نمونه های سنتز شده روش اول و دوم

طیفهای M1، M2 و M4 چهار پیک مختلف (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۴۲۰) که منطبق با ساختار مکعبی Ia3d است را نشان میدهد. عرض و شدت پیکهای اصلی با افزایش مقدار محلول آمونیاک افزایش مییابد. طیف M3 تنها یک پیک (۱۱۰) قابل مشاهده است که علت آن سنتز مواد متخلخل در میزان pH پایین تر است. با کاهش اندازه نانوذرات و نظم ساختاری نمونه، پیکهای موجود در XRD پهن تر و شدت آنها کمتر شده که ویژگی سنتز M1 نشان از عدم نظم ساختاری بالای هگزاگونالی در ساختار (۲۰۰) و (۱۰۰) است.

أناليز FTIR

طیف FT-IR مربوط به مراحل 48-MCM به صورت مقایسه ای در نمودار ۲ آورده شده است. در همه ی طیفها پیکهای شاخص ¹-۳۳۹ و ¹-۳۳ ۵۵۰ مربوط به ارتعاش کششی O-H و Si-O گروههای سیلانول در سطح MCM-48 می باشد. پیک تیز در ^{1-۲} ۲۰۸۵ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si و پیک موجود در ^{1-۲} ۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O-Si و پیک موجود در ¹¹ ۲۰۸۵ مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند Si-O-Si و پیک موجود در ¹¹ ۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند No-Si و پیک موجود در ¹¹ ۸۰۰ مربوط به ارتعاش مشخصات ML شدت پیکها ضعیف تر شده تا جایی که در الگوی M3 پیکها به سمت مشخصات MCM-41 پیش خواهد رفت اما به علت ضعف ساختاری، باندهای مند کمی جابجا شده اند. در الگوی M4 نیز وجود پیک در نواحی ¹¹ ۲۰۰۰ cm وجود ارتعاش کششی Si-O-Si و پیکهای بین ۲۰۰۰ تا ¹¹ ۲۰۰۰ وجود ارتعاشات خمشی مربوط به سیلانولهای سطحی و مولکول آب جذب شده را به طور ضعیفتری اثبات می کند [۹].





أناليز BET

همچنین از آنالیز BET برای میزان تخلخل سنجی نمونههای ساختهشده استفاده شد.

تخلخل مواد	۲. ویژگی	جدول
------------	----------	------

میزان محصول پس از کلسینه (g)	قطر حفرہ (nm)	حج _م حفرہ (cc/g)	مساحت ^{سطح} (m²/g)	نام نمونه
1.110	٨.٢	٨٨. ٠	1825.85	M 1
1.117	۴.۹۷	1.78	1.48	M ₂
1.114	۶.۸۰	1.57	۹۵۲.۸	Mз
۰.۹۲۵	۳.۳۷	۰.۷۶	1.79	M4





support and the aminosilane type on the adsorption of H 2 S from model gas. RSC advances. 2014;4(12):6337-45.

[10] Léonard A, Blin JL, Jacobs PA, Grange P, Su BL. Chemistry of silica at different concentrations of nonionic surfactant solutions: effect of pH of the synthesis gel on the preparation of mesoporous silicas. Microporous and mesoporous materials. 2003 Sep 18;63(1-3):59-73. طبق جدول ۲، با افزایش میزان PH از طریق میزان آمونیاک اضافه شده، قطر و حجم حفره کاهش یافته و مساحت سطح افزایش مییابد. این پدیده میتواند با جمعشدگی میسلها در شرایط PH قلیایی بالاتر مرتبط باشد [۱۰]. نمونههای M2 و M3 به علت توزیع بیشتر حفرات و اندازهی حجم حفرهی بالاتر دارای ساختارهایی با نظم ضعیف هستند. نمونه ی M4 نیز به لحاظ مشخصات تخلخل، تقریباً مشابه با نمونه ی M1 میباشد.

نتيجهگيرى

دو روش سنتز مناسب برای ساخت MCM-48 با مشخصات مزو متخلخلی قابل تنظیم و بدون استفاده از عوامل حفرهساز ارائه شد. میزان PH با ایجاد تأثیر بالقوه بر رفتار میسل، نقش بسیار مهمی در کنترل اندازه منافذ ایفا می کند و با افزایش آن، نظم ساختاری بهتر و درنتیجه توانایی تولید در مقیاس بالاتر را پیدا خواهد کرد. در مقایسه یکاربردی بودن روش های سنتز ارائه شده، درروش دوم عواملی مانند استفاده از اتوکلاو در حین سنتز (شرایط هیدروترمال)، حجم حفره پایین تر در شرایط برابر با نمونه M1، استفاده از تترااتیل ارتو سیلیکات بیشتر و بازدهی کمتر به لحاظ وزن نهایی محصول موجب معایب این روش نسبت به روش سنتز اول می باشد.

منابع

[1] E. M. Johansson, In Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica, 2010.

[2] U. Ciesla, F. Schuth, Microp. Mesop. Mater., 1999, 27, 131

[3] Chircov C, Spoială A, Păun C, Crăciun L, Ficai D, Ficai A, Andronescu E, Turculeţ ȘC. Mesoporous Silica Platforms with Potential Applications in Release and Adsorption of Active Agents. Molecules. 2020 (17):3814.

[4] Köhn R, Fröba M. Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization. Catalysis today. 2001 Jul 1;68(1-3):227-36.

[5] Šelvam P, Bhatia ŚK, Sonwane CG. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2001 Jul 25;40(15):3237-61.

[6] Saha, B.; and Ghoshal, A.K. Model-free Kinetics Analysis of Decomposition of Polypropylene Over Al-MCM-41, Thermochimica Acta. 2007, 460, 77-84.

[7] Loganathan, Sravanthi, Mayur Tikmani, and Aloke K. Ghoshal. "Novel pore-expanded MCM-41 for CO2 capture: synthesis and characterization." Langmuir 29.10 (2013): 3491-3499

[8] Abdouss, Majid, Nastaran Hazrati, Ali Akbar Miran Beigi, Amir Vahid, and Ali Mohammadalizadeh. "Effect of the structure of the support and the aminosilane type on the adsorption of H 2 S from model gas." RSC advances 4, no. 12 (2014): 6337-6345

[9] Abdouss M, Hazrati N, Beigi AA, Vahid A, Mohammadalizadeh A. Effect of the structure of the





بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آهن وانادات سنتز شده با روش هیدروترمال در حذف رنگ آزو اسید بلو

پرهام سلیمی ^۱، شهناز قاسمی ^۲، داوود رشتچیان ^۳ ایمیل نویسنده مسئول: parham.salimi@che.sharif.edu ^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران ^۳ گروه شیمی، پژوهشکده علوم و فناوری انرژی شریف، تهران، ایران ^۳ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: در این تحقیق ابتدا نانوساختارهای وانادات آهن در فاز تری کلینیک با روش هیدروترمال تهیه گردیده و سپس با تست عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار شناسی شده است. نتایج آنالیز دقت خوبی در سنتز ماده و نانوساختار نشان میدهد که مطابقت مناسبی با مراجع دارد. در مرحله بعد نانوساختار برای حذف رنگ آزو اسید بلو مورد ارزیابی قرار گرفت، بطوریکه ماده فوتوکاتالیست در نور مرئی و مدتزمان ۱۴۰ دقیقه قادر به جذب و تخریب ۷۲ درصد از رنگ موجود در محلول آلاینده شد که نشاندهنده کارایی و پتانسیل بالای این ماده در تصفیه این دسته از فاضلابها است. واژههای کلیدی: فوتوکاتالیست، آهن وانادات، رنگ آزو

مقدمه

رشد جمعیت، توسعه صنعت و به دنبال آن ازدیاد برداشت از منابع تجدید ناپذیر و به خصوص آب، علاوه بر ایجاد بحرانهای کمآبی، آزادسازی انواع پسابها و آلودگی به اکوسیستم را به دنبال داشته است. در صنعت نساجی و رنگرزی به علت مصرف زیاد آب، فاضلابی شامل انواع رنگهای آلی در مقیاس قابل توجه ایجاد میشود [۱٫۲]. در سالهای اخیر مطالعات گستردهای در راستای دستیابی یا توسعه یک فناوری کارامد برای به حداقل رساندن این دسته آلایندهها صورت گرفته تا موجب بازگردانی پسابها به چرخه مصرف یا دسته کم کاهش میزان آلودگی و کنترل راهیابی به منابع آب زیرزمینی و محیطزیست شود.

در این میان روش اکسیداسیون پیشرفته و استفاده از مواد فوتو کاتالیست با تولید رادیکال هیدروکسیل میتواند طیف وسیعی از ترکیبات موجود در پساب را در مسیری مطلوب و بدون تولید محصول ثانوی متبلور و تصفیه کند [۳]. استفاده و بهبود نانو مواد نیمههادی در دهههای گذشته پیشرفت چشمگیری داشته و از جمله آن میتوان به ماده TiO2 بهعنوان یک فوتو کاتالیست مقرون به صرفه و دارای ثبات شیمیایی و بازدهی مناسب اشاره کرد که کاربردهای گستردهای چون سطح خود تمیز شونده، تجزیه آب و تولید هیدروژن، مهزدایی، فیلترهای واکنشی و بسیاری موارد دیگر دارد [۶–۴]. متغیرهای زیادی در کارایی و راندمان این دسته از مواد دخیل هستند اما همواره تأمین و نوع منبع نور، شکاف انرژی و ساختار کریستالی از جمله موارد برجسته و هدف بررسی بودهاند.

چون برانگیختگی الکترون ارتباط مستقیمی با انرژی دریافتی و از طرفی ساختار کریستالی ماده دارد بدیهی است هرگونه تغییر به تحول چشمگیری در عملکرد این دسته از نانو مواد منجر شود. گرچه استفاده از نور فرابنفش به دلیل طول موج کوتاهتر و انرژی بیشتر بازدهی مناسبتری نتیجه میشود اما همواره حالت ایدآل، گرایش به سمت نور مرئی و استفاده از نانو مواد با شکاف انرژی کمتر و استفاده از پرتو خورشیدی بهعنوان یک منبع انرژی با دوام است. بر همین مبنا موادی مانند CdS، ZnO، TiO2 با وجود بازدهی قابل قبول در نور فرابنفش، کمتر موضوع تحقیقات اخیر بوده و تلاش برای ساخت نانوذرات نوین با شکاف انرژی کمتر ادامه دارد. ازاینرو توجه ویژهای به ترکیباتی چون BivO4

Ag3PO4 ، g-C₃N4 ، AgVO3 به دلیل شکاف انرژی کمتر و قابلیت فعالسازی در نور مرئی معطوف شده است [۹–۲]. یکی از موادی که با شکاف انرژی کمتر در این دسته جای می گیرد FeVO4 است. اخیراً پژوهش های متعددی در راستای شناسایی خواص فیزیکی و شیمیایی FeVO4 و نیز بررسی کارایی آن در حذف رنگ گزارش شده است [۱۰,۱۱]. لذا می تواند در نور مرئی کارامد باشد و در این تحقیق با روش هیدروترمال سنتز و جهت حذف رنگ آزو Acid Blue 92

بخش تجربى

سنتز فوتوكاتاليست

برای تهیه آهن وانادات به روش هیدروترمال، پیش ماده 3(NO3 و پیش ماده و(NO3 و پیش ماده و NH4 (VO3 و پیش ماده (NH4 (VO3 با نسبت مناسب ابتدا به طور جداگانه در آب دی یونیزه شده حل شده و سپس محلول 3(NO3) Fe (NO3) اضافه میشود تا رسوب اولیه تشکیل شده و سپس نمونه نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار داده می شود تا نانوساختارهای میله ای آهن وانادات سنتز شود.

تست شناسایی

برای آنالیز ساختار نانومتری فوتوکاتالیست سنتز شده، از عکسبرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است.

نتيجهها و بحث

أناليز ساختار نانومتري

مطابق شکل ۱، نانوذرات میلهای شکل آهن وانادات با طول میانگین ۱۰۰۰ نانومتر سنتر شدهاند و در مراحل تهیه هیچ تغییری در pH پیش مادهها انجامنشده است. تنظیم pH تأثیر بسیاری در مورفولوژی و شکلدهی نانوذرات آهن وانادات دارد، بهطوریکه با تغییر آن انواع مختلفی از ساختارهای این ماده همچون نانوصفحه، نانوگلبرگ و ... قابل سنتز است [۱۲]. فاز کریستالی پایدار آهن وانادات در دمای محیط تری کیلینیک است. با افزایش دما به ۵۰۰ درجه سلسیوس و بالاتر سایر فازهای مونوکیلینیک و دی کیلینیک تا دمای ۲۰۰۰ درجه سلسیوس ایجاد میشوند [۱۳].





۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



نتيجهگيرى

مطابق نتایج، کارایی بالای این نیمههادی در نور مرئی بیان گر پتانسیل خوب و امیدوارکننده آن در فعالیتهای اکسیداسیون است. همچنین انتظار می رود روشهای گوناگون سنتز، عدم سمیت و تنوع در ساختار نانومتری آن باعث سازگاری در ساخت کامپوزیت و انجام فعالیتهای اصلاحسطحی شود که با توجه به شکاف انرژی پایین آن موجب کارایی بالاتر می گردد.

منابع

[1] Wang, Zongping, et al. "Textile dyeing wastewater treatment." Advances in treating textile effluent 5 (2011): 91-116.

[2] Islam, M. R., and M. G. Mostafa. "Textile dyeing effluents and environment concerns-a review." Journal of Environmental Science and Natural Resources 11.1-2 (2018): 131-144.

[3] Tufail, Arbab, et al. "A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity." Journal of Water Process Engineering 40 (2021): 101778.

[4] Lee, Seul-Yi, and Soo-Jin Park. "TiO2 photocatalyst for water treatment applications." Journal of industrial and engineering chemistry 19.6 (2013): 1761-1769.

[5] Xu, Chao, et al. "Graphene oxide–TiO2 composite filtration membranes and their potential application for water purification." Carbon 62 (2013): 465-471.

[6] Banerjee, Swagata, Dionysios D. Dionysiou, and Suresh C. Pillai. "Self-cleaning applications of TiO2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis." Applied Catalysis B: Environmental 176 (2015): 396-428.

[7] Han, Qing, et al. "Immobilization of metal–organic framework MIL-100 (Fe) on the surface of BiVO4: a new platform for enhanced visible-light-driven water oxidation." ACS Applied Materials & Interfaces 12.9 (2020): 10410-10419.

[8] Singh, Anamika, et al. "Visible light driven photocatalysis and antibacterial activity of AgVO3 and Ag/AgVO3 nanowires." Materials Research Bulletin 51 (2014): 447-454.

[9] Kumar, Santosh, Sekar Karthikeyan, and Adam F. Lee. "g-C3N4-based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis." Catalysts 8.2 (2018): 74.

[10] Nithya, V. D., et al. "Synthesis and characterization of FeVO4 nanoparticles." Materials Research Bulletin 46.10 (2011): 1654-1658.

Chachvalvutikul, Auttaphon, "Novel [11] et al. FeVO4/Bi7O9I3 nanocomposite with enhanced photocatalytic dye degradation and photoelectrochemical properties." Applied Surface Science 475 (2019): 175-184. [12] Sajid, Muhammad Munir, et al. "Morphological effects photocatalytic performance of FeVO4 the on nanocomposite." Nano-Structures & Nano-Objects 22 (2020): 100431.

[13] Oka, Yoshio, et al. "Hydrothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of FeVO4-II." Journal of Solid State Chemistry 123.1 (1996): 54-59.



شکل ۱. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

فعاليت فوتوكاتاليستي

جهت بررسی کارایی نیمههادی در حذف و تخریب، از محلول حاوی ۱۰ ppm رنگ Acid blue 92 بهعنوان آلاینده استفاده شده است و نانوذرات فوتوکاتالیست بهصورت پودر و در مقادیر مختلف ۲۵۰ و ۵۰۰ و ۲۰۰۰ دقیقه تحت انسبت به محلول آلاینده، در راکتور همزده و ناپیوسته به مدت ۱۴۰ دقیقه تحت آزمون بودهاند. لامپ مورد استفاده ۴۰۰ وات مرئی و ظرف واکنش دارای جداره آب برای ثابت نگهداشتن دما است. برای بررسی میزان رنگزدایی از محلول آلاینده، به فواصل زمانی ۲۰ دقیقه نمونه گیری شده و پس از جداسازی با دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۱۵ دقیقه و با سرعت ۵۲۰۰ دور بر دقیقه، میزان جذب رنگ با دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۷۳ قرائت شده است.



در مقادیر مختلف آهن Acid Blue 92 در مقادیر مختلف آهن هانادات

جهت بررسی تأثیر تابش بر فعالیت نیمههادی، نمونه ppm ۲۵۰ یکبار با حضور نور و بار دیگر در فضای تاریک تکرار شده است که در حالت بدون نور پس از اشباع شدن سطحفعال فوتوکاتالیست غلظت آلاینده ثابت و بدون تغییر مانده، اما در حالت تابشی و حضور نور رنگزدایی از محلول آلاینده همچنان تداوم داشته که نشاندهنده فعالیت فوتوکاتالیستی و تخریب رنگ است. بر همین اساس در غلظتهای ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از ماده نیمههادی، میزان راندمان رنگزدایی بررسی شده است که راندمان بیشتری را نتیجه شدهاند و علت آن افزایش سطحفعال فوتوکاتالیست است.

همچنین تأثیر تابش نور مرئی، بدون حضور ماده نیمههادی، بر رنگزدایی از محلول آلاینده بررسی شد که ناچیز و بیاثر بود.







سنتز کاتالیست دو هستهای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات

زهرا نصری فرگی ^۱، غلامحسین ظهوری^{* ۲}، زینب زاهد احمد ^۳ ایمیل نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir

٬ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۲ استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۲ دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: کاتالیست دو هستهای کبالت(II) بر پایه لیگاند فنوکسی ایمین با پل ۴,۱-فنیلن دی آمین سنتز گردید. مشخص شد که این کاتالیست برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات (MMA) (مونومر قطبی) فعال میباشد. تأثیر غلظت کمک کاتالیست تهیه شده بر فعالیت کاتالیست سنتز شده در پلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینهی نسبت مولی [Co]/[Al] برای این کاتالیست در ۱: ۱۰۰۰ میباشد. این واکنش در دمای محیط بررسی شد و بیشترین بازدهی PMMA/mmol (g Co. h) ۲/۷۱ (دارا بود. زمان واکنش ۱۸ ساعت، در نظر گرفته شد.

واژههای کلیدی: کاتالیست فلزات واسطه انتهایی، پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هستهای کبالت، لیگاند فنوکسی ایمین، پلیمتیل متاکریلات (PMMA).

مقدمه

پس از کشف کاتالیستهای زیگلر-ناتا و متالوسن، مطالعه پلیمریزاسیون اولفینها در شرایطی متفاوت، با استفاده از کاتالیزورهای فلزی صورت گرفت. سیستمهای کاتالیستی Late transition metal از مهمترین کاتالیستهایی هستند که از اواسط دهه ۱۹۹۰ توسعه یافتهاند. کاتالیزورهای فلزی در سالهای اخیر توجه زیادی را به خود جلب کردهاند، زیرا علاوه بر پليمريزاسيون اولفين هاي غير قطبي مانند (۱-هگزن) براي پليمريزاسيون مونومرهای قطبی همچون متیل متاکریلات مورد استفاده قرار می گیرند که این مورد یکی از کاربردهای جالب این کاتالیزورها میباشد [۱]. پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی قطبی نظیر متیل متاکریلات نقش مهمی در پلیمریزاسیون صنعتی اولفین ها دارند. پلیمتیل متاکریلات نمونه بسیار مهمی از خانواده أكريلاتها محسوب مىشود و ازجمله پليمرهايي است كه مونومر أن قطبي میباشد و بهدلیل خواص مطلوبی که در رابطه با گروههای قطبی دارد، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب کرده است [۲،۳]. این پلیمر در اوایل دهه ۱۹۳۰ توسط شیمیدان انگلیسی، رولند هیل و جان کرافورد در صنایع شیمیایی امپریال (ICI) در انگلستان کشف شد. سپس اولین بار توسط شیمیدان آلمانی، اتو روهم در سال ۱۹۳۴ به کاربرده شد. پلیمتیل متاکریلات جزء سخت ترین و محکم ترین پلیمرها می باشد که سطحی صیقلی، براق و مقاوم در برابر عوامل جوی دارد. ازنظر نوری شفاف است (ترموپلاستیک شفاف و بهطور گسترده بهدلیل قدرت ضربه بالا بهعنوان جایگزینی برای شیشههای معدنی استفاده می شود). از ویژگیهای دیگر آن می توان به سبکی، مقاومت در برابر خرد شدن، شرایط پردازش مطلوب و همچنین مقاومت در برابر آبوهوا، مقاومت در برابر خراش و کشیدگی اشاره کرد. وجود گروه متیل CH₃ در ساختار پلیمری مانع از کریستاله شدن می شود و نیز باعث چرخش آزادانه در اطراف پیوندهای کربن-کربن می شود. به همین دلیل مشخص شد که پلی متیل متاکریلات یک ترموپلاست بی شکل است و اولین بار به عنوان پنجره هواپیما در جنگ جهانی دوم به کاربرده شد [۴].

در این پروژه بهمنظور بررسی ویژگیها و کارایی این سیستمها، کمپلکس دو مرکزی کبالت سنتز گردید و رفتار پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط این کاتالیست در شرایط پلیمریزاسیون مختلف موردمطالعه قرار گرفت. فعالیت کاتالیست ساختهشده برای این پلیمریزاسیون تحت شرایط مختلف ازجمله، غلظت کمک کاتالیست بررسی شد و شرایط بهینه حاصل گردید.

بخش تجربی مواد

همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. تولوئن (۹٪/۹۹، شرکت مجللی) برای سنتز لیگاند و همچنین برای پلیمریزاسیون، با استفاده از سدیم (Rideol)/ بنزوفنون (Merck)تقطیر شده و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از حلال اتانول (۸٬۵۹۹، Merck) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل آلومینیوم TiBA (۳٬۹۹۸) برای تهیهی کمک کاتالیست متیل ایومینوکسان اصلاح شده (Petrochemical Institute آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد [۵]. مونوم متیل متاکریلات آلومینوکسان اصلاح شده (متانول اسیدی به عنوان ضد حلال جهت جداسازی پلیمر موردنظر استفاده شد.

سنتز ليگاند

در یک بالن ته گرد به مخلوطی از ماده ایزاتین (۱۸ mmol), g ۱/۸۵ mmol) حلشده در حلال تولوئن (۱۵ ml) در حضور ۴ قطره اسید استیک گلیسیال در حین همزدن، مخلوطی از ماده ۴٫۱-فنیلن دی آمین (۱۰ mmol), g ۱/۰۱ حلشده در حلال تولوئن (۱۰ ml)، قطرهقطره به محتوی بالن اضافه گردید. بالن محتوی مواد در دمای C°۷۵ به مدت ۲ ساعت همزده شد. رسوب بهدستآمده (نارنجی مایل به قرمز) جهت حذف ناخالصیها با حلال دی اتیل اتر شستشو داده شد و با استفاده از دسیکاتور خلاً خشک گردید. سپس، با مشاهده تست TLC تک لکه، مشخص گردید که لیگاند موردنظر سنتز شده





است. خلاصهای از سنتز لیگاند در (شکل ۱) ارائهشده است. ساختار لیگاند به روش آنالیز FT-IR موردمطالعه قرار گرفت.



شکل ۱. خلاصه روش سنتز لیگاند فنوکسی ایمین و کمپلکس کبالت دو هستهای.



شکل ۲. طیفهای FT-IR لیگاند و کاتالیست سنتز شده. مطابق با طیف FT-IR لیگاند (شکل۲)، پیک قوی در محدوده ¹-FT لیگاند (شکل۲)، پیک قوی در محدوده ¹-C=O مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C اوماتیک میباشد. پیک ظاهر شده در محدوده ¹⁻N۶۵۴ مبین ارتعاش آروماتیک میباشد. پیک ظاهر شده در محدوده ¹⁻N۶۵۴ مبین ارتعاش کششی C=N ایمین میباشد. همچنین پیک نمایان شده در محدوده ۳۴۵۲ cm-1 نیز، مبین ارتعاش کششی H-N حلقه ایندول میباشد.

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از نمک کبالت (CoCl₂) تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از نمک کبالت (CoCl₂) -3,3'- (1,4- phenylene bis (Indoline-2-One) لیگاند (azaneylylidene)) bis محاشده در حلال اتانول (azaneylylidene)) bis حل شده در حلال اتانول (۱۳m۱)، قطرهقطره افزوده شد. رنگ محلول واکنش بعد از افزودن نمک کبالت به لیگاند در اولین لحظه از رنگ آبی آسمانی به رنگ زرشکی تغییر نمود. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای محیط همزده شد. سپس به مدت ۹۱ ساعت در دمای محیط به آن زمان داده شد تا کاتالیست موردنظر تشکیل شود. پسازآن رسوب حاصله را جدا و ناخالصیها با حلال -مهگزان و دی اتیل اتر چندین بار شستشو داده تا حذف شوند. درنهایت با استفاده

از دسیکاتور خلاً خشک گردید. پیشرفت واکنش با استفاده از تست TLC، کنترل شد. سپس، با مشاهده تست TLC تک لکه، مشخص گردید که کاتالیست موردنظر سنتز شده است. محصول جامد قهوهای رنگ به دست آمده تحت اتمسفر خنثی جمع آوری و حلال آن تبخیر گردید. ساختار احتمالی کاتالیست در (شکل ۱) نشان داده شده است. ساختار کاتالیست با استفاده از طیف سنجی FT-IR مورد مطالعه قرار گرفت.

مطابق با طیف FT-IR کاتالیست (شکل ۲)، پیک ظاهر شده در محدوده ۱۰-۱۷۲۷ در لیگاند به پیک نمایان شده در محدوده ۱۰-۱۷۰۳ که مربوط به ارتعاش کششی C=O- است شیفت پیدا نموده است، به عبارتی عدد موجی تغییر کرده و سطح زیر پیک نیز کاهش یافته است که این تغییرات ناشی از کئوردینه شدن فلز کبالت با ساختار لیگاند موردنظر می باشد.

پلیمریزاسیون MMA

تمام مراحل واکنش پلیمریزاسیون، تحت اتمسفر آرگون یا نیتروژن انجام گردید. فرایند پلیمریزاسیون درون بالن شیشهای دو دهانه ته گرد دارای همزن معناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی حلال تولوئن تقطیر شده (ml ۶) به راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی حلال تولوئن، ۳ بار تحت گاز آرگون و خلاً قرار گرفت. مونومر متیل متاکریلات (۱۰ ml) تازه تقطیر شده به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار موردنظر کمک کاتالیست تزریق شد. محتویات واکنش به مدت ۵ دقیقه به طور مداوم همزده شد. سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، فرآیند پلیمریزاسیون آغاز گردید. پس از اتمام فرایند پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان آنتی حلال برای رسوب دادن پلیمر استفاده شد. سپس رسوب پلیمر حاصله جدا و تحت خلاً خشک و درنهایت توزین گردید.

نتيجهها و بحث

علاوه بر ساختار کاتالیست، شرایط پلیمریزاسیون تأثیر بسزایی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در غلظتهای مختلف کمک کاتالیست انجام گرفت. نتایج به دستآمده در (جدول ۱ و نمودار ۱) ارائه شده است. در دمای 3° ۱±۲۵ و نسبت مولی ۱۰۰۰۰۱ = [CO]/[Al] حداکثر محصول (۰/۶۴ g) حاصل گردید.



نمودار ۱. اثر نسبت مولی [AI]/[CO] بر فعالیت کاتالیست در پلیمریزاسیون پلیمتیل متاکریلات.

جدول ۱. نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در غلظتهای مختلف کمک کاتالیست.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران

Run	Al/Co	VMMAO (ml)	PMMA (gr)	Activity
١	۵۰۰	۴/۸۰	٠/۵١	۳/۰۱
*T	۱۰۰۰	٩/۵٨	•/84	٣/٧١
٣	۱۵۰۰	۱۴/۳۷	٠/۵٩	٣/۴٢
۴	۲۵۰۰	۲۳/۹۵	•/\X۴	١/٠٧
monomer MMA (1. ml), (./ g cat /r ml toluene), solvent				
for polymerization (۶ ml) toluene				
$(7 \cap 1)$ (g PMMA/mmol Co. h), [AL]/[Co]= $1 \dots 1$				
$T = (\gamma_{\Delta \pm 1} \circ C)$, polymerization time= (γ_{A} h)				

نتيجهگيرى

کاتالیست فعال برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات سنتز شد. بهمنظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون مذکور در شرایط مختلف غلظت کمک کاتالیست انجام گرفت. بررسیها نشان داد که کمپلکس دو مرکزی کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی ایمین فعالیت مناسب از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تأثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشت بهنحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای محیط C[°] ۱±۲۵ و نسبت مولی بهنحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای محیط C[°] ۱±۲۵ و نسبت برای این نوع پلیمریزاسیون نسبتاً پایین میباشد که از مزایای این کاتالیست میباشد. منابع

[1]. S. Ahmadjo. "Early and Late Transition Metal Catalysts for Olefin Polymerization", Polymerization, Vol. 6, NO. 4, 103-112 (2016).

[2]. M. Bagherabadi, G. H. Zohuri, N. Ramezanian, M. Kimiaghalam, M. Khoshsefat, "Microstructural Study on MMA/6-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α -diimine nickel (Π) catalysts", Organometallic Chemistry, Vol. 30, 1-15 (2020).

[۳]. باقرآبادی، م.، ظهوری، غ.، رمضانیان، ن.، کیمیا قلم، م. "کوپلیمریزاسیون۱- هگزن با مونومر قطبی توسط کاتالیست چندهستهای فرامتالوسن بر پایه فلز کبالت"، پایاننامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۸.

[4]. U. Ali, K. J. B. A., & Buang, N. A. "A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate)(PMMA)". Polymer Reviews, Vol. 55, 678-705 (2015).

[5]. M. Khoshsefat, A. Dechal, S. Ahmadjo, S. M. M. Mortazavi, G. H. Zohuri, & J. B. Soares, "Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene", Applied Organometallic Chemistry, Vol. 33, 4929 (2019).

[۶]. معروفی، م.، ظهوری، غ.، خوش صفت، م.، "پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هسته ای فلز کبالت بر پایه ی لیگاند α- دی ایمین"، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، ۱۳۹۹.

[۷]. مولوی، ح.، ظهوری، غ.، زاهد احمد، ز.، "سنتز کاتالیست دو هسته ای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی ایمین برای پلیمریز اسیون متیل متاکریلات"، چهارمین کنگره ملی شیمی و نانو شیمی از پژوهش تا توسعه ملی، تهران، ایران، ۱۴۰۰.





بررسی تأثیر تلقیح ترکیب مس و سریم بهعنوان الکتروکاتالیست بر ریزساختار کاتدLSM پیل سوختی اکسید جامد دمای بالا

مریم ایراندوست ۱، نیلوفر افشار ۲، پیروز مرعشی ۱، زهرا صادقیان *۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: sadeghianz@ripi.ir ۱ دانشکده مواد/دانشگاه صنعتی امیرکبیر ۲ دانشکده مواد/دانشگاه صنعتی شریف ۲ پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده: پیلهای سوختی اکسید جامد فناوری است که میتواند انرژی شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل کند. در پژوهش حاضر کاتد LSM با روش پیچینی سنتز شد و به بررسی تلقیح الکتروکاتالیستهای هتروژن مس و سریم بر روی کاتد پرداخته شد. ریزساختار الکتروکاتالیستها تلقیح شده روی کاتد بهوسیله FE-SEM بررسی شد. در اثر تلقیح ۵.۵ مولار مس + ۵.۵ مولار سریم نانوذراتی با توزیع گسترده روی سطح کاتد LSM با ابعاد ۳۳ تا ۵۲ نانومتر به دست آمد، درحالی که محلولهای تک جزئی مس و سریم بهترتیب نانوذراتی با ابعاد ۳۹ تا ۶۱ نانومتر و ۲۰ تا ۴۲ نانومتر روی سطح کاتد ایجاد شد. واژههای کلیدی: تلقیح، الکتروکاتالیست مس، کاتد LSM، پیل سوختی اکسید جامد دمای بالا

مقدمه

پیلهای سوختی اکسید جامد بهدلیل مزایایی همچون عدم آلودگی، بازدهی بالا به بیش از ۷۰ درصد و هزینه نسبتاً پایین برای تولید برق استفاده می شود [۱]. پیلهای سوختی اکسید جامد بهدلیل دارا بودن اجزا سرامیکی دمایی کاری بالایی دارند [۲]. از معروفترین کاتد پیل سوختی در دمای بالا را می توان میروسکایت مبتنی بر لانتانیم منگناتهای آلایش شده نظیر لانتانیم استرانسیم منگنات (LSM) نام برد. این کاتد بهدلیل هدایت الکتریکی بالا، عملکرد مناسب و سازگاری شیمیایی با دو الکترولیت معروف شامل زیر کونیا پایدار شده با ایتریم (YSZ)، سریای دوپشده با گادالونیم (GDC) دارد [۳]. مقاومت کاتد و همچنین هدایت الکتریکی برای اتلاف اهمی در پیل سوختی اکسید جامد فروری است. به این منظور کاتد LSM بهدلیل هدایت الکتریکی بالا و هدایت ترکیب می شود. کاتد YSZ یونی از جمله خانواده سریای دوپ شده مانند YSZ تر کیب می شود. کاتد YSZ یونی از جمله خانواده سریای دوپ شده مانند JSX تر کیب می شود. کاتد YSZ یونی از جمله خانواده سریای دوپ شده مانند JSX

الکتروکاتالیستها انواع مختلفی دارند ازجمله فلزات گرانبها نظیر پالادیم و پلاتین، اکسیدهای با هدایت یونی مانند خانواده سرایای دوپشده نظیر خانواده سرایای دوپشده با فلزات سماریم و گادالونیم بهترتیب GDC، SDC کاتالیستهایی با هر دو هدایت یونی و الکترونی مانند سماریم کبالتایت دوپشده با استرانسیم (SSC)، اکسیدهای غیر یونی و الکترونی مانند اکسید فلزات، مس، کلسیم و غیره و کاتالیستهای چند فازی میتوان نام برد [۶]. الکتروکاتالیستهای هتروژنی پروسکایتی شامل خانواده پروسکایتهای تخلخل برای فاز گاز در الکترود و همچنین برای تسهیل انتقال الکترون بین واکنش دهندهها و الکترود، یعنی استفاده مستقیم از الکترونها برای فعال کردن یک تبدیل شیمیایی در واکنشهای الکتروشیمیایی در پیلهای سوختی مورد استفاده قرار می گیرند. این الکتروکاتالیستها با فعال کردن سایتهای فعال در

مرزهای فاز سه گانه واکنش ها را تسریع می بخشد [۷–۹]. Lu و همکاران کاتد متخلخل LSM-YSZ با SSC تلقیح شده همراه اندکی سماریم بررسی کردند، اندازه ذرات SSC نفوذ کرده روی سطح کاتد ۲۰ تا ۸۰ نانومتر هستند و به نظر می رسد که به خوبی به دیواره های منافذ شبکه LSM-YSZ متصل هستند، ولی بیشتر ذرات از هم جدا هستند [۱۰]. در حالی که در پژوهشی توسط Pingping و همکاران در اثر تلقیح SSC روی کاتد LSM نانوذرات با اندازه ۲۰ تا ۵۰ نانومتر روی سطح ایجاد که ذرات به هم پیوسته بودند[۱۱].

فلزاتی نظیر کلسیم، منیزیم و مس، سریم و غیره جز الکتروکاتالیستهای هتروژن هستند که در مقایسه با دیگر کاتالیستها قیمت ارزان تری دارند و توزیع ذرات خوبی دارند و بهترین جایگزین برای فلزات گران.بها و کاتالیستهایی با ساختار پیچیده سرامیکی هستند از دیگر مزیت این کاتالیستها استفاده در پیل سختی اکسید جامد دمای بالا است [۲۶].

تلقیح روشی است که با استفاده از آن می توان این نانوذرات الکترو کاتالیستی را بر روی کاتد در پیل سوختی اکسید جامد اعمال کرد. این روش شامل تهیه الکترود متخلخل، آمادهسازی پیش ماده حاوی نیترات فلزی و حرارتدهی میباشد [۱۳, ۱۴]. یکی از مزیتهای این فرآیند امکان استفاده اقتصادی و الکترو کاتالیست نفوذی بسیار کمتر از مقدار مادهای است که در روشهای معمول تولید کاتد استفاده می شود. همچنین الکترو کاتالیستهایی که بهدلیل تمایل به واکنش زیاد با سایر اجزای سلول غیرقابل استفاده قرار داد. درنهایت با مرسوم هستند را می توان با استفاده از نفوذ مورد استفاده قرار داد. درنهایت با استفاده از این روش ساختارهایی در مقیاس نانومتری به دست می آید و از خواص نانومتری آن می توان استفاده کرد [۱۴].

Hong و همکاران به بررسی تلقیح مس روی کاتد LSCF پرداختند، نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که نانوذرات اکسید مس با اندازه ۴۰ نانومتر روی کاتد متخلخل ذکرشده تشکیل شد. تلقیح اکسید مس تأثیر نانوذرات پراکنده روی کاهش اکسیژن را نشان داد [۱۵]. در تحقیقی توسط Gao و





همکاران در اثر تلقیح محلول نیترات فلز مس روی کاتد LSCF نانوذرات متراکم و یکنواخت Cuo توسط میکروسکوپ SEM با اندازه حدود ۱۰ نانومتر نشان داده شد [۱۶]. Tan و همکاران دریافتند که در اثر تلقیح کاتالیست Pdo و Zroz بهصورت همزمان بهبود عملکرد کاتد LSM-YSZ افزایش میابد [۱۷]. تلقیح نقره بر روی کاتد LSM طی دو پژوهش انجام شده نشان داد در اثر تلقیح نقره باعث آگلومره شدن و توزیع غیریکنواخت روی سطح کاتد می شود، که نقش سریا در یکی از تحقیقات نشان داد که با تلقیح همزمان نقره و سریا موجب بهبود عملکرد کاتد می شود [۱۸].

در پژوهش حاضر تلقیح الکتروکاتالیست مس و سریم روی کاتد متخلخل LSM انجام گرفته است. غلظت محلول ماده تلقیح شونده برای مورفولوژی نفوذ حائز اهمیت است.

بخش تجربى

برای ارزیابی تشکیل نانوذرات اکسید مس در کاتد LSM در ابتدا سنتز کاتد صورت گرفت. سنتز پودر کاتد با نسبت استوکیومتری La0.8Sr0.2MnO3 به روش پیچینی انجام شد. اسیدسیتریک بهعنوان عامل کمپلکس کننده به محلول اضافه شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس از سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. پسازآن ژل بهدستآمده را در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد حرارت داده و سپس در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در آون قرار داده شد. درنهایت پودر LSM در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت کلسینه شد. برای تهیه سل در ابتدا پودرهای YSZ و YAZ-NiO که بهترتیب الکترولیت و آند هستند به روش ریخته گری نواری تهیه شد و در ابتدا پودرها را با چسب و روان ساز مخلوط کرده و به مدت ۴۸ ساعت در آسیاب گلولهای قرار داده شد و سپس دوغاب الکترولیت را روی نوار مایلار ریخته و پس از خشک شدن دوغاب آند ریخته شد. سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. درنهایت پودر کاتد به همراه مواد افزودنی و حلال در آسیاب گلولهای به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. سپس بهصورت دستی روی الکترولیت نشانده شد. به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه در کوره پخته شد.

برای تهیه پیش ماده تلقیح از نیترات مس استفاده شد. در تهیه محلول ها، بسته به حجم بالن های حجمی مورد استفاده در عملیات انحلال، مقدار استو کیومتری نمک فلز در آب + حلال اتانول با نسبت حجمی آب: اتانول ۴: ۶ حل شد. برای بررسی نقش غلظت محلول بر مورفولوژی نفوذ، محلول هایی با غلظتهای ۵/۵ مولار و ۱ مولار از پیش ماده نیترات مس و نیترات سریم تشکیل شد. مقادیر مشخص غلظت برای سریم و مس در این محلول، تهیه محلولی با کمترین ویسکوزیته با اطمینان از نفوذ کامل آنها بر اساس مشاهدات بهمنظور دستیابی به توزیع یکنواخت نانوذرات الکتروکاتالیستی بود. ابتدا نمکها را در یک بشر حلوی ۲ میلی لیتر اتانول و مقداری آب به مدت ۷۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی حل کرده و سپس محلول را در یک بالن حجمی ۵ میلی لیتری با آب محلکثر نفوذ قطره به داخل کاتد، کلسینه تمام نمونهها به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰۸ درجه سانتی گراد انجام شد.

ریزساختار نمونهها با تصویربرداری از نمونه پودر و سطح شکست نمونههای پیل سوختی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) با مدل

FE-SEM MIRA3 ساخت TESCAN موردبررسی قرار گرفت. برای آنالیز عنصری نمونهها از طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد و از طیف EDS و نقشه توزیع عناصر در نمونهها تهیه شد.

نتيجهها و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس از کاتد LSM سنتز شده در شکل ۱ قابل مشاهده است. با توجه به الگوی پراش با استاندارد-011-98 ICDD#1043 تطابق خوبی داشت.



شکل ۱. آنالیز XRD از کاتد سنتز شده LSM

مورفولوژی پودر سنتز شده کاتد LSM توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، در برخی قسمتها تجمع ذرات دیده می شود. ابعاد این ذرات در حدود ۳۵ تا ۸۹ نانومتر است. EDS و آنالیز نقشه برداری عنصری حضور لانتانیم، استرانسیم و منگنز را نشان می دهد.





تصاویر Fe-SEM ذرات مس و سریم به صورت محلول های ۵.۵ و ۱ مولار مجزا تلقیح شده روی سطح کاتد LSM در شکل ۳و۴ نشان داده شده است. با مقایسه شکل ۳ دریافتیم با توجه به مقدار بیشتر مس در LSM نفوذ شده با غلظت ۱ مولار و طیف EDS از LSM نفوذ شده با ۱ مولار مس، دارای پیک بزرگتری در مقایسه با LSM نفوذ شده با ۰/۵ مولار مس است. در شکل ۴ ذرات سریم به صورت لایه ای پیوسته روی سطح کاتد قرار گرفته ۱ ما اتصال آن ها به پس زمینه در تصویر مشخص نیست. اندازه ذرات در هر دو غلظت در حدود





۲۰ تا ۴۲ نانومتر است. توزیع نانوذرات سریم با غلظت ۰/۵ مولار روی کاتد همگنتر است. دلیل انتخاب این مقادیر مشخص غلظت برای فلزات مس و سریم در این محلول، تهیه محلولی با کمترین ویسکوزیته با اطمینان از نفوذ کامل آن بر اساس مشاهدات بهمنظور دستیابی به توزیع یکنواخت نانوذرات الکتروکاتالیستی بود. ریزساختار کاتالیست به وجود آمده در اثر تلقیح از نوع ذرات پراکنده یا یک لایه نازک پیوسته میباشد. ریزساختار وابسته به ویسکوزیته پیش ماده تلقیح است. این پیش مادهها وابسته به غلظت یونهای فلزی دارد. در پژوهش انجام شده ویسکوزیته پاین باعث یک لایه پیوسته و اتصال قوی میان ذرات پراکنده با زمینه شده و ویسکوزیته بالا باعث توزیع غیریکنواخت میشود [۱۴].



شکل ۳. تصویر (b) FE-SEM کاتد تلقیح شده با ۰/۵ مولار مس و (b) تصویر EDS کاتد تلقیح شده با ۱ مولار مس و تحلیل طیف EDS



شکل ۴. تصویر (EE-SEM (a) کاتد تلقیح شده با ۰/۵ مولار سریم و (b) تصویر EDS کاتد تلقیح شده با ۱ مولار سریم و تحلیل طیف EDS

تصویر FE-SEM در شکل ۵ ذرات مس و سریم با غلظتهای مختلف را نشان میدهد. از پیش مادههای حاوی ۰/۵ مولارمس + ۰/۵ مولار سریم و ۱ مولار مس + ۱ مولار سریم برای تلقیح روی کاتد LSM استفاده شده است. شکل ۵ توزیع ذرات در سطح کاتد در نزدیکی اتصال بین الکترولیت و کاتد را نشان میدهد. با وجود ذرات مختلف، توزیع آنها در نواحی مختلف بهصورت یکنواخت نیست، در برخی نواحی بیشتر است و ناهمگنی در تصویر دیده میشود که میتوان به ویسکوزیته بالا محلول نسبت داد. در اثر افزایش غلظت محلول سریم ذرات آگلومره و در اثر افزایش محلول مس، مس ثانویه رشد کرد. از طرفی قبلاً هم محققان در کارهای قبلی برای تلقیح سریا و نقره بر روی کاتد LSM نشان دادند. عملکرد سل تلقیح داده شده با نقره در داماهی بالا

بهدلیل پدیده تجمع کاهش مییابد؛ بنابراین، میتوان نتیجه گرفت که اگرچه نانوذرات نقره در سلولهای نفوذی نقره-سریا تمایل به تجمع در دماهای بالاتر دارند، نقش مؤثر سریا به اندازه کافی قوی است که عملکرد الکترود LSM را بهبود بخشد [۱۹]. در پژوهش دیگر تأثیر سریم دوپشده با استرانسیم نشان داد که حضور نانوذره سریا بر سطح کاتد LSM-YSZ باعث غلظت بیشتر استرانسیم در اتصال بین LSM و YSZ میشود [۲۰]. در طی تحقیقی تلقیح که توسط Imanishi و همکاران صورت گرفت نانوذرات سریا و کبالت بهطور همزمان بر روی کاتد LSM-YSZ تلقیح گردید. آنها دریافتند که ذرات سریا از درشت شدن ذرات کبالت در ریزساختار کاتد جلوگیری میکند [۲۱]



شکل۵. (a,e) تصاویر FE-SEM نمونه نفوذ شده (۰/۵ مولارمس + ۰/۵ مولار سریم) و (۱ مولار مس + ۱ مولار سریم)، (d,h) طیف EDS نمونه نفوذی، سریم) و (۱ مولار مس + ۱ مولار سریم) نگاشت عناصر

نتيجه گيري

کاتد LSM در پیل سوختی اکسید جامد به روش پیچینی سنتز شد. مس و سریم بهعنوان الکتروکاتالیستهای هتروژن ارزان و ساده به نسبت دیگر کاتالیستهای مورد استفاده در پیل سوخت اکسید جامد دمای بالا میباشد. از اهمیت نقش سریم جلوگیری از آگلومره شدن و عدم تجمع ذرات بهصورت همزمان با تلقیح مس بود. نفوذ محلول های تک جزئی سریم در هر دو غلظت، لایه ناز کی از نانوذرات سریم با ابعاد ۲۰ نانومتر تا ۴۲ نانومتر ایجاد کرد. نفوذ محلول های مس تک جزئی در هر دو غلظت عمدتاً توزیعی از نانوذرات ناپیوسته با ابعاد ۳۹ نانومتر تا ۶۱ نانومتر را بر روی سطح ایجاد کرد. نانوذرات مس با اندازه نسبتاً کوچک با اندازه ابعاد ۲۰ تا ۴۲ نانومتر پس از تلقیح محلول ۰/۵ مولار سریم باعث عدم تشکیل ذرات آگلومره نسبت محلول ۱ مولار آن شد و نانوذرات کوچکتر حاصل از آن با ابعاد ۱۷ تا ۶۱ نانومتر ایجاد شد و در اثر تلقیح محلول ۱ مولار سریم اندازه ذرات با ابعاد ۴۲ تا ۷۲ نانومتر پدید آمد. این غلظتها بهعنوان مناسبترين غلظتها براي نفوذ همزمان الكتروكاتاليست هتروژن مس و سريم انتخاب شد. تلقيح ٠/٥ مولار مس + ٠/٥ مولار سريم سريعترين نفوذ را در میان محلولهای دوجزئی مس و سریم داشت و نانوذراتی با توزیع گسترده روی سطح کاتد LSM با ابعاد ۲۳ تا ۵۲ نانومتر تولید کرد.







منابع

Materials Chemistry A, 2016. 4(46): p. 17913-17932.

- [14] Ding, D., et al., Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration. Energy & Environmental Science, 2014. 7(2): p. 552-575.
- [15] Hong, T., K. Brinkman, and C. Xia, Copper oxide as a synergistic catalyst for the oxygen reduction reaction on La0. 6Sr0. 4Co0. 2Fe0. 8O3- δ perovskite structured electrocatalyst. Journal of Power Sources, 2016. 329: p. 281-289.
- [16] Gao, C., et al., Improve the catalytic property of La0. 6Sr0. 4Co0. 2Fe0. 8O3/Ce0. 9Gd0. 1O2 (LSCF/CGO) cathodes with CuO nanoparticles infiltration. Electrochimica Acta, 2017. 246: p. 148-155.
- [17] Tan, Y., et al., Nano-structured LSM-YSZ refined with PdO/ZrO2 oxygen electrode for intermediate temperature reversible solid oxide cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(38): p. 19823-19830.
- [18] Sholklapper, T.Z., et al., Nanocomposite Ag– LSM solid oxide fuel cell electrodes. Journal of Power Sources, 2008. 175(1): p. 206-210.
- [19] Seyed-Vakili, S.V., et al., Enhanced performance of La0. 8Sr0. 2MnO3 cathode for solid oxide fuel cells by co-infiltration of metal and ceramic precursors. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 737: p. 433-441.
- [20] Knöfel, C., et al., Modifications of interface chemistry of LSM–YSZ composite by ceria nanoparticles. Solid State Ionics, 2011. 195(1): p. 36-42.
- [21] Imanishi, N., et al., LSM-YSZ Cathode with Infiltrated Cobalt Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles. Fuel Cells, 2009. 9(3): p. 215-221.

- [1] Zakaria, Z., et al., A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation. International Journal of Energy Research, 2020. 44(2): p. 631-650.
- [2] Ding, H., Nanostructured electrodes for highperforming solid oxide fuel cells, in Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. 2018, Springer. p. 227-247.
- [3] Zakaria, Z., et al., A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature. International Journal of Energy Research, 2020. 44(2): p. 594-611.
- [4] Agbede, O., K. Hellgardt, and G. Kelsall, Electrical conductivities and microstructures of LSM, LSM-YSZ and LSM-YSZ/LSM cathodes fabricated on YSZ electrolyte hollow fibres by dip-coating. Materials Today Chemistry, 2020. 16: p. 100252.
- [5] Dogdibegovic, E., et al., High performance metalsupported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes. Journal of Power Sources, 2019. 410: p. 91-98.
- [6] Niu, Y., et al., Cathode infiltration with enhanced catalytic activity and durability for intermediatetemperature solid oxide fuel cells. Chinese Chemical Letters, 2022. 33(2): p. 674-682.
- [7] Vohs, J.M. and R.J. Gorte, High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. Advanced Materials, 2009. 21(9): p. 943-956.
- [8] Yazdani, A. and G.G. Botte, Perspectives of electrocatalysis in the chemical industry: a platform for energy storage. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020. 29: p. 89-95.
- [9] Yu, J., et al., Advances in porous perovskites: synthesis and electrocatalytic performance in fuel cells and metal–air batteries. Energy & Environmental Materials, 2020. 3(2): p. 121-145.
- [10] Lu, C., et al., LSM-YSZ cathodes with reaction-infiltrated nanoparticles. Journal of the Electrochemical Society, 2006. 153(6): p. A1115.
- [11] Wu, P., et al., Electrochemical performance of La0. 65Sr0. 35MnO3 oxygen electrode with alternately infiltrated Sm0. 5Sr0. 5CoO3-δ and Sm0. 2Ce0. 8O1. 9 nanoparticles for reversible solid oxide cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. 47(2): p. 747-760.
- [12] Jiang, S.P., A review of wet impregnation an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. Materials Science & Engineering A, 2006. 418(1-2): p. 199-210.
- [13] Kan, W.H., A.J. Samson, and V. Thangadurai, Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells. Journal of





کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هستهای فلز کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی -ایمین

زهرا نصری فرگی ^۱، غلامحسین ظهوری *^۲، زینب زاهد احمد ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: zohuri@um.ac.ir ۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۱^۳استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران. ۲ دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیدہ:

کوپلیمر ۱-هگزن (H) همراه با مونومر قطبی متیل متاکریلات (MMA) با استفاده از کاتالیست دو هستهای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین فعال شده با کمک کاتالیست MMAO سنتز گردید. تأثیر نسبتهای مولی متفاوت از مونومرها بر فعالیت سیستم کاتالیستی موردنظر بررسی شد. دمای C° و نسبت مولی مونومر ۲۵-MMA/H بهعنوان مناسب ترین شرایط برای این کوپلیمریزاسیون به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات تا mmol ۷۵ فعالیت سیستم کاتالیستی افزایش پیدا می کند. بر اساس مطالعات طیف سنجی FT-IR مشاهده شد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات تا ۷۵ درصد مشارکت متیل متاکریلات در کوپلیمر افزایش پیدا می کند.

واژههای کلیدی: کوپلیمریزاسیون، کاتالیستهای فلزات واسطه انتهایی، کاتالیست کبالت، پلیمریزاسیون کاتالیستی.

مقدمه

تقاضا برای مواد پلیالفین بهطور مداوم در راستای رشد جمعیت جهان در حال افزایش است. آلفا الفینها نقش حیاتی در تولید هموپلیمر و کوپلیمرهایی با کاربردهای متنوعی مانند روان کنندهه، چسبها، آسترها و الاستومرها ایفا می کنند. پلیمتیل متاکریلات بهعنوان یک پلیمر قطبی به دلیل خواص مقاومتی مکانیکی و حرارتی، کاربردهای گستردهای در زمینههای نوری، سلول خورشیدی و چسب و غیره دارد [۱]. پلیآلفا الفینهایی مانند پلی۱-هگزن دارای خاصیت ارتجاعی عالی و کاربردهای گسترده در زندگی انسانها است. استفاده از گروههای قطبی در ریزساختارهای پلیالفینهای غیر قطبی باعث افزایش چسبندگی روی بسترهایی مانند شیشه یا سرامیک و قابلیت امتزاج با سایر پلیمرها، حلالیت در حلال قطبی و غیره میشود. کوپلیمرهای غیر قطبی –قطبی به دلیل ویژگیهای جالبی که دارند موردتوجه بسیاری از صنایع قرارگرفتهاند [۲].

پلیالفینها گروه مهمی از پلیمرها هستند که سالانه میلیونها پوند تولید می شوند، اما به دلیل ماهیت غیرقطبی بودن آنها در بسیاری از کاربردها محدود شدهاند. فقدان گروههای عاملی قطبی در ساختار پلیاولفینها منجر به مشکلات مرتبط با چسبندگی، رنگ پذیری، توانایی رنگ، قابلیت چاپ و حتی سازگاری با دیگر پلیمرهای عامل دار می شود؛ بنابراین استفاده از گروههای قطبی در ساختار آنها برای بهبود خواص کاربردی آنها مانند رنگ پذیری، چسبندگی، حلالیت

در حلالهای قطبی و حتی سازگاری با سایر پلیمرها تأکید میشود [۳]. در این پروژه کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن (آلفا الفین) و متیل متاکریلات (مونومر قطبی) توسط کاتالیست دو هستهای فلز کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین انجام گرفت. تأثیر نسبتهای مولی متفاوت از مونومرها بر فعالیت سیستم کاتالیستی بررسی شد.

بخش تجربى

مواد

همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی اَرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. تولوئن (۹٪/۹۹، شرکت مجللی) برای سنتز لیگاند و همچنین برای پلیمریزاسیون، با استفاده از سدیم (Rideol)/ بنزوفنون (Merck)تقطیر شده و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از حلال اتانول (۸۹/۵۸، Merck) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل اتومینیوم Mick (۲۹۰، IIBA) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل اومینوم در این تهیه کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد [۴]. مونومر متیل متاکریلات (۸۹۰، Merck) قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی 4۸/13x (۸۹۰، Aldrich) خالص گردید. از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال جهت جداسازی پلیمر مورد نظر استفاده شد.

کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن و متیل متاکریلات

کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزن توسط کاتالیزور دو هستهای (شکل ۱) فعال شده با کمک کاتالیست MMAO در یک راکتور دو دهانه تحت اتحسفر گاز آرگون به مدت ۱۸ ساعت انجام گردید. به این صورت که ابتدا مقدار مشخصی مونومر با فعالیت کمتر (۱-هگزن) و به فاصلهی زمانی معین مقدار مشخصی مونومر با فعالیت بیشتر (متیل متاکریلات) به راکتور در حال چرخش تزریق گردید. سپس کمک کاتالیست و پسازآن محلول کاتالیست اضافه شد. بعد از اتمام واکنش کوپلیمریزاسیون، از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال برای جداسازی پلیمر استفاده شد. سپس رسوب پلیمر حاصله جدا و تحت خلاً خشک و درنهایت توزین گردید [۵].



سومين كنفرانس كاتاليست ايران ۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران





شکل ۱. ساختار کاتالیست دو هستهای کبالت.

نتيجهها و بحث

بهمنظور دستيابی به شرایط بهینه عملکرد کاتالیست، کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزن در شرایط مختلف غلظت مونومرها انجام گرفت (جدول ۱). در دمای C° ۵۰ و نسبت مولی MMA/H= ۷۵:۲۵ بیشترین محصول به دست آمد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، نمونه های کوپلیمر سنتز شده توسط آنالیز FT-IR، موردبررسی قرار گرفتند. پیکهای موجود در ناحیه 1۰۰۰ c-H که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-H در ساختمان آلکن تک استخلافی می باشند، تأییدی بر حضور ۱-هگزن به عنوان آلکن تک استخلافی در ساختار کوپلیمر سنتز شده هستند. پیکهای پهن و قوی در نواحیC-O در است ۱۳۰۰ مربوط به ارتعاش کششی C-O است که نمایان گر حضور متیل متاکریلات در کویلیمر می باشد. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیهی C=O مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O کربونیل موجود در متیل متاکریلات میباشد. از طرفی پیکهای موجود در ناحیه ۳۰۰۰۰ cm-1-۲۸۵۰ که در هر دو مونومر وجود دارد، مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن CH2 مى باشند. مقايسه طيفهاى FT-IR كويليمرها با نسبت مولى متفاوت متيل متاكريلات توسط كاتاليست سنتز شده صورت گرفت. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود با مقایسه ی پیک ۱۷۳۲ cm⁻¹ با افزایش درصد مونومر متیل متاکریلات در خوراک، افزایش درصد مشارکت آن در کوپلیمر تأیید می گردد [۶].



شکل ۲. مقایسه ی طیف FT-IR کوپلیمرهای با درصد مولی متفاوت متیل متاکریلات تهیه شده توسط کاتالیست دو هستهای کبالت.

جدول ۱. نتایج کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزن در شرایط متفاوت.

Run	MMA/H	PMMA (g)	Activity ¹		
١	۲۵/۷۵	۰/۰۰۸	•/•۴۶		
٢	۵۰/۵۰	٠/١۵	•/AY		
*"	۲۵/۲۵	۲/۸۲	۱۶/۳۵		
۴	۹٠/۱۰	۰/۲	۱/۱۶		
۵	۱۰۰/۰	۴/۶۰	75/58		
monomer MMA and Monomer 1-Hexen, 003/0g cat/4 ml toluene solvent for polymerization (6 ml) toluene 1 (g					
PMMA/mmol Co, h), T= 50 °C, t=18 h(

نتيجه گيري

در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط دمایی، تغییرات فعالیت کاتالیست از دمای C°C تا C° ۸۰ چندان تغییری نداشته است، بنابراین میتوان برای کوپلیمریزاسیون ۱-هگزن/ متیل متاکریلات، به دلیل نقطه جوش ۱-هگزن (C° ۲۶) دمای واکنش C° ۵۰ را بهعنوان بهترین مبنای دمایی در نظر گرفت. طبق مطالعات انجام شده در طیفسنجی FT-IR مشاهده شد که با افزایش غلظت مونومر متیل متاکریلات در محیط پلیمریزاسیون درصد مشارکت متیل متاکریلات در کوپلیمر افزایش پیدا میکند.

منابع

[1]. Z. Zahid Ahmed, H. Ahmadzadeh, G. H. Zohuri, "Microstructural, Thermal and Electrical Properties of Methyl Methacrylate and 1-Hexene Copolymers Made by Dinuclear Ni-Based Catalysts". ChemistrySelect, Vol. 6, 10190–10200 (2021).

[2]. M. Bagherabadi. G. H. Zohuri, N. Ramezanian. M. Kimiaghalam. M. Khoshsefat, "Microstructural Study on MMA/6-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α -diimine nickel (Π) catalysts" Organometallic Chemistry, Vol. 30, 1-15 (2020).

[3]. S. Avar ·S. M. M. Mortazavi ·S. Ahmadjo ·G. H. Zohuri, "α-Diimine nickel catalyst for copolymerization of hexene and acrylate monomers activated by different cocatalysts". Appl Organometal Chem.; Vol. 4238, 1-10 (2018).

[4]. M. Khoshsefat, A. Dechal, S. Ahmadjo, S. M. M. Mortazavi, G. H. Zohuri, & J. B. Soares, "Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene", Applied Organometallic Chemistry, Vol. 33, 4929 (2019).

[۵]. معروفی، م.، ظهوری، غ. "پلیمریزاسیون متیل متاکریلات، ۱-هگزن و اتیلن با استفاده از کاتالیستهای دو هستهای کبالت و بررسی خواص آنها"، پایاننامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۴۰۰.

[۶]. زاهد احمد، ز، احمدزاده، ح، ظهوری، غ، رمضانیان، ن. کوپلیمریزاسیون ۱– هگزن/ متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هستهای نیکل بر پایه لیگاند a– دی ایمین. نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، ۱۳۹۹.





سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت منیزیم برای تجزیه فوتوکاتالیستی آنتیبیوتیک سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی

ضحی نصاری ^۱، معصومه طاهری مهر ^۱* آدرس ایمیل نویسنده مسئول: m.taherimehr@nit.ac.ir ۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: نانوذرات فریت منیزیم با خاصیت مغناطیسی بالا با روش سولوترمال سنتز شد و فعالیت فوتوکاتالیستی آن در تجزیه سیپروفلوکساسین از آب مورد ارزیابی قرار گرفت. فریت منیزیم با آنالیزهای VSM ، FESEM ، XRD و FT-IR مشخص شد و تخریب نوری ۲۲/۵٪ در مدتزمان ۱۸۰ دقیقه تحت نور مرئی نشان داد.

واژههای کلیدی: فریت منیزیم، فوتو کاتالیست، سیپروفلو کساسین

مقدمه

سيپروفلوكساسين (CIP) يک آنتی بيوتيک فلوروكينولون نسل دوم است که برای از بین بردن و جلوگیری از تکثیر باکتریها در درمان عفونتهای پوستی و مجاری ادراری استفاده می شود. مشکل اساسی وجود آنتی بیوتیک ها در فاضلاب ايجاد مقاومت باكتريايي آنتي بيوتيكها است كه سلامتي انسان و محیطزیست را تهدید می کند [۱]. از میان فناوری های موجود برای حذف آنتی-بيوتيكها، فرايند حذف توسط فوتوكاتاليستها به دليل بازده مطلوب، هزينه پایین، توانایی تجزیه آلایندهها در یک زمان کوتاه به کمک نور یا انرژی خورشيد، عمليات تحت شرايط محيطي و كاهش آلايندههاي آلى به كربن دىاكسيد و أب پتانسيل بالايي دارد [٢]. نانوذرات فريت اسپينل به دليل چگالي کمتر، سطح ویژه بالاتر، ویژگی نوری متمایز، خواص کاتالیستی و مغناطیسی، توجه زیادی را به خود جلب کردهاند [۳]. در میان فریتهای اسپینل، نانوذرات فریت منیزیم دارای شکاف نواری 1.5-2.4 ev در محدوده نور مرئی است و به دلیل فرومغناطیس بودن پس از تصفیه آب به راحتی با آهنربای خارجی قابل جداسازی می باشد [۴]. خواص مغناطیسی نانوذرات فریت اسپینل به ریز ساختار و توزیع کاتیون بستگی دارد. پودرهای فریت سنتزه شده با روشهای مختلف بر اندازه و شکل کریستال، توزیع اندازه، حالت تجمع، ترکیب شیمیایی و فازی تأثیر می گذارند. با استفاده از روش سولوترمال به خوبی میتوان با تغییر دما و زمانبر ساختار، ترکیب و درنتیجه خواص مغناطیسی نانوذرات فریت تأثیر گذاشت [۵].

بخش تجربى

سنتز نانوذرات فریت منیزیم: نانوذرات فریت منیزیم با روش سولوترمال با بازده و خواص مغناطیسی بالا و اندازه ذرات ۶۵/۶۶ نانومتر سنتز شدند. آهن (۱۱۱) کلرید ۶ آبه (۱/۳۵ گرم، ۵ میلی مول)، منیزیم کلرید ۶ آبه (۰/۵۱ گرم، ۲۸۲۰ میلی مول) و ۲۰/۰ گرم پلی وینیل پیرولیدون در اتیلن گلیکول (۵۰ میلی-لیتر) حل شدند تا یک محلول همگن تشکیل شود. سپس ۳/۲۰ گرم سدیم هیدروکسید بهآرامی به محلول فوق تحت همزدن شدید اضافه گردید. مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه به شدت همزده شد. سپس در اتوکلاو فولادی ضدزنگ با پوشش تفلون بسته شد. اتوکلاو در دمای C[°] ۱۸۰ به مدت ۱۲ ساعت نگهداری و تا دمای اتاق خنک شد. محصولات سیاهرنگ با آهنربا جدا و سه بار با آب و

اتانول شسته شدند سپس مواد مغناطیسی حاصل در دمای C[°]۰۸ به مدت ۶ ساعت خشک گردید.

تست فوتوکاتالیستی: فعالیت فوتوکاتالیستی فریت منیزیم با شبیهسازی آلایندههای آلی با محلول آبی سیپروفلوکساسین تحت تابش نور مرئی مورد آزمایش قرار گرفت. مراحل تست به این شرح است: مقدار مشخصی از فوتوکاتالیست به محلول آلاینده (10 mg/l سیپروفلوکساسین) اضافه شد بعد از همخوردن به مدت ۱ ساعت در تاریکی برای رسیدن به تعادل جذب-دفع تحت تابش منبع نور مرئی (لامپ بخار سدیم ۴۰۰ وات) قرار گرفت. در یک بازهی زمانی معین مقدار مشخصی از سوسپانسیون برداشته و توسط آهنربا جدا گردید و جذب محلول رویی توسط اسپکتروفوتومتر UV-Vis در طول موج بیشینه سیپروفلوکساسین با رابطه زیر به دست آمد.

Removal efficiency (%) = $C_0 - C_t / C_0 \times 100$

که در آن C0 و Ct بهترتیب غلظت اولیه و غلطت نهایی سیپروفلوکساسین است.

نتيجهها و بحث

آنالیز XRD؛ الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات فریت منیزیم در شکل ۱ نشان داده شده است. پیکهای مشخصه در ۲θ، ۲۸/۸، ۳۸/۰۸، ۳۵/۲۷ فاز اسپینل (۱۱۱)، (۲۲۲)، (۵۲/۳ بهترتیب مربوط به صفحات کریستالی فاز اسپینل (۱۱۱)، (۲۲۲)، (۲۲۱)، (۲۲۲)، (۴۰۱)، (۲۲۲)، (۱۱۵) و (۴۴۰) است که نانوذرات فریت منیزیم با خاصیت کریستالی بالا را نشان میدهد. این پیکها با دادههای استاندارد JCPDS 88-1942 مطابقت دارد. متوسط اندازه کریستالی نانوذرات با بالاترین پیک (۳۱۱) مشاهده شده در الگوی XRD و از رابطه شرر (رابطه ۱) ۶۵/۶۶ نانومتر محاسبه شد.

 $\mathsf{D}=0.9\lambda/\beta \mathsf{cos}\theta \tag{1}$



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۸ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران





شکل 1. الگوی پراش اشعه ایکس فریت منیزیم

آنالیز FESEM و EDS: تصاویر FESEM ساختار کروی نانوذرات مغناطیسی فریت منیزیم را به خوبی نشان میدهد (شکل ۲). اطلاعات بهدستآمده از آنالیز EDS حضور عناصر منیزیم، آهن و اکسیژن را که مطابق با آنالیز SEM و XRD است تأیید میکند (شکل ۳).



شکل ۲. تصاویر FESEM نانوذرات فریت منیزیم



آنالیز VSM: برای ارزیابی کامل ویژگیهای مغناطیسی نانوذرات فریت منیزیم، از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق با استفاده از یک میدان مغناطیسی ۲۰۰۰۰+ ≥Oe ≥ ۲۰۰۰۰ استفاده شد. شکل ۴ نمودار M-H (حلقه هیسترزیس مغناطیسی) نانوذرات فریت منیزیم را نشان میدهد. با M-H

توجه به نمودار M-H مقدار مغناطیس اشباع (Ms) برای نانوذرات فریت منیزیم منیزیم ۵۱/۲ emu/g به دست آمد.





آنالیز FT-IR: شکل ۵ طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی فریت منیزیم را نشان میدهد. باند جذب ¹⁻ ۲۹۶ وابسته به باند اکسید فلزی (Fe-O و (Mg-O) است که تشکیل نانوذرات فریت منیزیم را تأیید میکند. جذب پیکها در ¹⁻ ۳۴۴۷ و ¹⁻ ۳۶۹۹ مختص ارتعاش کششی مولکول آب (H₂O) است و گروه OH روی سطح نانوذرات مغناطیسی را نشان میدهد. نوار حدود ¹⁻ ۱۶۳۳cm



ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی: فوتوکاتالیست کارآمد فریت منیزیم با تخریب سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی ارزیابی شد (شکل ۶). با استفاده از فوتوکاتالیست فریت منیزیم ۲۲/۵٪ از سیپروفلوکساسین در مدتزمان ۱۸۰ دقیقه تخریب شد.





سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



نتيجه گيرى

با توجه به اهمیت حذف سیپروفلوکساسین از آب، با استفاده از فوتوکاتالیست فریت منیزیم که خاصیت فوتوکاتالیستی و مغناطیسی بالایی دارد ۲۲/۵٪ از سیپروفلوکساسین در مدتزمان ۱۸۰ دقیقه تخریب شد و با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) امکان جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست فراهم شد.

منابع

- [1] S. Shurbaji, P. T. Huong, and T. M. Altahtamouni, "Review on the visible light photocatalysis for the decomposition of ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyclines, and sulfonamides antibiotics in wastewater," Catalysts, vol. 11, no. 4, 2021.
- [2] Z. U. Zango et al., "A critical review on metalorganic frameworks and their composites as advanced materials for adsorption and photocatalytic degradation of emerging organic pollutants from wastewater," Polymers (Basel)., vol. 12, no. 11, pp. 1–42, 2020.
- [3] D. Lisjak and A. Mertelj, "Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications," Prog. Mater. Sci., vol. 95, pp. 286–328, 2018.
- [4] M. Sadeghi, S. Farhadi, and A. Zabardasti, "Construction of magnetic MgFe2O4/CdS/MoS2ternary nanocomposite supported on NaY zeolite and highly efficient sonocatalytic degradation of organic pollutants," RSC Adv., vol. 10, no. 72, pp. 44034–44049, 2020.
- [5] L. Zheng et al., "Tuning of spinel magnesium ferrite nanoparticles with enhanced magnetic properties," RSC Adv., vol. 8, no. 68, pp. 39177– 39181, 2018.





تثبیت کسکید چند آنزیمی در ساختار چهارچوبهای فلزی-آلی برای تجزیه زیستی مادهی بیسفنول آ

حسن بابایی، زهرا قبادی نژاد، سهیلا یغمایی، فتحالله فرهادی* آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Farhadi@sharif.edu گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: ایمنی و تأمین آب یکی از چالشهای اصلی جامعه مدرن در سالهای اخیر به شمار میرود. در اینجا بیوکاتالیستهای کسکیدی آنزیمی سنتز و با استفاده از آنالیزهای SEM و EDX صحت سنتز تأیید شد و برای حذف مادهی بیسفنول آ مورد استفاده قرار گرفت. **واژههای کلیدی:** تثبیت آنزیمی، تجزیه زیستی، بیسفنول آ، بیوکاتالیست کسکیدی (آبشاری)، چهارچوب فلزی–آلی (MOF)

مقدمه

با رشد جمعیت و به دنبال آن شتاب گرفتن صنعتی شدن جوامع در دهه های اخیر، منابع آب بهصورت رو به رشد در معرض آلایندههای سمی صنعتی قرارگرفتهاند که برای محیطزیست و سلامت عمومی بسیار مضر است [۱]. در می شود و بهعنوان ریز آلاینده سمی در نظر گرفته می شود. بیسفنول آ، یک ماده شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز (EDC)، متشکل از استون و فنل می باشد که به طور گسترده در پلاستیکهای پلی کربنات و رزینهای ایوکسی استفاده می شود [۲]؛ بنابراین، یک رویکرد مؤثر تصفیه پساب برای جلوگیری از مضرات ناشی از انتشار بیسفنول آ باید اعمال شود.

اخیراً، روشهای تصفیه پساب مبتنی بر آنزیم بهعنوان یک رویکرد جایگزین برای تخریب آلایندههای آبی موردتوجه بسیاری از محققین قرار گرفته شده است. از بین آنزیمهای مختلف، پراکسیدازها، آنزیمهای قوی برای کاتالیز مؤثر واکنش اکسیداسیون طیف وسیعی از ترکیبات آبی-آلی بهویژه ترکیبات فنولی میباشند [۳]. در بسیاری از روشهای اکسیداسیون با آنزیم پراکسیداز، هیدروژن پراکسید بهعنوان سوبسترای موردنیاز آنزیم پراکسیداز بهصورت خارجی به کل سیستم تزریق میشود. شایان ذکر است که مزایای تثبیت سیستمهای کسکیدی چند آنزیمی در داخل ساختارهای MOF برای حذف میکرو آلایندهها قبلاً بررسی نشده است.

این مقاله بر حذف مادهی بیسفنول آ با استفاده از یک سیستم کسکیدی دو آنزیمی گلوکز اکسیداز (GOX) و پراکسیداز ترب کوهی (HRP) محبوس در داخل ساختار چارچوبهای فلزی–آلی ZIF-8 (HRP/GOX@ZIF-8) متمرکز است که در آن هیدروژن پراکسید تولیدشده در محل توسط آنزیم GOX بلافاصله توسط آنزیم HRP برای کاتالیز کردن واکنش اکسیداسیون بیسفول آ مصرف می شود.

مواد و روش ها

مواد

پراکسیداز ترب کوهی و گلوکز اکسیداز از سیگما آلدریچ خریداری شد. ۲-متیل ایمیدازول، زینک استات دو آبه، بیسفنول آ، گلوکز، شناساگر گوآیاکول و همچنین سایر مواد از جمله مواد اولیه بافرهای استفاده شده از سیگما آلدریچ خریداری شده و بدون خالصسازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز كامپوزيت HRP/GOx@ZIF-8

بهطور خلاصه، ۲ میلیلیتر محلول استات روی حاوی مقدار معینی آنزیمهای پراکسیداز ترب کوهی و گلوکز اکسیداز به خوبی مخلوط شد. سپس، ۲ میلیلیتر محلول ۲-متیل ایمیدازول به محلول اول اضافه و سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. درنهایت نانوذرات شیریرنگ حاصل شده که حاوی آنزیمهای مورد نظر میباشد با سانتریفیوژ جمعآوری و با آب مقطر شسته شد. سنتز نانوذرات 8-ZIF نیز مطابق روش بالا ولی بدون حضور آنزیمها انجام شد.

روش اندازه گیری فعالیت بیوکاتالیستی HRP/GOx@ZIF-8

اندازه گیری فعالیت بیوکاتالیستی HRP/GOX@ZIF-8 با استفاده از اکسیداسیون شناساگر گایاکول به تتراگوایاکول قهوهای نگ انجام شد. ۱ میلی لیتر از معرف گوایاکول به ۳ میلی لیتر محلول بافر فسفات حاوی مقدار معینی HRP/GOX@ZIF-8 اضافه شد. واکنش های بیوکاتالیستی کسکیدی با افزودن سریع ۱ میلی لیتر محلول گلوکز آغاز شد. میزان جذب مری /فرابنفش رنگ تتراگوایاکول تولید شده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری و برای سنجش فعالیت بیوکاتالیستی استفاده شد. فعالیت بیوکاتالیستی کسکیدی مخلوط همگن GOX/HRP به صورت آزاد در محلول بافری، در یک روش مشابه با غلظتهای مشابهی از آنزیم ها اندازه گیری شد.

نتيجهها و بحث

تصاویر میکروسکوپی الکتروسکوپی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) نانوساختارهای سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده اند. تصاویر SEM اندازه نانوذرات سنتز شده را حدود 700-600 نانومتر نشان می دهند.



شكل 1. تصاوير SEM (الف) SEM ، (ب) HRP/GOx@ZIF-8 (ب



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



نقشهبرداری اشعه ایکس پراکنده انرژی (EDX) برای تعیین پراکندگی عناصر در ساختار HRP/GOX@ZIF-8 انجام شد. همان طور که در شکل ۲ دیده میشود، تمام اجزای درگیر در نمونه هیبریدی در سراسر نمونه پراکنده شده اند. الگوی پراکندگی یون های روی به وضوح تشکیل منظم EIF-8 را توصیف می کند. پراکندگی یکنواخت عناصر آهن، فسفر، کلسیم و گوگرد لزوماً به معنی حضور آنزیم های HRP و GOX در داخل ساختارهای ZIF-8 است که به خوبی سازمان دهی فضایی شده اند. آهن و فسفر به ترتیب عناصر مشخصه لیگاند HEM پراکسیداز و لیگاند FAD گلوکز اکسیداز هستند که به ترتیب به عنوان مکان های فعال آنزیم ها شناخته می شوند. HRP شامل ۲ اتم یون کلسیم به عنوان لیگاند CA است که در نزدیکی گروه هم ی آهن دار پراکسیداز قرار دارد. علاوه بر این، گوگرد و اکسیژن به وضوح نشان دهنده اسیدآمینه های سولفیدی و سایر اسیدآمینه های تشکیل دهنده ی در ساختار هر دو آنزیم هستند. این نتایج نشان می دهد که آنزیم ها به جای جذب سطحی به خوبی در داخل نانوساختارهای ZIF-8 تثبیت می شوند.



شکل ۲. نقشهبرداری (الف) EDS از توزیع عناصر (ب) کربن، (ج) نیتروژن، (د) اکسیژن، (ه) فسفر، (و) کلسیم، (ز) گوگرد، (ح) روی و (ط) آهن

عملكرد تخريب زيستى كاتاليزورهاى HRP/GOx@ZIF-8 با حذف میکروآلایندهی بیسفنول آ موردمطالعه قرار گرفت و با تخریب زیستی بهدست آمده با استفاده از مخلوط همگن HRP/Gox به با غلظتهای آنزیمی یکسان صورت آزاد مقایسه شد. تجزیه زیستی ریزآلایندهها در دمای ۳۸ درجه سانتی گراد در یک محلول بافر ۱۰ میلی لیتری فسفاتی حاوی ۳ میلی گرم بر میلی لیتر HRP/GOx@ZIF-8 انجام شد به طوری که غلظت آنزیم های پراکسیداز ترب کوهی و گلوکز اکسیداز در هر دو حالت آزاد و محبوس شده بهترتیب برابر با ۸۱ و ۱۲۶ میکروگرم بر میلی لیتر بود. واکنش اکسیداسیون مادهی بیسفنول آ با افزودن گلوکز به محلول بافری بیسفنول آ با غلظت اولیه ۰.۰۸۷۶ میلیمول بر لیتر آغاز شد. پس از گذشت ۱ ساعت از زمان واکنش، غلظت مادهی بیسفنول اً در محلول با استفاده از منحنی های استاندارد مناسب، ۰۰۳۴۲ میلیمول بر لیتر محاسبه شد. بهمنظور بررسی امکان جذب فیزیکی مادهی بیسفنول ا توسط ساختار متخلخل ZIF-8، چارچوب ZIF-8 را با شکستن پیوندهای کووالانسی بین یونهای Zn⁺² و اتصال دهندهی ۲-متیل ايميدازول با افزودن اسيد قوى هيدروكلريك اسيد به داخل مخلوط واكنش شکسته شد تا بیسفنول آ جذب شده در سطح بیوکاتالیست ها را در محلول آزاد کنیم. لازم به ذکر است که چارچوب ZIF-8 در محیطهای بسیار اسیدی ناپایدار است و فرومی ریزد. مقداری از بیسفنول آ که به صورت بیولوژیکی توسط بیوکاتالیست تجزیه شده بود، پس از گذشت ۱ ساعت در حدود ۲۷ درصد اندازه گیری شد. باید توجه شود که تأثیر رقیق شدن توسط اسید اضافه شده بر جذب مریی/فرابنفش که توسط اسپکتروفتومتر خوانده می شود در محاسبات حذف لحاظ گردیده است. همچنین میزان حذف توسط مخلوط همگن HRP/GOx به صورت آزاد پس از گذشت ۱ ساعت در حدود ۳۱ در صد محاسبه شد. مقادیر حذف و جذب مادهی بیسفنول آ با بیو کاتالیستهای جدید سنتز شده و مخلوط همگن HRP/GOX به صورت آزاد تا مدتزمان ۶ ساعت به دست آمد و نتایج حذف به صورت شکل ۳ گزارش شده است. همان طور که مشخص است پس از گذشت مدتزمان ۶ ساعت میزان تجزیهی زیستی مادهی بيسفنول ا توسط بيوكاتاليستهاي سنتز شده و مخلوط همگن HRP/GOx بهصورت آزاد بهترتیب ۸۴ و ۷۹ درصد به دست آمد. این در حالی است که مادهی بیسفنول آ بهطور کامل بهوسیله بیوکاتالیستهای سنتز شده جذب سطحی شده بود.



(%) راندمان

:

HRP/Gox (اندمان حذف بیسفنول آ با استفاده از سیستمهای کسیکدی HRP/Gox بهصورت آزد و HRP/GOX@ZIF-8





نتيجه گيرى

افزون بر تلاشهای تحقیقاتی گستردهای که به سمت تصفیه پساب با ZIF انجام شده است، در اینجا جنبههای جدیدی معرفی می شود که مزایای -ZIF 8 را بهعنوان نانو حاملهای بالقوه برای فرآیندهای بیوکاتالیستی برجسته می کند. غلظت کاتالیزورهای زیستی در محفظههای نانو راکتور B-ZIF غلظت سوبستراها از جمله هیدروژن پراکسید و محصولات را در ماتریسهای متخلخل کنترل می کند و به این ترتیب عملکرد کارآمد سیستمهای کسکیدی آنزیمی را ممکن می سازد. از آنجایی که درصد حذف ماده ی آلاینده بیسفنول آ به وسیله بیوکاتالیستهای سنتز شده تقریباً مشابه میزان حذف آنزیمهای آزاد در توده مملول بود، این موضوع بیانگر این است که ساختار B-ZIF نه تنها مانع از عملکرد مؤثر آنزیمها نمی شود بلکه می تواند با محافظت از آنها در مقابل عوامل ناسازگار محیطی عملکرد آنزیمها را بهبود دهد. این نتایج می تواند کاربرد سیستم کسکیدی بیوکاتالیستی ما را در کاربردهای صنعتی در جهت حذف پساب توسعه

> داد. **منابع**

- [1] Torres, E., I. Bustos-Jaimes, and S. Le Borgne, Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. 46(1): p. 1-15.
- [2] Sadeghzadeh, S., et al., Removal of bisphenol A in aqueous solution using magnetic crosslinked laccase aggregates from Trametes hirsuta. Bioresource Technology, 2020. **306**: p. 123169.
- [3] Liu, S., et al., Nanocapsulation of horseradish peroxidase (HRP) enhances enzymatic performance in removing phenolic compounds. International journal of biological macromolecules, 2020. **150**: p. 814-822.





سنتز فریت مس جهت تخریب فوتوکاتالیستی آنتیبیوتیک سیپروفلوکساسین در محلول آبی

آتنا ادبی ^۱، مریم نیکزاد ^۲^۳، معصومه طاهری مهر ^۲ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: m.nikzad@nit.ac.ir ^۱ گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران ^۱ گروه فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران ^۲ گروه شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: در این مطالعه، فریت مس به روش همرسوبی سنتز گردید. جهت بررسی ساختار کریستالی و اندازه ذرات، مورفولوژی و خواص مغناطیسی نانوذرات سنتز شده آنالیزهای FESEM ، XRD و VSM صورت گرفت. ۵۹٪ از آنتیبیوتیک سیپروفلوکساسین توسط نانوذرات فریت مس تحت نور مرئی در مدتزمان ۱۸۰ دقیقه تخریب شد.

واژههای کلیدی: فریت مس، فوتوکاتالیست، سیپروفلوکساسین

مقدمه

وجود آنتی بیوتیک ها در محیطزیست به دلیل اثرات سمی آن ها بر روی گونههای آبزی و مقاومت باکتری ها حتی در غلظتهای پایین آن ها باعث نگرانی های زیادی شده است. این ترکیبات از طریق منابع مختلف مانند کارخانه های تولید دارو، پساب های بیمارستانی، فاضلاب های خانگی و دفع زباله های انسانی و حیوانی به محیط آبی وارد می شوند [۱]. در میان آنتی بیوتیک های گزارش شده سیپروفلو کساسین (CIP) کاربردی ترین آنتی بیوتیک ضدمیکروبی و ضدالتهابی است که برای پیشگیری بیمارهای عفونی استفاده می شود. با توجه به استفاده بیش از حد آنتی بیوتیک سیپروفلو کساسین و افزایش غلظت آن در فاضلاب آسیب های زیست محیطی جدی با تجمع این آنتی بیوتیک ها ایجاد شده است [۲]. بنابراین، یک روش مناسب با بازده بالا، هزینه کم، مدتزمان کوتاه و بدون آلودگی ثانویه برای از بین بردن CIP از فاضلاب موردنیاز است.

طی چند سال گذشته، روشهای متفاوتی جهت تصفیه فاضلاب و حذف آنتی-بیوتیکها موجود در آب موردمطالعه قرارگرفتهاند. تجزیه زیستی و تخریب فوتوکاتالیستی، از روشهای متداول در حذف این آلایندهها به شمار میروند. در این میان، تخریب فوتوکاتالیستی روشی مؤثر، پایدار و سازگار با محیطزیست است که به دلیل هزینه کم، سمیت پایین و بازده مطلوب موردتوجه قرار گرفته است. واکنش فوتوکاتالیستی، واکنشی است که در آن، حضور یک فوتوکاتالیست در معرض نور با طول موج معین، باعث افزایش سرعت واکنش میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیستی توسط فریتهای اسپینل مانند فریت مس میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیستی توسط فریتهای اسپینل مانند فریت مس میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیستی توسط فریتهای اسپینل مانند فریت مس میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیستی بایدار روشهای مؤثر برای از بین بردن میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیستی بایدار یوشهای مؤثر برای از بین بردن میشود [۳]. تخریب فوتوکاتالیست یکی از روشهای مؤثر برای از بین بردن میشود و توکاتالیستی نوست این این موادی این بایداری مرارتی و شیمیایی بالا، نوییویکها در محلول آبی است. طبق بررسیهای انجام شده، فریت مس به دلیل اندازه کوچک، قدرت انتشار بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، دلیل خاصیت مغناطیسی امکان جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست به دلیل خاصیت میناطیسی امکان جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیست به راحتی امکان پذیر است [۲۹]. ازاینرو، در این مطالعه، فریت مس به روش

بخش تجربی روش سنتز نانوذرات فریت مس:

جهت سنتز نانوذرات فریت مس از روش همرسوبی که روشی بیخطر ازنظر زیستمحیطی می باشد، استفاده شد (در این روش فقط از آب مقطر برای انحلال نمک استفاده می شود). ابتدا مقدار ۴/۴۳۲ گرم (۱۶/۳۹ میلی مول) از ماده اولیه آهن (III) کلراید شش آبه به همراه ۱/۳۹۸ گرم (۸/۲۰ میلیمول) مس (II) دو آبه با نسبت ۱:۲ در یک بشر با حجم ۲۵۰ میلیلیتر ریخته شد. سپس مقدار ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. محلول حاصل توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۵ دقیقه همزده شد تا مواد اولیه کاملاً حل شوند. پس از تهیه محلول همگن از مواد اولیه، محلول ۵ مولار سدیم هیدروکسید بهصورت قطرهقطره، به محلول اضافه گردید. با افزودن تدریجی سدیم هیدروکسید، هستههای اولیه تشکیل شد تا زمانی که محلول به حالت فوق اشباع خود رسید و عمل رسوبدهی کامل گردید. طی عمل رسوبدهی که تقریباً با ۲۵ میلیلیتر سدیم هیدروکسید انجام شد، فاز محلول به فاز جامد قهوهای رنگ تبدیل گردید. پسازاین مرحله، مخلوط به مدت سه ساعت و نیم در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد همزده شد. در ادامه، رسوب تشکیل شده دو مرتبه با آب مقطر و به دنبال آن با اتانول شستشو داده شد تا ناخالصیهای باقیمانده از محصول حذف شوند. رسوب حاصل توسط سانتریفیوژ با ۶۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ دقیقه جمع آوری گشت. سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. درنهایت ماده حاصل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۵ ساعت تحت جریان هوا کلسینه شد.

ارزيابي عملكرد فوتوكاتاليست

واکنش فوتوکاتالیستی فریت مس سنتز شده از طریق تجزیه محلول آبی سیپروفلوکساسین موردبررسی قرار گرفت. بدین منظور، ابتدا ۱۰ میلیلیتر CIP در ۲۰۰ میلیلیتر آب مقطر حل گردید. سپس مقدار ۵۰ میلیگرم فوتوکاتالیست به محلول تهیه شده اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی همزده شد تا به تعادل جذب و دفع برسد. سپس لامپ بخار جیوه ۴۰۰ وات روشن گردید. سپس در فواصل زمانی ۳۰ دقیقه مقدار ۴ میلیلیتر از محلول برداشته و سانتریفیوژ شد. محلول رویی نمونه جهت اندازه گیری غلظت CIP برداشته شد و جذب آن



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱





توسط دستگاه UV-vis در طول موج ۲۷۱ نانومتر خوانده شد. با استفاده از معادله زیر غلظت CIP محاسبه شد.

$$DE(\%) = \frac{C_0 - C_t}{c_0} \times 100$$

در معادله بالا، Co و Ct به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی سیپروفلو کساسین است.

نتیجهها و بحث أنالیز XRD

در شکل (۱) نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس فریت مس CuFe₂O4 سنتز شده ارائهشده است. پیکهای شاخص در ساختار نانوذرات فریت مس در محدوده ۴۴/۴۳^۵ (۱۱۱۱)، ۰۹/۳۰^۹ (۲۲۰)، ۵۴/۳۵^۵ (۳۱۱)، ۵۹/۲۸^۹^۹ (۲۲۲)، ^۴۴/۴۴ (۴۰۰)، ۵۳/۶۹^۹ (۵۱۱) و ۶۲/۲۴^۹ (۴۴۰) مشاهده شد. تمام پیکهای مشاهده شده با الگو پراش ایکس استاندارد Jcpds-No.25-0283 تطابق داشته است که سنتز فریت مس با خلوص بالا را تأیید می نماید.



أناليز FESEM

نتیجه آنالیز FESEM نانوذرات فریت در شکل (۲) نشان داده شده است. در این تصویر ساختار کروی این ماده در مقیاس نانو مشهود است.



شکل ۲. تصاویر آنالیز FESEM فریت مس سنتز شده

أناليز VSM

در شکل (۳) نتیجه ارزیابی خواص مغناطیسی نانوذرات فریت مس توسط آنالیز VSM نشان داده شده است. با توجه به حلقه پسماند در شکل (۳)، نمونه سنتز شده دارای مغناطیس اشباع ۹/۶ emu/g است که رفتار فری مغناطیس فریت مس را تأیید می کند.



Applied Field (Oe)

شکل ۳. نتیجه آنالیز VSM فریت مس

نتایج تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین نتایج آزمایش تخریب فوتوکاتالیستی CIP توسط فریت مس در شکل (۴) ارائهشده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، در مدتزمان ۱۸۰ دقیقه راندمان تخریب سیپروفلوکساسین ۵۹٪ به دست آمد.



نتيجه گيري

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی فریت مس از طریق روش همرسوبی که روشی ساده و سازگاربامحیطزیست است، سنتز شد. از این نانوذرات جهت تخریب فوتوکاتالیستی آنتیبیوتیک سیپروفلوکساسین موجود در محلول آبی تحت نور مرئی استفاده گردید. نتایج آنالیز FESEM ،XRD و VSN سنتز موفقیت آمیز فریت مس را نشان داد. درنهایت پس از انجام فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی ۵۹٪ از سیپروفلوکساسین موجود در محلول آبی، توسط فریت مس تحت نور مرئی تخریب شد.

منابع

[1] Noroozi R, Gholami M, Farzadkia M, Jonidi Jafari A. Degradation of ciprofloxacin by CuFe2O4/GO activated PMS process in aqueous solution: performance, mechanism and degradation pathway. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022 Jan 2;102(1):174-95.

[2] Tamaddon F, Nasiri A, Yazdanpanah G. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using CuFe2O4@ methyl cellulose based magnetic nanobiocomposite. MethodsX. 2020 Jan.

[3] Lv SW, Liu JM, Zhao N, Li CY, Wang ZH, Wang S. Benzothiadiazole functionalized Co-doped MIL-53-NH2 with electron deficient units for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A and ofloxacin under visible light. Journal of hazardous materials. 2020 Apr 5;387:122011.

[4] Lei X, You M, Pan F, Liu M, Yang P, Xia D, Li Q, Wang Y, Fu J. CuFe2O4@ GO nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants. Chinese Chemical Letters. 2019 Dec 1;30(12):2216-20.





بهبود عملکرد بیوکاتالیستی کسکید چند آنزیمی کپسوله شده در چهارچوبهای فلزی-آلی

حسن بابایی، زهرا قبادی نژاد، سهیلا یغمایی، فتحالله فرهادی* آدرس ایمیل نویسنده مسئول: Farhadi@sharif.edu گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: آنزیمها کاتالیزورهای سازگار با محیطزیست هستند. در اینجا سیستم کسکیدی دو آنزیمی در داخل چهارچوبهای فلزی-آلی تثبیت و با آنالیزهای SEM، XRD و FTIR صحت سنتز تأیید شد و بهعنوان بیوکاتالیست کسکیدی فعالیت و پایداری عملیاتی بهتری را نشان داد. **واژههای کلیدی:** بیوکاتالیست، سیستم کسکیدی (آبشاری)، تثبیت آنزیمی، چهارچوب فلزی-آلی (MOF)

مقدمه

مواد و روش ها

مواد

براکسیداز ترب کوهی (HRP) و گلوکز اکسیداز (Gox) از سیگما آلدریچ خریداری شد. ۲-متیل ایمیدازول، زینک استات دو آبه، بیسفنول آ، گلوکز، شناساگر گوآیاکول و همچنین سایر مواد از جمله مواد اولیه بافرهای استفاده شده از سیگما آلدریچ خریداری شده و بدون خالصسازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش سنتز كامپوزيت HRP/GOx@ZIF-8

بهطور خلاصه، ۲ میلیلیتر محلول استات روی حاوی مقدار معینی آنزیمهای پراکسیداز ترب کوهی و گلوکز اکسیداز به خوبی مخلوط شد. سپس، ۲ میلیلیتر محلول ۲-متیل ایمیدازول به محلول اول اضافه و سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. درنهایت نانوذرات شیریرنگ حاصل شده که حاوی آنزیمهای مورد نظر میباشد با سانتریفیوژ جمعآوری و با آب مقطر شسته شد. سنتز نانوذرات ZIF-8 نیز مطابق روش بالا ولی بدون حضور آنزیمها انجام شد.

روش اندازه گیری فعالیت بیوکا تالیستی HRP/GOx@ZIF-8

اندازه گیری فعالیت بیوکاتالیستی HRP/GOX ZIF-8 با استفاده از اکسیداسیون شناساگر گایاکول به تتراگوایاکول قهوهای رنگ انجام شد. ۱ میلی لیتر از معرف گوایاکول به ۳ میلی لیتر محلول بافر فسفات حاوی مقدار معینی HRP/GOX ZIF-8 اضافه شد. در این حال، واکنش های بیوکاتالیستی کسکیدی با افزودن سریع ۱ میلی لیتر محلول گلوکز آغاز شد. میزان جذب مریی /فرابنفش رنگ تتراگوایاکول تولید شده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر اندازه گیری و برای سنجش فعالیت بیوکاتالیستی GOX/HRP آند مخلوط همگن GOX/HRP استفاده از اسپکترونتومتر به صورت آزاد در محلول بافری در یک روش مشابه با غلظتهای یکسان از آنزیمها اندازه گیری شد.

نتيجهها و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکتروسکوپی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) نانوساختارهای سنتز شده را نشان میدهند. همان طور که تصاویر SEM نشان میدهند، قطر متوسط ذرات سنتز شده در حدود ۶۰۰–۷۰۰ نانومتر میباشد. أنزیمها بیوماکرومولکولهای پیچیدهای در تحولات بیولوژیکی و شیمی سبز هستند.. ویژگی فعالیت بالا و گزینش پذیری، آنزیمها را به یک کاتالیزور قدرتمند در واکنشهای اساسی و پیچیده نسبت به کاتالیزورهای سنتی تبدیل می کند [۱]. در سلولهای زنده، تعدادی از آنزیمها اغلب در واکنشهای چندمرحلهای یا فرآیندهای کسکیدی با هم کار میکنند [۲]. سازماندهی کسکیدهای آنزیمی سیستمها جلب کرده است. در اصل، سازماندهی فضایی آنزیمها در داخل سیستمها جلب کرده است. در اصل، سازماندهی فضایی آنزیمها در داخل کسکیدی (آبشاری) فراهم میکند [۳]. ارتباط داخلی بین آنزیمها از طریق کانالیزه کردن محصولات حاصل از واکنش یک آنزیم بهمنظور عملکرد بهعنوان سوبسترای آنزیم بعدی یک قاعدهی کلی برای افزایش غلظت موضعی سوبسترا در مجاورت آنزیمها می باشد که درنتیجه باعث افزایش راندمان سیستمهای بیوکاتالیستی کسکیدی با نفوذ کنترل شدهی سوبستراها در مقایسه با محیطهای بیوکاتالیستی سازماندهی نشده می شود.

چهارچوبهای فلزی-آلی (MOFs) یک کلاس نوظهور از مواد متخلخل بلورین هستند که با اتصال پیوندهای آلی و گرههای مبتنی بر فلز در شبکههای گسترده تشکیل می شوند. یکی از ویژگیهای برجسته پوشش MOF این است که می تواند از یک آنزیم محصورشده در آن، در برابر محیطهای خارجی ناسازگار (مانند دماهای بالا یا محیطهای سمی) محافظت کند و درعین حال نفوذ انتخابی واکنش دهندهها و محصولات را از طریق شبکه منافذ آن به محلهای فعال آنزیمها تسهیل کند [۴].

در این مقاله مدل سیستم کسکیدی دو آنزیمی گلوکز اکسیداز (GOX) و پراکسیداز ترب کوهی (HRP) برای تعبیه در چارچوب BIF-8 (HRP/GOx@ZIF-8) بهعنوان یک کسکید بیوکاتالیستی در نظر گرفته شده است. در اینجا، ما نشان میدهیم که ساختار متخلخل ZIF-8 همانند نانو راکتورهایی عمل میکند که یک ریزمحیط مؤثر برای عملکرد سیستم کسکیدی دو آنزیمی فراهم میکند. نکته مهم این است که سیستمهای کسکیدی بیوکاتالیستی ایجاد شده در نانوراکتورهای ZIF-8 در مقایسه با سیستمهای کسکیدی کاتالیزوری در فاز آبی همگن، فعالیتها و پایداری عملیاتی برتری را نشان میدهند.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران





شكل ۱. تصاویر SEM (الف) SIF-8 (ب) (ب) BIF-8 (ب) SIF-8 (با استفاده از اندازه گیری ساختارهای كریستالو گرافی نانو كامپوزیتهای سنتز شده با استفاده از اندازه گیری پراش اشعه ایكس (XRD) مشخص شد. همان طور كه در شكل ۲ آمده است الگوهای XRD بهدست آمده برای ZIF-8 سنتز شده (آبی) و كامپوزیت RIP-8 (سبز) است كه به خوبی تأیید می كند كه ZIF-8 های خالص و Arplo SIF-8 (سبز) است كه به خوبی تأیید می كند كه ZIF-8 های خالص و همچنین ZIF-8 های تعبیه شده با آنزیم به درستی سنتز شده اند. همچنین این نتایج نشان می دهد كه محصور كردن آنزیم ها در نانوذرات ZIF-8 بر تبلور و ساختار آن تأثیری نداشته است.



سنتز شده (آبی)، HRP/GOx@ZIF-8 سنتز شده (آبی)، سنتز شده (قرمز) و ZIF-8 شبیهسازی شده (سبز)

آنالیز طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) برای تجزیهوتحلیل ویژگیهای ارتعاشی نانوساختارهای سنتز شده استفاده شد و طیفهای FT-IR بهدست آمده در شکل ۳ نشان داده شده اند. در طیف FTIR مربوط به SIF-8 خالص، پیک مشاهده شده در ⁽⁻TON ۴۲۱.۵۲ مربوط به ارتعاش کششی پیوند ZI-N است که تشکیل پیوندهای کووالانسی Zn-N را در طول فرایند رشد ZI-8 است که تشکیل پیوندهای کووالانسی In-N را در طول فرایند رشد ZIF-8 تأیید می کند. ظهور باندهای بین ۶۰۰ تا ۲۰ ۲۵۰ مه دلیل ارتعاشات ZIF-8 تأیید می کند. ظهور باندهای بین ۶۰۰ تا ۲۰ ۲۵۰۰ به دلیل ارتعاشات جذب قوی در ۲۰۸۹ با حالتهای کشش پیوند C-N در ۲ متیل ایمیدازول مرتبط است، درحالی که باندهای بسیار مشخصه در ۲۰۹۴.۲۰ و ⁽⁻۳۵۶۴ تا یمیدازول به ترتیب مربوط به پیوند HRP/GOX@ZIF-8 مربوط به الروم بر باندهای جذبی ذکرشده در بالا، پیکهای مشخصه آنزیمها نیز ظاهر شده است. درواقع، پس از کپسوله کردن HRP و GOX در SIF-8، دو باند ایجاد شده

در ^{۱۰} ۲۶۶۷.۳۴ (عمدتاً ارتعاش کششی پیوند C=O (۸۰٪) و ^۱-m N-H (ترکیب حالت خمشی N-H و حالت کششی C-H) بهترتیب مربوط به باندهای آمید I و آمید II آنزیمها میباشد. این یافتهها بهطور رضایت بخشی سنتز صحیح ZIF-8 و تثبیت آنزیمها در داخل ساختارهای ZIF-8 را تأیید میکنند.



منتز HRP/GOx@ZIF-8 بیوکاتالیستهای HRP/GOx@ZIF-8 سنتز شده (قرمز) و ZIF-8 سنتز شده (سبز)

افزایش پایداری آنزیمهای محصورشده در نانوذرات ZIF-8 در مقایسه با آنزیمهای آزاد در محلول با همان محتوای آنزیمی در ZIF-8 ازنظر پایداری حرارتی، شکل ۴ و شیمیایی، شکل ۵، مرود بررسی قرار گرفت. بهمنظور بررسی بيوكامپوزيتها، ما كاتاليزورهاى زيستى حرارتي يايدارى HRP/GOx@ZIF-8 و مخلوط همگن HRP/GOX بهصورت آزاد در محلول را در دماهای ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در محلول نمکی بافر فسفات قرار دادیم. پس از قرار گرفتن در دماهای ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد، بیو کاتالیستهای سنتز شده بهترتیب بیش از ۹۰ و ۶۵ درصد از فعالیت اولیه خود را حفظ کرند درحالی که مخلوط همگن HRP/GOx تقریباً ۴۰ و ۷۰ درصد از فعالیت بیوکاتالیستی خود را از دست داد. علاوه بر این، زیست کامپوزیتهای HRP/GOx@ZIF-8 پس از قرار گرفتن در معرض حلالهای آلی، بیش از ۴۰ الی ۸۰ درصد فعالیت خود را حفظ کردند، درحالی که فعالیت آنزیمهای آزاد تقریباً به نصف فعالیت بیوکامپوزیتها تقلیل یافتند که این نیز بیشتر اثر محافظتی چهارچوب ZIF-8 را بر روی آنزیمهای آزاد ثابت كرد. همه نتايج فوق نشان مىدهد كه چهارچوب ZIF-8 مىتواند بهطور مؤثر از آنزیمهای آزاد در شرایط ناسازگار محافظت کند که برای تضمین عملکرد آنها در کاربردهای عملی ضروری است. این موضوع نیز بیشتر اثر محافظتی چهارچوب ZIF-8 را بر روی آنزیمهای آزاد ثابت کرد.







acid from starch. Green Chemistry, 2014. **16**(5): p. 2558-2565

- [3] Quin, M.B., et al., Spatial organization of multienzyme biocatalytic cascades. Organic & Biomolecular Chemistry, 2017. 15(20): p. 4260-4271
- [4] Liang, J. and K. Liang, Multi-enzyme Cascade Reactions in Metal-organic Frameworks. The Chemical Record, 2020. 20(10): p. 1100-1116.



شكل ۴. پايدارى حرارتى بيوكاتاليست HRP/GOX@ZIF-8 و بيوكاتاليست



و HRP/GOX@ZIF-8 يايدارى شيميايى بيوكاتاليستهاى HRP/GOX@ZIF-8 و بيوكاتاليست همگن HRP/GOX بهصورت آزاد

نتيجه گيرى

افزون بر تلاشهای تحقیقاتی گستردهای که به سمت کپسولهسازی مواد زیستی و سلولها در ZIF-8 انجام شده است، در اینجا جنبههای جدیدی را معرفی میشود که مزایای ZIF-8 را بهعنوان نانوحاملهای بالقوه برای فرآیندهای بیوکاتالیستی برجسته میکند. نتایج نشان میدهد که ساختار متخلخل ZIF-8 ضمن ایجاد ساختاری محافظ برای آنزیمها در مقابل عوامل ناسازگار محیطی امکان تبادل مؤثر واکنشدهندهها و محصولات با وزن مولکولی کم را بین تودهی محلول و محلهای واکنش در ZIF-8 فراهم میکند. این یافتهها که الهام گرفته از زیستشناسی میباشد بیان میکند که سیستمهای کسکیدی آنزیمی محصورشده در نانوذرات ZIF-8 میتواند کاربردهای مهمی در بیوتکنولوژی، پزشکی و بخش درمانی داشته باشد.

منابع

- [1] [Wang, X., P.C. Lan, and S. Ma, Metal–organic frameworks for enzyme immobilization: beyond host matrix materials. ACS Central Science, 2020. 6(9): p. 1497-1506.
- [2] Zhao, F., et al., Co-immobilization of multienzyme on control-reduced graphene oxide by non-covalent bonds: an artificial biocatalytic system for the one-pot production of gluconic





سنتز، شناسایی و کاربرد کاتالیزوری نانوکامپوزیت ZIF-204/Ag

مونا وطنپور، زینب مرادی شوئیلی * آدرس ایمیل نویسنده مسئول: zmoradi@guilan.ac.ir گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، شهر رشت، ایران

چکیده: در این مطالعه، نانوکامپوزیت ZIF-204/Ag سنتز و بهوسیله روشهای مختلف مانند طیفسنجی FESEM ،FT-IR و XRD شناسایی شد. رفتار کاتالیزوری نانوساختار تهیه شده ZIF-204/Ag در واکنش کاهش [Fe(CN]6] در حضور NaBH4 در محیط آبی و با استفاده از طیفسنجی UV-vis مطالعه شد. نتایج نشان داد که سرعت کاهش [Sife(CN]6] در حضور ZIF-204/Ag در مقایسه با Ag و ZIF-204 تنها افزایش قابلملاحظهای نشان میدهد.

واژههای کلیدی: نانوساختار ZIF-204/Ag، خواص کاتالیزوری، [Fe(CN)6]، NaBH4 ،K3

مقدمه

برای مدت طولانی، مواد متخلخل نهتنها در تحقیقات بلکه در کاربردهای عملی به دلیل ویژگیهای ذاتی آنها مانند سطح، حجم منافذ زیاد و اندازه منافذ قابل MOF: Metal یمیدازولات. چارچوبهای فلزی آلی (Organic Frameworks ZIFs: Zeolitic) مشتق شده از پیوندهای ایمیدازولات معمولاً بهعنوان چارچوبهای ایمیدازولات زئولیتی (Imidazolate Frameworks ریادی از مهم ترین مواد معدنی نانو متخلخل هستند که به طور گسترده در تعداد زیادی از فرآیندهای صنعتی از جمله جداسازی، کاتالیز و سنجش استفاده شده ریادت. تخمین زده می شود که حجم اقتصادی زئولیتها در صنعت سالانه در حدود ۲۵۰ میلیارد دلار در سراسر جهان باشد [۳].

علاوه بر آلایندههای آلی، برخی از ترکیبات معدنی مانند پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)، ((Fe(CN)6)(K3)، بهعنوان یکی از شایعترین آلایندهها در هوا، آبوخاک آلوده محسوب میشوند. آهن (II) یک ماده مغذی ضروری برای انسان و حیوانات در مسیر متابولیک محسوب میشود و کمبود آهن میتواند باعث کمخونی شود. درحالیکه پتاسیم هگزاسیانوفرات (III) که به راحتی از طریق زنجیرههای غذایی در بدن انسان، حیوانات و موجودات آبزی تجمع مییابد میتواند باعث سمیت حاد و سرطانزایی شود [۴]؛ بنابراین حذف آن از منابع آبی و پسماندهای شیمیایی با استفاده از سیستمهای کاتالیزوری مؤثر ضروری میباشد.

در این پژوهش، نانوکامپوزیت بر پایه ZIF-204 و Ag سنتز و بهوسیله روشهای مختلف شناسایی شد. افزون بر این، عملکرد کاتالیزوری نانوساختار ZIF-204/Ag برای حذف آلاینده معدنی [Fe(CN]3 در حضور NaBH4 در محلول آبی بررسی شد.

بخش تجربى

تهيه ZIF-204/Ag:

۱۵ میلی گرم از سدیم سیترات (Na₃C₆H₅O₇) و ۱۰ میلی گرم از ZIF-204 در ۵ میلی لیتر آب به مدت ۱۵ الی ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک همزده شد.

۸ میلی گرم AgNo3 در ۵ میلی لیتر آب حل شد و به همراه محلول ۳۸ ZIF-204 در ۸ میلی لیتر آب به مخلوط سدیم سیترات و AgNo3 در ۸ میلی لیتر آب به مخلوط سدیم سیترات و ZIF-204 در ۸ میلی لیتر آب به مخلوط سدیم سیترات و ZIF-204 در ۵ مال مخلوط شد و اضافه شد. مواد توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه کاملاً مخلوط شد و یک رسوب سیاهرنگ تشکیل شد. مواد به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و یک رسوب سیاهرنگ تشکیل شد. مواد به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و یک رسوب سیاهرنگ تشکیل شد. مواد به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و یک رسوب سیاهرنگ تشکیل شد. مواد به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و یک رسوب سیاهرنگ تشکیل شد. مواد به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی و کاهش کاتالیستی [Fe(CN)6] با استفاده از ZIF-204/Ag به مقدار ۵ میلی گرم با محلول [SigFe(CN)6] در ۲/۵ میلی لیتر آب مخلوط شد. سپس میلی گرم با محلول [SigFe(CN)6] در ۲/۵ میلی لیتر آب مخلوط شد. سپس کره با محلول واکنش در یک حمام میلی گرم با محلول واکنش در یک حمام میلی و تریق شد و مقادیر جذب در ۴۲۰ نانومتر با استفاده از طیف سنجی -VI دی کان ثبت شد.

نتيجهها و بحث

شکل ۱. طیف FT-IR، برای ZIF-204/Ag نشان میدهد که تطابق خوبی با دادههای پیشین نشان میدهد، بهعنوان مثال نوار ۲۹۳۰-cm به کشش آلیفاتیک C-H ایمیدازول نسبت داده می شود. قله ۲۹۷۸ cm-1 را می توان به حالت کشش C=N اختصاص داد.



شكل ١. طيف ZIF-204/Ag،FT-IR





شکل ۲ تصویر FESEM ساختار ZIF-204/Ag را نشان میدهد. نتایج نشان میدهد که بلورهای سنتز شده در ابعاد نانومتری و یکنواخت هستند.



شکل ۲. تصویر SEM برای ZIF-204/Ag. الگوی XRD برای ZIF-204/Ag در دمای اتاق در شکل ۳ نشان داده شده است. پیکهای مشاهده شده مربوط به نانوذرات Ag در کامپوزیت تهیه شده





فعالیت کاتالیزوری ZIF-204/Ag برای کاهش [Fe(CN)6]:

شکل ۴ تغییرات جذب مخلوط واکنش کاهش کاتالیزوری [K3[Fe(CN)6] با استفاده از ZIF-204/Ag به عنوان کاتالیزور را در حضور NaBH4 به عنوان یک عامل کاهنده نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود مقدار جذب مربوط به [K3[Fe(CN)6] با افزایش -ZIF 204/Ag در ۴۲۰ نانومتر در عرض ۴ دقیقه به صفر رسید که منجر به تغییر رنگ محلول از زرد به بی رنگ شد.



با NaBH4 برای کاهش متوالی [Fe(CN)6] با K3[Fe(CN)6 با K3[Fe(CN)6] استفاده ZIF-204/Ag به عنوان کاتالیزور.

جدول ۱ عملکرد کاتالیزوری ZIF-204/Ag را در شرایط مختلف خلاصه میکند. بر اساس نتایج بهدست آمده در غیاب ZIF-204/Ag و ، NaBH4، تغییر رنگ در محلول واکنش مشاهده نشد (جدول ۱،ردیف ۲۹). در حالیکه با اضافه شدن ۵ میلی گرم از ZIF-204/Ag عملکرد کاتالیزوری بهتری در کاهش [6(CN)6]K3 نشان میدهد که واکنش به مدت ۴ دقیقه در دمای اتاق کامل شد.

جدول ۱. بهینهسازی کاهش [K3[Fe(CN)6 و NaBH4 و ZIF-204/Ag.

رديف	کاتالیزور (میلیگرم)	NaBH ₄ (M)) زمان
١	-	4.60	بدون واكنش
٢	ZIF-204/Ag (۵میلیگرم)	<u> </u>	بدون واكنش
٣	ZIF-204/Ag (۵میلیگرم)	۵. •	۴ دقیقه

نتيجه گيرى

نانوساختار ZIF-204/Ag از طریق کاهش محلول نقره نیترات با استفاده از سدیم سیترات و NaBH4 در حضور ZIF-204 از طریق یک روش آسان سنتز و سپس به روش های مختلف شناسایی شد. عملکرد کاتالیزوری نانوساختار تهیه شده در کاهش [Sagre(CN)6]K3 در حضور NaBH4 در محیط آبی با استفاده از طیف سنجی UV-vis موردبررسی قرار گرفت. همچنین نتایج نشان داد که نانو کاتالیست را می توان به راحتی از محیط واکنش بازیابی کرد.

منابع

[1] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications", Journal of Materials Chemistry A 2, no, 40 (2014) 16811-16831.

[2] N. T. Nguyen, T. N. Lo, J. Kim, H. T. Nguyen, T. B. Le, K. E. Cordova, H. Furukawa, "Mixed-metal zeolitic imidazolate frameworks and their selective capture of wet carbon dioxide over methane", Inorganic Chemistry 55, no, 12 (2016) 6201-6207.

[3] N. Cheng, L. Ren, X. Xu, Y. Du, S. X. Dou, "Recent development of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon based materials as electrocatalysts", Advanced Energy Materials 8.25 (2018) 1801257.

[4] N. Maslamani, S. B. Khan, E. Y. Danish, E. M. Bakhsh, S. M. Zakeeruddin, A. M. Asiri, "Carboxymethyl cellulose nanocomposite beads as super-efficient catalyst for the reduction of organic and inorganic pollutants", International Journal of Biological Macromolecules, 167 (2021) 101-116.





سنتز هیبرید نانوذرات Pt-NiO بر پایه اکسید گرافن و کاربرد آن در واکنش الکترواکسیداسیون متانول

فاطمه شایانی ^۱، سارا خادم پیر ^۱^۹، حسن کریمی مله ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: sa.khadempir@stu.um.ac.ir ^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

چ**کیده:** هیبرید Pt-NiO/GO سنتز و فعالیت الکتروکاتالیزوری آن در واکنش الکترواکسیداسیون متانول با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخهای موردبررسی قرار گرفت. برای مشخصهیابی از آنالیزهای FTIR ، XRD و TEM استفاده شد. بر اساس نتایج علاوه بر Pt که نقش اصلی الکتروکاتالیزوری دارد، اثر همافزایی NiO نیز وجود دارد.

واژههای کلیدی: الکترواکسیداسیون متانول، الکتروکاتالیزور، ولتامتری چرخهای

مقدمه

سیستمهای برق جهانی در حال حاضر شاهد یک تغییر اساسی و نوآورانه از فناوریهای سنتی متمرکز به فناوریهای تولید پراکنده هستند. این توسعه، همراه با ضرورت پرداختن به نگرانیهای مربوط به کمبود انرژی، امنیت انرژی را تضمین می کند و پایداری محیطی را به عنوان بخشی از عوامل حیاتی، مسئول رشد منافع در سیستمهای ریزشبکه در سراسر جهان میداند [۱–۳]. علاو<mark>ه بر</mark> این، توسعه منابع تولید انرژی الکتریکی متنوعتر و فراتر از فناوریهای فعلی خورشیدی، بادی، آبی، زیستتوده، دیزل و باتری برای سیستمهای ریزشبکه ضروری است. در این راستا، سیستمهای پیل سوختی (FC) بهعنوان منابع انرژی امیدوارکنندهای در نظر گرفته میشوند که بر اساس فرآیندی پاک و عاری از آلودگی و با کارایی مناسب، از جمله پتانسیل برای ذخیره ارزش حرارتی بالاتر به شکل هیدروژن، در مقایسه با انرژی شیمیایی میتوانند مورد استفاده قرار گیرند که قابلیت تأمین و ذخیره انرژی برای مدتزمان نسبتاً طولانی تری را فراهم مي كنند [۴-۶]. در اين پژوهش هيبريد نانوذرات Pt-NiO بر پايه اكسيد گرافن سنتز شد و فعال سازی الکتروشیمیایی در محل که منجر به واکنش الكترواكسيداسيون متانول بهتر آن مي شود نيز در محيط قليايي موردبررسي قرار گرفت.

بخش تجربى

برای تهیه NiO، محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم از طریق بورت، بهصورت قطرهقطره به محلول نیم مولار نیکل نیترات اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. رسوب حاصله پس از شستشو و رسیدن به PH=۲، به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای ۴۵۰ سانتی گراد قرار گرفت.

جهت سنتز اکسید گرافن از روش هامر بهبودیافته استفاده شد [۳۸]. درنهایت برای دستیابی به هیبرید Pt-NiO/GO، ۲۰/۰۶ گرم NiO، ۲۰/۰۶ گرم GO، ۲۰/۱۶ گرم هگزاکلروپلاتینیک (H2PtCl6.6H2O)، ۱ میلیلیتر بروهیدرید سدیم (NaBH4) ۲۰۰۱ مولار به همراه ۱۵ میلیلیتر آب دو بار تقطیر، به مدت ۱۰ دقیقه بهمنظور محلول شدن در حمام التراسونیک قرار گرفت و پسازآن در داخل اتوکلاو ریخته شده و به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.

نتيجهها و بحث

شکل ۱ طیف XRD هیبرید نانوذرات Pt-NiO/GO را نشان میدهد. پیک-های پراش مشخصه NiO، Pt و rGO را میتوان در شکل یافت. در این طیف سه پیک پراش حاصل از بازتاب اشعه ایکس از صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) بهترتیب مربوط در زوایای ۴۶،۳۴،۴۶ و ۶۷/۸۴ درجه مربوط به نانوذرات Pt است [۷–۸]. پیک پراش حاصل از بازتاب اشعه ایکس از صفحه کریستالی (۱۱۱) در زاویه ۲۷/۱۹ درجه مربوط به تشکیل NiO در هیبرید است [۹]. به همین ترتیب پیک مربوط به زاویه ۲۶/۶۸ حاصل از بازتاب اشعه ایکس از صفحه کریستالی (۲۲۰) به دلیل وجود بستر rGO می اشد [۱].



شكل 1. طيف XRD هيبريد نانوذرات Pt-NiO/GO

برای بررسی تأثیر هر یک از عوامل تشکیل دهنده هیبرید سنتزی مورد نظر، مواد زیر سنتز و فعالیت الکتروکاتالیزوری آنها برای واکنش اکسیداسیون متانول بررسی شد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود مقدار جریان NiO/GO بسیار ناچیز و در حد صفر است. این موضوع بیانگر این است که به تنهایی قادر به انجام فعالیت کاتالیزوری نمی باشد و به عنوان الکتروکاتالیست برای فرآیند الکترواکسیداسیون متانول مناسب نیست. میزان جریان کاتالیزوری هیبرید دوگانه Pt/GO در روبش آندی ۸۲/۵ میکروآمپر است اما میزان جریان مربوط به Pt/OGO در روبش آندی ۵۲/۵ میکروآمپر است اما میزان جریان مربوط می باشد. مقایسه این فعالیت کاتالیزوری نشان دهنده آن است که NiO در کمک برای کاتالیزور (کمک کاتالیزور) نقش مؤثری دارد. در ادامه بررسی بیشتر و دقیق تری روی Pt-NiO/GO حورت می گیرد.






applications for sustainable microgrid systems. Inventions, 2020. 5(3): p. 42.

- [7] Squadrito, G., et al., Hydrogen fuel cell technology, in Advances in hydrogen production, storage and distribution. 2014, Elsevier. p. 451-498.
- [8] Alaswad, A., et al., Fuel cell technologies, applications, and state of the art: A reference guide, in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2015, Elsevier BV.
- [9] Shen, P.K., et al., Electro-oxidation of methanol on NiO-promoted Pt/C and Pd/C catalysts. Electrochemical and solid-state letters, 20(2)9.05: p. A39.
- [10] Lan, Z., et al., High-performance Pt-NiO nanosheet-based counter electrodes for dye-sensitized solar cells. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016. 20(3): p. 759-766.
- [11] Dehno Khalaji, A., Nickel Oxide (NiO) nanoparticles prepared by solid-state thermal decomposition of Nickel (II) schiff base precursor. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 2015. 48(1): p. 1-4.
- [12] Akinkuade, S.T., W.E. Meyer, and J.M. Nel, Effects of thermal treatment on structural, optical and electrical properties of NiO thin films. Physica B: Condensed Matter, 2019. 575: p. 411694.



Pt/GO و NiO/GO ،Pt-NiO/GO و NiO/GO و Pt/GO و Pt/GO د در محلول حاوی ۱ مولار متانول و ۱ مولار سدیم هیدروکسید

نتيجهگيرى

کاتالیزورهای پیل سوختی معمولاً از آلیاژهای پلاتین ساخته می شوند که فلزات واسطه بهصورت نازک روی پایههای کربن متخلخل پوشیده شدهاند. این فلز گران بها یک ماده کاتالیزوری ایدهال است، زیرا می تواند در شرایط مختلف مقاومت کند و سرعت واکنش های شیمیایی را به طور مؤثر افزایش دهد. ترکیب کردن پلاتین با اتم هایی مانند آهن، نیکل و کبالت و یا استفاده از مواد گوناگون در بستر کاتالیست به دلیل تأثیرات متقابل بین ذرات فلزی کاتالیست و پایه آن می توان اشاره کرد. انتخاب یک پایه کاتالیست مناسب یکی از معیارهای کلیدی مؤثر بر کارایی کاتالیستها است. بسترهای کربنی به صورت گسترده به عنوان پایه کاتالیستی ذرات پلاتین و به منظور کاهش میزان بارگیری پلاتین در ساخت کاتالیستها به کار می رود.

در این پژوهش هیبرید نانوذرات Pt-NiO بر پایه اکسید گرافن سنتز شد و فعالسازی الکتروشیمیایی در محل که منجر به واکنش الکترواکسیداسیون متانول بهتر آن میشود نیز در محیط قلیایی موردبررسی قرار گرفت.

منابع

- [1] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. Xue, "Mechanisms for", Science, 270 (1995) 590-593.
- [۲] حبیبی، مریم؛ کشاورز، بامداد؛ رشیدی، طاهر؛ "بهینه سازی حذف"، نشریه، ۲۵۰ (۱۳۹۹) ۱۹۸–۱۹۲.
- [3] Vezzoli, C., et al., Designing sustainable energy for all: sustainable product-service system design applied to distributed renewable energy. 2018: Springer Nature.
- [4] Salihu, T., et al., Off-grid photovoltaic microgrid development for rural electrification in Nigeria. The Electricity Journal, 2020. 33(5): p. 106765.
- [5] Moka, S., et al., Alternative fuels: an overview of current trends and scope for future. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 32: p. 697-712.
- [6] Akinyele, D., E. Olabode, and A. Amole, Review of fuel cell technologies and







رضا سلیمانی ^۱، بایرامعلی محمدنژاد^{۲۵}، سیدعباس حسینی ^۳، مصطفی حسینزاده ^۴ ^{*} آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mohammadnezhad@qut.ac.ir ^۱ گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران، معماری و هنر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران ^۲ گروه مهندسی عمران، دانشکده غیر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران ^۳ گروه مهندسی عمران، دانشکده عمران، معماری و هنر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران ^۴ گروه خدمات فنی مهندسی تصفیه آب و فاضلاب، شرکت مهندسی باتاب نواندیش ابنیه، تهران، ایران

چکیده: آلایندههای رنگزای صنایع نساجی، بهعنوان یکی از آلایندههای نوظهور منابع آبی شناخته میشوند. قالبهای فلز – آلی با سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل قابل کنترل و اصلاح آسان میتوانند بهعنوان جاذبهای نویدبخش برای حذف آلایندهها از آب عمل نمایند. در این پژوهش، نانو کامپوزیت هیبریدی ZnFe/ZIF-8 با قالب فلز-آلی موردمطالعه قرار گرفتهاست. این ماده بهعنوان جاذب برای حذف آلایندههای رنگزا از محیطهای آبی موردبررسی قرار گرفت. بهمنظور مطالعه ویژگیهای ساختاری و مشخصهیابی نانو کامپوزیت هیبریدی سنتز شده از آنالیزهای طیفسنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس موردبررسی قرار گرفت. پارامترهای مؤثر و کلیدی بر فرایند جذب مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، اثر H و زمان تماس در دمای اتاق موردبررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج گرفته شده، ظرفیت جذب بهدست آمده برای جذب رنگزای 200 برای نانو کامپوزیت ۲۷۱ و استان میلی قرار مقرام در مای ا مجدد و پایداری خوبی را در فاز آبی از خود نشان داد.

واژههای کلیدی: جاذب فلز آلی، نانوکامپوزیت آهن روی، حذف رنگزا

مقدمه

آلودگی آبهای آشامیدنی می تواند اثرات مختلفی بر سلامت انسان بگذارد و تأثیرات این مسئله میتواند در درازمدت به شکل بیماریهای مقاوم در برابر درمان بروز کند که تهدیدی جدی برای گونههای زنده محسوب می شود زیرا عملکرد متابولیک طبیعی را مختل میکند و ممکن است منجر به جهش ژنی شود [1]. برای برآورده کردن نیازهای اساسی برای تولید محصولات ضروری، صنعتی شدن بهطور سریعی در حال وقوع است که درنتیجه مقدار زیادی پساب خطرناک و گازهای سمی در کنار محصولات مطلوب تولید می شود. زمانی که این پسابهای خطرناک از فاضلابهای صنعتی تولید شدند، بدون هیچ عملیات تصفیه دیگری به درون محیطزیست رها می شوند و آلودگی شدید آب رخ میدهد [۲و۳]. بهعنوان یکی از اجزای اصلی پسابهای صنایع و کارخانهها، رنگهای تخلیهشده از صنایع مختلف شیمیایی همچون نساجی، کاغذ، پلاستیک و چرم که حجم قابل توجهی از آب را مصرف کرده و در طول فرآیند، از مواد شیمیایی و رنگزاها برای رنگرزی محصولات خود استفاده می کنند، که مصرف کننده حجم بالایی از آب و تولید کننده مقدار قابل توجهی آب آلوده میباشند، این فاضلابها که اغلب حاصل کارخانههای نساجی هستند، مهم ترین منابع آلاینده محیطزیست میباشند [۴]. روش جذب سطحی که در گروه روشهای فیزیکی تصفیه قرار دارد، روشی مؤثر، آسان، ارزان و اقتصادی برای تصفیه کردن و میکروبزدایی از آب میباشد [۵]. طراحی ساده، کمهزینه، در دسترس بودن و توانایی تصفیه در غلظتهای بالای رنگزا از برخی از ویژگیهایی است جذب سطحی را به یک گزینه مناسب جهت تصفیه این گونه پسابها کردهاست [۶]. امروزه بررسیهای آموزنده و با ارزش متعددی در زمینه پليمرهاى كئورديناسيون متخلخل با چهارچوبهاى فلز-آلى ارائهشدهاست [٧]. پلیمرهای کئوردیناسیون متخلخل، دستهای از مواد هیبریدی کریستالی با درجه

تخلخل بالا هستند که از دو بخش شامل یونها و خوشههای فلزی و بخش اتصال دهندههای آلی مثل ایمیدازولیتها، کربوکسیلاتها و یا سایر آنیونهای آلی تشکیل شدهاند [۸]. سانگ و همکاران (۲۰۱۴)، ثابت کردند ویژگیهای جذب رنگ میتواند تحت تأثیر سطح و ساختار چارچوب پلیمرهای کئوردیناسیون متخلخل با چهارچوبهای فلز-آلی قرار گیرد. مهمتر از همه ویژگیهای جذب رنگ تأثیر بگذارد که جا دارد مطالعات زیادی برای توسعه این نوع جاذبهای جدید برای حذف رنگ انجام پذیرد [۹]. در این تحقیق، بررسی کارایی قالب فلز- آلی ZnFe/ZIF-8 برای حذف رنگزاهای نساجی از پساب موردبررسی قرار گرفته است.

بخش تجربى

در این تحقیق سنتز SnFe/ZIF-8 به کمک تجهیزات آزمایشگاهی به روش متداول سنتز در محیط آلی انجام شد. مواد اولیه مصرفی عبارتند از پودر Sn(SO3)2·6H20 و حلال -2 Fe(SO3)2·6H20 که از برندهای معتبر تهیه شدهاند. لوازم مصرفی آزمایشگاهی مورداستفاده شامل ترازو، هیتراستریتر، آون، سانتریفیوژ، آب دیونیزه، بشر، مگنت، فالکون، حمام روغن، دماسنج و... می باشد. به منظور مطالعه ویژگیهای ساختاری و مشخصه یابی نانوکامپوزیت هیبریدی سنتز شده از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس موردبررسی قرار گرفت. نتیجهها و بحث

نتایج حاصل از طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای حصول ZnFe/ZIF-8 سنتز شده در محدوده ۴۵۰۰–۴۵۰ سانتیمتر بهطور کامل با طیفهای FTIR مواد سنتز شده ZIF-8 مطابقت دارد [۱۰]؛ نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل 1. طیف FTIR برای مواد مختلف سنتز شده که مورد "ب" محصول ZnFe/ZIF-8 مى باشد.

بهمنظور ماهیت بلورینگی و اندازه بلورهای مواد سنتز شده از پراش پرتو ایکس استفاده شد. آنالیز XRD برای محصول ZnFe/ZIF-8 در شکل ۲ ارائه شده است. پراش پرتو ایکس گرفته شده از مواد سنتز شده مطابق با الگوهای ارائهشده قبلی است که تأییدکننده ساختار کریستالی ZIF-8 است [۱۰].

ازنظر اقتصادی دستیابی به ظرفیت جذب مطلوب در کوتاهترین زمان و برقراری تعادل، از ویژگیهای مهم یک جاذب ارزشمند است. تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب رنگزای Ab92 با جاذب ZnFe/ZIF-8 در گستره زمانی ۲.۵–۶۰ دقیقه و با ثابت نگهداشتن سایر پارامترها (غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی گرم بر لیتر برای رنگزای Ab92، مقدار جاذب ۰.۰۰۴ گرم و PH= ۲.۲) در دمای محیط بررسی شد. با توجه به شکل ۳ ظرفیت جذب رنگزا در ۲.۵ دقیقه ابتدایی برای رنگزای Ab92 به ۳۱۶ میلی گرم بر گرم رسیده است.



شکل ۲. الگوی XRD برای مواد سنتز شده مختلف در مقایسه با ZnFe/ZIF-8



جذب شده است. اثر مقدار جاذب بر روی رنگزای اسید آبی ۹۲ با افزودن مقدار مختلف جاذب (۰۰.۰۰۱ ۲۰۰۰، ۲۰۰۰۳ و ۰.۰۰۴ گرم) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا با غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر برای رنگزای Ab92 با تنظیم pH=۲.۲ به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق موردبررسی قرار گرفت. نمودار اثر مقادیر مختلف با برای حذف رنگزای Ab92 در شکل ۴ ارائه داده شده است. با توجه نتایج این شکل افزایش حذف رنگزا با افزایش مقدار جاذب را می توان به افزایش در سطح جاذب و همچنین در دسترس بودن تعداد سایتهای فعال زیاد نسبت داد. با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف رنگزا افزایشیافته و خیلی سریع به تعادل رسیده است.



ZnFe/ZIF-8

دلیل این را می توان به حضور گروههای عاملی آمینی بر روی جاذبهای عامل دار شده نسبت داد. در محیطهای اسیدی گروه عاملی آمینی NH2 به +NH3 تبديل مي شود و باعث نيروي الكترواستاتيكي قوى بين سطح جاذب و رنگزای آنیونی با بار منفی میشود [۱۱]. با توجه به این امر، مقدار جاذب بهینه برای جاذب ZnFe/ZIF-8 معادل ۰.۰۰۴ گرم میباشد که برای سایر پارامترهای عملیاتی بهعنوان بهینه انتخاب شد. در مقدار جاذب بهینه میزان درصد حذف رنگزای Ab92 از ۱۵.۱٪ به ۶۸.۱٪ رسید. ظرفیت جذب در این شرایط ۳۷۱.۸ میلی گرم بر گرم میباشد.

نتيجه گيري

در این مطالعه، جاذب نانوکامپوزیتی ZnFe/ZIF-8 برای حذف آلایندههای رنگزا موردبررسی قرار گرفت. پارامترهای مؤثر و کلیدی بر فرایند جذب، مانند





nanosheet: preparation and dye removal from binary system colored wastewater", Desalin. Water Treat. 56 (2015) 2382–2394.

اثر مقدار جاذب بر روی رنگزای اسید آبی ۹۲ با افزودن مقدار جاذب بهینه (۲۰۰۴ گرم) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا در دمای اتاق موردبررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این ماده، جاذب مؤثری برای حذف آلایندههای رنگزاست. افزایش حذف رنگزا با افزایش مقدار جاذب را می توان به افزایش در سطح جاذب و همچنین در دسترس بودن تعداد سایتهای فعال زیاد به دلیل حضور گروههای عاملی آمینی بر روی جاذب عامل دار شده نسبت داد. همچنین ظرفیت جذب به دست آمده برای نانوکامپوزیت ۲۷۱/۸ میلی گرم برگرم اندازه گیری شد.

منابع

 Z. Yin, S. Wan, J. Yang, M. Kurmoo, M.H. Zeng, "Recent advances in post-synthetic modification of metal-organic frameworks: New types and tandem reactions", Coord. Chem. Rev. 378 (2019) 500–512.
 Z. Hasan, S.H. Jhung, "Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions", J. Hazard. Mater. 283 (2015) 329–339.
 A.B. dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology", Bioresour. Technol. 98 (2007) 2369–2385.

[4] M. Safaei, M.M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omidi, M. Khatami, "A review on metalorganic frameworks: Synthesis and applications", TrAC - Trends Anal. Chem. 118 (2019) 401–425.

[5] N.M. Mahmoodi, J. Abdi, D. Bastani, "Direct dyes removal using modified magnetic ferrite nanoparticle", J. Environ. Heal. Sci. Eng. 12 (2014) 1–10.

[6] N.M. Mahmoodi, F. Najafi, Synthesis, "Amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid", Microporous Mesoporous Mater. 156 (2012) 153–160.

[7] Z. Karimzadeh, S. Javanbakht, H. Namazi, "Carboxymethylcellulose/MOF-5/Graphene oxide bio-nanocomposite as antibacterial drug nanocarrier agent", BioImpacts. 9 (2019) 5–13.

[8] K.S.W. Nicholas C. Burtch, Himanshu Jasuja, "Review- Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks", Chem. Rev. (2014).

[9] S.H. Ryu, A.M. Shanmugharaj, "Influence of longchain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites", Chem. Eng. J. 244 (2014) 552–560.

[10] J. Pokhrel, N. Bhoria, S. Anastasiou, T. Tsoufis, D. Gournis, G. Romanos, G.N. Karanikolos, "CO2 adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions", Microporous Mesoporous Mater. 267 (2018) 53–67.

[11] Z. Hosseinabadi-Farahani, H. Hosseini-Monfared, N.M. Mahmoodi, "Graphene oxide



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران



عبدالمجید لباب پور *` آدرس ایمیل نویسنده مسئول: lababpour@gmail.com ` گروه مهندسی مکانیک، پردیس صنعتی شهدای هویزه، دانشگاه شهید چمران اهواز، شهر، ایران

چکیده: این پژوهش به بررسی تثبیت سلولهای رشتهای سیانوباکتری میکروکولئوس پرداخته است. در این پژوهش از میان روشهای گوناگون تثبیت، روش به دام انداختن در بستر متخلخل استفادهشده است. نتایج نشان داد که فعالیت بیوکاتالیستی میکروکولئوس در شرایط تثبیتشده بیشتر از حالت عادی است. واژههای کلیدی: میکروکولئوس، بیوکاتالیست، سالمسازی خاک

مقدمه

روش تثبیت سلولی برای مصارف گوناگون بیوکاتالیستها بکار میرود. این پژوهش به بررسی تثبیت سلولهای رشتهای سیانوباکتری میکروکولئوس پرداخته است. تثبیت سلولی سبب فعالیت بیشتر سلولها در سالمسازی خاک در شرایط دشوار محیطی میشود. در این پژوهش از میان روشهای گوناگون تثبیت به روش به دام انداختن در بستر متخلخل استفاده شده است. نتایج نشان داد که فعالیت بیوکاتالیستی میکروکولئوس در شرایط تثبیت شده بیشتر از حالت عادی است [۱].

بخش تجربى

نخست سلولهای رشتهای میکروکولئوس که در پژوهش پیش از خاک منطقه عسلویه استخراجشده بود [۲] در محیط کشت BBM کشت داده شد بهمنظور به دام انداختن سلولها روش استاندارد تثبیت سلولی بکار رفت. سلولهای تثبیتشده و سلولهای تثبیت نشده بهعنوان کنترل بر سطح خاک مستعد انتشار ریز گرد پاشیده شد.

نتيجهها و بحث

ماندگاری سلول ها با روش به دام انداختن سلولی سبب شد تا در شرایط کمآبی خاک مناطق خشک و دارای کمبود مواد غذایی خاک ماندگاری بیشتری داشته باشند. این نتایج رویکرد جدیدی از بهکارگیری سلول های میکروکولئوس در مقابله با پدیده انتشار ریزگردها و سالمسازی خاک مناطق خشک را پیشنهاد میکند.

نتيجهگيرى

با توجه به اهمیت به کارگیری روشهای زیستی در سالمسازی خاک و مقابله با ریزگردها، تثبیت سیانوباکتریهای خاک بهعنوان بیو کاتالیست نقش زیادی در کاربری مؤثر این روش ایفا میکند که نتایج این پژوهش آن را نشان میدهد پژوهشهای بعدی بهمنظور یافتن اثر سایر روشهای تثبیت سلولی در دست اقدام است.

منابع

 M.J. Lapponi, M.B. Méndez, J.A. Trelles, C.W. Rivero, Cell immobilization strategies for biotransformations, Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 33 (2022) 100565. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100565.
 A. Lababpour, M. Kaviani, Isolation and submerged culture biomass production of the arid land cyanobacteria Microcoleus spp., an

investigation on its utilization for biological soil crust restoration, Environ. Earth Sci. 75 (2016) 1495–1508. https://doi.org/10.1007/s12665-016-6313-y.





مطالعه عملكرد فوتوكاتاليستي g-C3N4 و g-C3N4/AIVO در تخريب فنول تحت تابش نور مرئي

زهرا اسماعیلی ^۱، زهرا صادقیان ^۳»، سید نظام الدین اشرفی زاده ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: sadeghianz@ripi.ir ^۱ گروه فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران ، ایران ۲ پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش ابتدا پودرهای فوتوکاتالیستی کربن نیترید گرافیتی (g-C₃N4) و کامپوزیت آن با آلومینیوم اورتووانادات (g-C₃N4/AIVO4) به روش پیرولیز تهیه شده و مورفولوژی و عملکرد فوتوکاتالیستی آنها بررسی شده است. در آنالیزهای مربوطه مشخص شد کربن نیترید گرافیتی بهعنوان مادهای با ساختار دوبعدی، سطح ویژهی قابلتوجهی بالاتر از ۸۴ مترمربع بر گرم دارد و همچنین تخلخل بالای ذرات، بار سطحی منفی بالا و سایر ویژگیهای شگفتانگیز آن سبب شد تا هر دو محصول تولید شده موفق به تخریب متیلن بلو و فنول تحت نور مرئی بهترتیب با بازده بالای و ۷۰ شود.

واژههای کلیدی: کربن نیترید گرافیتی، تصفیه فوتوکاتالیستی، تصفیه پساب، فنول

مقدمه

حضور آلایندههای آلی در آب در سالهای اخیر بسیار افزایش یافته و به دلیل سمیت، طبیعت نیمه فرار، حلالیت کم در آب، تجمع زیستی بالا و تجزیه غیر زیست تخریب پذیر در شرایط عادی محیط زیست به یک نگرانی اساسی تبدیل شده است [۱]. درنتیجه، استفاده از فناوریهای تصفیه جایگزین، با هدف که می توانند تجزیه زیستی بیشتری داشته باشند، مسئله مهمی است [۲]. در میان آنها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات آلی سمی مانند آفت کشها، سورفاکتانتها، مواد رنگی، داروها و مواد شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز استفاده شده است. علاوه بر این، آنها با موفقیت به عنوان روشهای پیش تصفیه به منظور کاهش غلظت ترکیبات آلی سمی که در برابر فرآیندهای بیولوژیکی تصفیه ممانعت می کنند، مورد استفاده قرار می گیرند [۳].

از فرآیند فوتو کاتالیستی برای فرآیندهای پاکسازی، تولید انرژی و حذف آلودگی محیط استفاده شده است. به دلیل سازگاری با محیطزیست و کارایی بالا برای حذف آلایندهها، بدون تولید هیچ گونه محصولات جانبی محققان به سمت فرآیند فوتو کاتالیستی جذب می شوند. فرایند فوتو کاتالیستی بین فوتو کاتالیست و تابش نور رخ می دهد. در فرایند فوتو کاتالیستی هنگامی که نور روی فوتو کاتالیست نیمه هادی می تابد، الکترونها برانگیخته می شوند که از نوار ظرفیت به باند رسانش حرکت می کنند، بنابراین الکترون و حفره تولید می شود. سپس این رادیکال های هیدرو کسیل و رادیکال های سوپراکسید تولید می شود. سپس این می کنند. این حامل های شارژ تحت واکنش ثانویه قرار می گیرند و در آنجا واکنش های مشخص متوالی، تخریب آلایندها رخ می دهد [۴]. به جهت این که واکنش های مشخص متوانی به کرینه خوب شناخته شود، باید ازنظر بیولوژیکی و شیمیایی بی اثر، دارای قابلیت فعال شدن با نور، قادر به استفاده از نور مرئی یا نزدیک به اشعه ماوراء بنفش ارزان، پایدار در مقابل نور و غیر سمی باشد [۵]. اخیراً، نیمه هادی ها ساختار لایه ای در ذخیره سازی از رو می کرد

فوتوكاتاليستی توجه زيادی را به خود جلب كردهاند، زيرا ساختار خاص آنها مى تواند انتقال بار را تسهيل كند. در ميان اين مواد، g-C₃N4 يك كانديد بالقوه برای فوتوکاتالیستهای کارآمد پاسخگو به نور مرئی است به دلیل وجود فاصله باند مناسب، ساختار لایه ای پلیمری، پایداری حرارتی عالی و فراوانی [8]. حضور g-C3N4 سطح فعالتر و ظرفیت جذب قوی تری را برای جذب مولکول های آلاینده فراهم می کند. علاوه بر این، ساختار لایه ای نانوصفحات آن به بهبود انتقال الكترون-حفره فتو توليد شده كمك مى كند [٢]. g-C3N4 يك كانديد امیدوارکننده برای فرایند فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی است و در زمینههایی مانند توليد H2 از شكافتن آب، تجزيه تركيبات آلى فرار، تبديل گاز CO2 و تخریب آلاینده های محیطی کاربرد دارد [۸]. g-C3N4 یک نیمه هادی با فاصله باند متوسط (کمتر از ۲/۸ الکترونولت) با پایداری بالا، سطح ویژه زیاد و خواص نورى-الكترونيكي منحصربهفرد است. علاوه بر اين، پايين باند هدايت و بالاي باند ظرفیت برای g-C₃N4 بهترتیب در حدود ۱/۲ – و ۱/۵ (vs NH₃) قرار دارد که موقعیت آنها بسیار منفی تر از اکثر نیمه هادی ها است. الکترون های موجود در باند رسانایی سایر نیمههادیها می توانند به راحتی به نوار ظرفیت -g g- منتقل شوند. نانوساختار لایه ۲ بعدی گرافیکی باعث می شود که G-C3N4 به راحتی با سایر نیمههادیها با مناطق تماس قابل توجه ترکیب شود. درنتيجه، g-C₃N4 معمولاً مىتواند به عنوان يك كانديد ايدهال براى ساخت ناهم ساختارهای Z-scheme مصنوعی کارآمد در نظر گرفته شود. تاکنون، بسیاری از فوتوکاتالیستهای Z-scheme مبتنی بر g-C₃N4 با عملکرد فوتوکاتالیستی بهبودیافته گزارششدهاند [۹]. بهمنظور افزایش بهرهوری از -g C3N4، بارگذاری فلزات نجیب، دوپینگ کربن و ساخت ترکیبات ناهمگون و غیره مؤثر هستند بااین حال، تمام اقدامات فوق عمدتاً بر ارتقای فعالیت خارجی متمرکز بودند، اما هنوز فضای زیادی برای بهبود فعالیت ذاتی و طبیعی -g C3N4 وجود دارد و در همین راستا محققان تلاش کردند تا کریستالی بودن g-C₃N₄ را برای از بین بردن عیوب داخلی و طراحی ساختار نانوصفحات C3N4 برای افزایش سطح ویژه آن، بهبود بخشند و هردوی آنها در افزایش فعاليت g-C₃N4 عملكرد خوبي داشتند [١٠].





در این پژوهش به ساخت و ارزیابی فیزیکی و شیمیایی فوتوکاتالیستهای -g C3N4 و G-C3N4/AIVO4 پرداخته شد و اثر فعالیت فوتوکاتالیستی آن روی متیلن بلو و فنول بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. همچنین با استفاده از آنالیز ASAP، سطح ویژه، میزان تخلخل و توزیع اندازه منافذ نانوصفحات g-C3N4

نیز بررسی شد.

بخش تجربى

تهيه پودر فوتوكاتاليست

کربن نیترید گرافیتی با روش پیرولیز در آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد و سپس مخلوط g-C3N4/AIVO4 با نسبت وزنی ۱:۳ با استفاده از هاون عقیق مخلوط شده و مجدد کلسینه شد [۱۲و۱۲].

ارزیابی و مشخصهیابی پودر فوتوکاتالیست

خواص فیزیکوشیمیایی فوتوکاتالیستهای g-C₃N4/AIVO4 آمادهشده از طریق چندین تکنیک مشخصهیابی موردمطالعه قرار گرفت. رفتار بلورینگی فوتوکاتالیستهای آماده شده با پراش اشعه ایکس با تابش Cu-Ka (JCPDS card No. 21-1272) موردبررسی قرار گرفت. طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) در محدودهی عدد موج ۵۰۰ تا¹⁻ ۴۰۰۰ با استفاده از FTIR) در محدودهی عدد موج ۵۰۰ تا¹⁻ مالی مختلف در فوتوکاتالیستهای آمادهشده انجام شد. ساختارهای عاملی مختلف در فوتوکاتالیستهای آمادهشده انجام شد. ساختارهای مورفولوژیکی آن با استفاده از آنالیز BRUKER ALPHA 10068036 اندازه گیری سطح ویژه پودر (BET) کربن نیترید گرافیتی با استفاده از دستگاه جذب نیتروژن (JABA (Japan) انجام شد. تمام نمونهها قبل از اندازه گیری در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت گاز زدایی شدند. توزیع اندازه منافذ با روش بارت–جویز–هالندا (BJH) با استفاده از دادههای جذب تعیین شد. برای بررسی خواص نوری نمونهها از طیفسنجی (V-670 مد. V-670)

أزمايش تصفيه فوتوكاتاليستي

فعالیت فوتوکاتالیستی پودرهای سنتز شده با استفاده از سرعت تجزیهٔ متیلن بلو روی سطح آنها تحت نور مرئی بهعنوان یک مدل، بررسی شد. سینتیک تجزیهٔ فوتوکاتالیستی آلایندههای آلی از مدل واکنش مرتبه اول لنگمویر- هینسلوود پیروی میکند و با معادلهٔ ۱ توصیف میشود: Ln(C / C₀) = kt

در این معادله، C₀ C₀ غلظت متیلن بلو بهترتیب در زمان t = 0 و زمان t هستند. k ثابت سرعت ظاهری (برحسب عکس دقیقه) سینتیک مرتبهٔ اول است که سرعت فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه را سنجش میکند [۱۳]. مقدار ۱/۰ گرم از پودر فوتوکاتالیست را درون ۱۰۰ میلی لیتر متیلن بلو ۱۰ppm ریخته شده و به مدت نیم ساعت آلتراسونیک می شود. منبع نور مرئی در این آزمایش لامپ ۵۰۰W زنون می باشد. همچنین در سیستم مشابه عملکرد فوتوکاتالیستی برای پساب فنول ۲۰ ppm با ۲/۰ گرم پودر فوتوکاتالیست بررسی شد. **نتیجهها و بحث**

ارزيابي تركيب فوتوكاتاليست

تجزیهوتحلیل XRD برای بررسی ساختارهای فازی پودر g-C₃N₄ و کامپوزیت آن انجام شد. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، الگوهای

XRD دارای دو پیک پراش مجزا هستند. در الگوی g-C₃N4 دارای دو پیک پراش مجزا هستند. در الگوی 20 =27.4 پیک قوی در 20 =27.4 در صفحه کریستالی (۱۰۰) و پیک با شدت کمتر در کامپوزیت 20 20 که مربوط به صفحه کریستالی (۱۰۰) است [۱۴]. در الگوی کامپوزیت ۸۵ AIVO4 دو پیک مربوط به فاز AIVO4 مشخص شده است. همچنین پیک اصلی مربوط به ۸۵ C-3 نیز مشاهده می شود که در حالت کامپوزیت با ۸۵ AIVO4 شدت آن کمتر شده است که به دلیل همپوشانی با یکهای مربوط به ایر AIVO4 است [۱۹].



شكل 1. الكوى XRD الف)g-C3N4 وب) AIVO4/g-C3N4

شکل ۲ طیف FTIR نمونه ی g-C3N4 و g-C3N4/AlVO4 و ا نشان میدهد. در طیف مربوط به g-C3N4 پیک وسیع موجود بین Torocm⁻¹ ت این تیجه نشان میدهد که گروههای عامل آمینو متراکم نشده هنوز در محصول وجود دارد. پیکهای ناحیه Torocm⁻¹-۱۲۰۰cm مطابق با حالتهای کششی هتروسیکلهای C-N است [۸]. پیکهای ایجاد شده با شدت پایین در ناحیه Al-O است [۸]. پیکهای ایجاد شده با شدت پایین در یک جابجایی کوچک در ناحیه ی نوارهای کششی آروماتیکAlvch ایتا (Torocm-1-۱۲۰۰۱ و همچنین یک جابجایی کوچک در ناحیه ی نوارهای کششی آروماتیک Alvch ایتا (Torocm-1-۱۲۰۰۱ و G-C3N4 میوند به دلیل تعامل بین مالا این AlvO4 و G-C3N4 است [۱].



بررسى ريزساختار فوتوكاتاليست

مورفولوژی و ریزساختار نمونههای بهدستآمده را میتوان با استفاده از آنالیز SEM مشاهده کرد. همان طور که در شکل ۳-الف نشان داده شده است، -g C₃N4 خالص یک مورفولوژی نانوصفحه ای فوق نازک دوبعدی آمورف با سطح







شکل ۳. تصاویر SEM، الف) g-C₃N4 و ب) AIVO4/g-C₃N4 و ب) g-C₃N4 در ساختار دوبعدی این فوتو کاتالیست مزایای زیادی برای فرایند فوتو کاتالیستی دارد که به چهار جنبه اصلی آن اشاره میشود: سطح ویژهی زیاد که سبب تولید تعداد زیادی مکان فعال میشود. ایجاد مسیرهای انتقال کوتاه برای حفرهها و الکترونها به سطح فوتو کاتالیست برای واکنش، بنابراین باعث به حداقل رساندن ترکیب مجدد جفت الکترون حفرهها شده که کارایی فوتو کاتالیست را افزایش میدهد. بهبود رسانایی که به انتقال بار کمک میکند و همچنین بهبود خواص مکانیکی (دوام عالی) که معمولاً هنگامی که فوتو کاتالیستهای ۲ بعدی با مواد دیگر ترکیب میشوند رخ میدهد [۱۲].



شکل ۴. ایزوترم جذب و دفع g-C3N4

اندازه گیری سطح ویژه پودر (BET) با استفاده از دستگاه جذب نیتروژن انجام شد. سطح ویژه و میانگین قطر حفرات بهترتیب برابر ۴۳/۸۴ مترمربع بر گرم و ۶/۹۹ نانومتر گزارش شد. شایان ذکر است که سطح بالای BET، اندازه منافذ و حجم منافذ بسیار مطلوب است زیرا با جذب آلایندههای بیشتر از طریق سطح ۱۸]. ایزوترم جذب نیتروژن و منحنیهای توزیع اندازه منافذ مربوط به نمونهی ۱۸]. ایزوترم جذب نیتروژن و منحنیهای توزیع اندازه منافذ مربوط به نمونهی ایزوترمهای نوع VI را نشان میدهند، که بیانگر ساختار مزوپور است [۹]. ایزوترمهای نوع VI را نشان میدهند، که بیانگر ساختار مزوپور است [۹]. محینین در شکل ۵ یک پیک قوی با مرکزیت ۱/۲۲ نانومتر را میتوان از منحنیهای توزیع اندازه منافذ (BjH) کربن نیترید گرافیتی خالص مشاهده کرد. با استفاده از این آنالیز مشخص شد که حدود ۱۸٪ از حفرات اندازهای کمتر از ۲ بازمی ۲ ما ۵۰ نانومتر هستند.



شکل ۵. توزیع اندازه منافذ برای g-C₃N4

عملكرد فوتوكاتاليستي

سیستم مورد استفاده برای بررسی عملکرد تصفیه فوتوکاتالیستی مطابق قسمت ۲–۳ میباشد. نتایج با استفاده از آنالیز UV-Vis در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ راندمان فرایند برای متیلن بلو بالاتر ۹۰درصد میباشد که از مقایسهی نمونهی g-C3N4 و AIVO4/g-C3N4 میتوان دریافت که جذب MB در نمونههای کامپوزیت در مقایسه با AIVO4 و gسومين كنفرانس كاتاليست ايران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان یژوهش های علمی و صنعتی ایران



C3N4 خالص سریعتر بود. این پدیده را میتوان به سطح ویژه BET بالاتر کامپوزیتها در مقایسه با نمونهی خالص نسبت داد. نکته جالب توجه این است که g-C₃N4 در مقایسه با AIVO 4 سطح ویژه بالاتری دارد اما سرعت جذب MB در حالت اول بسیار کندتر است. ازاینرو، می توان استنباط کرد که مساحت سطح نمی تواند تنها عامل محرک پدیده جذب در این مورد باشد. بار سطحی روی جاذب نیز جنبه مهمی است که باید در فرآیند جذب در نظر گرفته شود داتا و همکارانش گزارش کردند که در PH=7، AIVO4 دارای پتانسیل زتا منفی کمی بالاتر (۲۴/۱۸–) در مقایسه با g-C₃N4 (۱۴/۸۸–) است. این احتمالاً منجر به جذب الكترواستاتيكي بيشتر رنگ كاتيوني MB بر روى سطح AIVO4 می شود که منجر به افزایش راندمان جذب می شود [۱۱].

همچنین در شکل ۷ نمودار جذب فنول برای AIVO4/g-C3N4 را نشان میدهد. به مرور زمان میزان جذب کاهش یافته که نشان دهنده یکاهش غلظت فنول میباشد که عملکرد فوتوکاتالیستی آن منطبق با حذف متیلن بلو است. در انتهای ۴ ساعت فرایند راندمان تخریب فنول توسط AIVO4/g-C3N4 به حدود ۷۰درصد میرسد.



شکل ۶. جذب MB کربن نیترید گرافیتی و AIVO4/g-C3N4



شكل ٧. جذب فنول براى AlVO4/g-C3N4

نتيجه گيري

توجه به عملکرد بالای فوتوکاتالیستی میتواند روشی سودمند برای ترکیب با فوتوکاتالیستهای دیگر باشد. منابع

[1] Bhomick, P. C., A. Supong, and D. Sinha. "Organic pollutants in water and its remediation using biowaste activated carbon as greener adsorbent." International Journal of Hydrology 1, no. 3 (2017): 91-92.

کامپوزیت کربن نیترید گرافیتی با AIVO4 برای حذف متیلن بلو و فنول بهترتیب، راندمانی بالاتر از ۹۰ و ۷۰ درصد نشان داد که علاوه بر سطح ویژه

ی بالای این ماده، بار سطحی منفی آن نیز تأثیر شگرفی در رسیدن به این

نتيجه داشته است. در كاميوزيت توليد شده با ۲۵٪ وزنى AIVO4 ، AIVO4

جایگزین مناسبی برای g-C3N4 بوده و تأثیر زیادی بر روی راندمان

فوتوكاتاليستي أن نداشت. بر اساس أناليز ASAP كربن نيتريد گرافيتي علاوه

بر سطح ویژه ی بالا، میزان تخلخل بالایی داشت که در راستای اهداف تصفیه

فوتوكاتاليستى مفيد مىباشد. ازاينرو تركيبات حاوى نانوصفحات g-C3N4 با

[2] Stasinakis, A. S. "Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment-a mini review." Global NEST journal 10, no. 3 (2008): 376-385.

[3] Kokkinos, P, Danae V, and Dionissios M. "Advanced oxidation processes for water and wastewater viral disinfection. А systematic review." Food and Environmental Virology 13, no. 3 (2021): 283-302.

[4] Tahir, M.B, Tasmia N, Ghulam N, M. Sagir, M. Isa Khan, and Nafisa M. "Role of nanophotocatalysts for the treatment of hazardous organic and inorganic pollutants in wastewater." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 102, no. 2 (2022): 491-515.

[5] Al Mayyahi, A, and Hamid Ali A, Al-Asadi. "Advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment and reuse: a brief review." Asian J. Appl. Sci. Technol 2 (2018): 18-30. [6] Liu, Yanping, Shijie Shen, Zhigang Li, Dandan Ma, Gang Xu, and Baizeng Fang. "Mesoporous g-C3N4 photocatalytic nanosheets with improved performance for hydrogen evolution." Materials Characterization 174 (2021): 111031.

[7] Ngullie, Renathung C., Saleh O. Alaswad, Kandasamy Bhuvaneswari, Paramasivam Shanmugam, Thangavelu Pazhanivel, and Prabhakarn Arunachalam. "Synthesis and characterization of efficient ZnO/g-C3N4 nanocomposites photocatalyst for photocatalytic degradation of methylene blue." Coatings 10, no. 5 (2020): 500.

[8] Linh, Pham Hoai, Pham Do Chung, Nguyen Van Khien, Vu Thi Thu, Ta Ngoc Bach, Lam Thi Hang, Nguyen Manh Hung, and Vu Dinh Lam. "A simple approach for controlling the morphology of g-C3N4





assembly strategy for enhanced photocatalytic H2 evolution." Journal of Alloys and Compounds 881 (2021): 160551.

[20] Wang, Jin, Boru Gao, Mengmeng Dou, Xue Huang, and Zhaokun Ma. "A porous g-C3N4 nanosheets containing nitrogen defects for enhanced photocatalytic removal meropenem: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation." Environmental Research 184 (2020): 109339.

nanosheets with enhanced photocatalytic properties." Diamond and Related Materials 111 (2021): 108214.

[9] Li, Yunfeng, Minghua Zhou, Bei Cheng, and Yan Shao. "Recent advances in g-C3N4-based heterojunction photocatalysts." Journal of Materials Science & Technology 56 (2020): 1-17.

[10] Yang, Zitong, Lulu Li, Haiyan Yu, Meina Liu, Yinghua Chi, Jianhua Sha, and Shiping Xu. "Facile synthesis of highly crystalline g-C3N4 nanosheets with remarkable visible light photocatalytic activity for antibiotics removal." Chemosphere 271 (2021): 129503.

[11] Dutta, Dimple P., and Divya Dagar. "Efficient selective sorption of cationic organic pollutant from water and its photocatalytic degradation by AIVO4/g-C3N4 nanocomposite." Journal of Nanoscience and Nanotechnology 20, no. 4 (2020): 2179-2194.

[12] Hu, Chenyan, Maosheng Tian, Liqing Wu, and Lianguo Chen. "Enhanced photocatalytic degradation of paraben preservative over designed g-C3N4/BiVO4 S-scheme system and toxicity assessment." Ecotoxicology and Environmental Safety 231 (2022): 113175.

[13] Golshenas, Amir, Zahra Sadeghian, and S. Nezamoddin Ashrafizadeh. "Performance evaluation of a ceramic-based photocatalytic membrane reactor for treatment of oily wastewater." Journal of Water Process Engineering 36 (2020): 101186.

[14] Liang, Jiachi, Xinqi Li, Jianliang Zuo, Jing Lin, and Zili Liu. "Hybrid 0D/2D heterostructures: in-situ growth of 0D g-C3N4 on 2D BiOI for efficient photocatalyst." Advanced Composites and Hybrid Materials 4, no. 4 (2021): 1122-1136.

[15] Jia, Jia, Wenjuan Sun, Qiqi Zhang, Xiaozhuo Zhang, Xiaoyun Hu, Enzhou Liu, and Jun Fan. "Interplane heterojunctions within 2D/2D FeSe2/g-C3N4 nanosheet semiconductors for photocatalytic hydrogen generation." Applied Catalysis B: Environmental 261 (2020): 118249.

[16] Zhu, Bicheng, Pengfei Xia, Wingkei Ho, and Jiaguo Yu. "Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C3N4." Applied Surface Science 344 (2015): 188-195.

[17] Zhao, Yunxuan, Shuai Zhang, Run Shi, Geoffrey IN Waterhouse, Junwang Tang, and Tierui Zhang. "Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances." Materials Today 34 (2020): 78-91

[18] Nasri, Muhammad Syahmi Irfan, Mohamad Fakhrul Ridhwan Samsudin, Asif Ali Tahir, and Suriati Sufian. "Effect of MXene Loaded on g-C3N4 Photocatalyst for the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue." Energies 15, no. 3 (2022): 955.

[19] Li, Jianxin, Yuhua Wang, Xianchang Li, Qianqian Gao, and Shiding Zhang. "A facile synthesis of highcrystalline g-C3N4 nanosheets with closed self-



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱

سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران



ساخت نانوکاتالیست CoFe2O4/CuAl2O4/ZSM-5/TiO2 برای کاهش کاتالیستی انتخابی NO توسط NH3

علیرضا صالحی راد ^۱۶ ، سید مهدی لطیفی ^۲، وحید ذبیحی ^۳ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: salehirad@irost.ir ^۱ گروه صنایع معدنی و کاتالیستها، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران ^۳ گروه فناوریهای شیمیایی سبز، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران ۳ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول، دزفول، ایران

چکیدہ:

در میان فرایندهای حذف اکسیدهای نیتروژن بهعنوان یکی از مهمترین آلایندههای محیطزیست، کاهش کاتالیستی انتخابی با NH3 بهعنوان مؤثرترین فناوری در نظر گرفتهشده است. در این مطالعه، ساخت و بررسی عملکرد نانوکاتالیست CoFe2O4/CuAl2O4/ZSM-5/TiO2 برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی NO توسط NH3 گزارش شده است.

واژههای کلیدی: نانوکاتالیست، کاهش کاتالیستی انتخابی NO، CoFe₂O₄/CuAl₂O₄/ZSM-5/TiO₂، NO

مقدمه

در میان فرایندهای کاهش NO_x، فرایند NH₃-SCR مؤثرترین فرایند برای کاهش نیتروژن اکسید از گازهای خروجی منابع ثابت و متحرک نظیر نیروگاههای برق زغالسنگی و موتورهای دیزلی میباشد [۱-۴].

کاتالیست تجاری که برای فرایند کاهش انتخابی کاتالیستی NO_x با آمونیاک (NH₃-SCR)، مورداستفاده قرارگرفته است، (NH₃-SCR)/(TiO2(80-90%)-WO3(MO3)/TiO2(80-90%) این کاتالیست 25 جزء فعال، WO₃ یا WO₃ پروموتر و TiO ساپورت میباشد. کاتالیست تجاری دارای مشکلات زیر است: ۱- وانادیم که دارای سمیت ذاتی است بهعنوان یکی از اجزاء کاتالیست تجاری میباشد. مقادیر اضافی وانادیم (بیش از ۱۵ میلی گرم) با علائمی نظیر کمخونی، التهاب و تورم چشم، التهاب ریهها، آبمروارید، کاهش حافظه، اسهال، کاهش اشتها و در انتها مرگ همراه است.

۲- اکسیداسیون ناخواسته SO2 به SO3 (بهدلیل فعالیت بالای وانادیا برای انجام این فرایند)، تشکیل SO3 میتواند منجر به مشکلات اضافی شود زیرا SO3 با آب ترکیب شده و در NH3-slip به شکل آمونیوم سولفات و سولفوریکاسید نتیجه میشود که منجر به مسدود کردن حفرههای کاتالیست و خوردگی تجهیزات در دمای پایین (کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی گراد) میشود.

 N_2O به محصول جانبی در دماهای بالا (N2O) به عنوان یک محصول جانبی در دماهای بالا (N2O) به عنوان یک عامل بزرگ اثر گلخانه ی و تخریب لایه ازن شناخته شده است). + فعالیت در محدوده دمایی باریک (ناحیه دمایی عملیاتی که کاتالیست در آن عملکرد مطلوبی دارد محدود بوده و به همین دلیل کنترل فرایند را دشوار می سازد).

۵- فعالیت کم در دماهای پایین تحت شرایط SO₂ فراوان (غیرفعال شدن توسط SO2) ۶- پایداری هیدروترمال ضعیف [۵-۷].

بهدلیل این مشکلات، توسعه کاتالیستهایی که معایب کاتالیست تجاری را نداشته باشند از اهمیت ویژهای برخوردار است. در این مطالعه، ساخت و بررسی عملکرد نانوکاتالیست CoFe2O4/CuAl2O4/ZSM-5/TiO2 برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی NO توسط 8H4 گزارش شده است.

بخش تجربى

برای ساخت نانو کاتالیست، به مخلوط ۳/۱ میلیمول پیش ماده CoFe2O4 و ۴ میلیمول پیش ماده ۲/۵ CuAl2O4 کرم ZSM-5 و ۲/۹ گرم IO2 اضافه شد. مخلوط بهدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت همزده شد. سپس نمونه پیرسازی شده، خشک شده و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۳ ساعت حرارت داده شد.

نتيجهها و بحث

خواص ساختاری نانوکاتالیست CoFe2O4/CuAl2O4/ZSM5/TiO2 با استفاده از روشهای آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه و طیفسنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیست را ارائه میدهد. همان گونه که مکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیست را ارائه میدهد. همان گونه که در این شکل مشاهده میشود الگوی XRD نمونه پیکهای پراش مربوط به فازهای (۱۰–۲۹۹–۴۹۲) TiO2، شدیدترین پیک/۲۷۰، CoFe2O4 (۰۳۶۴۰ (شدیدترین پیک) و ۲۰۱٬۴۹ (شدیدترین پیک) و ۶۶/۳۹ (۰۰۰۰



Position [⁰21heta] (1.54190 [A]) شکل ۱. الگوی XRD نانوکاتالیست





شکل ۲ تصاویر FESEM را برای نانوکاتالیست ارائه میدهد. با توجه به تصاویر نشان داده شده، نمونه از ذرات شبه کروی به هم چسبیده تشکیل شده و تودههایی با اندازههایی در محدوده ۱۵ تا بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر در نمونه شکل گرفتهاند.



آنالیز EDX برای نانوکاتالیست در شکل ۳ نشان داده شده است. آنالیز EDX وجود تمام عناصر موجود در نانوکامپوزیت شامل O، Fe، Ti، O، Cu، Fe بیک Okα با و Si را تائید میکند. لازم به ذکر است که در طیف EDX پیک Okα با Si را تائید میکند. لازم به ذکر است که در طیف EDX پیک TiKβ و CoLα ، TiLα با CoLα همپوشانی کرده است.



برای نانوکاتالیست تست عملکرد کاتالیستی برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی NO توسط NH₃ در محدوده دمایی ۳۰۰۰- ^۹۰ و سه GHSV ۴۰۰۰، ۴۰۰۰ و ¹⁻۵۰۰۰h انجام شد و نتایج بهصورت تغییرات درصد تبدیل NO در دما و زمانهای اقامت ذکرشده در بالا در شکل ۴ نمایش داده شده است.



نتيجهگيري

نظر به اهمیت حذف اکسیدهای نیتروژن بهعنوان یکی از مهمترین آلایندههای محیطزیست، فرایندهای متعددی برای حذف آن استفاده شده است که در میان آنها كاهش كاتاليستى انتخابى (SCR) با NH3 بهعنوان مؤثرترين فناورى ازنظر راندمان حذف، پایداری و قیمت (اقتصادی) در نظر گرفتهشده است. اگرچه NH₃-SCR بهعنوان كاتاليست تجارى V2O5-WO3(MoO3)/TiO2 بكار رفته است اما چندین مشكل جدى نظیر محدوده دمایی باریک، سمیت V2O5، تشکیل SO3 و فعالیت کم در دماهای پایین کاربردهای این كاتاليست را محدود مي كند. بنابراين، ارائه كاتاليستهاي با عملكرد مطلوب كه مشکلات کاتالیست تجاری را نداشته باشند ضروری به نظر میرسد. بررسیها نانوكاتاليست کرد که مشخص تحقيق اين در CoFe₂O₄/CuAl₂O₄/ZSM-5/TiO₂ کارایی کاتالیستی مطلوبی برای کاهش کاتالیستی انتخابی NO ارائه نموده است.

تشكر

نویسندگان این مقاله از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور برای حمایت مالی این تحقیق تشکر می نمایند.

منابع:

[1] C. Lei, S. Chen, I. Zhichun, W. U. Xiaodong, W. Duan, R. A. N. Rui, and Y. Jun, "Rare earth containing catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with ammonia: A Review," J. Rare earths, 32 (2014) 907.

[2] S. Campisi, M. G. Galloni, F. Bossola, A. Gervasini, "Comparative performance of copper and iron functionalized hydroxyapatite catalysts in NH₃-SCR", Catalysis Communications 123 (2019) 79-85.
 [3] M. Chena , Q. Suna , X. Yangb , J. Yu, "A dual-

template method for the synthesis of bimetallic CuNi/SSZ-13 zeolite catalysts for NH₃-SCR reaction", Inorganic Chemistry Communication 105 (2019) 203-207.

[4] B. Ye , M. Lee, B. Jeong, J. Kim, D. H. Lee , J. M. B., H.-D. Kim, "Partially reduced graphene oxide as a support of Mn-Ce/TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃", Catal. Today 328 (2019) 300-306.

[5] S. Meiqing, X. Lili, W. Jianqiang, L. Chenxu, W. Wulin, W. Jun, Z. Yanping, "Effect of synthesis methods on activity of $V_2O_5/CeO_2/WO_3$ -TiO₂ catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃", J. Rare Earths 34 (2016) 259-267.

[6] Z.-Y. Wang, R.-T Guo, X. Shi, W.-G. Pan et al., "The enhanced performance of Sb-modified Cu/TiO2 catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃", Applied Surface Science, 475 (2019) 334-341.
[7] S.-W. Liu, R.-T. Guo, X. Sun, J. Liu et al., "Selective catalytic reduction of NO_x over Ce/TiZrO_x catalyst: The promoted K resistance by TiZrO_x support", Molecular Catalysis 462 (2019) 19–27.





اکسایش فوتوکاتالیستی و انتخابی پروپان با استفاده از نانوذرات Pt/TiO₂ ساخته شده به روش ترسیب نوری و سل ژل

رضوانه امراللهی بیوکی ` آدرس ایمیل نویسنده مسئول: AmrollahiR@iust.ac.ir ۲ گروه ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

چکیده: اکسیداسیون فوتوکاتالیستی پروپان با استفاده از نمونههای Pt/TiO2 و H600 با اندازه گیری تبدیل پروپان ناشی از نور UV و DRIFT مشخص شد که قلههای مربوط به گونههای استون، فرمیت و بی کربنات جذب شده روی آنها ظاهر می شود که واکنش انتخابی استون در نمونه Pt/TiO2 صورت گرفت. **واژههای کلیدی:** DRIFT-IR، Pt/TiO2، فوتوکاتالیست، واکنش انتخابی

مقدمه

آلکانها و بهویژه آلکانهای سبک، آلایندههایی هستند که بهعنوان مواد آلی فرار طبقهبندی می شوند. در میان آنها، پروپان که بهطور گسترده بهعنوان سوخت استفاده می شود، یکی از فراوان ترین هیدرو کربنهای موجود در هوا است. حفاظت از محیطزیست و قوانین ناشی از آن اقداماتی را برای توسعه فناوریهای مؤثر برای حذف این آلاینده از جو پیشنهاد می دهد. اکسیداسیون کاتالیزوری یکی از مفیدترین تکنیکها برای کاهش آلکانهای سبک است. بهطور خاص، اکسیداسیون فوتو کاتالیستی راه حل مناسبی برای تصفیه هوا نشان داده است. بااین حال، تحقیقات محدودی به اکسیداسیون فوتو کاتالیستی پروپان اختصاص یافته است [1].

بخش تجربى

در ابتدا TiO₂ (تیتانیم دی اکسید) به روش سل ژل ساخته شد و به روش ترسیب نوری با پلاتین ناخالص گردید. سپس ماده تجاری تیتانیم دی اکسید (هومبیکات) در دمای C^o ۶۰۰ کلسینه شد (H600). هر دو ماده جهت واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه پروپان، در دستگاه DRIFT_IR به صورت آنلاین و در طول زمان با دقت یک ثانیه موردبررسی قرار گرفتند.

نتيجهها و بحث

در شکل یک، طیف DRIFT-IR بین (۰-۲۰ دقیقه) در طی اکسیداسیون پروپان بر روی الف) H600 و ب) Pt/TiO2 به دست آمد که نشان میدهد ماده Pt/TiO2 نسبت به قله 1712، 1692 که مربوط به استون است واکنش انتخابی دارد.



شکل ۱. طیف DRIFT در ناحیه ۲۰۰۰۳–۱۲۰۰۰ بین (۰–۲۰ دقیقه) در طی اکسیداسیون پروپان بر روی الف) H600 و ب) Pt/TiO2 به دست آمد.

نتيجه گيري

اکسیداسیون فوتوکاتالیستی با استفاده از نمونههای ذکرشده در یک راکتور با شارش گاز پروپان و همچنین با استفاده از DRIFT-IR آنلاین موردمطالعه قرار گرفته است. واکنش انتخابی پروپان به استون دز نمونهی Pt/TiO₂ مشاهده گردید.

منابع

[1] L. Cano-Casanova, B. Mei, G. Mul, M.Á. Lillo-Ródenas, M. del Carmen Román-Martínez, Photocatalytic Oxidation of Propane Using Hydrothermally Prepared Anatase-Brookite-Rutile TiO2 Samples. An In Situ DRIFTS Study Nanomaterials, 10 (2020), p. 1314





چاپ سهبعدی در حیطه مهندسی شیمی و فناوری کاتالیستهای ساختاری، میکسرها و راکتورها

امین جباری*۱

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: jabbari@irost.org ۵۰ گروه طراحی ماشین و مکاترونیک، پژوهشکده مکانیک، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی، تهران، ایران

چکیده: فناوریهای ساخت به کمک رایانه در کنار ابزارهای شبیهسازی و پردازش داده، روشهای طراحی و ساخت قطعات کاربردی را تغییر دادهاند. زمینههای نوین فناوری کاتالیستی در مهندسی شیمی نیز، بهدلیل گسترش توانمندیهای چاپ سهبعدی که به آن ساخت افزودنی نیز گفته میشود، بسیار موردتوجه است. انتقال چابک دادههای دیجیتال و قطعات فیزیکی که در این روشهای ساخت وجود دارد، برای پژوهش در ساخت راکتورها و کاتالیستهای ساختاری بسیار مفید خواهد بود. ساخت افزودنی نوپاست اما شکاف بین تئوری و آزمایش را با امکان ساختن هندسههای بهینه از طریق دینامیک سیالات محاسباتی و ارزیابی تجربی پر میکند. این مقاله با در نظر گرفتن پرینت سهبعدی و مدلسازی محاسباتی بهعنوان ابزارهای دیجیتال، به طراحی و ساخت راکتورها و کاتالیستهای ساختاریافته نو میپردازد. هدف از این پژوهش بررسی تعاملات در چهارراه علم شیمی و مواد از یکسو و ساخت دیجیتال و مدلسازی محاسباتی از سوی دیگر است. **واژههای کلیدی:** پرینت سهبعدی کاتالیست، بستر هندسی پیچیده، تخلخل جهتدار، ساخت دیجیتال

مقدمه

انقلاب صنعتی چهارم در حیطههای بسیاری از تولید گرفته تا ارتباطات، کالاهای مصرفی، امور بهداشتی و بسیاری کاربرد های روزمره، تحول اساسی ایجاد کرده است. از محور های آن، فناوریهای ساخت به کمک رایانه با رویکردهای جدید شبیه سازی و قابلیت های پردازش داده، نحوه تولید و سفارشی سازی قطعات کاربردی را تغییر داده است. مفهوم مشترک در روشهای ساخت و تولید دیجیتال، انتقال سریع و بدون درز اطلاعات بین مدل کامپیوتری و تجسم فیزیکی آن یعنی قطعه است. بر خلاف فرآیندهای ساخت سنتی، روشهای دیجیتال انعطاف پذیری قابل توجهی دارند و قطعات منحصر به فرد متناسب با یک کارآیی خاص را می توان بسیار راحت تر تولید کرد[۱]. تقریبا همه فناوریهای تجاریسازی شده چاپ سهبعدی از رویکرد مبتنی بر ساخت لایه لايه استفاده مي كنند، فقط تفاوت هايي در مواد قابل استفاده، نحوه ايجاد لايهها و اتصال این لایه ها به یکدیگر دارند. در فرآیند چاپ سه بعدی با قرار دادن لایه های دو بعدی برروی هم، می توان قطعات کامل و بعضا بسیار پیچیده ای ساخت. البته در هر مورد تناسبی بین ضخامت لایه، پرداخت سطحی و زمان چاپ ایجاد می شود[۲]. انتخاب لایه های نازک تر چاپ معمولا کیفیت سطح را بهبود می بخشد اما زمان و هزینه چاپ به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. شکل ۱ فرایند شماتیک آماده سازی تا تولید یک قطعه به روش پرینت سه بعدی یا ساخت افزودنی را نشان می دهد.



شکل ۱ فرآیند چاپ سه بعدی. (الف) یک جسم سه بعدی با استفاده از نرم افزار CAD طراحی شده و به فرمت فایل قابل چاپ سه بعدی STL تبدیل می شود، (ب) مدل به صورت دیجیتالی برش داده شده است. (ج) قطعه با لایه بندی مواد چاپ می شود (د) در نهایت، قطعه آماده است

بسیاری از پژوهشها در زمینه چاپ سهبعدی معمولا بر مقایسه با فناوریهای ساخت مرسوم، از نظر خواص مکانیکی قطعات تولید شده و امکان بازتولید در مقایسه با مدل دیجیتال تمرکز دارند[۴–۳]. این در حالیست که در حوزه ای

مانند مهندسی شیمی استفاده از هندسه های محاسباتی بهینه شده، بسیار کم مورد توجه قرار گرفته اند. جالب اینجاست که هندسه بهینه راکتور ها فرصت های قابل توجهی را در کنترل دینامیک سیالات و یکنواختی دما به طراح می دهند. علاوه بر این، خواص مواد چاپ سه بعدی اغلب در ویژگی های مکانیکی مورد بحث قرار می گیرد و به ندرت به عملکرد شیمیایی آنها و فعالیت کاتالیستی آن توجه شده است[۵]. با این وجود، مواد قابل چاپ سه بعدی در دهه گذشته به طور قابل توجهی گسترش یافته است، که اکنون طیفی از پلیمرها، سرامیک ها، مواد مبتنی بر کربن و فلزات را شامل می شود[۱]. این مواد هم اکنون به عنوان سایت های کاتالیستی فعال، بستر های کاتالیست و مخازن راکتور قابل استفاده هستند. با در نظر گرفتن این موضوع، این پژوهش با هدف معرفی یک بعد مهندسی شیمی در بحث ساخت افزودنی ارائه شده است.

هدف این مطالعه معرفی اصول نوآورانه در طراحی است که به بهبود کارایی فرآیند های کاتالبستی منجر می شود. از مهمترین فرصتها برای تشدید فرآیند، بهره گیری از فناوری های ساخت افزودنی در واکنشهای جریان پیوسته است که از کاتالیستهای ناهمگن استفاده میکنند و یا توسط جرم، تکانه یا انتقال محدود شدهاند[۵]. پس از معرفی ابزارهای ساخت افزودنی مرتبط، پتانسیل این فناوری بیان شده و جهت گیری های آینده پیشنهاد شده است.

روش های ساخت افزودنی

مجموعه ابزار های ساخت افزودنی که تأثیر بالایی بر فناوری کاتالیستی و مهندسی شیمی خواهد داشت، از روشهای مختلف اکستروژن، چاپ جوهر مواد، فوتوکیورینگ رزین و روشهای مبتنی بر پودر خواهد بود.

یک هد اکستروژن متحرک می تواند برای لایه گذاری انتخابی مواد برای ساخت قطعه استفاده شود. از این روش برای نمونه سازی سریع سرامیک ها با اکسترود کردن خمیرهای حاوی ذرات استفاده می شد. پژوهش های بیشتر قابلیت های این روش را برای فلزات، پلیمرها و کامپوزیت ها ثابت کرده است. خواص خمیری مناسب سوسپانسیون ذرات، حفظ شکل لایه های خارج شده را تا زمان خشک شدن ممکن می سازد. در چاپ سرامیک یا فلزات، معمولا قطعه پرینت شده برای حذف مواد اصلاح کننده های ویسکوزیته و پایداری مکانیکی، مورد عملیات ثانویه قرار می گیرد. حداقل بعد قابل چاپ در فرایند های اکستروژن





معمولاً بین ۳۰ تا ۵۰۰ میکرومتر است[۱]. روش FDM تقریباً به همین روش عمل میکند.

پرینت سه بعدی جوهر افشان با افشاندن قطرات ریز جوهر مایع در موقعیت های دقیق روی یک بستر کار می کند. در این نوع چاپ، پالس های فشار بر اساس داده های دیجیتال ارسالی تولید می شود. هر پالس فشار منجر به خروج یک قطره از هد چاپگر می شود. تحریک پالس فشار معمولاً از طریق محرک حرارتی یا پیزوالکتریک انجام می شود. چاپگرهای جوهر افشان تجاری معمولاً قطرات ۳۰ تا ۲۵ میکرومتر را با سرعت بالا با وضوح بهینه نزدیک ۲۰۰ میکرومتر میریزند[۱]. اگرچه نوع جوهر قابل چاپ بستگی به هندسه و اندازه نازل و نوع تحریک آن دارد. جوهرهای معمولی سیالات نیوتنی با ویسکوزیته ح ۴۰ CP و کشش سطحی > ۲۰¹ cm⁻¹ میالات نیوتنی با ویسکوزیته پارامترها اغلب پلیمرها و مواد فعال سطحی به فرمول اضافه می شوند[۴]. فقط هنگام چاپ سه بعدی کاتالیستها باید در نظر داشت که این اجزای اضافی، چه به عنوان محلول یا ذرات از پیش ساخته شده، باید در طول عملیات پس پردازش حذف شوند.

برای توصیف پیچیدگی کاتالیستهای ناهمگن در راکتورهای جریان پیوسته، مفهوم مدلسازی چند مقیاسی برای جفت شدن واکنشهای کاتالیست سطح جامد با CFD مورد بحث قرار می گیرد. یک مثال کاربردی بررسی هیدرودینامیک جریان در نرخ های جریان مختلف در راکتور های مختلف AFR و راکتور LFR است[۴]. پرینت سهبعدی امکان ساخت راکتورهای با بهینهسازی هندسی رایانه ای را فراهم می کند. شکل راکتورهای معمولی تا حد زیادی با هزینه ساخت آنها و یا محدودیتهای روش های ساخت مرسوم (مثال استوانهای شکل) تعیین می شود. استفاده از راکتورهای جریان پیوسته در گذشته به سرعت افزایش یافته است[۵]. به دلیل اختلاط سریع و انتقال کارآمد کرارت و جرم در چنین راکتورهای جریان، کنترل سطح بالایی بر پارامترهای واکنش امکان پذیر است. علاوه بر این راکتورهای جریان پیوسته که به طور کامل یا جزئی پرینت سهبعدی شده باشند به دلیل افزایش مقیاس پذیری، نقش مهم تری خواهند داشت.

نحوه ساخت و أزمایش

به نظر می رسد در آینده راکتورهای جریان بیشتری برای پرینت سه بعدی طراحی خواهند شد، اما راکتورهای دسته ای اولین نمونه از مخازن واکنش سفارشی بودند. کرونین و همکارانش نشان دادند که چگونه یک انتخاب هوشمندانه از مواد پلیمری، استفاده از راکتورهای پرینت سه بعدی سفارشی را امکانپذیر میسازد. اگرچه جایگزینهای تجاری برای راکتورهای دستهای وجود دارد، اما گران تر هستند و فاقد تکرار طراحی سریع هستند که با ساخت دیجیتال ممکن بوده و برای بهینهسازی پروتکلهای سنتز مورد نیاز است. نمونه دیگری ممکن بوده و برای بهینهسازی پروتکلهای سنتز مورد نیاز است. نمونه دیگری از یک راکتور دستهای سفارشی که برای سادهسازی یک جریان مصنوعی در آزمایشگاه استفاده میشود، یک راکتور چاپ سه بعدی شده با پلیپروپیلن به روش FDM است[۴]. کپل و همکاران روشهای رایج چاپ سهبعدی را در زمینه شیمی جریان آزمایش کردند و روشهای مقایسه شده به وضوح از نظر پایداری شیمیایی و حرارتی، محدودیتهای مهندسی و طراحی و دقت قابل دستیابی متفاوت اند. SLA و SLA بهترین دقت (<۰۵ میکرومتر) را دارند

که امکان مسیرهای جریان باریک و ساختارهای داخلی پیچیده را فراهم می کند. این فتوپلیمرها در حلال های قوی تجزیه می شوند و معمولا دمای انتقال شیشه ای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد دارند[۴].

چاپ سهبعدی همچنین امکان ساخت مخازن واکنش هندسی و ریزراکتورهای پیچیده با کاتالیستهای یکپارچه را فراهم میکند و برای تولید قالب های اصلی با در نظر گرفتن انقباض مورد انتظار در حین انعقاد استفاده می شود. این مدل ها در قالب های سیلیکونی برای استفاده در قالب گیری تزریقی با ترکیبی از پودرهای سرامیکی و موم کپی می شوند.

نتيجه ها و بحث

اهمیت توجه به ساخت دیجیتال در همه زمینه ها در حال افزایش است. گسترش روزافزون چاپگر های سه بعدی سرعت دسترسی به این تجهیزات را افزایش می دهد و در نتیجه مشار کت خلاقانه پژوهشگران فناوری کاتالیستی و مهندسی شیمی را امکان پذیر می کند. این زمینه بیشتر بر بهبود انتقال جرم از طریق بهینهسازی هندسه متمرکز است. با این وجود، کاتالیستها و راکتورها چاپ شده با عملکردهای شیمیایی به فرصتهای غنیتری اشاره میکنند که در طراحی در نظر گرفته می شوند. با توجه به پیشرفت سریع عملکرد پرینتر های سه بعدی مانند هد هایی با کارایی بالا، تلفیق کنترل دیجیتال بر هندسه، عملکرد و ترکیب شیمیایی در کاتالیستها و راکتورهای ساختار یافته جالب توجه است.

کاتالیست پرینت سه بعدی شده ابزار تحقیقاتی منحصربفردی است که در تولید تجاری دسته های کاتالیستی کوچک تا متوسط با هندسه و اندازه های سفارشی نیز کاربرد دارد. فیلترهای شبکهای سرامیکی پرینت شده در فیلتراسیون قابل تنظیم برای ریخته گری فلز مذاب کاربرد دارند. گزینه بعدی ستونهای داخلی ساختار یافته برای تقطیر واکنشی و چاپ سه بعدی کروماتو گرافی است. شبکه های فلزی چاپ سه بعدی شده ویژگی های جالبی به مبدل های حرارتی می دهند. بررسی های اولیه نشان می دهد که نرخ انتقال حرارت در یک مبدل حرارتی جیروید ورق فولادی ضد زنگ به مراتب بیشتر از مدل های صفحه تخت یا پوسته و لوله با اندازه های مشابه است[۶]. با تغییر تخلخل بستر در نزدیکی ورودیها یا خروجیها تحولی شکل می گیرد.

ساخت افزودنی استفاده از راکتورهای جریان را در مقیاس آزمایشگاهی و تولید صنعتی تسهیل می کند. مثلا در داروسازی و صنایع شیمیایی مهم، استفاده از راکتورهای دسته ای در تولید با پروتکل های مورد استفاده در سنتز محصولات در مقیاس آزمایشگاهی مرتبط است. معرفی شیمی جریان در مقیاس آزمایشگاهی امکان اکتشاف و وسعت شرایط سنتز را فراهم می کند و محصولاتی که در حال حاضر در تولید صنعتی قابل دستیابی نیستند، ممکن می شوند. نقش ساخت افزودنی در تولید جریان پیوسته نیز با افزایش سازگاری حرارتی و شیمیایی مواد پرینت سه بعدی بیشتر میشود[۵]. با این وجود، هنوز بهبودهای بسیاری نیاز است، مثلا در کاهش هزینههای چاپ، کنترل ناهمواریهای سطح داخلی راکتور و پروتکلهای تست استاندارد. رویکردهای جدید میتواند به رفع این چالشها کمک کند مثلا زبری سطح داخلی در راکتورها با جهت گیری قطعه در حین چاپ، ضخامت لایه و روش ایجاد حفره های داخلی در ارتباط است.

شکل ۲ نمونه هایی از ابزارهای پرینت شده واکنش کاتالیستی را نشان می دهد.







structured catalysts, mixers and reactors." Chemical Society Reviews 47.1 (2018): 209-230.

[5] Laguna, O. H., et al. "A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives." Materials & Design 208 (2021): 109927.

[6] Peng, Meiwen, et al. "3D printed mechanically robust graphene/CNT electrodes for highly efficient overall water splitting." Advanced Materials 32.23 (2020): 1908201



شکل ۲. الف) طراحی و نسخه نهایی یک راکتور متوالی با چاپ سه بعدی ب) طراحی و نسخه نهایی یک دستگاه واکنش سیال مینیاتوری با چاپ سه بعدی ج) طراحی و نسخه نهایی توزیع کننده مخروطی چاپ سه بعدی و یک راکتور که هر دو یکپارچه شده برای سنتز بایودیزل. د) طراحی و نسخه نهایی یک جزء سلول الکترولیز کننده چاپ سه بعدی برای تقسیم آب. ه) طراحی و نسخه نهایی یک راکتور جاپ سه بعدی برای واکنش انتخابی کاتالیز شده با مس. و) طراحی و نسخه نهایی یک راکتور جریان چاپ سه بعدی برای واکنش دی فلورومتیلاسیون. [۵]

همچنین در شکل ۳ یک نمونه از قطعات پرینت سه بعدی شده که دارای هندسه ای جهت دار بوده و به هیچ روشی جز پرینت سه بعدی قابل ساخت نیست آمده است.



شکل ۳. نمونه ای از ساختار داربست پرینت شده با پیکربندی فوم مشبک که به عنوان کاتالیست ساختاری استفاده شده است.

نتيجه گيرى

راکتورهای پرینت سه بعدی شده در ابتدا نیازهای متغیر آزمایشگاه های تحقیقاتی را برآورده می کنند، جایی که می توان برای انجام آزمایش های خاص از طریق تجزیه و تحلیل محیطی، طراحی و به طور بالقوه ساخت. اما افق پیش روی فناوری ساخت افزودنی کاتالیست ها بسیار وسیع تر است و مزایای تولیدی متعددی نیز قابل دستیابی است.

منابع

[1] Ian Gibson, Ian Gibson. "Additive manufacturing technologies 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing." (2015).

[2] Jabbari, Amin, and Karen Abrinia. "Developing thixo-extrusion process for additive manufacturing of metals in semi-solid state." Journal of Manufacturing Processes 35 (2018): 664-671.

[3] Jabbari, Amin, and Karen Abrinia. "A metal additive manufacturing method: semi-solid metal extrusion and deposition." The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 94.9 (2018): 3819-3828.

[4] Parra-Cabrera, Cesar, et al. "3D printing in chemical engineering and catalytic technology:





كاتالیستهای واكنش جابجایی آب-گاز

سحر قنواتی ^۱، علیرضا صالحی راد ^۱۴، محمد عابدی ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: salehirad@irost.ir

٬ گروه پژوهشی صنایع معدنی و کاتالیستها، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیدہ:

در عصر کنونی با توجه به پیشرفت بشر در تمامی عرصهها، نیاز به انرژی بهطور گستردهای رو به افزایش است. ازاینرو کاهش در دسترس بودن سوختهای فسیلی و اثرات مخرب آنها بر روی محیطزیست، محققان را بر آن داشت تا بر روی جایگزینهایی نظیر انرژیهای تجدیدپذیر و سوختهای پاک متمرکز شوند. از آنجایی که هیدروژن یکی از موارد رضایتبخش انرژی تجدیدپذیر و پاک است، میتواند بهعنوان جایگزینی عالی برای سوختهای فسیلی باشد. یکی از مهم ترین فرایندهای تولید هیدروژن یکی از موارد رضایتبخش انرژی تجدیدپذیر و پاک است، میتواند بهعنوان جایگزینی عالی برای سوختهای فسیلی باشد. یکی از مهم ترین فرایندهای تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی، واکنش جابجایی آب گاز (WGSR) میباشد که در طی آن در حضور کاتالیست از واکنش کربن منوکسید (CO) با بخار آب (H2O) دو فراورده کربن دی کسید و هیدروژن تولید میشود. همچنین عملکرد واکنش به شدت به نوع کاتالیستهای مورد استفاده بستگی دارد. ناشی از محدودیتهای ترمودینامیکی و سینتیکی، این واکنش در کاربردهای صنعتی بهعنوان یک فرآیند دومرحلهای شامل جابجایی دما بالا (HTS) بر سطح کاتالیست آهن-کروم و جابجایی دما پایین (LTS) بر سطح کاتالیست مس – روی انجام میشود. در این مقاله مروری به شرح فرایند جابجایی آب – گاز و تحقیقات صورت گرفته بر روی کاتالیستهای جابجایی دما بالا و جابجایی دما پایین نظیر کاتالیستهای شامل فازین و می فرایند جایجایی آب گاز و تحقیقات صورت شود. سرد می مرودی تولید می این نظیر کاتالیست می میشود. در این مقاله مروری به شرح فرایند جابجایی آب گاز و تحقیقات صورت گرفته بر روی کاتالیستهای جابجایی دما بالا و جابجایی دما پایین نظیر کاتالیستهای شامل فاز فعال آهن، مس، سریم، زیر کونیوم، لانتانیوم و فلزات نجیب اشاره

واژههای کلیدی: واکنش جابجایی آب-گاز، کاتالیست، هیدروژن

مقدمه

در حال حاضر با توجه به گستردگی صنایع مختلف و افزایش نیاز روزانه بشر به منابع انرژی برای رشد کیفیت زندگی، حفظ محیطزیست و همچنین جلوگیری از به وجود آمدن گازهای گلخانهای، استفاده از سوختهای فسیلی به طرز چشم گیری در حال کاهش است. این در حالی است که هنوز ۸۱٪ انرژی اولیه جهان را نفت، زغالسنگ و گاز طبیعی بهترتیب با ۲۸/۱، ۲۸/۱ و ۲۱/۶ درصد سوختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود ~) سوختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود ~) سوختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود ~) موختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود ~) موختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود م) سوختهای فسیلی تا حد زیادی منجر به تولید گاز کربن مونوکسید میشود م) نموختهای فسیلی باشد [۳]. کاربردهای هیدروژن در کربنی و یکی از فراوان ترین عناصر در کل جهان است می تواند به عنوان جابعایی آب–گاز میباشد که مطابق واکنش زیر، یک واکنش کاتالیستی ناهمگن، برگشت بذیر و گرمازا میباشد:

 $CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H_{298 \ K}^o = -41.1 \ kJ \ mol^{-1}$ واکنش جابجایی آب–گاز توسط فیزیکدان ایتالیایی به نام فلیس فونتانا در سال راکنش جابجایی آب–گاز توسط فیزیکدان ایتالیایی به نام فلیس فونتانا در سال ۱۷۸۰ کشف شد [۴]، همچنین این واکنش از آغاز قرن بیستم تا به امروز بهدلیل افزایش تقاضای صنعتی برای تولید هیدروژن بسیار موردتوجه واقع شده است [۵]. این واکنش به علت گرمازا بودن به لحاظ ترمودینامیکی در دماهای پایین مطلوبتر میباشد و از طرفی از نظر سینتیکی در دماهای بالاتر مساعدتر است [۶].

بنابراین واکنش جابجایی آب-گاز به علت محدودیتهای ترمودینامیکی و سینتیکی در دو مرحله انجام می شود؛ که مرحله اول در دمای بالا (HTS)، بر سطح یک کاتالیست مبتنی بر آهن (Fe) در محدوده دمایی بین ۳۱۰ تا ۴۵۰

درجه سانتی گراد و همچنین مرحله دوم در دمای پایین (LTS) بر سطح کاتالیست مبتنی بر مس (Cu) در محدوده دمایی بین ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد به هدف تولید بازده بالاتر در واحدهای صنعتی صورت می گیرد [–۱۱ [۲]. برای تولید هیدروژن مقیاس بالا از گاز سنتز، نیاز به کاتالیست مناسب برای تسهیل واکنش داریم. کاتالیستهای واکنش جابجایی آب–گاز به پنج دسته طبقهبندی می شوند: کاتالیستهای جابجایی دما بالا، کاتالیستهای جابجایی دما پایین، کاتالیستهای مبتنی بر سریا و فلزات نجیب، کاتالیستهای مبتنی بر کربن و کاتالیستهای نانوساختار (شکل ۲).



شکل ۱. کاربردهای هیدروژن [۱۲].

سومين كنفرانس كاتاليست ايران



۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران



روش ساخت

روشهای مختلفی نظیر همرسوبی، همرسوبی همگن اوره، سل-ژل، احتراق محلول و تلقیح برای ساخت کاتالیستهای جابجایی دما بالا و جابجایی دما پایین ارائهشده است. معمولاً ساخت کاتالیستهای تجاری جابجایی آب-گاز از طریق روش تجاری همرسوبی و با استفاده از محمول نمکهای مس، روی و آلومینیوم و عوامل رسوبدهندهای نظیر سدیم هیدروکسید (کاستیک) و سدیم کربنات انجام می شود.

منابع

[1] Agency IE. Key world energy statistics; 2017.

[2] Watson RT. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2001.

[3] Jain I. Hydrogen the fuel for 21st century. Int J Hydrogen Energy 2009;34:7368–78.

[4] ee D-W, Lee MS, Lee JY, Kim S, Eom H-J, Moon DJ, et al. The review of Cr-free Febased catalysts for high-temperature water-gas shift reactions. Catal Today 2013;210:2–9.

[5] Mendes D, Mendes A, Madeira L, Iulianelli A, Sousa J, Basile A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. Asia-Pac J Chem Eng 2010;5:111–37.

[6] Choi, Y., Stenger, H., "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel call grade hydrogen", Journal of Power Sources, 124, 432-439, (2003).

[7] Grenoble DC, Estadt MM, Ollis DF. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. 1. The kinetics over supported metal-catalysts. J Catal 1981;67(1): 90–102. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3.

[8] Mendes D, Mendes A, Madeira LM, Iulianelli A, Sousa JM, Basile A. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. Asia-Pac J Chem Eng 2010;5(1):111–37. https://doi.org/ 10.1002/apj.364.

[9] Babita K, Sridhar S, Raghavan KV. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR – review of their status, challenges and opportunities. Int J Hydrogen Energy 2011;36(11):6671–88. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2011.02.107.

[10] Chen W-H, Jheng J-G. Characterization of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration. J Power Sources 2007;172(1):368–75.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.022.

[11] Ratnasamy C, Wagner JP. Water Gas Shift Catalysis. Catal Rev. 2009;51(3):325- 440. DOI: Pii 913546688

10.1080/01614940903048661.

[12] Wei-Hsin Chen, Chia-Yang Chen, Applied Energy 258 (2020) 114078.

[13] D.B. Pal, R. Chand, S.N. Upadhyay, P.K. Mishra, Renewable and Sustainable Energy Reviews 93 (2018) 549–565.

[14] Rhodes C, Hutchings GJ, Ward AM. Catal Today 1995;23:43.

[15] Bosch C, Wild W. Canada Patent 153,379; 1914.

[16] Byron SRJ, Muruganandam L, Murthy SS. Int J Chem React Eng 2010;8. [Review R4].

[17] Newsome DS. Catal Rev Sci Eng 1980;21:275.

[18] Pellerin C, Booker SM. Environ Health Perspect 2000;108:402.

[19] Renewable and Sustainable Energy Reviews 93 (2018) 549–565

[20] Soria MA, Perez P, Carabineiro SAC, Hodar FJM, Mendes A, Madeira LM. Appl Catal A: Gen 2014;470:45.

[21] Newsome DS. Catal Rev Sci Eng 1980;21:275.

[22] Rhodes C, Hutchings GJ, Ward AM. Catal Today 1995;23:43.[23] Callaghan C, Fishtik I, Datta R, Carpenter M, Chmielewski M,

Lugo A. Surf Sci 2003;541:21. [24] Byron SRJ, Muruganandam L, Murthy SS. Int J Chem React

[24] Byron SRJ, Muruganandam L, Murtny SS. Int J Chem Reac Eng 2010;8. [Review R4].



شکل ۲. طبقهبندی کاتالیستها برای واکنش جابجایی آب-گاز [۱۳]. کاتالیستهای جابجایی دما بالا (HTS)

كاتاليستهاي HTS به علت تركيب نوعي أنها كاتاليزورهاي فروكروم ناميده می شوند [۱۴]. در سال ۱۹۱۴ اکسید آهن-کروم به عنوان کاتالیست جابجایی آب-گاز به ثبت رسید [10] که امروزه به عنوان اساس کاتالیست جابجایی دما بالا (HTS) مورد استفاده قرار می گیرد و هنوز به عنوان پایه تحقیقات می باشد و تاکنون تغییری نکرده است. کاتالیست Fe-Cr می تواند غلظت خروجی CO را تا ۳٪ کاهش دهد که این غلظت تعادلی در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد مىباشد [18]. بر اساس مطالعات انجام شده تركيب نوعى كاتاليست شامل MgO •٪/۲ Cr2O3 ۱۰٪ ،Fe2O3 ۷۴٪/۲ و بقيه مواد فرار) مي ياشند [۱۷]. یکی دیگر از پیشرفتهای قابل توجه افزودن یک فلز با سمیت کمتر مانند آلومینیوم و سریم است که پایداری کاتالیست را بهمانند نقش کروم فراهم میکند. اگرچه کروم باعث افزایش راندمان تبدیل می گردد ولی به علت سمی بودن +Cr⁶ در محیطزیست و همچنین اثرات سرطانزایی آن [۱۸]، کاتالیستهای بدون کروم توسط محققین پیشنهاد شدند ولی هنوز در استفاده تجاری به ثبت نرسیدهاند. مطالعات گستردهای بروی جایگزینی کاتالیزور Fe/Cr توسط فلزات غیرسمی و یا سایر اکسیدهای فلزی مانند (Al,Cu,Ce,Zr,La) و عناصر فعال تر بهعنوان مثال فلزات نجيب متمركز شده است [۱۹]. با وجود تعدادی قابل توجه کاتالیستهای رضایت بخش فاقد کروم اما همچنان کاتالیستهای Fe/Cr دارای استاندارهای لازم در صنعت مى باشند.

کاتالیستهای جابجایی دما پایین (LTS)

کاتالیست LTS شامل مخلوطی از مس(II) اکسید (CuO) ، روی اکسید (ZnO) و Al2O3/Cr2O3 است [۲۰]. ترکیب نوعی این کاتالیستها شامل ترکیبی از ۲۳–۶۸٪ ZnO ، ٪۵۱–۲۰ CuO، ٪۹–۱۴ Cr2O3 و ۵–۲٪ منیزیم، آلومینیوم و منگنز اکسید میباشد [۲۱]. و همچنین ترکیبی از ۳۲–۳۳٪ دuO، ٪۳۴–۵۴ ZnO و ۳۳–۱۵٪ Al2O3 میباشد [۳۲و۲۲]. پیشرفتهای اخیر باعث ایجاد کاتالیستهایی شده که میتوانند در دمای حدود ۳۰۰ درجه سانتیگراد فعالیت کنند، بلورهای فلزی مس گونه فعال در کاتالیست هستند. و همچنین به دیسپرژن کمک میکنند [۲۲].





نانوکاتالیستها و حذف رنگ از محلولهای آبی

عرفان قنبری آدرس ایمیل نویسنده مسئول: erfanghanbari28@gmail.com گروه نانو شیمی، دانشکده/پژوهشکده شیمی ، دانشگاه/پژوهشگاه رازی، شهر کرمانشاه، ایران

چکیدہ:

استفاده بیشازحد از رنگهای مختلف در صنعت با انتشار پسابهای سمی و رنگی منجر به آلودگی شدید آبهای سطحی و زیرزمینی شده است. برای حل مشکلات آلودگی آب، اخیراً مجموعه فناوریهای جدیدی هم در آب و هم در فاضلاب به کار گرفتهشده است. در این میان، فرآیند حذف رنگ با استفاده از نانوکاتالیستها، یک روش جایگزین امیدوارکننده برای تصفیه آبهای آلوده در صنایع مختلف است.

در زمینه علم نانو که تمام دستگاهها و فناوریها ازلحاظ اندازه کوچک و کوچکتر میشوند و خواص بهبود مییابند کاتالیستها میدان کاربردی مهمی محسوب میشوند. در طول دهه گذشـــته، زمینه نانوکاتالیستها رشد چشمگیری را در کاتالیستهای همگن و کاتالیستهای ناهمگن سبب شده است. تحقیقات در فناوری نانو انتظار تولید کاتالیستهای جدید را ایجاب میکند. در این پژوهش ابتدا به معرفی نانوکاتالیست و نانوذرات و ویژگیها و کاربردهای آن پرداختهشده و در ادامه به معرفی چندین روش حذف رنگ از محلولهای آبی با نانوکاتالیستها پرداخته شده است.

كلمات كليدى: نانوكاتاليست، اكسيد روى، حذف رنگ، نانوذرات، نانوكاتاليست TiO2

مقدمه

نانوکاتالیستها موادی مهم در فرایندهای شیمیایی، تولید انرژی و صرفهجویی در انرژی و جلوگیری از آلودگیهای زیستمحیطی محسوب میشوند. فناوری نانو به معنی کاربرد ذرات در ابعاد نانو (معمولاً ۱– ۱۰۰ نانومتر) است. در این فناوری ذرات مانند یک واحد مستقل، خواصی مجزا و متفاوت از ذرات با ابعاد بزرگتر را دارا میباشند. از طریق دنبال کردن مواد در مقیاس نانو، امکان طراحی و ساخت مواد جدید با ویژگی کاملاً نو، کیفیت بالا و هزینه کم شیمیایی موجود در منابع آب میباشد که توانایی حذف آلودگیهای کوچک از شیمیایی موجود در منابع آب میباشد که توانایی حذف آلودگیهای کوچک از مابع آبی در مقیاس کمتر از ۲۰۰ نانومتر را داراست. برای حذف رنگها منابع آبی در مقیاس کمتر از ۲۰۰ نانومتر را داراست. برای حذف رنگها فیزیکی و شیمیایی مانند جداسازی شیمیایی آلایندهها، جذب سطحی بر روی کربن فعال، فیلتراسیون، اسمز معکوس و نظایر آن این است که این روشها، پر هزینه هستند و به انرژی زیادی لازم دارند، همچنین آلایندهها را بهطور کامل از بین نمیبرند و باعث انتقال آنها از یک فاز به فاز دیگر، تغلیظ آنها تولید آلایندهی جدید میشوند که نیاز به تصفیهی بیشتری دارند.

آلودگی منابع آب توسط رنگها یا پسابهای مبتنی بر رنگ در حال حاضر یک مشکل جهانی است که منجر به کمبود آب تمیز و سالم شده است. امروزه بیش از ۱۰۰۰۰ رنگ تجاری با بیش از ۲۰۰۰۰ تن رنگ در سراسر جهان تولید میشود (۱). تخمین زده میشود که ۱۰ تا ۱۵ درصد از رنگهای مورداستفاده در طی فرآیند صنعتی از بین رفته و با پساب تخلیه میشوند (۲). بیشتر رنگها غیرقابل تجزیه زیستخریب پذیر، سمی هستند و میتوانند در غلظت کمتر از 1 فیرقابل تجزیه زیست میشایر بگذارند که باعث نگرانی زیست محیطی میشود؛ بنابراین، حذف مؤثر رنگها از سیستمهای آبی از نظر زیست محیطی مهم

می شود. طی سال های گذشته از فرآیندهای مختلفی برای حذف رنگها از پساب استفاده شده است مانند بیولوژیک (هوازی و بی هوازی)، رسوب شیمیایی، انعقاد/لخته سازی، استخراج با حلال، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، ازن زنی، تخریب الکتروشیمیایی و جذب. (۴) بااین حال، این تکنیک ها غیر مخرب هستند، زیرا آن ها فقط مواد غیرقابل تجزیه زیستی را به لجن منتقل می کنند و نوع جدیدی از آلودگی را ایجاد می کنند که نیاز به حذف بیشتر دارد. در نتیجه، یک فناوری امیدوارکننده تر مبتنی بر اکسیداسیون پیشرفته فرآیندها (AOPs) به طور گسترده برای رنگ زدایی و تخریب رنگهای مورد مطالعه قرار گرفته است. فرآیند حذف رنگ با نانوکاتالیست ها تکنیکی است که در حال حاضر از فناوری نانو استفاده می کند (۵). نانوذرات به دلیل سطح وسیع و سهولت در تولید بیشتر مورداستفاده قرار می گیرند.

نانوكاتاليستها

نانوکاتالیست یا نانوکاتالیزگری ترکیبی از دو زمینه کاتالیزگری و نانوفناوری است.

نانوکاتالیستها در مرز بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن ایستادهاند. به این معنا که در بسیاری از موارد مزایای هر دو را از نظر فعالیت، انتخاب پذیری، کارایی و قابلیت استفاده مجدد ارائه می دهند.

در سالهای اخیر از پیشوند نانو در مطالعات کاتالیستی استفاده می شود. اصطلاح نانوکاتالیست یا نانوکاتالیز گری به صورت یک فرآیند کاتالیستی شامل نانوذرات فلزی، خوشه های آن ها و اکسیدها یا ترکیبات دیگر که در ابتدا در محیط واکنش قرارداده شده یا درنتیجه ی محصولات واکنش تشکیل شدهاند، تعریف می شود. از آنجاکه نانوذرات نسبت سطح به حجم زیادی نسبت به مواد فله دارند، کاندیدهای جذابی برای استفاده به عنوان کاتالیزور هستند. کاتالیزورهای مبتنی بر نانو مواد (نانوکاتالیست)، معمولاً کاتالیزورهای ناهمگن هستند که شامل



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸-۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱



سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران

نانوذرات فلزی میباشند، بهواسطه نانوذرات فلزی فعالیت کاتالیزوری افزایش مییابد. معمولاً کاتالیزورهای نانوذره تحت شرایط ملایم، برای جلوگیری از تجزیه نانوذرات استفاده میشوند.

بهطور کلی هدف اصلی تحقیقات نانو کاتالیز شامل تولید کاتالیزورهایی با گزینش ۱۰۰٪، فعالیت بسیار بالا، مصرف انرژی کم و طول عمر زیاد میباشد که این امر تنها با کنترل دقیق اندازه، شکل، توزیع فضایی، ترکیب سطح و... امکان پذیر است.

علم نانو و فناوری نانو، از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن کلاسیک نیز فراتر رفته و کاتالیستهایی را توسعه دادهاند که خواص و عملکرد بینظیری از خود نشان میدهند. کاربردهای کاتالیزوری برجسته در شیمی پایدار، بر تولید مواد شیمیایی فله و ریز در پالایشگاههای کلاسیک مبتنی بر نفت و در پالایشگاههای زیستی از زیستتوده متمرکز میباشد. حوزه نانوکاتالیز (به معنی استفاده از نانوذرات برای کاتالیزاسیون واکنشها) طی یک دهه گذشته، هم در کاتالیز همگن و هم ناهمگن، رشد انفجاری داشته است.

كاربردهاي بالقوه نانوذرات و نانوكاتاليستها

-بەراحتى جدا مىشوند و مىتوان آنھا را بازيافت كرد.

-نانوذرات می توانند مورفولوژی های متعددی از جمله نانوکرهها، ورقههای نانو، خوشههای نانو، نانوذرات و نانوالیاف به نمایش بگذارند این مواد می توانند کامپوزیت، ترکیبات، آلیاژها یا جامدات عنصری باشند.

-کاتالیستهای نانوذرات (نانوکاتالیستها) برای هیدروژناسیون پیوندهای -C Cl مانند بی فنیلهای پلی کلرید فعال هستند.

-در واکنش هیدروژناسیون آمینهای معطر هالوژنه برای سنتز علفکشها و آفتکشها و همچنین سوخت دیزل بسیار کاربردی هستند.

-دهیدروژناسیون ترکیبات معطر را بهخوبی هیدروژناسیون بنزن به سیکلوهگزان کاتالیز میکنند.

–از نانوذرات تثبیتشده با پلیمر میتوان برای هیدروژناسیون سینام آلدهید و سیترونلول استفاده کرد.

نانو مواد از نظر خواص در ۶ دسته طبقهبندی می شوند:

کاتالیکی (کارایی کاتالیستی بالا از طریق افزایش سطح نسبت به حجم) الکتریکی (افزایش مقاومت الکتریکی در فلزات، هدایت الکتریکی در نانوکامپوزیتهای مغناطیسی)

مغناطیسی (افزایش فشار مغناطیسی تا رسیدن بهاندازهی دانهی مناسب) مکانیکی (افزایش سختی فلزات و آلیاژها، شکلپذیری، انعطافپذیری فوق[لعاده)

نوری (تغییر طیف به جذب نوری و خواص فلئورسانس، افزایش کارایی کوانتومی از کریستالهای نیمههادی)

بیولوژیکی (افزایش نفوذپذیری از طریق موانع بیولوژیکی مانند غشاها)

روشهای تولید نانوذرات

روش بالا به پائين در سنتز نانوذرات

در این روش مواد تودهای بزرگتر با عملیاتی از قبیل شکستن، برش دادن و جدا کردن قطعاتی از آنها به مواد کوچکتر تبدیل شده و در طی این فرآیند، مقدار قابلتوجهی انرژی مکانیکی، حرارتی و شیمیایی برای جدا کردن لایهها از ساختار تودهای و تبدیل آنها به نانوذرات موردنیاز است.

این روش در مقایسه با روش پایین به بالا غیرقابل کنترل میباشد، زیرا باعث تولید دامنه یوسیعی از نانوذرات می شود و مقیاس پذیر بوده و در مقیاس صنعتی استفاده می شود.

دو روش متداول بالا به پائين:

۱- لیتوگرافی، شامل لیتوگرافی نوری، لیتوگرافی نانو چاپ
 ۱- لیتوگرافی پرتوالکترونی (NILNanoimprint lithography)
 ۱
 (EBLElectron-beam lithography)

۲- زدایش یا اچ کردن شامل زدایش یونی واکنش پذیر (-RIEReactive) ion etching و زدایش یونی واکنش پذیر عمیق (DRIE)

روشهای فیزیکی شامل آسیاب کردن و خرد کردن، جزء روشهای متداول برای خرد کردن مواد تودهای بزرگ و پدید آوردن نانوذرات است.

روش پائین به بالا در سنتز نانوذرات

در این روش با تجمع اتمها تحت شرایط خاص، ساختار اتمی از ابتدا و اتم به اتم تشکیل میشود.

اغلب اين روشها بهصورت خودآرايي هستند

در این روش رشد، بهصورت تناوبی شکل میگیرد، درنتیجه شبکههای بلوری تشکیل شده اغلب از مکانیسم هستهزایی – رشد (تشکیل اولیهی یک هستهی کوچک و رشد ساختار از آن)، پیروی میکنند

اغلب برای کاربردهای خاص و محدود هستند

برای کاربردهای تجاری و صنعتی مناسب نیستند

کنترل پذیری بسیار بالا منجر به سنتز محصولاتی می شود که همه ذرات اندازه تقریباً یکسانی دارند

سه روش متداول پائین به بالا:

۱- رسوب بخار شیمیایی (CVD)

۲- رسوب بخار فیزیکی (PVD)

۳– لایه نشانی اتمی (ALD)

روشهای شیمیایی دیگر شامل سنتز به کمک پلاسما، سل ژل، روشهای هیدروترمال و غیره است که میتوان بهواسطهی اَنها نانوذرات را تولید کرد (۱۵)



شکل ۱. نمایی از روشهای تولید نانوذرات

برخی از واکنش های مهم که توسط نانوکاتالیست فلزی انجام می شوند واکنش هیدروسیلیلاسیون (Hydrosilylation reactions) کاهش تجمع فلزی طلا، کبالت، نیکل، پالادیوم یا پلاتین با سیلان باعث تولید نانوذرات فلزی می شود که واکنش هیدروسیلیلاسیون را کاتالیز می کنند. از نانوذرات pd با عملکرد BINAP و نانوذرات طلا برای هیدروسیلیل استایرن،





در شرایط ملایم استفاده شده است؛ مشخص شد که نانوذرات فلزی از نظر کاتالیزور فعالتر و پایدارتر از تجمعهای pd-BINAP غیر نانوذرهای است.

دروکس آلی (کاهش اکسیداسیون) (organic redox reaction) واکنش ردوکس آلی (کاهش اکسیداسیون) (organic redox reaction) نانوذرات کبالت کاتالیز شود که معمولاً در مقیاس صنعتی برای تولید پلیمر (نایلون ۶ و ۶) استفاده میشود. مثالهای دیگر از واکنش اکسیداسیون که توسط نانوکاتالیستهای فلزی انجام میشوند شامل: اکسیداسیون اتن، اکسیداسیون سیکلواکتان و اکسیداسیون گلوکز است.

COOH

واکنش کوپلینگ هِگ (جفت شدن) کربن– کربن (c-c coupling reactions)

نانوذرات فلزی میتوانند واکنش کوپلینگ C-D مانند هیدروفرمیلاسیون الفینها، سنتز ویتامین E و واکنشهای جفت شدن هک و کوپلینگ سوزوکی را کاتالیز کنند. نانوذرات پالادیوم بهطور مؤثر واکنشهای جفت شدن هک را کاتالیز میکنند. مشخص شد افزایش بار منفی الکتریکی لیگندها بر روی نانوذرات پالادیوم، فعالیت کاتالیزوری آنها را افزایش میدهد.



مزاياى نانوذرات فلزى

-نسبت به حلالها پایدارتر هستند

-نانوذرات فلزی در مایعات، تحت تأثیر نیروی واندروالس قرار می گیرند

-در اثر ترکیب نانوذرات با پلیمرها یا الیگومرها میتوان نانوذرات را فعال کرد، درنتیجه با ایجاد یک لایهی محافظتی میتوان از برهمکنش نانوذرات جلوگیری کرد

–آلیاژهای دو فلز که نانوذرات دو فلزی نامیده میشوند، برای ایجاد اثرات همافزایی در کاتالیز بین دو فلز استفاده میشود.

توليد نانوكاتاليستها

نانوکاتالیستهای فلزی ناهمگن، با جذب نانوذرات بر روی تکیهگاهها آماده می شوند که شامل استفاده از تکیهگاهها برای جذب نانوذرات روی آن ها با تکنیک لیتوگرافی است. امروزه اغلب نانوکاتالیستها به روش تجاری تولید می شوند و اکثر کاتالیزورهای تجاری، هنوز با مخلوط کردن، تکان دادن و پخت مخلوطی از چند جزء تولید می شوند.

برای صرفهجویی اقتصادی و استفادهی بهینه از نانوکاتالیست، معمولاً آن را بهصورت کامپوزیت میسازند و اصلاح شیمیایی بر روی سطح آن اعمال میشود. از معایب روش تجاری این است که مقیاس نانو در این روش بهخوبی کنترل نمی شود درنتیجه عملکرد ضعیفی دارد (۱۵).

نانوکاتالیستها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم میشوند

نانوکاتالیستها، مزایای ترکیبی از هر دو کاتالیست همگن و ناهمگن را دارا میباشند.

کاتالیزور همگن	نانوكاتاليست	كاتاليزور ناهمگن
مزايا	فعايت بالا	مزايا
فعاليت بالا	پایداری بالا	پایداری بالا
گزینش پذیری بالا	گزینش پذیری بالا	سهولت بازيابى
زمان واكنش متوسط	کارایی بالا	سهولت دسترسی
معايب	سهولت جدا شدن	معايب
پایداری کم	مقرون به صرفه	فعالیت کم
بازيابى مجدد سخت	دوستدار محيط زيست	مدت زمان طولانی واکنش

جدول ۱. مقایسه نانوکاتالیست و کاتالیزور همگن و ناهمگن

سیستمهای نانوکاتالیکی باعث میشوند تا تغییرات شیمیایی سریع و انتخابی با عملکرد عالی محصول، همراه با سهولت جداسازی و بازیابی کاتالیزور انجام شود. بازیافت کاتالیست از سیستم، یکی از مهم ترین ویژگیهای هر کاتالیزور قبل از استفاده در فرایندهای شیمیایی است و از فاکتورهای قابل قبول در شیمی سبز می باشد.

نانوكاتاليست همكن

محلول یا سوسپانسیونی از نانوذرات در یک حلال میباشد، کاتالیزور نسبت به واکنش دهنده در یک فاز میباشد. زمانی که نانوکاتالیست ها برای استفاده در محلول طراحی میشوند لازم است چگونگی جلوگیری از تجمع آن ها در نظر گرفته شود، یکی از ویژگی های نانوذرات تجمع ذرات با یکدیگر و تشکیل تودههای بزرگ تر میباشد. اگر از این قضیه جلوگیری نشود نانوذرات مساحت سطح بزرگ خودشان و بقیهی ویژگی هایشان را از دست میدهند. رفتار نانوکاتالیست همکن:

رفتار نانو کانالیست همکن:

کاتالیزور با مخلوط واکنش ترکیب شده و سطح بسیار بالایی از تعامل بین
 کاتالیزور و واکنشدهندهها وجود دارد

بر سینتیک واکنش تأثیر میگذارد ولی بر روی حالت تعادل آن بی تأثیر است
 انرژی موردنیاز برای رسیدن به حالت انتقالی واکنش را کاهش میدهند

 –کاتالیز اسیدی، کاتالیز آلی فلزی و کاتالیز آنزیمی نمونههایی از این کاتالیست هستند (اسیدها و بازها، اغلب کاتالیزورهای بسیار مؤثری هستند زیرا با تأثیر بر قطبش پیوندها، واکنشها را تسریع میکنند)

–باعث افزایش سرعت واکنش (بدون افزایش دما) میشوند و این ویژگی در کاربردهای صنعتی بسیار مؤثر است.

نانوكاتاليست ناهمگن

کاتالیست، در فاز دیگری نسبت به واکنشدهندهها قراردارد. به دلیل قابلیت بازگشت مجدد آنها، بهعنوان کاتالیستهای دوستدار محیطزیست شناخته میشوند، معمولاً جامد هستند یا بر روی یک ماتریس بی اثر جامد فعال می شوند. نامحلول بودن در واکنش حلال، به کاتالیزورهای ناهمگن مربوط است و ازاین رو به راحتی از مخلوط واکنش جدا می شوند (۱۵).

رفتار نانوكاتاليست همگن:

کاتالیست ناهمگن نیاز به بستری دارد که بتواند واکنش را فعال کند، در نانوکاتالیستها، بستر و کاتالیست، برای رسیدن به بهترین عملکرد با هم تشکیل یک نانوکامپوزیت میدهند به عنوان مثال نانوکاتالیستهای TiO2/Au و Fe2O3/Au کاتالیستهای بسیار خوبی برای اکسایش مونوکسید کربن





(co) به دی اکسید کربن هستند. استفاده از این نانو کاتالیست خطرات زیست محیطی مونو کسید کربن را کاهش می دهد.





– تصفیه زیستی فاضلابها

– کاتالیستهای ایمن تر و واکنش پذیر تر

– بهرەورى انرژى

– استفادهی بهینه از ذخایر خوراک

– کاهش گرمایش زمین

– حداقل ضايعات شيميايي

انواع مواد نانو کاتالیست

– نانولولەھاى كربنى

– نانوذرات و نانوخوشههای تک فلزی و دوفلزی

– نانوسيمها

– نانوكامپوزيتها و غيره

خواص ذاتي نانوكاتاليست

ویژگیهای مکانیکی، فاصله باند یا پیوند، ساختار پیوند، خواص مغناطیسی:
 بر ترکیب ماده و اکسیداسیون آن مؤثر است.

– پارامترهای شبکه، چگالی اتمی، انرژی پیوند: بر اندازه، شکل و فاصلهی میان ذرات مؤثر است. – انرژی فعالسازی، انتقال فاز: بر حبس و آزاد شدن انرژی کاتالیستها مؤثر

است (۱۵).

کاربرد نانوکاتالیستها در فرایندهای پالایش

– تصفیه کاتالیستی – آشکارسازی مسیرهای واکنش گوگردزدایی به کمک هیدروژن توسط – میکروسکوپ تونلی

– مطالعه درجای رادیو ایزوتوپ نواحی فعال کاتالیستهای سولفید مولیبدن– کبالت و مکانیسم گوگردزدایی با هیدروژن تیوفن

- برای (USY) با پایه زئولیتی جدید (Mo-Ni) کاتالیست سولفید مولیبدن -نیکل کاربرد در محیط زیست

-کاتالیستهای دی اکسید تیتانیوم نانوکریستالی برای پاک کردن آب از ضایعات آلی

- تبدیل کاتالیستی

- طراحی یک کاتالیست آلیاژی سطحی نیکل -آهن برای رفرمینگ بخار
 - رفرمینگ دیاکسیدکربن توسط کاتالیستهای دو فلزی پایهدار
 - هيدروكراكينگ

-آمادهسازی و کاتالیستیکردن نانوذرات دوفلزی ساختار وارونه هسته –پوسته - پالادیم –طلا کاتالیستهای نیکل، مولبیدن و نیکل – میولبیدن بر روی پایه نیوبیا

در حال حاضر بازار جهانی نانوکاتالیستها در حدود ۸/۷ میلیارد دلار باشد که این مبلغ در سال ۲۰۰۹ به ۵ میلیارد دلار رسید امروزه ۲۳٪ فروش نانوکاتالیستها بهصورت آنزیمهای صنعتی، زئولیتها و نانوکاتالیستهای فلزی می باشد که بیشترین مصرف این نانوکاتالیستها در بخش پالایش نفت و پتروشیمی می باشد. بخشهای داروسازی، صنایع غذایی و فرایندهای زیست محیطی به ترتیب در رتبه اولویتهای دوم تا چهارم در استفاده از نانوکاتالیستها دارند.

مزایا و معایب نانوکاتالیست

معايب	مزايا	وبزگىھا
	حداكثر سطح فعال به ازاى واحد جرم و حجم	
استعداد اتصال به هم و تجمع	شکل و اندازهی قابل کنترل	فيزبكى
	قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش	
	² زینش پذیری و بازدهی بالا	
-	تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی	شیمیایی
	طبيعي و سنتزى	

۳-حذف رنگ با نانوكاتاليست اكسيد روي

اکسیدهای مورداستفاده برای رنگزدایی شامل ZnO، SnO2 و ZnO هستند. اعتقاد بر این است که رنگزدایی یک رنگ طبق مکانیسم زیر انجام میشود: زمانی که یک کاتالیزور TiO2 در معرض تابش UV قرار می گیرد، الکترونها از لایه ظرفیت به سمت بالا هدایت می شوند و نوار رسانایی و یک جفت الکترون-حفره تولید می شود [۶].

كاتاليست $e_{cb}^+ + h_{vb}^- = e_{cb}^-$ كه در آن $e_{cb}^- = e_{cb}^-$ بهترتيب الكترونهاى لايه هدايت و جاى خالى الكترون در لايه ظرفيت هستند. هر دوى اينها مىتوانند به سطح كاتاليزور منتقل شوند، جايى كه مىتوانند در يک واكنش ردوكس با ديگرگونههاى موجود در سطح وارد شوند. در بيشتر موارد، واكنش ردوكس با ديگرگونههاى موجود در سطح واركنش دهد تا OH توليد h_{vb}^+ مىتواند به راحتى با D20 متصل به سطح واكنش دهد تا OH توليد كند، درحالى كه e_{cb}^- مىتواند با O2 براى توليد آنيون سوپراكسيد اكسيژن واكنش نشان دهد [۶].

$$\begin{split} h^{\scriptscriptstyle +} H \tau O \to H^{\scriptscriptstyle +} + O H^{\bullet} \\ e^-_{cb} + O \tau \to O \tau^{-\bullet} \end{split}$$





این واکنش از ترکیب الکترون و حفرهای که در مرحله اول ایجاد می شود جلوگیری می کند. •OH و •-O۲ سپس می تواند با رنگ واکنش داده و گونههای دیگری را تشکیل دهد و بنابراین عامل رنگ زدایی رنگ است (۶).

> $HrO + Or^{\bullet} \rightarrow HrOr$ $HrOr \rightarrow OH^{\circ}$ $OH^{\bullet} + dye \rightarrow dye_{ox}$ $Dye + e_{ob}^{-} \rightarrow dye_{red}$

این روش بسیار عالی برای تصفیه پسابهای صنعتی رنگی و صرفهجویی در مقادیر زیاد آب بهویژه در کشوری مانند ایران که با کمبود آب تمییز مواجه است، در نظر گرفته میشود. در این قسمت به بررسی حذف رنگ مالاکیت سبز از آب شبیهسازی شده با استفاده از اکسید روی با تابش نور UV در زمانهای مختلف می پردازیم.

تهيه نانوذرات اكسيد روى

۶۰ گرم پودر اکسید روی با استفاده از ترازوی الکترونیکی اندازه می گیرند. اکسید روی وزن شده در یک قسمت سرامیکی قرار داده شده و در کوره قرار داده می شود و به مدت چهار ساعت در دمای ۶۰۰۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. سپس تا دمای اتاق خنک شده، در هاون آسیاب شده و به عنوان اکسید روی خالص نشده به عنوان خالص (UZnO) برچسب گذاری می شود. اکسید روی خالص نشده بده نوان راUZnO بیشتر مورداستفاده قرار می گیرند.

تهيه محلول مالاكيت سبز

محلول استوک محلول رنگ مالاکیت سبز با حل کردن ۱ گرم رنگ تجاری مالاشیت سبز (گرید فلوکا) در ۱ لیتر آب مقطر برای به دست آوردن غلظت ۱۰۰۰ میلیگرم در لیتر تهیه شد. محلولهای رنگی تجربی با غلظتهای موردنظر با غلظت مناسب محلول استوک تهیه می شوند. **آزمایش**

فعالیت اکسید روی خالص و ناخالص برای حذف رنگ مالاکیت سبز (MG) مورد مطالعه قرار گرفت. این آزمایش تحت نور فرابنفش در یک فوتوراکتور انجام شد. ۲۵.۰–۱۵. گرم از پودر فوتوکاتالیست UZnO و CZnO در یک راکتور حاوی ۱۰۰ میلیلیتر محلول آبیرنگ MG (۵۰ میلیگرم در لیتر) قرار داده شد و به مدت ۵ دقیقه بهصورت مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط در معرض نور UU قرار گرفت. لامپ UU با توان قطعی ۱۵ وات، ۲۲۰ ولت و فرکانس ۶۰ هرتز بهعنوان منبع UV استفاده شد و موازی با راکتور قرار گرفت. نمونهها در فواصل منظم ۳۰ دقیقه ایدازه گیری شد تا تغییر رنگ MG بررسی شود. سوسپانسیون حاصل به مدت ۵ دقیقه در دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ شد و با کاغذ صافی واتمن ۴۵/۰ میکرومتر میلیپور فیلتر شد تا ذرات کاتالیزور حذف شوند قبل از اندازه گیری جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر. (۲) UV-Vis شوند قبل از اندازه گیری جذب با استفاده از اسپکتروفتومتر . ۳۰۶

$\left[\left(A_{o}-A_{t}\right)/A_{o}\right]\times\cdots$

که در آن A0 جذب رنگ در مرحله اولیه است، At جذب رنگ در زمان t (۷) اثر دوز کاتالیست

شکل ۲ اثر دوز کاتالیزور را بر تجزیه MG توسط ZnO خالص شده (CZnO) و ZnO خالص نشده (UZnO) نشان می دهد. درصد حذف یا تخریب از ۹۴.۳۱ درصد به ۹۵.۷۴ درصد برای ZnO خالص شده و از ۹۲.۷۱ به ۹۴.۵۲ درصد برای ZnO خالص نشده افزایش یافته است زیرا دوز از ۲۵. به ۵.۰ گرم افزایش یافت، اما برای CZnO2 به ۳۲.۳۴ درصد کاهش یافت و برای ۸۵.۳۲ CZnO درصد افزایش یافت در ۱۵ گرم به مدت ۱۲۰ دقیقه. اثر برای ۸۷.۰۲ CZnO درصد افزایش یافت در ۱۵ گرم به مدت ۱۲۰ دقیقه. اثر افزایش درصد حذف یا تخریب MG با افزایش دوز از ۲۰۵–۵۰ گرم، احتمالاً به دلیل مکانهای فعال کاتالیزوری بیشتر و سطح جذب بالاتر برای تولید رادیکالهای فعال برای تجزیه رنگ در دسترس است (۸). افزایش بیشتر دوز کاتالیست از ۲۰–۱۵۰ گرم منجر به کاهش شد. این به دلیل اثر پراکندگی نور و افزایش تجمع ذرات است؛ بنابراین میتوان نتیجه گرفت که دوز بالاتر کاتالیزور ممکن است هم از نظر تجمع و هم از نظر کاهش میدان تابش به دلیل پراکندگی نور مفید نباشد.



شکل ۲. اثر دوز کاتالیست بر تجزیه MG توسط CZnO و UZnO و UZnO اثر زمان تابش

اثر زمان تابش بر درصد حذف یا تخریب MG توسط ۵.۰ گرم ZnO خالص شده و خالص نشده در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده میشود که با افزایش زمان تابش از ۳۰ دقیقه به ۱۵۰ دقیقه درصد تخریب MG از ۸۹.۶۷ به ۸۸.۴۸ درصد برای CznO و از ۸۱.۹۰ به ۹۶.۳۱ درصد UZnO افزایش یافته است. این نشان میدهد که تخریب UV مالاکیت گرین به طور مستقیم با زمان تابش متناسب است.



شکل ۳. اثر زمان تابش بر درصد تخریب MG توسط CZnO و UZnO و UZnO حذف رنگ با نانوکا تالیست TiO2

TiO2 یکی از پایدارترین و واکنش پذیرترین کاتالیستهاست و در سه فاز آنافاز، روتیل و بروکیت وجود دارد (۱۳) این نانوذره دارای شکاف انرژی بالا ۲/۳– الکترونولت است. در نوری با طول موج تقریبی ۳۸۰ نانومتر خاصیت فوتوکاتالیستی از خود نشان میدهد که در ناحیه ی فرابنفش نور خورشید قرار دارد. از آنجایی که در نور خورشید فقط درصد کمی فرابنفش وجود دارد منبع فرابنفش دیگری نیاز است که واکنشهای اکسید و احیا روی سطح آن بهخوبی





رخ میدهد. حذف سمیت آبهای آلوده حاوی آلایندههای آلی، با استفاده از TiO2 و نور خورشید بخش عظیمی از تحقیقات را به خود اختصاص میدهد. این کاتالیستها با جذب تابش فرابنفش، پیوند H2O را می شکند و رادیکال هیدروکسیل تولید می شود که با اکسیژن هوا تبدیل به هیدروژن پراکسید می شود و می تواند مواد سمی و آلایندههایی که به وسیله تصفیهی بیولوژیکی حذف نمی شوند به دی اکسید کربن و آب و مواد معدنی بی ضرر تبدیل کند. کاتالیست TiO2 با احیای کاتالیتیکی قادر به حذف مؤثر رنگ و پساب می باشد. بدین ترتیب که با احیاء فلزات با بار مثبت باعث می شود که رنگ از آب حذف می شوند برای استفاده از عملکرد TiO2 در یک روش پودر DTO2 را به جریان آب و غیره اضافه می کنند و در معرض پرتو فرابنفش قرار می دهند. در روشهای دیگر DTO2 را روی سطح یک ماده پایه پوشش می دهند و این ترکیبات را در جریان آب و نظیر آن قرار می دهند.

TiO2 باعث پاکسازی مواد شیمیایی که در آبهای صنعتی وجود دارد مانند ترکیبات سمی آلی، ترکیبات آمینی، کتونی، آلدهید غیره میشود. دلایلی که TiO2 بهعنوان یک عامل مهم در پاکسازی فاضلاب مورداستفاده قرار می گیرد:

الف–روندپاکسازی فاضلاب با استفاده از TiO2 در شرایط جو موج<mark>و</mark>د امکان پذیر است.

ب- كاتاليست TiO2 ارزان بوده و بازده بالايي دارد.

ج- اکسیداسیون سوبسترا به دیاکسیدکربن بهطور کامل انجام میشود.

د- فرایند با پتانسیل بالا انجام میشود و در تکنولوژی صنعتی جهت سمزدایی فاضلاب استفاده میشود [۱۴]

رنگهای آزو دستهای از رنگهای مصنوعی هستند که ۶۰ تا ۷۰ درصد کل رنگهای صنعتی به خصوص نساجی را تشکیل می دهند. این رنگهای محلول در آب را نمی توان از طریق روش های بیولوژیکی معمولی حذف کرد زیرا ویژگی کمبود الکترون پیوند آزو از کانی سازی باکتریایی جلوگیری می کند. بیشتر این رنگها مسئول ایجاد سرطان مثانه انسان، سار کوم طحال، سرطان کبد و ناهنجاری های کروموزومی در سلول های پستانداران هستند. اثرات جهش زا، سرطان زایی و سمی رنگهای آزاد و مشتقات آریل آمین که در طی تبدیل احیاکننده دلیل تشکیل رادیکال های آزاد و مشتقات آریل آمین که در طی تبدیل احیاکننده پیوند آزو ایجاد می شوند (۹) (Orange ایپیوند N=N، به طور گسترده در منسوجات، کاغذ، مواد غذایی، چرم و لواز مآرایشی و رنگرزی استفاده می شود؛ بنابراین در پساب صنایع مربوطه یافت می شود و بنابراین اثرات زیست محیطی زیادی دارد.

در چند دهه اخیر، TiO2 بهطور گستردهای بهعنوان کاتالیست برای تجزیه رنگ از سیستم آبی (۱۰) استفاده شده است. بااینحال، استفاده از TiO2 بهعنوان کاتالیست به دلیل شکاف باند بزرگ آن که منجر به استفاده از نور UV برای تحریک عکس شد، محدود شد. برای حل این مشکل، تلاشهای قابلتوجهی برای اصلاح TiO2 از طریق کاهش شکاف نواری از طریق ناخالصسازی آن با فلزات و غیرفلزات مختلف انجام شده است. آساهی و همکاران (۱۱) دریافتند که گونههای آنیونی در مقایسه با گونههای کاتیونی برای ناخالصسازی بهتر است. ناخالصسازی نیتروژن در TiO2 بهعنوان یکی از

مؤثرترین راهها برای کاهش شکاف نواری در نظر گرفته می شود، زیرا حالت p نیتروژن با اختلاط با حالت p۲ اکسیژن TiO2 به کاهش شکاف نوار کمک می کند. تخریب موفقیت آمیز آلایندههای مختلف آب توسط TiO2 با N دوپ شده گزارش شده است.

در این مطالعه، TiO2 با اندازه نانو (≤ ۱۰ نانومتر) با روشی بسیار ساده سنتز شده است. مواد با اندازه گیری XPS ، TEM ، DRS ، XRD و BET مشخص شدهاند. سپس از مواد سنتز شده برای رنگزدایی رنگ Orange II در سیستم آبی تحت تابش نور مرئی پس از رسیدن به تعادل جذب در تاریکی استفاده شده و. ایزوترم جذب رنگ به دلیل اهمیت جذب در فرآیند فوتوکاتالیز ناهمگن مورد مطالعه قرار گرفته است. تأثیر پارامترهای تجربی، یعنی دوز -N رنگزدایی نیز مورد مطالعه قرار گرفت (۱۲).

نتيجه گيرى

باآنکه کاتالیستها دارای قدمتی برابر صنعت شیمی است، اما پیشرفتهای اخیر در نانوکاتالیزورها، تغییر جهت سریعی را در موازنه سیاسی و اقتصادی بازار سوختهای فسیلی ایجاد کرده است. بهطوری که این پیشرفتها به همراه دیگر تحولات تکنولوژیک موجب شده است که کنترل و جهتدهی نقش این کشورها در دست صاحبان فناوری قرار گیرد. ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیست مهیا کرده است. سطحفال بالا و گزینش-پذیری عالی در نانوکاتالیستها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش میشود. نانوکاتالیست، محاسن کاتالیستهای همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است. ساختارهای نانوکاتالیستی بسیار متنوع هستند؛ همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آنها توسط اصلاح شیمیایی آسان است. هرچند روند تحقیقات در زمینه-ی سازوکار (Mechanism) واکنشهای نانوکاتالیستها، کند و زمینه-ی سازوکار (mechanism) دانشهای این علم، بهسرعت ادامه دارد و پراکنده بوده است، تحقیقات در سایر جنبههای این علم، بهسرعت ادامه دارد و

پتانسیل اکسید روی خالص شده و خالص نشده بهعنوان کاتالیست مؤثر برای تجزیه رنگ مالاکیت سبز از محیط آبی با استفاده از نور UV شناسایی شده است. مشخص شد که تخریب MG توسط هر دو فوتوکاتالیست تحت تأثیر دوز جاذب و زمان تابش قرار می گیرد. مطالعه حاضر نشان داد که اکسید روی خالص شده و خالص نشده، ZnO می تواند به طور مؤثر به عنوان کاتالیست کارآمد برای تجزیه رنگهای مالاکیت سبز از محلول های آبی و پسابها استفاده شود.

منابع

- T. Robinson et al., Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology. 77(3) (2001) 247-275.
- [2] Ezgi, B. Mufit, Y. Mustafa, Removal efficiency of a calyx [4] arene-based polymer for watersoluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines, Journal of Hazardous Materials. 162 (2008) 960-966.
- [3] M. Mehra, T.R. Sharma, Photo catalytic degradation of two commercial dyes in aqueous phase using photo catalyst TiO2, Advances in Applied Science Research. 3(2) (2012) 849-853.





- [4] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, Waste management. 27(9) (2006) 1 -8
- [5] Ahmad et al., Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater, RSC. Adv. 5(39) (2015) 30801–30818.
- [6] J. Jeni, S. Kanmani, Solar nanophotocatalytic decolorisation of reactive dyes using titanium dioxide, Iran J. Environ. Health. Sci. Eng. 8(1) (2011).
- [7] Chijioke-Okere O. Maureen. Photocatalytic Degradation of a Basic Dye Using Zinc Oxide Nanocatalyst
- [8] S. Mioara, Z. Carmen, Advanced oxidation processes for decolorization of aqueous solution containing acid red G azo dye, Central European Journal of Chemistry. 2(4) (2004) 573-588
- [9] Chung K T, Stevens S E & Cerniglia C E, Crit RevMicrobiol, 18 (1992) 175.
- [10] Xu N, Shi Z, Fan Y, Dong J, Shi J & Hu M Z C, Ind EngChem, Res 38 (1999) 373
- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K & Taga Y, Science, 293 (2001) 269
- [12] Dhruba Chakrabortty & Susmita Sen Gupta .Removal of Orange II dye from aqueous solution by adsorption and photodegradation with visible light in presence of nitrogen doped titania nanocatalyst
- [13] S. Watson, D. Beydoun., J. Scott and R. Amal. 2004. J. Nanopart. Res., 6, 193–207
- [14] Desrosiers, K., Ingraham, W., Van Matre, A. 2004. TiO2 photocatalysis for organics[15] chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com





مدیریت راهبردی توسعه علم و فناوری کاتالیست در ایران

محمد عابدی آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mabedi@irost.ir گروه صنایع معدنی و کاتالیستها، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

چکیدہ:

ایران یکی از بزرگترین کشورهای دارنده ذخایر نفت و گاز دنیا است که بخشی زیادی از نفت خام و گاز آن بهصورت خام صادر و بخش دیگری از آن در پالایشگاههای کشور و صنایع پتروشیمی به مواد باارزشتری تبدیل میشود که مبتنی بر فرآیندهای کاتالیستی هستند. بخش مهمی از کاتالیستهای موردنیاز از خارج تأمین شده و بخش دیگری از آن و بخصوص کاتالیستهای پالایشگاهی در داخل کشور توسط تولیدکنندگان کاتالیست تولید میگردد. بهمنظور دستیابی به دانش فنی فرایندهای شیمیایی و پتروشیمیایی جدید نیاز به برنامهریزی راهبردی در دانشگاهها و پژوهشگاههای کشور با همکاری تولیدکنندگان و بهرهبرداران صنعت کاتالیست میباشد. در این مقاله ضمن پرداختن به موضوع اهمیت کاتالیست و آسیبشناسی آن در ایران، پیشنهاداتی برای برنامهریزی توسعه علم و فناوری تولید کاتالیستهای مورد نیاز کشور ارائه شده است.

واژه های کلیدی: مدبربت راهبردی، توسعه علم و فناوری، کاتالیست

مقدمه

مدیریت راهبردی تجزیه و تحلیل مسایل مهم سازمان به منظور تعیین ماموریت، چشم انداز و توسعه برنامهها در جهت دستیابی به اهداف سازمان میباشد و برای این منظور به پایش و ارزیابی نقاط قوت و ضعف سازمان و فرصتها و تهدیدهای پیش روی آن پرداخته میشود [۱].

در شیمی به موادی کاتالیست گفته میشود که با تغییر مسیر واکنش و کاهش انرژی فعالسازی مورد نیاز، سرعت واکنش را تغییر داده و دسترسی به محصول را با انتخاب پذیری بیشتری امکانپذیر میسازد.

بر اساس آمار سال ۲۰۲۰ ایران با دارا بودن ۲۰۹ میلیارد بشکه ذخیره نفت خام و ۱۲۰۰ تریلیون فوت مکعب ذخیره گاز به ترتیب سومین و دومین کشور دارنده ذخایر نفت و گاز دنیا بوده [۲] و یکی از مهمترین کشورهای تامین کننده انرژی دنیا می باشد، که ضرورت دارد بجای خام فروشی و صادرات نفت و گاز، با تولید محصولات با ارزش از آنها، آینده اقتصاد خود را رقم بزند. لازم به ذکر است که برخی از این ذخایر با سایر کشورهای همسابه مشترک بوده و در صورت عدم برنامهریزی برای استفاده از آنها طرف مقابل از آن بهرهبرداری نموده و بیشتر از سهم خود از آن برخوردار خواهد شد.

به منظور فرایند کردن نفت و گاز و تبدیل محصولات پالایشگاهی و پتروشیمیایی از آن نیاز به فرایندهای شیمیایی میباشد که اکثر آنها مبتنی بر کاتالیست میباشند. بنابراین کاتالیست به عنوان یک کالای استراتژیک و گلوگاه فنی نقش مهمی در اقتصاد کشور دارد. با توجه به وارداتی بودن بخش قابل ملاحظهای از کاتالیستهای کشور و به دلیل نقش مهمی گه در آینده کشور دارد، ضروری است که برای تولید آنها و بهخصوص کاتالیستهای جدید در بخش پژوهش و فناوری کشور برنامهریزی مناسبی انجام شود.

آسیب شناسی صنعت کاتالیست ایران

آسیب شناسی صنعت کاتالیست کشور نشان میدهد، به دلیل نبود برنامهریزی راهبردی و فقدان نقشه راه مناسب یا عدم به روزرسانی آن در صنعت کاتالیست کشور، توسعه این صنعت عمدتاً با رویکرد فشار علم و فناوری و توسط نهادهای

پژوهشی صورت گیرد که به دلیل عدم ارتباط تنگاتنگ این نهادها با تولید کنندگان و بهره برداران کاتالیست، عمده فعالیتهای انجام شده هدفمند نبوده و بیشتر صرف تولید مقاله شود.

از طرفی شرکتهای خارجی دارنده دانش فنی فرآیند محصولات شیمیایی و پتروشیمیایی در قالب همکاریهای بینالمللی با دیگر شرکتهای خارجی، خرید خدمات فناورانه ازجمله كاتاليست را نيز به كشورهاى خريدار دانش فنى تحميل میکنند. همچنین خرید کاتالیست از بنگاههای داخلی با دو مشکل عمده عدم پوشش ریسک و تضمین کیفیت همراه است. این مسئله سبب شده که متقاضیان کاتالیست را در تصمیم گیری به مصرف کاتالیست تولید داخل با تردید مواجه سازد. با توجه به اینکه منطقه خاورمیانه ۴۸٪ از ذخایر نفت و ۲۸٪ ذخایر گاز دنیا را در خود جای داده است. این منطقه در سال ۲۰۱۷ حدود ۹٪ از فرآوردههای نفتی و ۲۰۱۶ از محصولات پتروشیمی دنیا را تولید می کرده که سهم ایران ۳۱٪ بوده است. میزان تولیدات پتروشیمی خاورمیانه از ۷۵ میلیون تن در سال ۲۰۱۷ به ۱۱۰ میلیون تن در سال ۲۰۳۰ و ۱۵۵ میلیون تن در سال ۲۰۵۰ خواهد رسید. لذا می توان این منطقه را از مهم ترین مصرف کنندگان کاتالیست در حال حاضر و آینده محسوب کرد. ارزش کل محصولات تولیدی در صنعت پتروشیمیایی دنیا چیزی در حدود ۴۰۰۰ میلیارد دلار می باشد، در حالی که ارزش كاتاليست مصرفي أن حدود ۳۰ ميليون دلار است. كاتاليستها داراي كاربردهاي گستردهای از محیط زیست (مبدلهای کاتالیست اگزوز خودروها) تا فرایندهای پالایشگاهی، پتروشیمیایی، شیمیایی، پلیمری، غذایی و دارویی می باشند که در شکل ۱ مقدار درصد سهم بازار آنها در سالهای ۲۰۱۳، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۹ نشان داده شده است.







شکل ۱. کاربردها مختلف کاتالیست و ارزش جهاتی آن در سالهای ۲۰۱۳، ۲۰۱۶ و ۲۰۱۹ [۳].

بحث و نتیجهگیری

آينده كاتاليستهاي پالايشگاهي

تا سال ۲۰۳۰ با توسعه انرژیهای تجدیدپذیر، میزان تقاضا برای سوختهای فسیلی و نفت کاهش یافته و به سمت مواد اولیه شیمیایی (پتروشیمیایی) افزایش مییابد. در حال حاضر بازده فرایندهای پالایشگاهی برای تولید هیدرو کربودهای کوچک (C2-C4) ۱۵–۸ درصد است که با توسعه کاتالیستهای چند عاملی تا ۴ برابر افرایش خواهد یافت.

پالایشگاههای آینده از طریق پیشرفت در سه حوزه درهم تنیده عمل خواهند نمود:

به حداکثر رساندن تولید مواد شیمیایی با جذب و استفاده یکپارچه کربن که منجر به کاهش انتشار گازهای گلخانهای همراه با استفاده از انرژیهای تجدیدپذیر در فرآیند میباشد.

تسریع فرآیند با هوشمند نمودن کامل فرآیند و کاهش تعداد مراحل عملیات واحد، در نتیجه به طور قابل توجهی انرژی و هزینههای سرمایهگذاری را کاهش میدهد.

در واقع، موفقیت پالایشگاه آینده متکی بر توسعه فرآیندهای اقتصادی کارآمد بر اساس فرآیندهای حداقل مراحل است. ترکیبی از کاتالیزورهای چند منظوره جدید، مفاهیم جدید راکتور، تسریع فرآیند، و ادغام هوشمند انرژیهای تجدیدپذیر باید منجر به توسعه فرآیندهای جدیدی شود که بازدهی بیش از ۸۰ درصد وزنی مواد شیمیایی حاصل از نفت خام را به شیوهای مقرون به صرفه و مسئولانه از نظر زیست محیطی انجام دهد [۴].

بازیگران داخلی صنعت کاتالیست

سیاستگذاران (کمیسیون انرژی مجلس شورای اسلامی)، فن آوران (پژوهشگاهها، دانشگاهها، واحد تحقیق و توسعه و شرکتهای دانش بنیان بخش خصوصی)،تولید کنندگان (تولیدکنندگان کاتالیست) و بهره برداران (خودرو سازان، صنایع فولاد، پالایشگاهها، صنایع پتروشیمی، صنایع شیمیایی) مهمترین بازیگران صنعت کاتالیست کشور بوده که دارای پتانسیل گستردهای به منظور تحقیق، توسعه فناوری و تولید کاتالیستهای مورد نیاز کشور میباشند.

وجود دانشجویان دکتری و محققان پسا دکتری (سالانه حدود ۱۲۰۰ دانشجوی دکتری در رشته های شیمی، مهندسی شیمی و مواد در دانشگاههای وزارت عتف پذیرفته می شوند)، وجود پژوهشگاهها، دانشگاهها و شرکتهای دانش بنیان درگیر حوزه کاتالیست، انجمن تولید کنندگان کاتالیست و جاذب کشور (تولیدکاتالیستهای پالایشگاهی و تعدادی از کاتالیست های پتروشیمیایی و

شیمیایی)، وزارت نفت، پالایشگاهها و صنایع پتروشیمی، معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و صندوق حمایتی آن از مهمترین پتانسیلهای کشور در این زمینه هستند که ضرورت دارد ضمن دستیابی به سند بروزشده صنعت کاتالیست کشور، در کنار یکدیگر تشکیل کنسرسیومهای مشترک داده و به منظور ارتقاء صنعت کاتالیست کشور برنامه ریزی نمایند. در جدول ۱ مقایسه تعداد مقالات (مرجع اسکوپوس) [۵] و پتنتهای منتشر شده در هر یک از کشورها (از سایت که نتایج نشان می دهد، کشور ایران در مقایسه با کشورهای پیشرفته و صاحب که نتایج نشان می دهد، کشور ایران در مقایسه با کشورهای پیشرفته و صاحب مقاله از تضعیت نسبتا مناسبی برخوردار است اما متاسفانه تعداد پتنتهای کمی مقاله از تضعیت نسبتا مناسبی برخوردار است اما متاسفانه تعداد پتنتهای کمی زمینه برای توسعه علم و ایجاد دانش فنی و دستیابی به فناوری تولید کاتالیستها در کشور فراهم گردد.

پیشنهادات و ارائه راه کار

ایجاد کنسرسیوم مشترک بین بازیگران صنعت کاتالیست کشور و تعیین شرح وظایف برای هریک از بازیگران

هدفمند کردن تحقیقات بنیادی و کاربردی کشور در حوزه کاتالیست با تجزیه و تحلیل مقالات و پتنتها و تولیدات شرکتهای مطرح دنیا و تعیین نقشه راه ایجاد استراتژی مالکیت فکری و قرار دادن سهم برای هریک از بازیگران موضوع کاتالیست

انجام تحقیقات آزمایشگاهی و بنچ در دانشگاهها و پژوهشگاهها

پایش و ارزیابی نتایج تحقیقات در کمیته منتخب کنسرسیوم و نتیجه گیری برای ادامه راه

انجام مراحل پایلوت در پژوهشگاهها و شرکتهای منتخب انجمن تولید کنندگان انجام مرحله تولید در شرکتهای انجمن تولید کنندگان

ایجاد ارتباط با دانشمندان و محققان برجسته صنعت کاتالیست دنیا و همچنین شرکتهای مطرح تولید کننده کاتالیست دنیا





جدول ۱. مقایسه پتنتها و مقالات منتشر شده کشورهای مختلف با کلید واژه کاتالیست در عنوان

آمریکا (US)	دانمار ک (DK)	انگلستان (GB)	آلمان (DE)	ژاپ <i>ن</i> (JP)	هند (IN)	چ ین (CN)	کرہ جنوبی (KR)	عربستان (SA)	ترکیه (TR)	ايران (IR)	تعداد کل (عدد)	
<u>የፕዮ</u> አዮ	۱۱۹۱	9158	١١٣٩٨	19784	188.1	84441	AY87	11754	1941	۸۹۰۹	7472.0	مقاله
4104	٨٠	444	1444	۴۳۴۷	۳۰۰	588	1.75	740	r	٩	۲۳۳۵۱	پتنت ۱
44189	174	۵۹۹۲	۳۴۵۳	22162	۴۹۴۳	84871	12+14	49	-	- (YYA)	22237	پتنت ۲
۳۳۱/۰۰	۵/۷۹	FY/AA	٨٣/٧٨	185/44	۱۳۸۰/۰۰	1429/22	۵۱/۲۶	۳۴/۸۱	٨۴/٣۴	۸۳/۹۹		جمعیت (م ن)

منابع

[1] https://sharifstrategy.org/strategic-managementand-business-policy/ (2022)

[2] https://www.eia.gov/international/analysis/country/IRN (2022)

[3] https://vcmstudy.ir (2022)

[4] M. A. Alabdullah, A. R. Gomez, J. Vittenet, A. Bendjeriou-Sedjerari, W. Xu, I. A. Abba, & J. Gascon, A viewpoint on the refinery of the future: Catalyst and process challenges. ACS Catalysis, 10 (2020), 8131-8140.

[5] https://www.scopus.com/ (2022)

[6] https://patentscope.wipo.int/search/en (2022)

[7] https://patft.uspto.gov/ (2022)





بررسی احیاء کاتالیست SAPO-34 تجاری مستعمل در فرآیند تبدیل متانول به الفین (MTO)

اعظم اکبری^۱، حجت اله حاجی اندواری ^۱، محمدرضا امیدخواه ^۲، محمدرضا طاهراصلانی ^۱ آدرس ایمیل نویسنده مسئول: a.akbari@ccerci.ac.ir ^۱پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران ^۲گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: بازیابی کاتالیست تجاری ساپو ۳۴ مستعمل و غیرفعال شده در فرآیند MTO، با موفقیت انجام شد. کک گرفتگی عامل اصلی غیرفعال شدن این کاتالیست شناخته شد. پس از بازیابی مساحت سطح و حجم حفرات کاتالیست احیا و عملکرد آن در تولید الفین های سبک مشابه کاتالیست تازه بوده است. **واژه های کلیدی:** متانول به الفین (MTO)، کاتالیست، SAPO-34، کک گرفتگی، بازیابی

مقدمه

تبدیل گاز طبیعی و زغال سنگ به متانول و سپس تبدیل آن به الفین های سبک با ارزش افزوده بالاتر در فرآیند MTO در صنعت حائز اهمیت است. در مطالعات مربوط به فرآیند MTO انواع مختلفی از کاتالیست های زئولیتی یا غربال های مولکولی نظیر ZSM-5 و انواع SAPO در شرایط عملیاتی مختلفی بکار رفته اند [1]. نتایج تحقیقات در زمینه کاتالیست ها، مکانیسم واکنش ها و فرآیند تشکیل الفین ها از متانول نشان داده اند که زئولیت های خانواده SAPO، به ویژه SAPO-34، دارای عملکرد کاتالیستی رضایت بخش و گزینش پذیری بالایی داشته که مربوط به اسیدیته مناسب و پایداری گرمایی منحصر به فرد آن ها است. با این حال، این واکنش در حضور کاتالیست SAPO-34 همچنان با مشكل غيرفعال شدن سريع كاتاليست مواجه است [۲،۱]. میزان فعالیت کاتالیست های صنعتی تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله کک گرفتگی، از بین رفتن فاز فعال، کاهش پایداری های حرارتی و مکانیکی قرار دارد که هر کدام به شکلی مجزا می توانند به کاهش فعالیت و در نهایت غیرفعال شدن کاتالیست منجر گردند [۴،۳]. در مورد کاتالیست SAPO-34 کک گرفتگی عامل اصلی غیر فعال شدن کاتالیست است. تشکیل رسوبات کربنی منجر به پوشانده شدن سایت های اسیدی، مسدود شدن کانال های زئولیت و در نهایت غیرفعال شدن کاتالیست می شود. بنابراین، بازیابی به عنوان یک مرحله ضروری برای احیای فعالیت کاتالیست غیر فعال شده SAPO-34 در فرآيند MTO به حساب مي آيد [۵–۳].

در این مقاله، فرآیند احیا کاتالیست مستعمل صنعتی این فرآیند با استفاده از احتراق توسط هوا به عنوان یک روش صنعتی، ارزان مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربى

یک راکتور بستر سیال آزمایشگاهی برای انجام واکنش MTO و همچنین بازیابی کاتالیست مستعمل صنعتی که در اثر کک گرفتگی در حین واکنش فعالیت خود را ازدست داده، استفاده شد. این راکتور با نسبت طول به قطر حدود ۴۰ در یک کوره الکتریکی عمودی تعبیه شده و دمای بستر کاتالیستی با استفاده از یک ترموکوپل در وسط بستر اندازه گیری و کنترل می شود. محصولات واکنش نیز به صورت آنلاین با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی

Agilent 7890A مجهز به دو أشكارساز FID و TCD آناليز و ثبت شده است.

در آزمایش تست و بازیابی کاتالیست در رآکتور، ابتدا کاتالیست تازه در رآکتور بارگذاری شده و پس از رسیدن رآکتور به دمای واکنش (۴۶۰ درجه سانتی گراد) خوراک مایع (حاوی ۷۰ درصد وزنی متانول) در فشار اتمسفر و سرعت فضایی $^{-1}$ A به راکتور تزریق شد. در نهایت، پس از انجام واکنش و غیر فعال شدن کاتالیست در اثر کک گرفتگی، واکنش متوقف و عملیات بازیابی انجام می گردد. بدین منظور ابتدا تزریق جریان گاز نیتروژن به منظور حذف هیدروکربن های باقی مانده در راکتور انجام شده و سپس دمای راکتور از ۴۶۰ به دمای \mathbf{O}° ۰۰ افزایش می یابد. عملیات بازیابی نمونه کاتالیستی با تزریق جریان هوا آغاز و طی مدت زمان مشخصی انجام می شود. سپس راکتور تا دمای ۴۶۰ درجه سانتی گراد خنک گردید تا تأثیر بازیابی بر فعالیت کاتالیست بررسی شود.

در پایان مرحله احیا، اثر عملیات بازیابی نه تنها روی فعالیت کاتالیست بازیابی شده بلکه روی ساختار آن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. این بررسی ها با استفاده از آنالیزهای TGA و BET انجام شد.

نتيجه ها و بحث

آنالیز TGA مربوط به کاتالیست مستعمل در این تحقیق، در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل درصد کک گرفتگی کاتالیست در این فرآیند حدود ۱۱.۵ درصد بوده که در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد حذف شده است. نتایج آنالیز TGA مربوط به کاتالیست بازیابی شده (در شکل نشان داده نشده) نشان می دهد که روش بازیابی بکار رفته منجر به حذف کامل کک از سطح کاتالیست مستعمل و احیا آن شده است. تصاویر مربوط به کاتالیست صنعتی مستعمل و کاتالیست بازیابی شده با روش بکار رفته در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل کک گرفتگی در حین واکنش کاملا مشهود است و به عنوان دلیل اصلی غیرفعال شدن کاتالیزور محسوب می شود. پس از احیا، کک از سطح کاتالیزور حذف و رنگ آن روشن شده است.



سومین کنفرانس کاتالیست ایران ۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱ سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران









شکل ۲. نمونه های کاتالیستی (الف) مستعمل و (ب) پس از بازیابی

یکی از مسائل مهم در اثربخشی احیا این کاتالیزور و روش بکار رفته این است که مشخصات ساختاری و خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزور احیا شده محفوظ باشد تا عملکرد قابل قبول در تولید الفین های سبک از متانول در طول واکنش را داشته باشد. نتایج آنالیز BET برای شناسایی مشخصات بافتی کاتالیست مستعمل و کاتالیست احیا شده در جدول ۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج BET، میزان مساحت سطح ویژه نمونه های کاتالیست مستعمل و احیاء شده اقده برای نمونه های کاتالیست مستعمل و احیاء شده به ترتیب برابر با m³/g بدست Or. و ساحت احیا شده او محا، بوده است. بعلاوه، حجم حفرات بدست آمده برای نمونه های کاتالیست مستعمل و احیاء شده به ترتیب برابر با m³/g کارب و محاکم میزان مساحت الفزایش مساحت سطح و حجم حفرات کاتالیست احیا شده به خوبی صورت گرفته و نشان دهنده حذف کک و ترکیبات آلی تجمع یافته روی سطح و داخل حفرات کاتالیست است. بنابراین روش بکار رفته برای احیا این، کاتالیست نتایج رضایت بخشی داشته است.

جدول ۱. مشخصات ساختاری نمونه های کاتالیست مستعمل و بازیابی شده

حج _م حفرات (cm³/g)	مساحت سطح (m²/g)	نام نمونه	شماره
۰.۰۸۶	14/48	كاتاليست مستعمل	١
۰.۱۲۵	188/4	كاتاليست احيا شده	٢

پس از ارزیابی مشخصات کاتالیست احیا شده، عملکرد آن در واکنش MTO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تست های راکتوری این کاتالیست و همچنین کاتالیست تازه در شرایط عملیاتی مشابه در جدول ۲ ارائه شده اند. بر اساس نتایج مشاهده شده از آنالیز GC گازهای خروجی واکنش به صورت آنلاین، در مقایسه با نمونه تازه، شروع فعالیت کاتالیست احیا شده زودتر از

کاتالیست تازه بوده است (حدود ۴۰ دقیقه) که دلیل آن می تواند فعالسازی بیشتر کاتالیست طی فرآیند احیا توسط هوا می باشد. بررسی طول عمر و روند بازدهی نمونه ها نشان می دهد که طول عمر کاتالیست بازیابی شده نسبت به کاتالیست تازه کاملا احیا شده است.

جدول ۲. نتایج تست های راکتوری برای نمونه های تازه و احیاء شده

مدت زمان تست راکتوری (دقیقه)	دمای واکنش (°C)	حداکثر بازده تولید الفین (٪)	نمونه	شماره
۳۰۰	48.	۸۶/۴	كاتاليست تازه	١
۳۰۰	. 49.	٨۵/٨	کاتالیست احیا شدہ	٢

نتيجه گيرى

بازیابی کاتالیست SAPO-34 مستعمل و غیرفعال شده در اثر کک گرفتگی در این مقاله انجام شده که منجر به بازیابی موفقیت آمیز مشخصات ساختاری، فعالیت و طول عمر این کاتالیست شده است. علاوه بر تعیین مقدار کک گرفتگی کاتالیست توسط آنالیز TGA، کاهش مساحت سطح و گرفتگی حفرات این کاتالیست در اثر نشست کک در نتایج آنالیز BET نیز مشخص شده است. لذا کک گرفتگی به عنوان مهمترین عامل غیر فعال شدن این کاتالیست بوده و با احتراق توسط هوا احیا شده است. کاتالیست احیا شده در رآکتور بستر سیال در مقایسه با کاتالیست تازه عملکرد مطلوب در تولید الفین های سبک از متانول داشته است.

منابع

[1] M. Yang, D. Fan, Y. Wei, P. Tian, Z. Liu, "Recent Progress in Methanol-to-Olefins (MTO) Catalysts", Advanced Materials", (2019) 1902181.

[2] U. Olsbye S. Svelle, K.P. Lillerud, Z.H. Wei, Y.Y. Chen, J.F. Li, J.G. Wang, W.B. Fan, "The formation and degradation of active species during methanol conversion over protonated zeotype catalysts", Chemical Society Reviews, 44 (2015) 7155-7176.

[3] H. Hu, F. Cao, W. Ying, Q. Sun, D. Fang, "Study of coke behaviour of catalyst during methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor", Chemical Engineering Journal, 160 (2010) 770-778.

[4] J. Goetze, F. Meirer, I. Yarulina, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Ruiz-Martínez, B.M. Weckhuysen, "Insights into the Activity and Deactivation of the Methanol-to-Olefins Process over Different Small-Pore Zeolites: As Studied with Operando UV-vis Spectroscopy", ACS Catalysis, 7 (2017) 4033–4046.

[5] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, "A methanol to olefins review: diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts", Microporous and Mesoporous Materials, 164 (2012) 239–250.



۲۸–۲۷ اردیبهشت ۱۴۰۱





سنتز ZIF-8 تحت شرایط اولتراسونیک و بررسی کاربرد آن در رنگ زدایی رنگهای رآکتیو Violet-5r و Red 141

شبنم على بخشى ^١، اشرف سادات شاه ولايتى ^٢، مريم رنجبر ^٣، شبنم ششمانى ^٢، سعيد سوزنگر زاده ^٥ آدرس ايمبل نويسنده مسئول: avelayati@yahoo.com, iausr.chem@gmail.com

اکروه ایمین نویسنده هستول. اتران ایران امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران (گروه شیمی، دانشکده علوم پایه/واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

کروه شیمی، دانشکده علوم پایه/واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۳گروه صنایع معدنی و کاتالیستها، پژوهشکده فناوریهای شیمیایی، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

*گروه شیمی، دانشکده علوم پایه/واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

»کروه شیمی، دانشکده علوم پایه/واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیدہ: رنگزدایی رنگھای راکتیو Violet-5r و Red 141 توسط ZIF-8 در محلولھای آبی

چارچوب ایمیدازولات زئولیتی (ZIF-8) عضو مهمی از چارچوبهای آلی- فلزی است که ویژگیهای خوبی مانند مساحت سطح بالا، اندازه حفره مناسب و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا دارد. هدف این کار سنتز نانوذرات ZIF-8 تحت شرایط مناسب و سپس بررسی رفتار جذب سطحی و کاتالیزگری آنها میباشد

در قسمت اول، نانوذرات ZIF-8 به روش اولتراسونیک سنتز شده و ساختارشان توسط فنون مختلفی نظیر پراش اشعه X- (XRD)، زیر قرمز تبدیل فوریه-FT) (IR، EET جذب سطحی مواد جامد شناسایی گردید.

نانوذرات ZIF-8 به عنوان جاذب برای(Red 141وR-5r وViolet) از محلول های آبی استفاده گردید. به منظور به دست آوردن درصد حذف مناسب، اثر pH ، زمان تماس میان جاذب جذب شونده، غلظت اولیه جذب شونده، دما و مقدار جاذب بررسی شد. هم دماهای تعادلی با استفاده از مدل های لانگموئیر، فروندلیچ، تمپکین و دوبین –رادوشکویچ مطالعه گردید. بهترین برازش دادههای هم دمای جذب سطحی در هر ۲مورد رنگهای راکتیو با استفاده از مدل لانگوئیر بدست آمد. به منظور بررسی مکانیزم جذب، مدلهای سینتیکی شبه مرتبه اول، واکنش اول، شبه مرتبه دوم، واکنش دوم، الویچ و نفوذ درون ذره استفاده شدند. در مورد رنگهای راکتیو سینیتیک جذب سطحی از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت نمود . ظرفیت جذب ZIF-8 برای ۵۰ حاف Violet و ۲۰۰ و Red141 می باشد. واژه های کلیدی: ZIF-8 , چارچوب ایمیدازولات زئولیتی، کاتالیزگر

Refrence:

[1] D. Sun, X. Zhang, Y. Wu, X. Liu, Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 335–342.

[2] A.M. Abdel-Aty, M.B. Hamed, A.S. Fahmy, S.A. Mohamed, Comparison of the potential of Ficus sycomorus latex and horseradish peroxidases in the decolorization of synthetic and natural dyes, J. Genet. Eng. Biotechnol. 11 (2013) 95–102.

[3] J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework, Chem. Mater. 21 (2009) 1410–1412.
[4] A.A. Mohammadi, A. Alinejad, B. Kamarehie, S. Javan, A. Ghaderpoury, M. Ahmadpour, M. Ghaderpoori, Metal-organic framework Uio-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions, Int. J. Environ. Sci. Technol. 14 (2017) 1959–1968.

[5] R. Rajak, M. Saraf, A. Mohammad, S.M. Mobin, Design and construction of a ferrocene based inclined polycatenated Co-MOF for supercapacitor and dye adsorption applications, J. Mater. Chem.
A. 5 (2017) 17998–18011. https://doi.org/10.1039/C7TA03773B

3rd Iranian Catalyst Conference (ICC2022)



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



مقالات انگلیسی



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Synthesis of Zinc oxide-based nanocomposites for photocatalytic removal of contaminants

Maryam tondkar*, Hassan Zavvar Mousavi, Hadi Fallah Moafi Corresponding Author E-mail: tondkart@gmail.com Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O. Box: 41335-1914, Rasht, Iran

Abstract: This study was conducted to optimize the photocatalytic activity of ZnO/gC₃N₄ nanocomposite for photodegradation of Methylene Blue. We used the sol-gel and ultrasonic methods to synthesize the ZnO and doped ZnO on gC₃N₄, respectively. Then, optimum conditions were evaluated by photocatalytic tests. **Keywords:** ZnO, g-C₃N₄, Methylene blue, Photocatalysis, Visible light

Introduction

Photocatalytic destruction of organic pollutants with matal-based nanocomposites has attracted large attention, because it provides reasonable result in reducing environmental pollution [1,2]. It is well-known that absorption of photons with an energy higher or equal to the band gap of semiconductors can promote electrons from the valence to conduction bands and induces a large number of holes in the valence shell. If this charge segregation is valid, the generated holes and electrons can be utilized for the photocatalytic degradation of various organic contaminants. The produced holes are eligible to react with the surface-bound water molecules to generate strong oxidizing species such as the hydroxyl radical [3,4].

Experimental Section

After synthesis of related nanocomposites, their enhanced photocatalytic activity were evaluated by photodegradation of methylene blue dye as organic pollutants under visible light. To perform the photocatalytic test, some nanocomposites in mg were added to 50 ml of methylene blue solution at a specified concentration and stirred in the dark for 15 minutes. The amount of methylene blue dye adsorption on the surface of the photocatalyst was determined. then The sample was irradiated with visible light for 15, 30, 45 and 60 minutes.

Results and Discussion

After optimizing all parameters, it was observed that the highest percentage of destruction, that is 94%, is obtained in the following conditions:

pH equal to 8, 0.02 g of photocatalyst in 50 ml of methylene blue solution with concentration of 1×10^{-5} molar, photocatalyst with 15% molar percentage, 5 drops of KIO₃ oxidant with concentration of 0.02 molar and 90 minutes visible light irradiation.



Fig.1 photodegradation of methylene blue in the presence of ZnO/ g-C₃N₄ nanocomposite with molar percentages of 10%, 15%, 20% under visible light radiation(Test conditions: pH equal to 8, Concentration 1×10^{-5} molar of dye and in 60 minutes)

Conclusions

In this study, nanocomposite ZnO/gC_3N_4 was successfully synthesized. After optimizing the conditions, the degradation percentage was 94% and after 5 cycles of reuse of the photocatalyst, the degradation percentage was reduced to 88.56%, which is fairly acceptable.

References

- [1] X. Qu, Y. Guo and C. Hu, J. Mol. Catal. A: Chem., 2007, 262,128–135.
- [2] T. L. Thompson and J. T. Yates, Chem. Rev., 2006, 106, 4428–4453.
- [3] L. S. Roselin, G. R. Rajarajeswari, R. Selvin, V. Sadasivam, B. Sivasankar and K. Rengaraj, Sol. Energy, 2002, 73, 281–285.
- [4] M. J. Height, S. E. Pratsinis, O. Mekasuwandumrong and P. Praserthdam, Appl. Catal., B, 2006, 63, 305



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Catalyst Role in Hydrogenation to achieve low trans edible oils

Fariborz Seifollahi *a, Mahnaz Ameli b

Corresponding Author E-mail: fseifollahi@margarineco.com ^a Ph.D. Student, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran & R&D Manager, Margarine Manufacturing Company, Tehran, Iran ^b Senior R&D Manager, Margarine Manufacturing Company, Tehran, Iran

Abstract: It is important to manage hydrogenation process in a way that the desired melting behavior and solid fat content are obtained while the trans fat content is kept as minimum as possible. The detrimental health effects of trans fats are well known. In this essay, different strategies to reduce the trans fatty acids content during hydrogenation are discussed. As discussed, the catalyst role is vital in this regard. **Keywords:** Hydrogenation, Edible Oils and Fats, Low Trans

Introduction

In the food manufacturing industry, most fats and oils products have been formulated with hydrogenation as the principal means for modifying the solids-toliquids ratio of the different fats and oils. In hydrogenation, the texture of a fat and oil and its characteristics related to consistency, such as melting point, softening point, and amount of solid fat at various temperatures, depends on the source oil and the hydrogenation conditions utilized. The melting point of the hydrogenated product can vary substantially at the same iodine value due to differences in the hydrogenation conditions and catalyst type used(D. Gunstone 2004).

The choice of catalysts has a intense effect on the reaction rate, preferential selectivity, and geometric isomerization. Nickel catalysts are used almost exclusively for edible fats and oils hydrogenation. Catalysts are prepared by a variety of techniques, some propriety to the catalyst supplier; however, nickel catalyst is usually prepared by the reduction of a nickel salt and supported on an inert solid or flaked in hard fat or a combination of the two. The activity of a catalyst varies with the number of active sites available for hydrogenation. These active sites may be located on the surface of the catalyst or deep inside the pores. High selectivity catalysts allow the processor to decrease the linolenic fatty acid without producing excessive amounts of stearic fatty acid, thus producing a product with good oxidative stability The selectivity and a low melting point. characteristics of a catalyst are unrelated to the ability of the catalyst to form trans fatty acids because the catalyst may have a very low or very high selectivity, but all common nickel catalysts appear to produce the same level of trans fatty acids at the same conditions. Moreover, a catalyst can be treated with other materials, such as sulfur, which increases the amount of trans fatty acids unsaturation(Gunstone 2005).

Sulfur poisoned catalysts cause greater quantities of trans isomers in hydrogenated oils and fats. Reaction

with sulfur inhibits the capacity of nickel to adsorb and dissociate hydrogen, reducing the total activity of the catalyst. As the ability of the nickel to hydrogenate is diminished, its propensity to enhance isomerization is increased. Hydrogenated oils and fats with a relatively high melting point at a high iodine value, which results in a very steep solid fat content slopes, are the result of the high trans isomer content. Commercially, sulfur treated catalysts have been found to provide more uniform performance than products that are sulfur poisoned during processing. Reaching to the desired hydrogenated oil and fat products is usually judged based on the solids fat index (SFI) or solids fat content (SFC), either of which measures the amount of solid present in a fat at different temperatures from below room temperature to above body temperature. Natural fats are not compounds, composed of single and the hydrogenated products are even more complex systems because of the simultaneous reactions. Not only are double bonds saturated with hydrogen, but also some of the remaining bonds are isomerized: Geometric isomerization changes the low melting cis form to a higher melting trans form, and positional isomers shift the double bond away from its natural position in the carbon chain. Extensive geometrical or trans-isomerization tends to produce products that have hard texture at low temperatures but becomes soft at highwe temperatures, which results in steep SFC curves. A lesser but significant effect on melting points is contributed by the positional isomerization, as the shift of a double bond in a carbon chain affects the melting point of the hydrogenated oils and fats. Moreover, the bonds that are shifted can be in either the cis or trans form, which further substantiates the complexity of the hydrogenation process.

Selective hydrogenation is the technique by which partial hydrogenation can be achieved in a controlled method. Selectivity is the saturation of the double bonds with hydrogen in the most unsaturated fatty acid before that of a less unsaturated fatty acid. In a theoretical sense, an oil hardened with perfect

3rd Iranian Catalyst Conference (ICC2022)



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



preferential selectivity would first have all of its linolenic fatty acids (C-18:3) turned into linoleic fatty acids (C-18:2) before any linoleic was reduced to oleic (C-18:1); then, all linoleic fatty acids would be reduced to oleic before any oleic was saturated to stearic (C-18:0). Unfortunately, this does not happen in actual practice, but it is possible to vary the hydrogenation rate of linoleic to that of oleic from the very selective conditions of 50 to 1 to the less selective conditions of 4 linoleic to 1 oleic. The latter is commonly labelled as nonselective.

Development of the high melting saturated triglycerides or isomerization accompanies hydrogenation and seems to be in ratio to the selectivity of the reaction. Therefore, compromises must be made between selectivity and isomer formation when determining the best hydrogenation parameters for the various base stocks. Control of the operating variables that affect the hydrogenation of fats and oils is necessary to produce the desired product functionality (Balakos and Hernandez 1997; Richard 2009; Veldsink et al. 1997).

		н	н	н	н	н	H	H	H	H	н	н	н	н	н	н	н	H		cis,cis,cis isome
н-	6	ċ.	0.	d -	c.	- C =	- o -	e.	ċ.	ć	- 0 -	c.	- 6	0	c.	c.	c-	6	OH	triunsaturate
	1	1			1			1			1	1	1	4	1	1	1			
	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	a.		omega-3
Li	nole	eic F	atty	Aci	id (C	-18	:2)	Me	Itin	a Po	oint	6.5	5°C	(20.	3°F)					17.55
	H	н	н	н	н	H	H	н	H	H	H.	н	н	н	H	н	H	ò		cis,cis isome
Ĥ-	- c -	- d-	. c.	- d -	. c -	- C -	. c -	- c -	- c -	. c.	- c -	- c -	- c .	- c -	- c -	- 6 -	- c -	. d.	- OH	diunsaturate
	T.	1	1	1	1			1			L	1	1	1	1	1	1	1		
	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1		omoga-6
0	aic	Fatt		id (C-1	8-1)	M	oltir	na P	oin	119	4.0	(56	1°E						
-	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	, н	н	н	^O		cis isome
ù.	Ï	Į.	Ĩ	1	Ï	Ï	Ï.	Ĩ.	Ĩ.	Į.	Ĩ	Ï.	Ï	Į.	1	Į.	Ĩ.	Ĩ	OH	and the second second
3	ĩ	ĩ	ĩ	ĩ	i	1	ĩ	ï			ĩ	1	ĩ	Ĩ	ĩ	ĩ	1		OH	monounsaturate
	H	H	H	H	H	H	H	H	10	~	Ĥ	H	H	H	H	H	H			
	18	1/	10	10	14	13	12	-11	10	8	8	×.	0	P	4	3	×:	1		omega-s
EI	aidi	c Fa	tty	Acid	IC.	18:1	0 1	Melt	ting	Poi	nt 4	3 7	CI	10.3	TOE)					
				1919	100		× · · ·					9.1	-(10.1	- 0					
	н	н	H	н	н	H	H	H		H	H	н	H	H	H	н	н	0		trans isomo
H-	H	H	H	H	H	H	H	H	C =	H I C	н I C	H	H	H	H	H	H C	0	он	frans isomo
H-	H 	H-C-J	H-O-J	H-C-	H-0	HICL	H-0-	H-C-J	с. 	н С	H	H	HICL	H-C-1	H-C-J	H	H-C-	0-0	он	trans isomo monounsaturate
H-	H 	H-C-H 17	H 	H-C-H 15	H-C-H 14	H - C - H 13	H 	H-0-H 1	C = 10	н - С	H -C -H 8	H - C - H 7	H-C-H 6	H-C-H 5	H-C-H 4	H-C-H S	H-0-H 2	0	он	trans isoma monounsaturate
H-	H C H 18	H - C - H 17 selir	H C H H 16	H C- H 15	H 	H I H 13	H C - H 12 C-18	H 	- C = H 10	н - С		H - C H 7	H 	H-C-H 5	H C H 4 6°F	H - C - H 3	H-C-H 2	0 C 1	он	frans isoma monounsaturate
H-Pe	H - C - I H 18 etros	H - C - H 17 selir	H H H H H	H C H 15	H 	H H H H H	H 	H-C-H 11 (1)	С = 10 	н - С - 9	H H H B B P C H B	H H H 7	H 	н-с-н 5 С (8	H -C -H 4 6°F	HCH 3	H-C-H 2	0	он	trans isoma monounsaturate positional c/s isome
H-Pe	H - C - H 18 H - C	H - C - H 17 selir H - C	H H H H H H H H H H H	H - C - H 15 atty	H-C-H H 14 AC	H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 12 - 18 H 	н-с-н т :) н-с	C = 	H 	н 	H - C - H 7 oint H - C	H-C-H 6 30° H-C	H-C-H 5 C (8 H-C	H-C-H 4 6°F H-C	H-C-H 3	H-C-H 2 H-C	1	он	trans isoma monounsaturate positional cis isome monounsaturate
н- Ре	H - C - H 18 etros H - C 	H - C - H 17 selir H - C 	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 15 atty	H-C-H 14 H-C-H	H H H H H H H H H H H H	H H H 12 C-18 H 	H-0-H # 1) H-0-	C = 	9 eltin	н 	H C H 7 Oint H - C	H-C-H 6 30° H-C-	H-0-H 5 C (8 H-0-1	H-C-H 4 6°F	H-C-H %	H-C-H 2 H-C-:	1	- он	trans isoma monounsaturate positional cis isome monounsaturate
н- Ре	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 17	H - C - H 16 H - C - H 16	H-C-H 15 atty	H-C-H 14 AC H-C-H 14	H - C - H 13 id (C H - C =	H - C - H 12 -18 H - C - 12 - 12	н-о-н т () н-о-н т	C = H 10 Me H - - - - H 10 - - - - - - - - - - - - -	H 9 9 1 1 1 1 9 1 1 1 1 9	H-C-H 8 P	H H H 7 0 0 1 H H - C - - H 7 7	H - C - H 6 30° H - C - H 6	H-C-H 5 C H-C-H 5	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H-C-H S	H-C-H 2 H-C-H 2	0	он	trans isomo moncunsaturate positional c/s isome moncunsaturate
н- н-	H - C - I H 18 etros H I H H 18	H - C - I H 17 selir H - C - I H 17 - C - C - I H 17 - C - C - C - C - C - C - C - C - C - C	H - C - H 16 H - C - H 16	H-C-H 15 atty H-C-H 15	H	H I H H H H I S H I S H I S H I S H I S H H H I S H H I S S H I S H H H H	H H H H 12 C-18 H H C-18 H H 12 C-18	H - C - H 11 H - C - H 11 H - C - H 11	C = C = H 10 Me H - C - H 10	H 9 9 11tin H - C - H 9	H H H B B B B C H H C H B B B C H H B B B B	H H 7 Doint H 7 H 7 F	H-C-H 6 30° H-C-H 6	Н-С-Н 5 С (8 Н-С-Н 5	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 3) H - C - H 3	H - C - H 2 H - C - H 2	0 1 1	- он	trans isoma monounseturate positional cis isome monounseturate
H- H- St	H - C - I H 18 etros H - C - I H 18 eari	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H C H 16 H 16 H - C H 16 H 16 H 16	н - с - н 15 atty н - с - н 15 Acic	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H I H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H H C H 12 C-18 H H 12 12 12 0)	H - C - H H H - C - H H H H - C - H H H H - C - H H H H - C - H H H H - C - H H H H	- C = H 10 H H - C - H 10 ting	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H I B B B B B B B B B B B B B B B B B B	H H H 7 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	н - С - н 6 30° н - С - н 6 С (H-C-H 5 C (8 H-C-H 5 1573	H - C - H 4 6°F H - C - H 4 5°C)	H - C - H 3 H - C - H 3	H - H 2 H - C - H 2	0	- он	trans isoma monounsaturate positional c/s isome monounsaturate
H- H- St	H H H H H H H H H H H C H H H C H H H C H H H C H	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 16 H - C - H 16 H - C - H 16 H - C - H 16	H-C-H 15 Acic H-C-H	H - C - H 14 H - C - H 14	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H H H H 12 C-18 H H C-12 H H C-12 H H C-12 H H C-12 H C-12 H H C-12 H H C-14 H C C-14 H C C-14 H C C-14 H C C-14 H C C C-14 H C C C C C C C C C C C C C C C C C C	H-C-H11 (1) H-C-H11 Mel H-C	C = H + H + H + H + H + H + H + C = H + H	H 9 9 11tin H - C 9 9 11tin H - C 9 9 11tin H - C 9 9 11tin H - C 9 9 11tin H - C 9 11tin H - C 9 11tin H - C 9 11tin H 1 H 11tin H 1 H 1 H 1 H 1 H 1 H 1 H 1 H 1 H 11	н н н н н н в п н е с н н в п н е н н н е с н н в п н е	H H H 7 Doint H 7 S9.6 H H 7	н-с-не 30° н-с-не с(н-с	H H H H S C (8 H H H S H H S H H C H H S H H S H H S H H S H H S H H S H H S H S H S H S H S H S H H S S H S S H S S H S H S H S H S H S S H S H S H S H S S H S S H S S H S S H S	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 8) H - C - H 8) H - C - H 8) H - C - H 8) H - C - H 8) H - C - H 8 (C) - H 8 (C) - H 8 (C) - H 8 (C) - H 9 (C) - H 9 (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) - (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C)	H - C - H 2 H - C - H 2 H - C - H 2	0	- он	trans isome monounseturate positional c/s isome monounseturate
H- H-	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H - C	H-C-H 15 atty H-C-H 15 Acic H-C-	H - C - H 14 H - C - H 14 H - C - H 14 H - C - H 14	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H H H H H H H C-18 H H C-18 H H C-10 H H C C - I2 D) H	H - C - H 11 H	C = H H 10 Mee H - H -	H ++	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H H 7 00int H 7 39.6 H - C	Н-С-Н6 30 Н-С-Н6 С(Н-С-	H-C-H 5 C (8 H-C-H 5 1573 H-C-	H-C-H 4 6°F H-C-H 4 5°C H-C-	H - C - H 3 H - C - H 3 H - C - H 3	H-C-H2 H-C-H2 H-C-	0 1 1 1 1	- он - он	trans isome menounsaturate positional dis isome menounsaturate saturate
H-	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H - C - H 17 selir H - C - H 17 c Fa H - C - H 17	H - C - H 16 H - C - H 16 H - C - H 16 H - C - H 16	н-с-н 15 att) н-с-н 15 Асіс н-с-н	H	H - C - H 13 id ((H - C - H 2)	H H H H H H H H H H H H H H H H H H H	H-C-H 11 H-C-H 11 Mel H-C-H 1	С	H - C - H - C	g Po H L C - H 8 int 6 H - C - H 8	H H H 7 00int H 7 39.6 H - C - H 7 39.6	H-C-H 6 30 H-C-H 6 С H-C-H	H-C-H 5 C (8 H-C-H 5 1573 H-C-H	H-C-H 4 6°F H-C-H 4 3°C) H-C-H	H-C-H 8 H-C-H 8 H-C-H 8	H-C-H2 H-C-H2 H-C-H2	0	- он - он	Pans isona monounsaturate positional dis isome monounsaturate saturate

Fig.1: Fatty Acid Structures

Trans fatty acids (TFA) management

The amount of trans fatty acids in the hydrogenation process can be planned by altering the reaction parameters (e.g., temperature and hydrogen pressure) and by changing the reactor design in such a way that a more effective and selective scheme is shaped (mixing efficiency). These modifications can lead to a greater hydrogen concentration on the catalyst surface and thus a decreased trans fatty acid level can be obtained. By changing catalysts formulations, it is also likely to create novel catalysts that meet the requirements. Application of an active and selective catalyst with trans reducing properties can therefore result in the desired fats and oil structures. Characteristically, the hydrogenation process is performed in a slurry phase batch autoclave by treating an edible oil or fat with hydrogen (0.5–2 bars) at elevated temperatures (140–200°C) in the presence of a heterogeneous nickel containing catalyst. By nature all vegetable oils and fats possess double bonds in the cis configuration. Nevertheless, alongside the hydrogenation reaction; a side reaction happens in which these naturally occurring cis isomers are transformed into trans isomers. Under the typical working conditions, that are currently applied, a relatively high amount of trans isomers (up to 45%, depending on the final degree of saturation) may be formed when using the conventional sup ported nickel catalyst. Because health studies show a negative consequence of trans fatty acids on blood serum cholesterol levels, consumers are likely to increase their demand for food products with reduced trans isomer levels (Beers 2007; Dijkstra 2006; Veldsink et al. 1997).

In its place of the hydrogenation process, alternative processes can be used as well (Dijkstra 2006). An example of such a process, that is generally used, is the interesterification, in which the fatty acids of a liquid oil and a fully or highly saturated fat are rearranged so that an oil mixture with the preferred properties and a negligible amount of trans isomers is formed. This process is only appropriate for the production of solid fat products and is most often "catalyzed" by an alkaline compound, like sodium methylate. This substance is not considered to be the real catalyst as it reacts with a triacylglycerol into a sodiumdiacylglycerolate, which is the catalyzing species for the reaction (A 1992). This means that sodium methylate is consumed during reaction and can only be used once(Saghafi et al. 2018).

Low trans hydrogenation catalysts

In 1901, W. Normann found that powdered nickel catalysts could catalyze the hydrogenation of liquid oils. Currently, nickel is still used in the hydrogenation of edible oils and fats, although the catalysts have been progressed enormously. The performance of standard supported nickel catalysts for the hydrogenation of soybean oil towards a solid fat (IV=70) is showed in Figure 2.

Under characteristic conditions of 175–200°C and hydrogen pressure of 0.5–2 bar, trans isomer and saturate contents are 30% (or more) and 7–20% respectively (Beers 2007).

3rd Iranian Catalyst Conference (ICC2022)



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.2: Selectivity of various hydrogenation catalysts in soybean hydrogenation to IV of 70 (solid product) at various hydrogen pressures (<5 bar) and temperatures (<200°C)

Precious metals

Further catalytic elements that are recognized to contain hydrogenation properties are precious metals including palladium, platinum, ruthenium, rhodium supported on carbon, alumina or other supports. These materials on an equal metal basis generally show a higher catalytic activity at much lower temperatures (around 50°C) than the conventional nickel catalysts. As early as 1970s, it was stated that precious metals are extremely active in the hydrogenation of edible oils in the following order: Pd>Rh>Pt>>Ir>Ru>Os with the latter three catalysts having an activity that is too low to be cost-effectively appealing (Beers 2007; Rylander 1970). Each category of precious metal has altered features in selectivity towards saturation and isomerization. This is demonstrated in Figure 2 in which the trans isomer formation of different platinum and palladium catalysts is plotted against the saturate formation in the hydrogenation of soybean oil towards a solid fat product. Palladium catalysts illustrate a parallel performance as nickel catalysts, while in some cases a lower trans isomer formation is established (depending on the type of catalyst and reaction parameters). Still, it is noticeable that the platinum catalysts (black diamonds) show a much lower transisomer formation (as low as 2%) at the cost of a greater saturate creation. Likewise, in the brush hydrogenation of a liquid oil (see Figure 3), the platinum catalysts demonstrate a much lower transisomer formation than the nickel catalysts.

Through alteration of the platinum catalysts with a nitrogen compound it is also likely to gain a fat with both low levels of trans fatty acids and low levels of saturates, (white diamonds in Figure 2).

Whereas this selectivity looks interesting, it is vital to notice that catalyst activity reduces extremely through the inhibition of such a composite. Besides, because of the lower content of trans isomers, the melting behavior of the fat varies intensely. As the trans isomers possess a higher melting point than the cis isomer, a lower content of trans fatty acids leads to a soft texture that might be too soft to handle by the food industry.

It is apparent that the processing techniques using a precious metal is totally dissimilar from those using nickel. Due to the higher prices of precious metals comparative to nickel, it is essential to reuse the catalyst and recover the precious metal following the hydrogenation process. Although this is already very usual in the fatty acid hydrogenation industry, producers of edible fats and oils are unsure regarding the application of precious metals instead of nickel. Consequently, future advances will focus on low trans nickel catalyst (Beers 2007; Richard 2009; Shahidi 2005).



Fig.3: Selectivity of various hydrogenation catalysts in the hydrogenation of soybean oil to IV 105 (liquid product) at various hydrogen pressures (<5 bar) and temperatures (<200°C).

Nickel

As explained, temperature has a significant positive effect on the formation of trans isomers in the hydrogenation of edible oil. The hydrogenation performance of various nickel catalysts at lower temperatures is given here for both a solid fat (Figure 2) and a liquid oil (Figure 3). Regarding the solid fat (IV=70) from soybean oil, trans isomer development is lessened from 30- 40% to 15-20% if the temperature is dropped from the typical 175-200°C (black circles) to 80-100°C (white circles). The effect of hydrogenation temperature in the case of a brush hydrogenation towards a liquid oil (IV=105) is shown in Figure 3. Here the same result is established; the trans isomer formation decreases from about 15% at standard conditions (black markers) to below 8%. In solid fats, the higher amount of saturates and the lower amount of trans isomers change the melting properties. Nevertheless, if the aim is to produce a frying or salad oil with low amounts of trans isomers, it is conceivable to eliminate the undesired solids that are formed after hydrogenation by fractionation or winterization. Although these techniques are quite expensive, it appears worthwhile to use them after the hydrogenation step to produce such a low trans liquid oil product with the desired oxidative stability by


17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



hydrogenation. Decreasing the temperature will also lead to a decrease in activity. Especially when the nickel catalyst has been aged by exposing it to air for a certain time, the reduced nickel metal will oxidize. This phenomenon will dramatically influence the activity of the catalyst at lower temperatures. Particularly at hydrogenation temperatures of 100°C, specially-developed nickel catalysts active under these conditions need to be utilized. (Beers 2007).

Conclusion

For decreasing the formation of trans fatty acids during hydrogenation of vegetable and animal oils and fats, there are two main alternative available: 1) a change of reaction conditions (temperature, pressure, mixing efficiency) and 2) the application of a catalyst with trans-reducing properties. Through increasing the hydrogen pressure, one can reach to a lower trans content, but the required high pressures involve major capital investments and the saturate levels are higher. Lower temperatures seem to be more interesting, though the heat exchange capacity of the current edible oil plants needs to be enhanced. Additionally, in the case of the standard nickel catalysts, catalyst activity reduced and particularly developed catalysts are necessary. When applying such a specially developed nickel catalyst to produce a solid fat, trans isomer levels are reduced from >30% to 15% at temperatures lower than 100°C. By applying a platinum catalyst, the trans isomer formation for such a product is even more suppressed to 2%. In this case, reuse of the metal and recovery of the catalyst is required, due to the higher costs of platinum. Because the trans isomers have higher melting point than the related cis isomers, decreasing the content of trans fatty acids in a solid fat will change the functionality of the fat in such a way that a comparatively softer texture is obtained. For a liquid oil, such as frying or salad oil, again lowering of the hydrogenation temperatures below 100°C with an experimental nickel catalyst leads to a decrease of the trans fatty acids content to 6%. For a platinum catalyst, trans isomer formation can be even further reduced to 2%. Regrettably, in almost all cases, an increase in saturate formation is observed when the trans isomer content are decreased. In the case of a liquid oil product with an excess of saturates, the undesired solids might be removed for example by fractionation or winterization.

References

- [1] A, Roozendaal. 1992. "No Title." INFORM 3:1232.
- [2] Balakos, Michael W., and Edgar E. Hernandez. 1997. "Catalyst Characteristics and Performance in Edible Oil Hydrogenation."
- [3] Beers, Annemarie E. W. Beers. 2007. "Low Trans Hydrogenation of Edible Oils." Lipid

Technology 19(3):56–58.

- [4] D. Gunstone, Frank. 2004. Sources Composition, Properties and Uses.
- [5] Dijkstra, Albert J. 2006. "Revisiting the Formation of Trans Isomers during Partial Hydrogenation of Triacylglycerol Oils." European Journal of Lipid Science and Technology 108(3):249-64.
- [6] Gunstone, Frank. 2005. Oils and Fats in the Food Industry. Vol. 24.
- Richard, D. O'Brien. 2009. Fats & Oils: [7] Formulating and Processing for Applications.
- [8] Rylander, Paul N. 1970. "Hydrogenation of Natural Oils with Platinum Metal Group Catalysts." Journal of the American Oil Chemists Society 47(12):482-86.
- [9] Saghafi, Zahra, Mohammad Hossein Naeli, Mahnaz Tabibiazar, and Azizollaah Zargaraan. 2018. "Zero-Trans Cake Shortening: Formulation and Characterization of Physicochemical, Rheological, and Textural Properties." JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society 95(2):171-83.
- [10] Shahidi, Fereidoon. 2005. Bailey 'S Industrial Oil and Fat Oil and Fat. Vol. 1.
- [11] Veldsink, Jan W., Martin J. Bouma, Nils H. Schöön, and Antonie A. C. M. Beenackers. "Heterogeneous Hydrogenation 1997 of Vegetable Oils: A Literature Review." Catalysis Reviews - Science and Engineering 39(3):253-318.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



The reliability evaluation of mechanical strength data of industrial catalysts using Weibull analysis

Mozhgan Zakeri ^a, Hamid moghaddam dymeh ^b, Hossein Zohdi Fasaei ^c Corresponding Author E-mail: m_zakeri@eng.usb.ac.ir ^{a,b,c} Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan,

Zahedan, Iran

Abstract: It is necessary to evaluate the reliability of the data obtained from the mechanical strength test of industrial catalysts. In this article, the fragile nature and the wide distribution of catalyst strength data are pointed out. It is then shown that the application of Weibull analysis can be a good solution for controlling the reliability of the strength data.

Keywords: reliability, mechanical strength, industrial catalyst, Weibull analysis

Introduction

The attrition of catalysts with low mechanical strength may lead to increasing of pressure drop in reactor, decreasing the system efficiency, catalyst losses and, therefore, higher costs [1,2]. In industry, the crushing stress test is the main mechanical strength test for solid catalysts [3]. porous structure with a variety from pores and cracks causes crushing stress values of catalysts from the same sample are very scattered. Therefore, providing average value and standard deviation of data cannot be sufficient for assessment of crushing strength of a catalyst sample [4]. Weibull distribution is more successful than normal and lognormal distribution in describing this scattering. Weibull modulus as an empirical constant characterizes the range of crushing strength data distribution [5]. In this paper, while introducing Weibull distribution, it is explained that use of this can well assessment reliability analysis of mechanical strength of brittle materials, especially solid industrial catalysts.

The very wide distribution of catalyst crushing strength data

Solid catalysts have a brittle fracture. Figure 1. Shows fragments formed through fracture a typical catalyst.



Fig. 1:The brittle fracture of Cu-Zn/ gamma alumina catalyst pelets [5]

The data of crushing strength test of catalysts have a wide distribution. Internal flaws of catalyst structure such as dislocations, pores and cracks cause that the catalyst particles tested from the same sample demonstrate the various values of strength. It is clear that a catalyst sample with a very wide mechanical

strength distribution is not a reliable sample for industrial applications.

Weibull analysis for the reliability determination The Weibull distribution is expressed in form equation 1 [5].

$$(F) = 1 - \exp(-\beta F^m) \tag{1}$$

Where, p(F) is the probability of fracture, F is the maximum force leading to fracture, m and β are Weibull modulus and size parameter of the Weibull distribution. The Weibull parameters can be determined from regression, by taking the logarithm twice from equation (1), as shown in equation (2).

$$-\ln\left(\ln\frac{1}{1-p(F)}\right) = m\ln F + \ln\beta$$
(2)

The narrowness of the crushing strength data distribution is characterized by Weibull modulus value. This parameter depends on the defect size distribution range inside particles. Thus, the larger Weibull modulus shows the lower probability of the failure of the particles of a catalyst sample.

Conclusions

The applicability of the Weibull model to mechanical strength can allows to predict the mechanical strength reliability of an industrial catalyst during the construction and use steps. Thus, this parameter can be used as a criteria of strength quality control of catalysts in the preparation process.

- [1] Zhongdong Tao, Kai Huang and Dongfang Wu," A Multi-Scale Analysis of Mechanical Strength of Solid Catalysts", Advanced Materials Research, 997 (2014) 375-378.
- [2] Dongfang Wu, Lingyan Song, Baoquan Zhang, Yongdan Li," Effect of the mechanical failure of catalyst pellets on the pressure drop of a reactor", Chemical Engineering Science, 58 (2003) 3995 – 4004.
- [3] Dongfang Wu and Jiancheng Zhou," Mechanical Strength of Solid Catalysts: Recent Developments and Future Prospects", AIChE Journal, 53 (2007) 2618-2629.
- [4] Abdolreza Samimi , Mozhgan Zakeri, Basir Maleki, Davod Mohebbi-Kalhori," Experimental and statistical assessments of the mechanical strength reliability of gamma alumina catalyst supports", Particuology, 21 (2015)74-81.
- [5] Mozhgan Zakeri, Abdolreza Samimi, Mahdi Shafiee Afarani , Alireza Salehirad, "Interaction between Weibull parameters and mechanical strength reliability of industrial-scale water gas shift catalysts", Paticuology, 32 (2017) 160-166



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Photocatalytic Suzuki–Miyaura Coupling Reaction Using Fe3O4@SiO2@TiO2@Schiffbase@Pd as a Novel Retrievable Magnetic Photocatalyst

Gouhar Azadi* a,b

Corresponding Author E-mail: g.azadi136591@yahoo.com allam Gas treating Company, Ilam, Iran ^bDepartment of Chemistry, Ilam University, Ilam, Iran

Abstract: A new complex based on palladium (Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Schiffbase@Pd) as a multifunctional photocatalyst has been successfully prepared using a facile method. Different techniques such as X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, energy dispersive spectrum, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, atomic absorption spectroscopy, vibrating sample magnetometry and thermogravimetric analysis were applied for characterization of nano photocatalyst structure.

Keywords: Photocatalyst, Suzuki-Miyaura reaction, Visible light, Retrievable

Introduction

The environmental and energy crisis has been required for the development of renewable and clean energy to decrease the detrimental environmental impact associated with chemical industries. The existence of abundant, available, safe energy resources, and solar energy has been offered as the most attractive and significant alternative energy source[1]. The conversion of light energy into chemical energy is obtained by the excitation of a visible light absorbing photocatalyst and subsequent transfer. causing electron an organic transformation[2]. The development of photocatalytic materials for conducting organic reactions with high performance and stability under ambient conditions have excellent importance for both the practical applications and fundamental studiesbecause it mixed the efficiency of catalysis with the potential use of sunlight [3]. Heterogeneous photocatalysts using semiconductors is an efficient and important method for the C- C coupling reactions. To develop the activity of semiconductor photocatalysts in C-C coupling reactions, suitable modification is required to regulate their redox potentials and permit the effective transfer of holes or exciting electrons to substances under visible light [4]. In this work, we envision to build a multifunctional core-double shell (Fe3O4@SiO2@TiO2@Schiff nanoparticle base@Pd(0)) capable of photocatalytic synthesis of biaryl compounds as well as facile separation under magnetic field.

Experimental Section

The core-shellstructured Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Schiff base@Pd nanocomposite can be synthesized using a multistep method. Scheme 1 shows the schematic outline of the procedure for the fabrication of magnetic nano-photocatalyst.



Scheme 1. Synthesis of Fe3O4@SiO2@TiO2@Schiff base@Pd photocatalyst.

Results and Discussion

After successful synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Schiff base@Pd, this photocatalyst was characterized using various technique such as FT-IR, TEM, SEM, EDS, XRD, TGA, and VSM.



Fig.1: FT_IR spectra and XRD pattern of the synthesized catalyst;



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 2: TEM images of the synthesized catalyst

Conclusions

In this study, Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂@Schiff base@Pd as a magnetically separable nanostructure with excellent photocatalytic properties was developed for the visible-light-promoted Suzuki coupling reaction. The magnetic nano photocatalyst showed excellent catalytic activity in the Suzuki coupling reaction under visible light irradiation.

- P. Kumar, C. Joshi, A. K. Srivastava, P. Gupta, R. Boukherroub, S. L. Jain, ACS Sustainable Chem. Eng., 4, 2016, 69.
- [2] C. Gao, J. Wang, H. Xu, Y. Xiong, Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 2799.
- [3] S. Zhang, C. Chang, Z. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, Y. Qu, ACS Catal. 5, 2015, 6481.
- [4] [K.-H. Choi, S.-Y. Park, B. J. Park, J.-S. Jung, Surf. Coat. Technol. 320, 2017, 240.





Effect of Temperature on the Dimethyl Carbonate Synthesis Yield from Methyl Carbamate and Methanol Catalyzed by Zinc Acetate

Masoud Mandouei ^a, Ehsan Salehi^{*}^a, Mahdi Rahimi ^a, Golara Nikravesh ^b Corresponding Author E-mail: e-salehi@araku.ac.ir

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, 38156-8-8349 Arak, Iran ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Arak University, 38156-8-8349 Arak, Iran

Abstract: In this study, zinc acetate was used as catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) through the reaction between methyl carbamate (MC) and methanol (urea alcoholysis process). The effect of the temperature on the DMC yield was investigated in batch catalytic mode. It was uncovered that the DMC yield increased with increasing the temperature; however, the moderate temperature (165 °C) was selected as the optimal temperature because the undesired byproduct (NMMC) was at the lowest level while the DMC production yield remained also high enough.

Keywords: Zinc acetate catalyst, Dimethyl carbonate, Urea alcoholysis process.

Introduction

Urea alcoholysis is one of the most favorable and economic synthesis routs for the production of dimethyl carbonate (DMC). This reaction is catalyzed by various catalysts such as salts, metal oxides, mixed metal oxides, ionic liquids and acids [1]. Urea alcoholysis consists of two steps. The first step includes the reaction of urea and methanol resulting in methyl carbamate (MC) and ammonia. The second step is the main step in which DMC is produced from MC and excess methanol [2]. In this study, zinc acetate was used as catalyst in the synthesis of DMC from MC and methanol (step 2), and the effect of temperature on the DMC yield was surveyed.

Experimental Section

In order to prepare zinc acetate catalyst, the hydratedzinc acetate was dried in an oven overnight at 110°C to make dehydrated zinc acetate as the final catalyst. In a batch autoclave reactor, urea and methanol were mixed at 150°C to make MC and then MC was reacted with MeOH in the presence of the catalyst to produce DMC. The temperature effect on DMC yield was evaluated using an equipped batch reactor with the catalyst dose of 5 g, reaction time of 6 h and autogenic pressure. Three different temperatures were chosen for this purpose (Table 1). As the reaction was completed, the collected samples were analyzed via Gas chromatography.

Results and Discussion

DMC and N-methyl methyl carbamate (NMMC) were formed in the reaction between MC and methanol in the presence of the catalyst. As shown in Table 1, higher DMC yield is obtained at higher temperatures due to the endothermic nature of the reaction. It was found that by increasing the temperature, more DMC yield was obtained; however, the optimal temperature was the moderate one (165 °C), due to the minimum yield of the unfavorable byproduct, NMMC.

Table	1:	DMC	vield	results
IUNIO			yioia	roounto

Temp (°C)	Press (Barg)	MC Conversion (%)	DMC yield (%)	NMMC yield (%)		
150	12.7	87.87	4	0.3		
165	18.3	88.77	6.3	0.13		
180	25.5	91.07	7.7	0.56		

Conclusions

Zinc acetate catalyst was applied for DMC synthesis from MC and methanol. Batch catalytic tests were conducted at different temperatures to investigate the temperature effect on DMC yield. It was uncovered that increasing the temperature from 150 °C to 180 °C almost doubled the DMC yield; however, due to minimum NMMC yield, 165 °C was selected as the optimal temperature.

- S. Asghari, M. Ghiaci, Dimethyl Carbonate Synthesis from Urea Methanolysis over ZnO– Nb2O5–TiO2 Mixed Oxide Catalysts, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59 (2020) 6405-6415.
- [2] P. Kumar, V.C. Srivastava, U.L. Štangar, B. Mušič, I.M. Mishra, Y. Meng, Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts, Catalysis Reviews, 63 (2021) 363-421.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Sensing ability of magnesium oxide nanotubes toward greenhouse gas carbon dioxide: A DFT calculation

Seyedeh Bahare Azimi *a, Zahra rostami b

Corresponding Author E-mail: Baharazimi94@gmail.com ^a Research Group of Environmental Assessment and Risk, Research Center for Environment and Sustainable Development (RCESD), Department of Environment, Tehran, Iran

Abstract:

We investigated the adsorption behavior of CO2 molecules towards different magnesium oxide nanotubes (MgONTs) through first - principles density functional theory (DFT) computations.

Finally, we can conclude that the MgONT can be considered a viable candidate to be employed in CO2 che miresistive sensors at room temperature.

Keywords: Adsorption CO2, sensor, Electrical conductivity

Introduction

One of the prevalent greenhouse gases is carbon dioxide (CO2), which is emitted by natural as well as human activities, production of natural gas as well as various chemicals, and combusting organic materials or fossil fuels for generating power all of which have dramatic effects on human health as well as world climate [1].

However, the performance of developing as well as providing cheap, resettable and sensitive methods is important in order to analyze CO2 qualitatively and quantitatively, which is an inert, colorless and highly oxidized gas.

It has been indicated that numerous pieces of research have been carried out into CO2 detection and sensing using various techniques such as electrochemical assay, gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), and field- effect transistors infrared spectroscopy. Despite the fact that these techniques are modern, they are expensive, complicated, and they require a lot of time and energy[3].

to the best of our knowledge, up to now there has been no computational work investigating the application of MgONTs to detect CO2. In this work, we scrutinized the suitability of MgONTs for adsorbing and detecting CO2.

Experimental Section

GAMESS program was employed to do the calculations. To draw the DOS plots, we utilized GaussSum software application. According to the literature, we can use the Tao, Perdew, Staroverov, Scuseria (TPSS) correlation functional for achieving accurate results for a complex which has a transition metal. Hence, we used this functional along with 6 - 311 G (d) basis set to carry out electronic, energetic, structural as well as charge transfer analyses[4].

Results and Discussion

In the present work, a MgONT was employed which had 5 polygons and 72 atoms with the total length of 14.79 A. The MgONT has C3h symmetry. It should be noted that a slight deviation was observed in the planarity of the initial polygons



Fig1: MEP density around of interaction in MgONT-CO2. **Conclusions**

DFT computations were employed to scrutinize the adsorption behavior of CO2 molecules towards vario us MgONTs in order to investigate their possible ap plication as sensors to detect CO2.

The adsorption CO2 onto the MgONT is favored, especially when the CO2 was adsorbed at the top of the Mg site in a parallel fashion with the adsorption energy of 1.815 eV. This chemical adsorption leads to a bent in the CO2 molecule with an O - C - O angle of 171.6 and elongation of C - O bonds in comparison with the CO2 molecule in the gas phase. On the other hand, the strong interaction between CO2 and MgO molecules leads to the chemical adsorption of CO2 onto the MgONT. The sensing response of the MgONT to the CO2 gas is approximately 513.96 298 K due to a great charge transfer from CO2 to the MgONT. It was found that CO2 sensor recovery time is very short. Thus, we can conclude that MgONTs can be considered a viable sensor to detect CO2.

- S. Shetty, M. Sharma, S.P. Kabekkodu, N.V. Anil Kumar, K. Satyamoorthy, et al. Understanding the molecular mechanism associated with reversal of oral submucous fibrosis targeting hydroxylysine aldehyde-derived collagen cross-links, J. Carcinog. 20 (9) (2021) 12–19, https://doi.org/10.4103/jcar.JCar_24_20,148356.
- [2] R. van Geldern, M.E. Nowak, M. Zimmer, A. Szizybalski, A. Myrttinen, J.A. Barth, H.-J.r. Jost, Field-based stable isotope analysis of carbon dioxide by mid-infrared laser spectroscopy for carbon capture and storage monitoring, Anal. Chem. 86 (2014) 12191-12198.
- [3] B. Huang, L.I. Changhe, Y. Zhang, D. Wenfeng, et al., Advances in fabrication of ceramic corundum abrasives based on sol–gel process, Chin. J. Aeronaut. 34 (2021)





Ninhydrin complex of copper on magnetic graphene oxide as a selective, practical, and recyclable nanocatalyst in C-C and C-O coupling reactions

Parisa Moradi ^a, Maryam Hajjami ^b

Corresponding Author E-mail: mhajjami@yahoo.com

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box 69315516, Ilam, Iran

^b Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, 6517838683, Hamedan,

Iran

Abstract: Herein, magnetic Graphene oxide (GO) was synthesized using nickel magnetic nanoparticles (Ni MNPs) and further copper catalyst was stabilized on its surface. The catalytic application of this catalyst (Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs) was investigated in the synthesis of biphenyls and diaryl ethers. This nanocatalyst has been characterized by SEM, EDS, WDX, AAS, TGA, XRD, FT-IR, N₂ adsorption–desorption isotherms and VSM techniques. The VSM curve of this catalyst indicate that it can be recovered by an external magnet; therefore, it can be recycled for several runs without significant loss of its catalytic activity. Heterogeneity and stability of this nanocatalyst was studied by hot AAS technique and filtration test.

Keywords: Graphene oxide nanosheets, nickel magnetic nanoparticles, Suzuki reaction, C-O coupling reactions, C-C coupling reactions

Introduction

One of the principles of green chemistry is the use of stable and recyclable catalysts [1]. Therefore, many efforts have been made recently to introduce these heterogeneous catalysts. Therefore, nanostructures with a high surface area are used to revival the catalytic activity of stabilized species [2]. For example, Graphene oxide nanosheets with a high surface area includes high density of carbonyl, hydroxyl, epoxide and carboxylic acid groups on its surface were used as support for stabilization of metallic ions [3]. While the recycling of supported catalyst on the graphene oxide surface is difficult due to its nanosize [4]. In this context, magnetic nanoparticles have emerged a great interest supports in green and sustainable chemistry [5]. However, magnetic nanoparticles have a high tendency for aggregation due to high surface energy and attraction of magnetic cores which led to lose their catalytic activities [4, 6]. A combination system of nanocatalysts with magnetic heterogeneous nanoparticles could be a prominent selection for the above mentioned problems [7]. These composite systems revolved a high surface area of nanocatalysts and simultaneously prevents the aggregation of magnetic cores effectively [7]. One of the important composite systems is magnetic graphene oxide which is composed of graphene oxide and magnetic nanoparticles [8]. Magnetic graphene oxide has advantages of both graphene oxide nanosheets (such as large specific surface area) and magnetic nanomaterials (such as magnetically recoverable by an external magnet).

Therefore herein we have synthesized magnetic nickel-graphene oxide nanosheets (GO-Ni MNPs) as a support to fabricate copper catalyst (Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs), and subsequently its catalytic application was described in the C-C and C-O coupling reactions for the synthesis of diaryl ethers and biphenyls.

Experimental Section

Graphene oxide and nickel nanoparticles (Ni MNPs) were performed according to the reported procedure [9]. Graphene oxide was dispersed in deionized water for 20 min. Then, Ni MNPs was added to the mixture and was dispersed again for another 20 min. Afterwards, the mixture was stirred for 24 h at room temperature. Finally, GO-Ni MNPs was separated by an external magnet and washed with deionized water. Synthesized GO-Ni MNPs was dried at 50 °C. Then, amino-functionalized magnetic GO nanosheet (NH₂@GO-Ni MNPs) was prepared according to a recently reported procedure [10]. Then, NH2@GO-Ni MNPs was dispersed in ethanol for 30 min. Afterwards, ninhydrin was added to the mixture and refluxed for 24 h under N2 atmosphere. The formed powder (Ninhydrin@GO-Ni MNPs) was separated via an external magnet using ethanol washing. Ninhydrin@GO-Ni MNPs was dispersed in ethanol. Then, Cu(NO₃)₂.9H₂O was added and refluxed for 24 h under N₂ atmosphere. The final product (Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs) was washed by ethanol and obtained by magnetic decantation. The obtained catalyst was dried at 50 °C.

Results and Discussion

SEM image of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs is shown in Figure 1. As shown in Figure 1, this catalyst is synthesized as nanometer sheets with a thickness of less than 10 nm. As expected, the obtained results from EDS show that this catalyst is composed of a combination of C, O, Si, N, Ni and Cu elements (Figure 1). According to the obtained results from AAS analysis, there is 0.71×10⁻³ mol of copper per gram of Cu-Ninhydrin@GO-Ni.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig 1. a) SEM image and b) EDX spectrum of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs

The surface of GO is covered by high density of hydroxyl groups which appeared as the strong band above 3000 cm⁻¹ (Figure 2) in the FT-IR spectrum [11]. The characteristic C-OH groups on the surface of GO were emerged at 1224 cm⁻¹ [12]. The bending and stretching vibration of the C–H bonds are present at 878 and 2958 cm⁻¹ in FT-IR spectra [13]. The several bands about 462, 800, 1040 and 1082 cm⁻¹ are corresponded to the vibrations of Si–O–Si and Si-O-C [14]. The bands at 1250, 1205 and 1050-1125 cm⁻¹ are attributed to the vibration of C-O-C, epoxide and C-O groups attachment to GO, respectively [14]. The vibration of the C=N bonds are present at 1625 cm⁻¹ [15] in FT-IR spectrum of the catalyst.



Fig 2. FT-IR spectra of a)Ni magnetic nanoparticles (Ni MNPs), b)Graphene oxide nanosheets (GO), c)magnetic Graphene oxide by Ni MNPs (GO-Ni MNPs) and d)Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs.

As shown in Figure 3, Ni MNPs has a good magnetic value about 45.71 emu g^{-1} which is higher than Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs (10.06 emu g^{-1}). The decreasing in magnetic value is due to the shielding of magnetic property by coating GO and organic moieties on its surface.



Fig 3. Magnetization curves for a)Ni MNPs and b)Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs.

The TGA analysis of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs (Figure 4) is indicated the several mass losses from 30-800 °C. First of them (4% of weight loss) is indicated between 25–100 °C, which attributed to the evaporated of adsorbed solvents [16, 17]. The second weight loss (18% of the weight loss) illustrated to the decomposition of epoxy, hydroxyl, and carboxylic acid which was observed between 100-250 °C [18]. The third weight loss around 300°C is correspond to more stable oxygen-containing functionalities and the bulk pyrolysis of carbon skeleton [19]. The fourth weight loss (about 31%) is illustrated to the decomposition of supported organic moieties on the surface GO-Ni MNPs which observed between 250°C–450°C [7, 18].



Fig 4. TGA diagram of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs Catalytic application of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs was investigated in the C-C and C-O coupling reactions (Scheme 1). The optimum conditions for C-C coupling reaction were obtained in the cross coupling of phenylboronic acid with iodobenzene as model reaction. The best results were observed water as solvent using Na₂CO₃ at 80 °C in the presence of 30 mg of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs. non-polar solvents are not suitable for the Suzuki reaction. But the polar solvents lead to increasing in Suzuki reaction rate. Protic solvents provide better conditions for the Suzuki reaction than aprotic solvents.

After obtained the optimal conditions, the scope of the catalytic activity of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs was extended in the coupling of various aryl iodides, aryl bromides and aryl chlorides with phenylboronic acid. The order of reactivity of aryl halides are as: aryl iodides>aryl bromides>aryl chlorides. Aryl halides bearing an electron-donating group are faster than aryl halides bearing an electron-withdrawing group in the C-C coupling reaction. The selectivity of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs was confirmed for the coupling of 1-bromo-4-chorobenzene with phenylboronic acid.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Scheme 1. C-C and C-O coupling reaction in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs.

The optimal conditions for synthesis of ethers were obtained in the coupling reaction of iodobenzene with phenol. The best results were observed DMSO as solvent using KOH at 130 °C in the presence of 30 mg of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs. This conditions were extended in the coupling of other aryl halides including aryl iodides, aryl bromides and aryl chlorides bearing an electron-donating or an electron-withdrawing functional group. The order of reactivity of aryl halides in the synthesis of ethers in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs are as: aryl iodides>aryl bromides>aryl chlorides.

The catalytic cycle for the C-C coupling reaction of in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs is outlined in Scheme 2 [7, 10].



Scheme 2. The catalytic cycle for the C-C coupling reaction in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs. The recyclability of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs was tested in the cross coupling of phenylboronic acid with 1-bromo-4-chorobenzene and coupling of iodobenzene with phenol (Figure 5). In the end of each reaction, the catalyst was recovered by external magnet and reused again in the next run. As shown, this catalyst can be recovered and subsequently reused up to 8 runs without significant decrease in its catalytic activity. The nature heterogeneity of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs was studied by hot filtration test and AAS analysis.



Fig 5. Recyclability of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs in the C-C (a, red line) and C-O (b, green line) coupling reactions.

In order to indicate the practicality and accessibility of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs, the obtained results from coupling of chlorobenzene with phenylboronic acid in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs has been compared to the reported results in the presence of the previously catalysts. The product was obtained in higher yields in the presence of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs which is shown the more effective of this catalyst than other catalysts.

Conclusions

In summary, magnetic biochar nanoparticles were prepared via inexpensive and fast procedure and then immobilization of novel complex of copper on magnetic biochar nanoparticles the (Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs) N_2 was reported. adsorption-desorption isotherms, SEM, EDS, WDX, XRD, TGA, AAS, and VSM techniques were employed for characterization of obtained catalyst. Yields of the obtained products illustrated the good efficiency of this catalyst for the C-C and C-O coupling reactions. Nature heterogeneity and high stability of Cu-Ninhydrin@GO-Ni MNPs were confirmed by hot filtration test and AAS technique. References

[1] V. Polshettiwar, R. S. Varma, Green Chem., 2010, 12, 743.

[2] P. Moradi, M. Hajjami, New J. Chem., 2021, 45, 2981.

[3] H. Sepahvand, E. Ghasemi, M. Sharbati, M. S. Mohammadi, M. Arshadi Pirlar, G. H. Shahverdizadeh, New J. Chem., 2019, 43, 16555.

[4] C. Su, Sh. Zhao, P. Wang, W. Chang, K. Chang, H. Zhang, J. Environ. Chem. Eng. 2016, 4, 3433.

[5] A. Maleki, R.Taheri-Ledari, R. Ghalavand, R. Firouzi-Haji, J. Phys. Chem. Solids 2020, 136, 109200.

[6] B. Zeynizadeh, M. Gilanizadeh, New J. Chem., 2019, 43, 18794.

[7] A. Ghorbani-Choghamarani, B. Tahmasbi, R. H. E. Hudson, A. Heidari, Micropor Mesopor Mat. 2019, 284, 366.

[8] M. H. Sayahi, S. Bahadorikhalili, S. J. Saghanezhad, M. Mahdavi, Res. Chem. Intermediat, 2018, 44, 5241.

[9] P. Moradi, M. Hajjami, RSC Adv., 2021, 11, 25867.

[10] H. Targhan, A. Hassanpour, S. Sohrabnezhad, K. Bahrami, Catal. Lett. 2020, 150, 660.

[11] L. Shiri, B. Tahmasbi, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem 2017, 192, 53.

[12] J. Zhang, T. Yao, C. Guan, N. Zhang, H. Zhang, X. Zhang, J. Wu, J. Colloid Interface Sci. 2017, 505, 130.

[13] P. Moradi, M. Hajjami, B. Tahmasbi, Polyhedron 2020, 175, 114169.

[14] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, RSC Adv. 2016, 6, 54102.

[15] M. Nikoorazm, P. Moradi, N. Noori, G. Azadi J. Iran. Chem. Soc. 2021, 18, 467.

[16] B. Tahmasbi, A. Ghorbani-Choghamarani, P. Moradi New J. Chem. 2020, 44, 3717.

[17] M. Nikoorazm, P. Moradi, N. Noori, J. Porous Mater. 2020, 27, 1159.

[18] R. Ghafouri-Nejad, M. Hajjami, R. Nejat, Appl Organometal Chem. 2018, 32, e4248.

[19] N. A. Daud, B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Z. A. Talib, Int. J. Eng. Sci. 2017. 13. 1.





Methods to improve photocatalysts efficiency for the removal of pharmaceutical compounds from wastewater under visible light

Hanieh Khoshnevis Ansari *a

Corresponding Author E-mail: haniehkhoshnevisansari@gmail.com

^a Department of Mining and Environmental Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract:

Among the approaches for eliminating pharmaceutical chemicals from water, electrochemical advanced oxidation processes and heterogeneous photocatalysis have attracted considerable interest as alternative/complementary water treatment technologies in recent years. The most promising approach to pollution removal from wastewater is the use of photocatalysts based on TiO₂. However, its practical application is limited. For photocatalytic technologies to be feasible and economically viable in solving environmental and energy challenges in the modern era, potential catalysts must be highly active when exposed to visible light. This activity necessitates various enhancements to the semiconductor properties. Changing the TiO₂ surface to improve photocatalysts' efficiency is essential to tackle this scientific and practical difficulty, which we will discuss in detail in this article.

Keywords: TiO₂; Photocatalysts efficiency; Visible light

Introduction

Pharmaceuticals are a broad category of human and veterinary therapeutic chemicals that have been widely used for centuries. These pollutants' resistance to biological breakdown and biological activity are critical features. They retain their chemical structure long enough to perform their therapeutic function, and due to their continual input, they can persist in the environment for an extended period of time, at which point their presence is deemed hazardous at both low and high doses [17]. oxidation advanced Among techniques, heterogeneous photocatalysis is particularly interesting for the removal of a wide variety of organic inorganic contaminants, and particularly pharmaceutical compounds [10]. As has been widely reported in the literature, TiO₂ has been extensively used in photocatalysis as a semiconductor material, demonstrating the tremendous potential for developing green chemistry technologies [11-13]. Titania, on the other hand, has some disadvantages that limit its practical applications in photocatalysis, including a low efficiency in utilizing solar light due to bandgap energy (3.2 eV), its large rapid recombination of photogenerated electron-hole pairs. and a low absorption capacity for nonpolar organic pollutants in water treatment applications.

Numerous researchers have concentrated on extending the photocatalytic activity of TiO₂ from ultraviolet to visible light to maximize the efficiency of solar energy utilization [9]. Incorporating metals and non-metals ions, combination of two or more semiconductors, tuning morphology and size are viable techniques because it promotes electron-hole separation and improves the visible light absorption characteristic.

Novel synthesized for increasing the efficiency of TiO₂ catalysts

1. Metal and non-metal dopants

According to research, doping with metal ions results in the narrowing of band gaps because the ions act as impurities in the photocatalysts' forbidden energy band [14,15]. Dopants enhance electron-hole separation, introduce intermediate energy levels, and increase the surface absorption of species. This process involves doping titanium oxide particles with carbon, nitrogen, or sulfur, lowering the width of the band gap to <3.0 eV.[1]. Cyclophosphamide and ifosfamide were raised from 66 and 59% to 99 and 98% removal by doping TiO_2 with platinum (0.15%). when exposed to artificial visible light [2]. The nonvisible part of the lamp's spectrum can be removed with a filter that rejects wavelengths of less than 420 nm. Another work studied palladium doping by deposition precipitation, which increased the photocatalytic activity of commercial TiO₂ by a factor of five when exposed with artificial visible light [3].

2. Combination of two or more semiconductors A second technique to increase catalyst efficiency is to limit electron-hole recombination by directing them in opposite directions. Putting together suitable semiconductors is thought to make heterojunctions that have enough potential to separate electrons and holes pairs [16]. A catalyst containing 80% anatase and 20% rutile, as in the commercially available Degussa P25, works to facilitate pair separation by incorporating heterojunctions between different crystal lattices [4]. Additionally, coating ZnO nanotubes with Cu₂O and TiO₂ (p-type) facilitates kinetic separation of photogenerated charges and decreases the recombination rate within the electrode compared to unmodified ZnO nanotubes (n-type) [5] under visible light. Another study produced close results using TiO₂ nanotubes and



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Cu₂O. As a result of visible light, ciprofloxacin degradation underwent a kinetic constant of 0.00482 min⁻¹, and total ciprofloxacin with an initial concentration of 10 ppm removal occurred at a rate of 65%, but increased to 0.00605 min⁻¹ and 73% for the TiO₂ NTA/Cu₂O [6]. Combining band-gap nanoengineering and doping results in an increase in catalytic activity: magnetically recyclable terephthalic acid functionalized TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanophotocatalyst degraded ibuprofen 52% more efficiently than a pristine g-C₃N₄ under visible light [7].

3. Affecting the shape and size

Altering the shape of nanoparticles is the final method of increasing photoactivity. A variety of crystal sizes and morphologies can be obtained with adjustable operational settings to synthesize photocatalytic particles, thereby altering the rate of electron-hole recombination [8]. The precisely adjusted crystallographic shape of TiO₂ P25 particles may contribute to their strong photocatalytic performance [4].

References

[1] Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z., 2013. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. Nano Energy 1031–104

[2] Ofiarska, A., Pieczyńska, A., Fiszka Borzyszkowska, A., Stepnowski, P., Siedlecka, E.M., 2016. Pt-TiO2-assisted photocatalytic degradation of the cytostatic drugs ifosfamide and cyclophosphamide under artificial sunlight. Chem. Eng. J.

[3] Molinari, R., Lavorato, C., Argurio, P., 2015. Photocatalytic reduction of acetophenone in membrane reactors under UV and visible light using TiO2 and Pd/TiO2 catalysts photocatalytic membrane reactor TiO2 and Pd/TiO2 catalysts photocatalytic phenylethanol production. Chem. Eng. J. 274:307–316.

[4] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ. Int. 35:402–417.

[5] J. Li, S. Lv, Y. Liu, J. Bai, B. Zhou and X. Hu, Photoeletrocatalytic activity of an n-ZnO/p-Cu2O/n-TNA ternary heterojunction electrode for tetracycline degradation, Journal of hazardous materials, 2013, 262, 482-488.

[6] Arotiba, Cu₂O on anodised TiO₂ nanotube arrays: A heterojunction photoanode for visible light assisted electrochemical degradation of pharmaceuticals in water, Electrochim. Acta 340 (2020), 135944, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135944.

[7] Kumar IM, Khan A, He M, Lo J. Visible-light-driven magnetically recyclable terephthalic acid functionalized g- C_3N_4/TiO_2 heterojunction nanophotocatalyst for enhanced degradation of PPCPs. Appl. Catal. B Environ. 2020;270:118898. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118898.

[8] Lan, Y., Lu, Y., Ren, Z., 2013. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. Nano Energy 1031–1045.

[9] Dai, G., Liu, S., Liang, Y., 2014. A simple preparation of carbon doped porous Bi2O3 with enhanced visible-light photocatalytic activity. Journal of Alloys and Compounds 44-48.

[10] Aoudj S, Drouiche N, Khelifa A: Emerging contaminants remediation by heterogeneous photocatalysis. Elsevier Inc.; 2019. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814673-6.00009-7.

[11] Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: a review. J Environ Manag 2020, 270:110906. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906.

[12] Awfa D, Ateia M, Fujii M, Johnson MS, Yoshimura C: Photo-degradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO2 composites: a critical review of recent literature. Water Res 2018, 142:26–45.

https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.036.

[13] Byrne C, Subramanian G, Pillai SC: Recent advances in photocatalysis for environmental applications. J Environ Chem Eng 2018, 6:3531–3555. https://doi.org/10.1016/ j.jece.2017.07.080.

[14] X. Qiu, M. Miyauchi, H. Yu, H. Irie and K. Hashimoto, Visible-Light-Driven Cu(II)–(Sr1–yNa y)(Ti1–xMox)O3 Photocatalysts Based on Conduction Band Control and Surface Ion Modification, Journal of the American Chemical Society, 2010, 132, 15259-15267.

[15] X. Yan, K. Yuan, N. Lu, H. Xu, S. Zhang, N. Takeuchi, H. Kobayashi and R. Li, The interplay of sulfur doping and surface hydroxyl in band gap engineering: Mesoporous sulfur-doped TiO2 coupled with magnetite as a recyclable, efficient, visible light active photocatalyst for water purification, Applied Catalysis B: Environmental, 2017.

[16] Y. Wang, J. Sun, J. Li and X. Zhao, Electrospinning Preparation of Nanostructured g-C3N4/BiVO4 Composite Films with an Enhanced Photoelectrochemical Performance, Langmuir, 2017, 33, 4694-4701.

[17] Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poulios I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. Water Res 2008; 42:386–94.





DFT Calculations and Theoretical Investigations of Cinchonine as Organocatalyst

Tooba Abdizadeh*

Corresponding Author E-mail: t.abdizadeh@gmail.com

Clinical Biochemistry Research Center, Basic Health Sciences Institute, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

Abstract: Cinchonine as a Cinchona alkaloid has been amongst the most successful and useful catalysts in the up-surging scene of asymmetric organocatalysis and has always been major players in asymmetric synthesis. In this study, cinchonine was optimized at B3LYP/6-31++G(d,p) level using Gaussian09 software was and some parameters, such as EHOMO, ELUMO, gap energy (ΔE), electronegativity (χ), global hardness (η) were calculated.

Keywords: Cinchonine, DFT, Gaussian 09

Introduction

Organocatalysis, catalysis with low-molecular weight catalysts in which a metal is not part of the catalytic principle or the reaction substrate, can be as efficient and selective as metal or biocatalysis [1]. Cinchonine is an alkaloid found in Cinchona officinalis and is used in asymmetric synthesis. Cinchonine is used widely in various chemical reactions such as Michael Addition, aldol reaction, Diels-Alder reactions, Knoevenagal reactions [2]. DFT methods have been widely used as verification of experimental measurements for different systems [3].

Experimental Section

In the present study, electronic structure calculations and energies are reported by applying the densityfunctional theory (DFT) method. The calculations were performed using the Gaussian 09 program at B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory in gas phase. Besides, some of the global molecular descriptors such as chemical hardness, chemical potential, chemical softness and electrophilicity index were estimated.

Results and Discussion

The optimized molecular structure and the frontier molecule orbital density distribution (HOMO and LUMO) of cinchonine compound are shown in Fig. 1. In the cinchonine compound, LUMO orbitals (E=-1.87 ev) are localized over the quinolin ring and HOMO orbitals (E=-5.92 ev) are localized on the azabicyclo ring.



Fig.1: Optimization geometry of cinchonine with HOMO and LUMO density.

The electronegativity (χ), global hardness (η) and chemical softness (S) of cinchonine compound is summarized in table 2. The chemical softness (S) value of 0.25 ev and the electrophilicity (ω) value of 3.76 ev for cinchonine explain that cinchonine with

the less hardness value (η) has the highest chemical reactivity. Also, this compound possesses dipoledipole interactions (Dipole moment=4.10 D) and could use as an organocatalyst for asymmetric synthesis.

Table 1: Frontier molecular orbital energies (ev) and

	global	reactivity	descrip	otors
--	--------	------------	---------	-------

	ΔE_{Gap}	_	Х	η	S	ω	
Cinchonine	-4.05	5.92	3.90	2.02	0.25	3.76	
$ \Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}, \chi = (I + A)/2, \eta = (I - A)/2, S =$							
$1/(2n)$, and $\omega = \mu^2/2n$							

Conclusions

The results of quantum calculations of cinchonine revealed that this compound because of good chemical softness, has high chemical reactivity as organocatalyst for asymmetric synthesis. **References**

- B. Han, X.H. He, Y.Q. Liu, G. He, C. Peng, J.L. Li, "Asymmetric organocatalysis: an enabling technology for medicinal chemistry", Chemical Society Reviews, 50 (2021) 1522-1586.
- [2] G.S. Singh, E.M. Yeboah, "Recent applications of Cinchona alkaloid-based catalysts in asymmetric addition reactions", Reports in Organic Chemistry, 6 (2016) 47–75
- [3] Z. Ullah, k. Kim, A. Venkanna, H.S. Kim, M.I. Kim, M.H. Kim, "Plausible Pnicogen Bonding of epi-Cinchonidine as a Chiral Scaffold in Catalysis", Frontiers in Chemistry, 9 (2021) 1-15.





A Fe-Schiff-base complex on MCM-41 as an efficient, reusable and chemoselective nanocatalyst for oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides

Arida Jabbari ^a, Parisa Moradi ^b, Mohsen Nikoorazm ^b Corresponding Author E-mail: arida_jabbari@yahoo.com

^a Department of Chemistry, Qeshm Branch, Islamic Azad University, Qeshm, Iran. ^b Department of Chemistry, Ilam University, P.O. Box 69315516, Ilam, Iran.

Abstract: The chemoselective oxidative coupling of thiols to disulfides and oxidation of sulfides to corresponding sulfoxides are great procedures in organic chemistry, because disulfides and sulfoxides have important role in biological application, enzymes activation, separation of radioactive or less common metals and in medicinal chemistry. Therefore, we have investigated 5-nitro-salicylaldehyde Schiff-base complex of iron on MCM-41 (Fe-5NSA-MCM-41) as a stable, efficient, environment friendly, reusable, and chemoselective catalyst for the synthesis of disulfide and sulfoxide derivatives using hydrogen peroxide (H₂O₂) as an environmentally friendly, inexpensive and available oxidant. This catalyst can recovered and reused for several times without significant loss in catalytic activity.

Keywords: mesoporous MCM-41; heterogeneous catalyst; iron; disulfides, sulfoxides; chemoselective oxidation.

Introduction

Catalytic systems have important materials in chemical and industrial processes [1-3]. So. reusability catalysts are important materials in science [4, 5]. Homogeneous catalysts have good activity and selectivity, but they have several disadvantages such as expensive and timeconsuming of products purification and nonreusability [6]. These limitations can be overcome by immobilization of homogeneous catalysts on various insoluble materials which led to a significant decreasing in their catalytic activity [7]. Therefore, nanostructured materials have been widely used as catalyst directly or heterogeneous supports for the of homogeneous catalysts stabilization [8]. Nanocatalyst have both advantages of homogeneous (high activity and selectivity) and heterogeneous (stability and recyclability) catalysts [9]. For example, silica materials [10], graphene oxide [11], polymers [12], carbon nanotubes [13], ionic liquids [14], iron oxide [15], boehmite nanoparticles [4], magnetic nanoparticles [16], biochar [17], etc. were reported as support catalyst. Among, mesoporous MCM-41 has used in various application such as catalysis, drug delivery systems, extraction, adsorption and energy [6]. MCM-41 has unique properties e.g. high stability (up to 900 °C), inert in most chemical reactions, high surface area (>1000 m^2/g), ease of functionalization, homogeneous hexagonal pores (with 1.5-10 nm of pore diameters), excellent pore volumes (up to 1.3 ml/g), insolubility and easy separation from the reaction mixture [18-20]. Also, present of many hydroxyl groups on the surface mesoporous MCM-41 allow modiffication of its surface with various ligands for immobilization of various catalysts by covalent bands which allows their applications in the harsh condition of organic reactions [21]. Therefore, we

investigated 5-nitro-salicylaldehyde Schiff-base complex of Fe-catalyst on MCM-41 (Fe-5NSA-MCM-41) as practical, stable and reusable nanocatalyst in selective oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides using H₂O₂ oxidant. Because sulfoxides and disulfids are useful in the synthesis of drugs, natural products, enzymes activation, germicides, and in medicinal chemistry such as anti-ulcer, antibacterial, antifungal and anti-atherosclerotic agents [22, 23]. For example, modafinal, allicin, garlicnin L-1, sulfindac, garlicnin B-2 and omeprazole are several typical examples of the sulfoxide derivatives with pharmaceutical and biological activities [24-26]. Beside, UVI5008, pyritinol, psammaplin and biprasin are several compounds with S-S bond which have biological activity and drug applications [27]. Also, disulfide bonds play an important role in the stability of some peptides and proteins.

Experimental Section

The modified MCM-41 (MCM-41-nPr-NH₂) was synthesized according to reported procedure in literatures [20]. In order to synthesis of 5-nitro-salicylaldehyde Schiff-base ligand on MCM-41 (5NSA-MCM-41), 1 g of MCM-41-nPr-NH₂ was refluxed with 5-nitro-salicylaldehyde in ethanol for 3 h. The obtained solid was isolated by simple filtration, washed with ethanol and dried at room temperature. Finally, 1 g of 5NSA-MCM-41 was dispersed in ethanol, and then FeCl₃.6H₂O was added to the mixture and was stirred for 20 h at room temperature. The obtained catalyst (Fe-5NSA-MCM-41) was filtered, washed and dried at 60 °C (Scheme 1).



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Scheme. 1: Synthesis of Fe-5NSA-MCM-41 Results and Discussion

FT-IR spectra of MCM-41-nPr-NH₂, 5NSA-MCM-41, Fe-5NSA-MCM-41 and recovered Fe-5NSA-MCM-41 are shown in Figure 1.



Fig. 1. FT-IR spectra of MCM-41-nPr-NH₂, 5NSA-MCM-41, Fe-5NSA-MCM-41 and recovered Fe-5NSA-MCM-41 The TGA analysis of MCM-41, MCM-41-nPr-NH₂, 5NSA-MCM-41 and Fe-5NSA-MCM-41 (Figure 2) are indicated the several mass losses from 30-800 °C. First of them lower than 100 °C attributed to the evaporated of adsorbed solvents. The second weight loss illustrated to the decomposition of supported organic moieties on the surface MCM-41 which observed between 250°C–650°C.



Fig 2. TGA diagram of MCM-41, MCM-41-nPr-NH₂, 5NSA-MCM-41 and Fe-5NSA-MCM-41

The N₂ adsorption-desorption isotherms of MCM-41, MCM-41-nPr-NH₂ and Fe-5NSA-MCM-41 are shown in Figure 3. Based on Brunauer-Emmett-Teller (BET), the BET surface area (968 m²/g), pore volumes (0.711 cm³/g) and pore diameters (3.65 nm) of MCM-41 are higher than MCM-41-nPr-NH₂ and Fe-5NSA-MCM-41 which is due to the grafting of organic layers and Fe-complex on the surface of MCM-41 nanoparticles.







Fig. 4. XRD pattern of MCM-41, MCM-41-nPr-NH₂, 5NSA-MCM-41, Fe-5NSA-MCM-41 and recovered Fe-5NSA-MCM-41

Catalytic application of Fe-5NSA-MCM-41 was investigated in the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides (Scheme 2). The optimum conditions for oxidative coupling reaction of thiols were obtained in the oxidative coupling of 4-methylbenzenethiol as model reaction. The best results were observed in acetonitrile as solvent using 5 mmol of H_2O_2 at room temprature in the presence of 20 mg of Fe-5NSA-MCM-41.

The optimum conditions for oxidation of sulfides were obtained in the oxidation of dibenzylsulfane as model reaction. The best results were observed in ethanol as solvent using 7 mmol of H_2O_2 at room temprature in the presence of 35 mg of Fe-5NSA-MCM-41.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

$$R-SH \xrightarrow{Fe-5NSA-MCM-41}_{H_2O_2} \xrightarrow{R} R S^{-S}R$$

$$R^{S} R' \xrightarrow{Fe-5NSA-MCM-41 \text{ catalyst}} R^{O} R^{S} R'$$

Scheme 2. oxidative coupling of thiols to disulfides and oxidation of sulfides to sulfoxides in the presence of Fe-5NSA-MCM-41

After obtained of reaction conditions, the scope of the catalytic activity of Fe-5NSA-MCM-41 was extended in the oxidative coupling of various thiols and oxidation of various sulfides.

Fe-5NSA-MCM-41 indicate the good selectivity in the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides (Scheme 3). Also, Fe-5NSA-MCM-41 catalyst can be reused up to 5 runs without significant change in its activity.



Scheme 3. Selective oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides in the presence of Fe-5NSA-MCM-41. Conclusions

Conclusions, we synthesized a 5-nitro-In salicylaldehyde Schiff-base complex of iron on MCM-41 (Fe-5NSA-MCM-41). Then, catalytic application of studied Fe-5NSA-MCM-41 was in the chemoselective oxidative coupling of thiols into disulfides and oxidation of sulfides to corresponding sulfoxides. All products were obtained in good yields. Also, the recyclability of Fe-5NSA-MCM-41 was described which shows good recyclability in the oxidative coupling of thiols and oxidation of sulfides. References

- [1] T. Baran, N. Yılmaz Baran, A. Menteş, Appl. Organomet. Chem. 2018, **32**, e4075.
- [2] P. Ju, S. Wu, Q. Su, X. Li, Z. Liu, G. Li, Q. Wu, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 2660-2666.
- [3] Y. Rangraz, F. Nemati, A. Elhampour, New J. Chem. 2018, 42, 15361-15371.
- [4] A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, B. Tahmasbi, N. Noori, J. Iran. Chem. Soc. 2016, 13, 2193-2202.
- [5] J. K. Anjali K. Sreekumar, Catal. Letters 2019, 149, 1952-1964.

- [6] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, A. Panahi, B. Tahmasbi, N. Noori, J. Iran. Chem. Soc. 2018, **15**, 181-189.
- [7] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.M. Basset, Chem. Rev. 2011, **111**, 3036-3075.
- [8] D. Wang, D. Astruc, Chem. Rev. 2014, 114, 6949–6985.
- [9] B. Tahmasbi A. Ghorbani-Choghamarani, Catal. Letters 2017, **147**, 649-662.
- [10] A. Ghorbani-Choghamarani, M. Nikoorazm, H. Goudarziafshar, B. Tahmasbi, Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 40, 1388-1390.
- [11] R.M. Ansari, B.R. Bhat, Chem. Phys. 2019, 517, 155–160.
- [12] Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, L.M. Bronstein, Chem. Rev. 2020, **120**, 1350–1396.
- [13] H. Veisi, A. Nikseresht, N. Ahmadi, K. Khosravi, F. Saeidifar, Polyhedron 2019, **162**, 240–244.
- [14] S.Y. Chong, T.T. Wang, L.C. Cheng, H.Y. Lv, M. Ji, Langmuir 2019, **35**, 495–503.
- [15] A. Ghorbani-Choghamarani, B. Tahmasbi, N. Noori, S. Faryadi, C. R. Chimie 2017, 20, 132– 139.
- [16] M. Keyhaniyan, A. Shiri, H. Eshghi, A. Khojastehnezhad, Appl. Organometal. Chem. 2018, **32**, e4344.
- [17] P. Moradi, M. Hajjami, F. Valizadeh-Kakhki, Appl. Organometal. Chem. 2019, **33**, e5205.
- [18] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, N. Noori, B. Tahmasbi, Appl. Organomet. Chem. 2016, **30**, 843-851.
- [19] M. Abdollahi-Alibeik M. Pouriayevali, Catal. Commun. 2012, 22, 13-18.
- [20] Y. Huang, W. Hao, G. Ding, M.Z. Cai, J. Organomet. Chem. 2012, 715, 141-146.
- [21]S. Rojas-Buzo, P. García-García, A. Corma, Catal. Sci. Technol. 2019, 9, 146-156.
- [22] A. Ghorbani-Choghamarani, P. Moradi, B. Tahmasbi, Polyhedron 2019, 163, 98.
- [23] M. Nikoorazm, P. Moradi, N. Noori, G. Azadi, J. Iran. Chem. Soc. 2021, 18, 467
- [24] K. G. M. Koua, V. M. Dong, Org Biomol Chem. 2015, 13, 5844.
- [25] A. Ghorbani-Choghamarani, P. Moradi, B. Tahmasbi, J. Iran. Chem. Soc. 2019, **16**, 511.
- [26] N. Hiyoshi, K. Yogo, T.Yashima, Stud. Surf. Sci. Catal. 2004, **153**, 417.
- [27] Q. Jing, X. Hu, Y. Ma, J. Mu, W. Liu, F. Xu, Z. Li, J. Bai, H. Hua, D. Li, Mar. Drugs 2019, **17**, 384-405.





GOx/TiO₂ biophotocatalyst for Amoxicillin Degradation

Somayeh Sohrabi, Mostafa Keshavarz Moraveji*, Davood Iranshahi *Corresponding author's email: moraveji@aut.ac.ir * Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Abstract:

In this research work, the effects of the synthesis temperature and time are engineered in the low-temperature synthesis. SEM confirm the presence of gluocoe oxidase (GOx) on the surface of TiO₂ nanowire. FTIR results confirm the the existence of TiO₂, lauric acid, and bioactivity of GOx. **Keywords:** TiO₂, biophotocatalyst, amoxicillin

Introduction

Recently, pharmaceuticals and personal care products are being more noticeably used. They are emerging pollutants that are hazardous at μ g/L level [1] and water treatment plants are not designed for themthat [2]. Approximately 80% of the used antibiotics may reach aqueous media after excretion [3]. The photocatalytic method is able to completely decompose biodegradable compounds [4].

Glucose oxidase (GOx) is the most well-known biocatalyst for the in situ production of H_2O_2 and the oxidation of β_D glucose [5].

One of the facile enzymatic immobilization methods is crosslinking, which employs cross-linking agents to create covalent bonds through the amino (NH₂) and/or carboxyl (–COOH) groups present in enzyme structures [6]. Glutaraldehyde is one of the most reputed and effective crosslinking agents [7,8].

In this research work, biocatalyst that conjugates with photocatalyst. Amoxicillin has been selected as the target pollutant owing to its detection in the effluents of two water treatment plants in Tehran and its first rank for ecological risk among the antibiotics.

Experimental Section

Time and temerture are synthesis variables.During synthesis 0.3 ml TiCl₃ is surrounded by 15 g of lauric acid. As the temperature increases, the local pressure beneath the sealing layer increases and as a result, self-hydrolysis, nucleation, crystallization, and growth take place. Afterward the autoclave has been cooled at ambient temperature. For the separation of the lauric acid, the system was heated at 70 °C and the melted lauric acid was separated. The samples have been washed with isopropyl alcohol and water. Finally, the samples have been dried at 70 °C for 4 h.

The characterization tests includes SEM and FTIR.

The morphology of GOx/TiO₂ was investigated using a scanning electron microscope of the SERON TECHNOLOGY Company, AIS2100 model at the acceleration voltage of 5–30 kV. FTIR is collected using a Perkin-Elmer Spectrum, Frontier model, Version 10.03.06 (Perkin-Elmer Instruments, Norwalk, CT, USA) in the range of 400–4000 cm⁻¹. DLS (Dynamic Light Scattering) of Cordouan Tech company, VASCO2 model has been utilized to estimate the diameter of GOx and TiO_2 .

All the experiments were started at room temperature (22–27 °C), and ended at 30–36 °C. The temperature increase is a result of UV irradiation, and it is desired by GOx because of approaching its optimum operating temperature range [9]. Herein, the reactor operates in batch mode and mixed with recycling. The light source is operated with low power of 40 W black light E27 lamp. The aqueous solution is aerated by HAILEA air pump ACO-5504.

After the bio-photocatalysis, DR 3900 spectrophotometer of HACH CO. is used to determine amoxicillin degradation efficiency. The colorimetric method is adopted from [10] with modifications.

Results and Discussion

Fig.1 shows the FTIR spectrum of GOx and TiO₂. In the FTIR spectrum peaks associated with Ti-O, C-OH, CH, CH2, and CH₃, C=O, H-O-H, -(CH)n-, and OH groups are observed at 517 cm⁻¹, 1430-1540 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 2342 cm⁻¹, 2360 cm⁻¹, 2849 cm⁻¹, 2917 cm⁻¹, and 3646-3852 cm⁻¹ [11].

In GOx spectrum, C-N,CH, and N-H peaks are detected arround 1244 cm⁻¹ [12]. The first type of amide bonds were observed at 1600 cm-1 to 1700. The tensile vibration of C = O or CO peptide bonds in the protein structure, the second amide bonds at 1500-1600 cm-1, the NH stretch and the CN tension of the peptide groups were related. To be. Primary amines are commonly used to monitor structural changes in proteins and show the biological activity of GOx [13, 14]. There is also a peak at 1743cm-1 and 1699 which belongs to the carbonyl group [15]. In addition, GOx shows amide-related bonds at 3400 cm-1 to 3440 cm-1 and amide B at about 2900 cm-1, which originate from the Fermi resonance between the first peak of amide II and the tensile vibration of NH [16].



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. FTIR spectrum of TiO₂ and GOx

The morphology of Ti/ TiO₂/LA/GOx with synthesis temperature,time of 120 °C,18 h is given in Fig. 2. The compact film of grown TiO₂ is evident and spherical enzyme incorporation is shown. The inset diameter histogram states that glucose oxidase size has become greater after immobilization



Fig. 2. SEM image of Ti/ TiO2/LA/GOx

According to Table.1 the synthesis temperature is important synthesis more than time. The photocatalyst performance of amoxicillin decomposition shows this. For example, tripling the synthesis time of TiO2 at 120 ° C only resulted in a 10% increase in biofutocatalyst performance in the decomposition of amoxicillin. Moreover, for a synthesis time of 6 hours, only a 10 ° C increase in temperature from 120° C to 130° C resulted in a 34% performance improvement.

Increasing the synthesis temperature does have a positive effect on the photocatalyst performance of amoxicillin decomposition, however, increasing the time is not strictly ascending.

 Table1: The effect of time and temperature on TiO₂/LA/GOx activity

Synthesis Time (h)	Synthesis Temperature (°C)	Amox Degradation (%)
	120	48.78
	130	82.927
6~()}	150	90.244
18	120	59.756
18	130	70.732
18	150	87.805

Conclusions

Fingerprints of fatty acids, which are confirmed by FTIR spectrum can act as a bridging agent between organic–inorganic materials assisting the GOx immobilization.

As temperature increases, the yield of amoxicillin degradation improves. the bio-photocatalyst in Amoxicillin are observed. However, prolonged synthesis time may have diverse effects according to the specified synthesis temperature that either can lead to a decrease aspect ratio or increase in specific surface area. The optimum synthesis condition is of 150 °C, 6 h, which has degradated more 90% of amoxicillin (50 ppm) at 2 h.

- [1] F.S. Freyria, F. Geobaldo, B. Bonelli, Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater, Appl. Sci. 8 (2) (2018).
- [2] K. Balakrishna et al., A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies, Ecotoxicol. Environ. Saf. 137 (2017) 113–120.
- [3] G. Lofrano et al., Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects, Ecotoxicol. Environ. Saf. 123 (2016) 65–71.
- [4] M. Farzadkia et al., Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO2 nanoparticles, J. Environ. Health Sci. Eng. 13 (2015) 35.
- [5] M. Kahoush et al., Bio-Fenton and Bio-electro-Fenton as sustainable methods for degrading organic pollutants in wastewater, Process Biochem. 64 (2018) 237–247.
- [6] A.A. Homaei et al., Enzyme immobilization: an update, J. Chem. Biol. 6 (4) (2013) 185–205.
- [7] S.A. Poursamar et al., The effects of crosslinkers on physical, mechanical, and cytotoxic properties of gelatin sponge prepared via in-situ gas foaming method as a tissue



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



engineering scaffold, Mater. Sci. Eng. C 63 (2016) 1–9.

- [8] S. Gao, et al., Comparison of glutaraldehyde and carbodiimides to crosslink tissue engineering scaffolds fabricated by decellularized porcine menisci, (1873-0191 (Electronic)).
- [9] S. Shoaebargh, A. Karimi, RSM modeling and optimization of glucose oxidase immobilization on TiO2/polyurethane: Feasibility study of AO7 decolorization, J. Environ. Chem. Eng. 2 (3) (2014) 1741–1747.
- [10] Q. Li, Z. Yang, Study of Spectrophotometric Determination of Amoxicillin Using Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-Sulfonate as the Chemical Derivative Chromogenic Reagent, Anal. Lett. 39 (4) (2006) 763–775.
- [11] S. Sohrabi, M. Keshavarz Moraveji, D. Iranshahi, Morphological and structural insights into high aspect ratio lauric acid/TiO2 nanowires: A low-temperature synthesis. Ceramics Int., 2021. 47(7, Part A): p. 9424–9436.
- [12] Singh, P., et al., Isolation and characterisation of collagen extracted from the skin of striped catfish (Pangasianodon hypophthalmus). Food Chemistry, 2011. 124(1): p. 97-105.
- [13] Kahoush, M., et al., Genipin-mediated immobilization of glucose oxidase enzyme on carbon felt for use as heterogeneous catalyst in sustainable wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. 9(4): p. 105633.
- [14] Jamwal, S., et al., New glucose oxidaseimmobilized stimuli-responsive dextran nanoparticles for insulin delivery. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. 123: p. 968-978.
- [15] Rajakumar, G., et al., Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO2 nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. 91: p. 23-29.
- [16] Wille, G., et al., Redox-Triggered FTIR Difference Spectra of FAD in Aqueous Solution and Bound to Flavoproteins. Biochemistry, 2003. 42(50): p. 14814-14821.





Novel synthesis of some derivatives of thiazole-5-one via an efficient magnetic nanocatalyst γ -Fe₂O₃@FAp@Cr

Navid Ghorbani Dehshal ^a, Manochehr Mamaghani ^a, Iman Rezaei ^a Corresponding Author E-mail: navidghorbani2011@gmail.com ^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: Heterocyclic compounds have extraordinary properties and form the prominent part of organic chemistry. Nowdays the main argument is conservation of environment, which requires following green chemistry principles. In this respect, we conducted a highly efficient one-pot three-component synthesis (MCRs) of ((phenylethlidene)hydrazinyl)thiazol-4(5*H*)one derivatives, by the reaction of acetophenone derivatives, ethyl chloroacetate and thiosemicarbazide, in presence γ -Fe₂O₃@FAp@Cr as the new magnetically recyclable heterogeneous nanocatalyst. The structure and morphology of the synthesized nanocatalyst were characterized by using various techniques such as FT-IR, SEM, EDX, XRD, and TEM. **Keywords:** γ -Fe₂O₃@FAp@Cr, γ -Fe₂O₃, thiazole, nanocatalyst, green synthesis

Introduction

Thiazole as an important heterocyclic scaffold is the main constituent of numerous medicinal and biologically important compounds and has attracted many interests. the one-pot reaction can apply to a multi-step reaction, method, or synthesis. It is effective because several synthetic transformations and bond-forming steps can be carried out in a single pot, while avoiding several purification procedures at the same time. A one-pot procedure can thus minimize chemical loss, save time, and simplify practical aspects [1-3]. Focusing our research interest on the evolution of innovative catalysts and submitting practical methods in organic synthesis, we wish to report a straightforward, efficient, and green one-pot protocol for the synthesis of ((phenylethlidene)hydrazinyl)thiazol-4(5H)one

derivatives using a cyclocondensation reaction of acetophenone derivatives, active methylene ethyl acetoacetate and semicarbazide in the presence of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr as an efficient magnetically recyclable heterogeneous acidic nanocatalyst in ethanol at room temperature.

Experimental Section

The efect of diferent amounts of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr NPs in the synthesis of **6a** was also examined which showed that 0.1 g (2.2 mol%) of the catalyst in ethanol at room temperature gives the best result. γ -Fe₂O₃@FAp@Cr NPs was synthesized and characterized by FT-IR, XRD, SEM, TEM, EDX analyses.

Results and Discussion

Following our continued studies in the benign synthesis of biologically important heterocycles, we have investigated a facile method for the green synthesis of novel derivatives of thiazole-5-one in the presence of an efficient magnetic nanocatalyst (γ -Fe₂O₃@FAp@Cr). The γ -Fe₂O₃@FAp@Cr part of the catalyst was synthesized according to the literature reports [3-5]. In this study, a novel three-component reaction of various acetophenone (1),

thiosemicarbazide (2) and ethyl chloroacetate (3) in EtOH at room temperature to afford some novel derivatives of triazoles (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of thiazole derivatives (4a-j). Under optimized conditions, the reaction proceeded smoothly providing a wide range of novel derivatives of thiazole (Table 1).

 Table 1. Synthesis of thiazoles (4a-j) in the presence of synthesized nanocatalyst.

synthesized hanocatalyst.							
Entry	products	Ar	Conventio	nal method			
			Time (min)	Yield (%)*			
1	4a	C ₆ H ₄	22	95			
2	4b	4-MeC ₆ H ₄	20	96			
1 3	4c	3-O2NC6H4	24	92			
4	4d	4-HOC ₆ H ₄	21	97			
5	40	4-McOC ₆ H ₄	28	90			
6	4f	2-HOC ₆ H ₄	25	89			
7	4g	$4 \cdot BrC_6H_4$	22	95			
8	4h	2-CIC ₆ H ₄	22	88			
9	4i	4-O2NC6H4	24	90			
10	4i	3-MeC ₂ H ₄	25	94			

The FT-IR spectrum analysis of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr nanocatalyst showed the stretching vibrations of O-H groups at 3419 cm-1. The bending vibrations of P-O-P that are overlapping with the stretching vibrations of Fe-O are observed at 569 and 605 cm-1 and the stretching vibrations of P-O bands are visible at 1039 cm-1.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig 1. The FT-IR spectra of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr shows the XRD analysis of the γ -Fe₂O₃@FAp@Cr catalyst in contract to γ -Fe₂O₃ and FAp. This pattern shows characteristic peaks at around 20 = 35.7°, 48.7°, 52.4°, 53.4°, 56.2°, 63.3° are readily distinguished from the XRD pattern. They agree with the cubic structure of maghemite (JCPDS file No. 39– 1346). Diffraction peaks at around 20 = 26.1°, 28.2°, 29.2°, 32.0°, 33.2°, 34.3°, 40.1°, 46.9°, 49.7°, 51.7°, 78.7° are related to the FAp (JCPDS File No. 003-9137). The average crystallite size was calculated to be 25 nm for γ -Fe₂O₃@FAp@Cr using the Scherrer equation.



Fig 2. The XRD image of γ-Fe₂O₃@FAp@Cr.

The SEM analysis of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr MNPs in afforded figure 4. matching to the analysis results, the γ -Fe₂O₃@FAp@Cr nanoparticles are unmixed and have a size of 15-40 nm.



Fig 3. The SEM spectra of γ -Fe₂O₃@FAp@Cr The morphology and size of the γ -Fe₂O₃@FAp@Cr MNPs were checked by the TEM spectrum as shown in Figure 4. According to the TEM images analysis, the size of this nanoparticles was estimated at 15-25 nm.



Fig 4. TEM image of γ-Fe₂O₃@FAp@Cr magnetic nanoparticles.

The results of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis of the synthesized γ -Fe₂O₃@FAp@Cr MNPs proved existence of Fe (24.0 w/w%), O (48.3 w/w%), P (7.9 w/w%) Ca (15.0 w/w%), F (0.7 w/w%) and Mn (4.1 w/w%) atoms in the structure that confirms the presence of γ -Fe₂O₃ core in the structure of MNPs (**Figure 5**).



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig 5. The EDX image of γ-Fe₂O₃@FAp@Cr Conclusions

 γ -Fe₂O₃@FAp@Cr was prepared and used as a ecofriendly, efficient nanocatalyst in the green synthesis of novel derivatives of thiazole via the reaction of various acetophenones, ethyl chloroacetate and thiosemicarbazide in ethanol at room temperature. The main benefits of this work can be summarized as adherence to the principles of green chemistry, a naive work-up procedure, short reaction times, high yields, facile removal and recyclability of the catalyst. **References**

- [1] A. Kryshchyshyn, O. Roman, A. Lozynskyi, R. Lesyk, "Thiopyrano[2,3-*d*]Thiazoles as New Efficient Scaffolds in Medicinal Chemistry", Scientia Pharmaceutica, 86 (2018) 1-24.
- [2] P. Jahanshahi, M. Mamaghani, "Efficient and straightforward access to diverse and densely functionalized chromenes by 3-amino-1,2,4supported triazole on hydroxyapatiteencapsulatedγ-Fe2O3 (V-Fe₂O₃@HAp@CPTMS@AT) as a new magnetic nanocatalyst" Reaction Kinetics, basic Mechanisms and Catalysis, 130 (2020), 955-977.
- [3] S. A. Mirfarjood, M. Mamahgani, M. Sheykhan, "Copper-exchanged magnetic-FAp: surface catalysis in decarboxylative coupling of aoxocarboxylic acids with formamides", *ChemistrySelect*, 2 (2017) 8650-8657.
- [4] I. Rezaei, M. Mamaghani, "An efficient green synthesis of polyfunctional pyrazole-triazole hybrids and bis-triazoles via chromium incorporated fluorapatite encapsulated iron oxide nanocatalyst", *Current Chemistry Letters*, 10 (2021) 2220-2522.
- [5] I. Rezaei, M, Mamaghani, "Green synthesis of bis pyrazole-triazole and azo-linked triazole hybrids using an efficient and novel cobalt nanocatalyst", *Reaction Kinetics, Mechanisms* and Catalysis, 134 (2021) 385-400.





Catalyst Role in Edible Oil Hydrogenation to Achieve Plastic fat (Shortening)

Mohamad Rostami yasuj a*, Mahnaz Ameli b, Fariborz Seifollahi c Corresponding Author E-mail: mrostami@margarineco.com ^a R&D Expert, Margarine Co., Tehran, Iran. ^b R&D Senior Manager, Margarine Co., Tehran, Iran. ^o R&D Manager, Margarine Co., Tehran, Iran, Ph.D. Student, Chemical Technologies Department, IROST,

Tehran, Iran

Abstract: The process of edible oil hydrogenation filled a great need to alleviate raw material shortage in the margarine industry, which until then used mainly animal fats. Lack of insight in the rate limiting factors resulted in very long reaction times and variable product characteristics. The catalyst used in the industrial hydrogenation process, is a nickel catalyst deposited on a silicate natural support (diatomite) or on a silicate support obtained from aqueous glass. The purpose in hydrogenating fats is twofold: to increase the melting point and to improve flavor stability. Necessarily, fat hydrogenation is a three-phase process: solid catalyst, liquid oil, and hydrogen gas, which has low solubility in the oil.

Keywords: Catalyst, Hydrogenation, Edible Oils, Nickel.

Introduction

The process of edible oil hydrogenation, invented by Wilhelm Norman at the beginning [1], filled a great need to alleviate raw material shortage in the margarine industry, which until then used mainly animal fats. Lack of insight in the rate-limiting factors resulted in very long reaction times and variable product characteristics [1]. The animal tallow, fats and edible oils hydrogenation is a very important operation in the industrial process of producing vegetable tallow, vegetable fats, margarines, and starting components for the cosmetic and chemical industry (soaps, creams, pastes, and similar substances). The catalyst used in the industrial hydrogenation process, is a nickel catalyst deposited on a silicate natural support (diatomite) or on a silicate support obtained from aqueous glass [2], [3]. The importance of obtaining a highly-active nickel hydrogenation catalyst is demonstrated by the fact that, even as early as 1976, a group for catalysis has been established at the European level, with an aim to standardize production of several exceptionally important strategic catalysts [4], [5] within the EEC. The purpose in hydrogenating fats is twofold: to increase the melting point and to improve flavor stability [1]. Necessarily, fat hydrogenation is a threephase process: solid catalyst, liquid oil, and hydrogen gas, which has low solubility in the oil. Heterogeneous, supported nickel catalysts are often employed for a wide range of industrial processes, namely methanation, catalytic steam reforming, hydrotreating, hydrodesulphurization and vegetable oil hydrogenation [6]-[8]. While being economical and highly active, nickel catalysts decline in activity over time until it drops below a particular satisfactory threshold [9]. In this case, the catalyst undergoes regeneration to be recycled until it is no longer economically feasible due to the severe loss in activity after prolonged usage, which is often ascribed

to catalyst sintering, poisoning, fouling or mechanical attrition [10]. Nonetheless, the deactivated catalyst is typically disposed of as solid waste and such wastes are generated in significant quantities [11]. The process is defined as converting a liquid oil to a solid or semisolid product by means of a multi-phase catalytic reaction with hydrogen. There are two main reasons why hydrogenation is important to the industry. The first is increasing the stability of the oil. A highly unsaturated oil is susceptible to autoxidation. thermal decomposition and other reactions that affect the flavor. Consequently, it is desired to partially hydrogenate the oil to improve shelf life. The second reason to partially hydrogenate vegetable oil is to improve its utility. For most products, such as shortenings, margarines or confectionery fats, the desired softening and melting characteristics correspond to oils that are partially hydrogenated. The choice of catalyst to use for hydrogenation greatly affects the properties of the final product [8]. Table 1 shows the typical fatty acid composition of common vegetable oils. By partial hydrogenation of the unsaturated bonds, it is possible to manipulate the fatty acid composition and achieve the desired properties of the oil. The properties that oil processors are concerned with when hydrogenating are the final lodine Value (IV), fatty acid composition, melting point and the solid fat content. The IV is a measure of the unsaturation of the oil and is expressed as the centigrams of iodine absorbed per gram of oil. Therefore, hydrogenation decreases the IV. The melting point and the solid fat content of the oil is indicative of the utility of the oil [12]. While double bonds are turned into single bonds (saturation reactions), isomerization reactions can also occur where cis un-saturations (in which hydrogen atoms are on the same side of the carbon chain) are turned into trans un-saturations. Trans fatty acids (TFA), and to some extent totally saturated fatty acids (SFA), can



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



contribute to the development of cardiovascular diseases such as atherosclerosis [16], [17]. Consequently, the World Health Organization (WHO) advises to reduce TFA and SFA consumption to a maximum of 1% and 10%, respectively, of the total caloric intake. This urged public institutions to take action, as done by the European Union that demands less than 2% of TFA in food products total fat content. Two main factors affect edible oil hydrogenation selectivity: catalyst metal and operating conditions [18]-[20]. Concerning the metal, a compromise has to be reached between activity, selectivity and cost. Metals known to have the best selectivity towards monounsaturated fatty acids (MUFA) are Rh, Pd, Pt, Ru, Ni in that decreasing order, while classification becomes Rh. Pd. Ru. Ni and Pt to enhance TFA production [21], [22]. Hence, slurry of nickel based catalyst, which is mainly used at industrial scale, is rather chosen for its low cost than for its selectivity performances since the powder is often discarded after use. Palladium catalyst is considered as a good compromise for cis MUFA selectivity [22], and has been applied in the form of structured catalysts in several studies [23]-[26]. Concerning operating conditions, their influences on selectivity are known: high temperatures tend to promote polyunsaturated fatty acid (PUFA) saturation and cis to trans isomerization, while high H2 pressures limit the latter and boost all saturation reactions[27].

Tá	able	1:	Fatt	y acid	com	positio	on of	commo	n vege	table oils

	Soybean	Canola	Sunflower	Palm	Olein
C16:0	10.5	4.9	6.6	42.78	39
C18:0	3.2	1.9	4.02	4.59	4.45
C18:1	22.3	57	22.96	40.77	42.8
C18:2	54.5	24	64.93	9.23	10.5
C18:3	8.3	10.4	0.13	0.39	0.35
C20:0	0.2	1.5	-	-	-
IV	130	115	132	52	56













Material and Method

All the named oils and fats have been obtained from Margarine Manufacturing Company. Here, the effects of partially and fully hydrogenated process on several examples of some specific oils and fats are demonstrated. The effects includes Fatty Acid (FA) profile, Iodine Value (IV), Melting Point (MP) and Solid Fat Content (SFC). As the main focus, it was tried to underline the role of catalyst including its type and concentration.

Fatty Acid profile

The individual fatty acids in the oil/fats were determined using the gas chromatography method as described by AOAC. The extracted fats/oil was used to prepare fatty acid methyl esters by performing the AOCS Ce 2-66 method:2017 and analyzing with AOCS Ce AOCS Ce 1a-13 method:2017. Fatty acid methyl esters were separated using a fused silica capillary column (SGE - BPX70 - 120M*0.25MM*0.25 MicroM). Gas chromatographic (Shimadzu - Nexis GC-2030) conditions included the iniection temperature, 250°C; flame ionization detector (FID), 260°C; and oven temperature, 200°C. Hydrogen was used as a carrier gas at a flow rate of 1.0 mL/min. Detection of fatty acids was determined by comparing the fatty acid inhibition time with the pure fatty acid suppressant time and the results were presented as percentages. The sum of trans form isomers of oleic acid, linoleic acid and linolenic acid were considered as total trans content.

Slip Melting Point (SMP)

The SMP was measured by the open capillary tubes according to the AOCS Cc 3b-92 method: 2017. The



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



tubes were stored at 5 $^\circ\mathrm{C}$ for 16 hours before evaluation.

Iodine Value (IV)

The IV was determined through the Wijs method according to the AOCS Cd 1-25.

Solid Fat Content (SFC)

The SFC-temperature profile was measured using a Minispec pulsed nuclear magnetic resonance (pNMR) spectrometer (BrukerSpectrospin Ltd, Coventry, UK) according to the AOCS Cd 16-81 method: 2017, AOCS cd 16b-93 method: 2017 at various temperatures (0°C,10°C, 20°C, 30°C, 35°C). Hydroxyl Value

The hydroxyl value was determined through the Wijs method according to the AOCS Cd 13-60.

Table	Z: Castor on	nyurogenation			
Hydrogenation	Specifications				
time (b)	IV	Hydroxyl	MP		
ume (n)	(Hanus)	Value	(°C)		
0	87	167.15	-		
1			-		
2	54.6	(-		
3	-	-	-		
3.5	-	- // -	-		
4	23.03	-	-		
6	7.24	130.25	79.5		
8	4.04	128.65	80.5		
O Proc	cess Param	eters			
Start-up		155			
temperature (°C)	155				
Catalyst	Monocot 2021				
Catalyst (%)	0.1				
Control		205			
Temperature (°C)		205			
Control Pressure	2				
(bar)	E				

Table 3 : FA. MP. IV and SFC changes in palm kernel full hydrogenation

	nydrogenation					
	Test	Before	After			
	Caproic	0.22	0.22			
	Caprylic	3.27	3.12			
	Capric	3.03	2.89			
	Lauric	41.35	39.99			
	Myristic	14.08	13.77			
	Palmitic	11.46	12.17			
	Stearic	3.05	27.27			
	T. Oleic	-	-			
E٨	Oleic	19.67	-			
ГА	lso. O	0.17	-			
	T. Linoleic	-	-			
	Linoleic	3.3	-			
	lso.Le	-	-			
	T.Linolenic	-	-			
	Linolenic	0.15	0.29			
	Total Trans	0	0			
	Total	76.46	00 /3			
	Saturation	70.40	33.43			
	MP	26	45			

IV	21.37	0.63 (16 h) 2.65 (11 h)
SFC 10	65.71	6.45 (6 h) 94.49
SFC 20	31.18	86.99
SFC 30	0	45.08
SFC 35	0	26.18

 Table 4: Palm oil hydrogenation useing three types Nickel

 catalyst (24 kg , 0.08%)

T=117-120 °C , Final (Control)=130 °C , P=1.8 bar ,					
\overline{VS}	Time= 30-	60 min , Gas	flow=200 m ³	³/h	
2	Test	Suhans (2203 H)	Evonik (1991)	Evonik (2021)	
	Lauric	0.29	0.2	0.23	
	Myristic	1.37	1.09	1.17	
	Palmitic	48.42	45.9	46.12	
	Stearic	8.54	10.11	8.29	
	T. Oleic	4.34	3.31	3.62	
	Oleic	30.86	31.99	33.6	
	Iso. O	1.94	1.52	1.98	
FA	T. Linoleic	0.89	0.59	0.7	
4	Linoleic	2.63	4.42	3.59	
	lso.Le	-	-	-	
	T.Linolenic	-	-	-	
	Linolenic	0.32	0.38	0.37	
	Total Trans	5.23	3.9	4.32	
	Total Saturation	58.62	57.3	55.81	
MP		42	43	40.5	
SFC 10		76.24	74.24	72.25	
	SFC 20	53.08	52.71	48.6	
	SFC 30	24.31	26.45	21.06	
	SFC 35	15.95	18.37	13	

Cataly st Type	Tran s Fatt y Acid	M P	I V	SFC 10 °C	SFC 20 °C	SFC 30 °C	SFC 35 ℃
	%	°C	-	%	%	%	%
Nysos	12.9	12	4	83.2	59.3	29.0	17.5
el 325	8	42	3	6	3	9	4
Nysos	11.5	12	4	02.6	60.8	30.1	18.3
el 800	9	42	2	03.0	3	1	2
2203 Ц	11.0	11	4	81.8	58.5	28.0	16.2
2203 H	7	41	1	4	1	5	2



Fig. 5. SFC changes with time during olein hydrogenation



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 6. MP changes during with time olein hydrogenation



Fig. 7. Saturated and trans fat content changes during olein hydrogenation

Conclusions

As explained, vegetable oils and fats hydrogenation are popular processes in edible oils and oleochemical industries. Different hydrogenated fats and oils have various applications in bakery and confectionary especial fats. Additionally, there are some interesting usages in lubricant and grease areas regarding some hydrogenated fats derived from castor oil. This process in performed using appropriate catalysts, mainly nickel catalysts. Nickel catalysts, themselves have numerous varieties, are considered to be the main catalysts in this regard. Depending on the final applications, different goals are required. Some of the final semi or fully hydrogenated products are important from nutritional aspects such as total saturated fatty acids and transfat content. Some other specifications are vital from application point of view such as melting point, solid fat content indicating textural attributes like hardness, plasticity. Finally, spent catalyst recovery is another interesting ground acquiring much attention recently. References

[1] J. W. E. Coenen, "Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils," Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 25, no. 1, pp. 43–52, 1986, doi: 10.1021/i100021a006.

[2] C. L. Kibby, F. E. Massoth, and H. E. Swift, "Surface properties of hydrogen-reduced nickel chrysotiles," J. Catal., vol. 42, no. 3, pp. 350–359, 1976.

[3] Y. Kitayama et al., "Catalytic hydrogenation of linoleic acid on nickel, copper, and palladium," JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 73, no. 10, pp. 1311–1316, 1996, doi: 10.1007/BF02525461.

73, no. 10, pp. 1311–1316, 1996, doi: 10.1007/BF02525461. [4] J. W. E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: I. Background, Aims, Organization and Outline," Appl. Catal., vol. 54, no. 1, pp. 59–63, 1989. [5] J. W. E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1. II. Chemical Aspects: Precipitation, Reduction and Chemical Analysis," Appl. Catal., vol. 54, no. 1, pp. 65–78, 1989, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82355-6.

[6] B. Singh, "Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry—A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal," J. Hazard. Mater., vol. 167, no. 1–3, pp. 24–37, 2009.

[7] R. Oza, N. Shah, and S. Patel, "Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching," J. Chem. Technol. \& Biotechnol., vol. 86, no. 10, pp. 1276–1281, 2011.

[8] R. Oza, N. Shah, and S. Patel, "Extraction of nickel from spent catalyst using EDTA as chelating agent," Nature, Environ. Pollut. Technol., vol. 10, no. 2, pp. 197–200, 2011.

[9] M. D. Argyle and C. H. Bartholomew, "Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review," Catalysts, vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.

[10] R. Oza and S. Patel, "Recovery of nickel from spent Ni/Al2O3 catalysts using acid leaching, chelation and ultrasonication," Res. J. Recent Sci., vol. 1, pp. 434–443, 2012.

[11] M. Marafi and A. Stanislaus, "Spent catalyst waste management: A review: Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use," Resour. Conserv. Recycl., vol. 52, no. 6, pp. 859–873, 2008.

[12] M. W. Balakos and E. E. Hernandez, "Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation," Catal. Today, vol. 35, no. 4, pp. 415–425, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00212-X.

[13] P. Sabatier and J. B. Senderens, "Action du nickel sur l'éthylène. Synthèse de l'éthane," CR Acad Sci Paris, vol. 124, pp. 1358–1360, 1897.

[14] W. Hamm, R. J. Hamilton, G. Calliauw, and others, Edible oil processing. Wiley Online Library, 2013.

[15] D. S. Cap, "Cosmetic product including vegetable oil blend." Google Patents, 2014.

[16] D. Mozaffarian, A. Aro, and W. C. Willett, "Health effects of trans-fatty acids: Experimental and observational evidence," Eur. J. Clin. Nutr., vol. 63, no. S2, pp. S5–S21, 2009, doi: 10.1038/sj.ejcn.1602973.

[17] R. Clarke, C. Frost, R. Collins, P. Appleby, and R. Peto, "Dietary lipids and blood cholesterol: quantitative meta-analysis of metabolic ward studies," Bmj, vol. 314, no. 7074, p. 112, 1997.

[18] C. Nishida and R. Uauy, "WHO Scientific Update on health consequences of trans fatty acids: introduction," Eur. J. Clin. Nutr., vol. 63, no. S2, pp. S1-S1, 2009.

[19] F. A. O. Joint and others, "Fats and fatty acids in human nutrition. Report of an expert consultation, 10-14 November 2008, Geneva," 2010.

[20] E. U. REGULATION, "Commission Regulation (EU) 2019/649 of 24 April 2019 Amending Annex III to Regulation (EC) No 1925/2006 of the European Parliament and of the Council as Regards Trans Fat, Other than Trans Fat Naturally Occurring in Fat of Animal," Other than Trans Fat Nat. Occur. Fat Anim. 2 July 2021)].

[21] J. D. Ray, "Behavior of hydrogenation catalysts. I. Hydrogenation of soybean oil with palladium," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 62, no. 8, pp. 1213–1217, 1985.

[22] K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, and S. Hamoudi, "Hydrogenation of Vegetable Oils with Minimum trans and Saturated Fatty Acid Formation Over a New Generation of Pdcatalyst," Top. Catal., 2006, doi: 10.1007/s11244-006-0012-y.

[23] J. W. Veldsink, "Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 78, no. 5, pp. 443–446, 2001.

[24] M.-B. Macher, J. Högberg, P. Møller, and M. Härröd, "Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters at supercritical conditions," Lipid/Fett, vol. 101, no. 8, pp. 301–305, 1999.

[25] I. L. Simakova, O. A. Simakova, A. V Romanenko, and D. Y. Murzin, "Hydrogenation of vegetable oils over Pd on nanocomposite carbon catalysts," Ind. \& Eng. Chem. Res., vol. 47, no. 19, pp. 7219–7225, 2008.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



[26] T. Boger, M. M. P. Zieverink, M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and W. P. Addiego, "Monolithic catalysts as an alternative to slurry systems: hydrogenation of edible oil," Ind. \& Eng. Chem. Res., vol. 43, no. 10, pp. 2337–2344, 2004.

[27] J. W. Veldsink, M. J. Bouma, N. H. Schöön, and A. A. C. M. Beenackers, "Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review," Catal. Rev., vol. 39, no. 3, pp. 253–318, 1997. [28] F. Shahidi, Bailey ' S Industrial Oil and Fat Oil and Fat, vol. 1.

[28] F. Shahidi, Bailey 'S Industrial Oil and Fat Oil and Fat, vol. 1. 2005.

[29] R. J. Grau, A. E. Cassano, and M. A. Baltanas, "Kinetics of methyl oleate catalytic hydrogenation with quantitative evaluation of cis-trans isomerization equilibrium," Ind. \& Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 25, no. 3, pp. 722–728, 1986.
[30] P. Albrand, C. Julcour, F. Veyrine, and A. M. Billet, "Sunflower

[30] P. Albrand, C. Julcour, F. Veyrine, and A. M. Billet, "Sunflower oil hydrogenation mechanisms and kinetics," Chem. Eng. J., vol. 420, no. P1, p. 129854, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129854.
[31] B. Fillion, B. I. Morsi, K. R. Heier, and R. M. Machado,

[31] B. Fillion, B. I. Morsi, K. R. Heier, and R. M. Machado, "Kinetics, gas- liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process," Ind. \& Eng. Chem. Res., vol. 41, no. 4, pp. 697–709, 2002.

[32] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. Crapiste, and D. E. Damiani, "Kinetics of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst," Int. J. Chem. React. Eng., vol. 5, no. 1, 2007.

[33] G. H. Jonker, J. W. Veldsink, and A. Beenackers, "Intraparticle diffusion limitations in the hydrogenation of monounsaturated edible oils and their fatty acid methyl esters," Ind. \& Eng. Chem. Res., vol. 37, no. 12, pp. 4646–4656, 1998.

[34] A. A. Susu, O. AF, and O. CO, "Kinetics and Mechanism of Nickel-Catalyzed Palm Oil Hydrogenation," 1978.
[35] E. Santacesaria, P. Parrella, M. snm Di Serio, and G. Borrelli,

[35] E. Santacesaria, P. Parrella, M. snm Di Serio, and G. Borrelli, "Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst," Appl. Catal. A Gen., vol. 116, no. 1–2, pp. 269–294, 1994.

[36] I. V Deliy et al., "Kinetic peculiarities of cis/trans methyl oleate formation during hydrogenation of methyl linoleate over Pd/MgO," Appl. Catal. A Gen., vol. 279, no. 1–2, pp. 99–107, 2005.

[37] D. Y. Murzin and I. L. Simakova, "Kinetic aspects of stereoselectivity in hydrogenation of fatty acids," J. Mol. Catal. A Chem., vol. 286, no. 1–2, pp. 156–161, 2008.
[38] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of nickel catalyst poisoning,"

[38] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of nickel catalyst poisoning," in Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 34, Elsevier, 1987, pp. 81–104.

[39] E. B. Maxted, "The poisoning of metallic catalysts," in Advances in catalysis, vol. 3, Elsevier, 1951, pp. 129–178.

[40] J. Barbier, "Effect of poisons on the activity and selectivity of metallic catalysts," Chem. Informationsd., vol. 17, no. 16, p. no--no, 1986.

[41] M. Stanković et al., "Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation," J. Mol. Catal. A Chem., vol. 297, no. 1, pp. 54– 62, 2009.

[42] B. G. Linsen, "Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts," 1970.

[43] B. Drozdowski and M. Zajac, "Effect of concentration of some nickel catalyst poisons in oils on the course of hydrogenation," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 54, no. 12, pp. 595–599, 1977.

[44] J. Esmaeili and F. Rahimpour, "Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: Heat treatment with hydrogen injection," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, no. 38, pp. 24197–24204, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.171.

[45] D. Shende, M. Kour, and A. K. Datta, "Evaluation of sensory and physico-chemical properties of Langra variety mango leather," J. Food Meas. Charact., vol. 14, no. 6, pp. 3227–3237, 2020.

[46] J. L. Sidel and H. Stone, "The role of sensory evaluation in the food industry," Food Qual. Prefer., vol. 4, no. 1–2, pp. 65–73, 1993.
[47] J. Eggert and K. Zook, Physical requirement guidelines for sensory evaluation laboratories, no. 913. Astm International, 1986.
[48] D. R. Erickson, O. L. Brekke, R. A. Falb, T. L. Mounts, and E. H. Pryde, "Handbook of soy oil processing and utilization," 1987.

[49] V. Abraham and J. M. De Man, "Hydrogenation of canola oil as affected by chlorophyll," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 63, no. 9, pp. 1185–1188, 1986.

[50] J. M. De Man, E. Pogorzelska, and L. De Man, "Effect of the presence of sulfur during the hydrogenation of canola oil," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 60, no. 3, pp. 558–562, 1983.

[51] J. W. E. Coenen, "Hydrogenation of edible oils," J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 53, no. 6, pp. 382–389, 1976.
[52] K. K. Sahu, A. Agarwal, and B. D. Pandey, "Nickel recovery

[52] K. K. Sahu, A. Agarwal, and B. D. Pandey, "Nickel recovery from spent nickel catalyst," Waste Manag. \& Res., vol. 23, no. 2, pp. 148–154, 2005.

[53] S. Ivascan and O. Roman, "Nickel recovery from spent catalyst," Bul. Institutului Politeh. din IasCi, SectCia II, vol. 21, pp. 47–51, 1975.

[54] A. Y. Loboiko et al., "Recovering nickel from spent catalyst," Otkrytiya, Izobr. Prom Obraz. Tovarnye Znaki, vol. 14, p. 33, 1983. [55] N. M. Al-Mansi and N. M. A. Monem, "Recovery of nickel oxide from spent catalyst," Waste Manag., vol. 22, no. 1, pp. 85–90, 2002.

[56] J. Idris, M. Musa, C.-Y. Yin, and K. H. K. Hamid, "Recovery of nickel from spent catalyst from palm oil hydrogenation process using acidic solutions," J. Ind. Eng. Chem., vol. 16, no. 2, pp. 251–255, 2010



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Catalytic conversion of plastic to aromatic compounds

Mehrdad Hajian ^a, Samira Rahimi ^a, Mohammad Rostamizadeh ^{*a} Corresponding Author E-mail: Rostamizadeh@sut.ac.ir

^a Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

Abstract: In the present study, catalytic pyrolysis of LDPE plastic was performed using ZSM-5 catalyst. GC-MS results showed that aromatics had the highest selectivity (55%) and the distribution of hydrocarbons was in the range of C_6 - C_{15} . Therefore, catalytic pyrolysis has an acceptable efficiency in producing aromatic products and high quality fuel.

Keywords: Catalytic pyrolysis, ZSM-5 catalyst, Liquid fuel

Introduction

Plastics remain in nature for many years and create many environmental problems. Catalytic thermal decomposition has attracted more attention for the conversion of plastic waste due to its operational and environmental benefits. In the catalytic pyrolysis method, plastic heating is performed in the presence of a catalyst and oxygen-free environment [1]. ZSM-5 is an appropriate catalyst due to its high acidity and desirable properties [1]. Sivagami et al. [2] investigated the catalytic conversion of LDPE in a batch reactor using the ZSM-5 catalyst, which produced 70 wt% oil and 14 wt% coal. The aim of this study is catalytic pyrolysis of LDPE over ZSM-5 catalyst to produce Quality fuel.

Experimental Section

For the experiment, 2 g of LDPE sample and 0.2 g of ZSM-5 catalyst were placed in the semi-batch reactor. The temperature was increased to 525 °C (heating rate of 10 °Cmin⁻¹) and kept there for 1 hour. Vapors produced by N₂ gas (2 ml min⁻¹) were directed to the condenser. Finally, the liquid product collected in the condenser was analyzed by GC-MS.

Results and Discussion

Figure 1 shows the products obtained from the thermal pyrolysis of polyethylene plastic according to the chemical bonding (Fig. 1A) and the number of carbon atoms (Fig. 1B). Catalytic cracking of polyolefins is performed through two carbocationic mechanisms, β -scission and monomolecular [3]. According to Figure 1B, 41.87% of C₆ compounds have been produced, which is due to the high activity of the catalyst. The ZSM-5 catalyst enhances the formation of aromatic compounds [3]. 55.01% of aromatics were produced (Fig. 1A). The results show that the obtained liquid can be used as a liquid fuel.



Fig.1: Products obtained by catalytic pyrolysis LDPE based on the chemical bonding (A) and the number of carbon atoms (B).

Conclusions

The present work investigated the catalytic pyrolysis process of LDPE over ZSM-5 catalyst in the semibatch reactor. The GC-MS results showed that aromatics, paraffins, and olefins selectivity were 55%, 42.49%, 2.5%, and 3.54%, respectively. As a result, the ZSM-5 catalyst has acceptable performance and improved product distribution.

- [1] S. Rahimi, M.R. Yousefi, M. Rostamizadeh, Metal-doped high silica ZSM-5 nanocatalyst for efficient conversion of plastic to value-added hydrocarbons, Polymer Degradation and Stability, 191 (2021) 109653.
- [2] K. Sivagami, K.V. Kumar, P. Tamizhdurai, D. Govindarajan, M. Kumar, I. Nambi, Conversion of plastic waste into fuel oil using zeolite catalysts in a bench-scale pyrolysis reactor, RSC Advances, 12 (2022) 7612-7620.
- [3] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, Cracking of high-density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 10637-10645.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Pyrolysis of LDPE plastic to produce hydrocarbons

Mehrdad Hajian ^a, Samira Rahimi ^a, Mohammad Rostamizadeh ^{*a} Corresponding Author E-mail: Rostamizadeh@sut.ac.ir ^a Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

Abstract: In this study, thermal pyrolysis of LDPE plastic was performed. The results showed that the product contained high aromatics (60.17%) and 97.66% of the product was in the range of gasoline hydrocarbons (C_{6} - C_{15}). Therefore, thermal pyrolysis is a suitable solution to reduce environmental pollution and produce a

valuable product. **Keywords:** Thermal pyrolysis, LDPE, Semi-batch

Introduction

Due to the growing population, the production of plastics is increasing every year [1]. Various physical and chemical methods have been developed for disposal and recycling of plastic waste. One of their chemical recycling methods is thermal pyrolysis where heating occurs in the absence of oxygen at elevated temperature (300-600°C) [2]. Artetxe et al. [3] performed cracking of HDPE in a two-stage system to produce lightweight olefinic products. This study aimed to investigate LDPE thermal pyrolysis in a semi-batch reactor to reduce environmental issues and produce a valuable product.

Experimental Section

In this study, 2 g of LDPE sample was poured into a semi-batch reactor for thermal pyrolysis. The temperature was increased by a heating rate of 10 °C min⁻¹ to 525 °C and kept there for 1 hour. N₂ carrier gas with a flow rate of 2 ml min⁻¹ was used to transfer the generated vapors to the condenser. Finally, the quality of the liquid product is determined by GC-MS analysis.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the liquid products obtained from the thermal pyrolysis of LDPE plastic according to the chemical bonding (Fig. 1A) and the number of carbon atoms (Fig. 1B). Thermal cracking of polyethylene occurs through a free radical mechanism. The main reaction in the polymer thermal cracking process is the dissociation of C-C bonds, which produce smaller intermediate [4]. The high amounts of aromatics indicate the dominance of aromatic reactions over other reactions. According to Fig. 1B, the significant hydrocarbons produced (97.66%) are in this range, which indicates the high quality of the fuel produced.



Fig.1: Liquid product obtained by thermal pyrolysis LDPE based on the chemical bonding (A) and the number of carbon atoms (B)

Conclusions

The present work investigated the thermal pyrolysis process of LDPE. The GC-MS results showed that the selectivity of aromatics, paraffins, and isoparaffins were 60.17%, 38.49%, and 1.34%, respectively. 97.66% of the product was in the range of gasoline hydrocarbons. As a result, thermal pyrolysis is a good way to produce fuel.

References

[1] S.D.A. Sharuddin, F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, Energy conversion and management, 115 (2016) 308-326.

[2] O.Y. Yansaneh, S.H. Zein, Recent advances on waste plastic thermal pyrolysis: A critical overview, Processes, 10 (2022) 332.

[3] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity, Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (2013) 10637-10645.

[4] M. Fakhroleslam, S.M. Sadrameli, Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation, Fuel, 252 (2019) 553-566.





A New Bis(NHC)-Pd(II) Complex Supported on Magnetic Mesoporous Silica for Selective Amination of Aryl Halides With Ammonia

Somayeh Fekri *, Yaqoub Mansoori b

Corresponding Author E-mail: somayeh.fekri99@gmail.com

^a Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran, 56199-11367. Tel: +98 45 31505205. Fax: +98 45 33514024.

^b Nanoscience and Nanotechnology Research Group, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran,

56199-11367

Abstract

Synthesis and identification of a new magnetic SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) catalyst were performed. The surface of magnetic SBA-15 was subsequently treated with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), cyanuric chloride (CC), imidazole, and 2-Bromopyridine. The modified magnetic SBA-15 was then further reacted with separated prepared trans-[Pd(Cl)₂(SMe₂)₂] complex to give Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) as a supported bis(NHC) complex (Fig. 1). The obtained catalyst was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), solid ¹³CNMR, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), energydispersive X-ray analysis (EDS), and Brunauer-Emmett-Teller surface area measurement (BET). Also, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the presence of the Pd(II) complex on the magnetic support. Atomic absorption revealed that the Pd content of the product is 2.83%wt. (0.266 mmol/g). The supported complex was used as an effective catalyst in the direct monoarylation of ammonia with aryl halides (Fig. 2). The reaction parameters such as solvent, base, ammonia concentration, and catalyst dosage were optimized. The catalyst was then magnetically separated, washed, and reused several times. The catalyst exhibited noticeable stability and reusability over six runs without significant loss of catalyst reactivity. The amination of arvl halides with ammonia catalyzed by magnetic bis(NHC)-Pd(II) does not require a strong base, ligands, and additives. Primary amines are formed as the exclusive products, and di- or tri aryl amines were not formed even at elevated temperatures.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Supported complex, Monoarylation



Fig.1: Synthesis of the Fe3O4@SiO2-SBA-AP-CCbis(NHC)-Pd(II)





Bis(NHC)-Pd(II) and Pd(0) Complexes Supported on Magnetic SBA-15 for The Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohols to Benzaldehydes and Reduction of Nitroarenes

Somayeh Fekri*a, Yagoub Mansoori b

Corresponding Author E-mail: somayeh.fekri99@gmail.com ^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran, 56199-11367. Tel: +98 45 31505205. Fax: +98 45 33514024.

^bNanoscience and Nanotechnology Research Group, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran,

56199-11367

Abstract: Synthesis and identification of a new magnetic SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) catalyst were performed. The surface of magnetic SBA-15 was subsequently treated with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), cyanuric chloride (CC), imidazole, and 2-Bromopyridine. The modified magnetic SBA-15 was then further reacted with separated prepared trans-[Pd(CI)₂(SMe₂)₂] complex to give Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II). The grafted complex was then reduced with NaBH₄ to afford a supported Pd(0). The obtained catalysts were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), solid ¹³CNMR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The supported complex was used as an catalyst selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydesand reduction of nitroarenes.

Keywords: Magnetic SBA-15, Reduction of Nitroarenes, Aerobic Oxidation

Introduction

Traditionally conversion of alcohols to carbonyl compounds is performed with expensiveoxidants that produce large amounts of hazardous waste [1]. The NO₂ group reduction is the most accepted route for preparing amines. This reaction was performed by hydrazine hydrate and noble metal catalysts [2,3]. Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) complexes found unique places as catalysts in various organic transformations [4]. Herein, we wish to report new magnetic SBA-15@bis(NHC)-Pd(II) and Pd(0) catalysts for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to the benzaldehydes and Reduction of Nitroarenes respectively.

Experimental Section

The surface of magnetic SBA-15 was treated with (3aminopropyl) triethoxysilane, cyanuric chloride and imidazolide salt to give Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CCbis(imidazole). The final supported ligand was prepared from reaction of the Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(imidazole) and 2-bromopyridine. The modified magnetic SBA-15 was then further reacted with trans-[Pd(Cl)₂(SMe₂)₂] complex at -78°C to give Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II). The grafted complex was then reduced with NaBH4 to afford a supported Pd(0) (Fig. 1). The Pd content of the Fe₃O₄@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) and Pd(0) are 2.83%wt. (0.266 mmol/g) and 2.26%wt. (0.212 mmol/a) respectively.

Results and Discussion

The prepared catalysts were characterized by the FTIR spectroscopy (Fig.2). The tensile vibrations observed in 1074 cm⁻¹ for Si-O-Si bonding and 578 cm⁻¹for Fe-O and the C=N stretching frequencies related to imidazole and pyridine rings respectively

are seen in the spectra of $Fe_3O_4@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II)$ and $Fe_3O_4@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0)$.



Fig.1. Synthesis of the magnetically supported NHC-Pd(II) and Pd(0)







17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)







Fig.4. XPS spectra of Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC bis(NHC)-Pd(II)

13 carbon in the structure of the Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(PIP) is found in the ¹³C CP/MAS NMR (Fig.3). The XPS spectrum for Fe₃O₄@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) shows two unsymmetrical peaks associated with electron transitions of Pd3d_{5/2} and Pd3d_{3/2}, respectively. Both peaks are deconvoluted in a major contribution centered at 337.8 eV and a minor contribution at 335.6 eV, which are associated as Pd(II) and Pd(0), respectively (Fig.4).

Different characteristic signals corresponding to C, N, O, Fe, Si, Cl, and Pd in the EDX spectrum of the Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II) and Fe₃ O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0) show that the bis(NHC)-Pd(II) is grafted on the surface of Fe₃O₄@ SBA-15 (Fig.5 and Fig.6).



Fig.5. EDX spectrum of Fe₃O₄@SBA-AP-CC-bis(NHC) Pd(II)









Table 1: Reduction of various nitroarenes with hydrazine by $Fe_3O_4@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0)^a$.

NO2 + H2N·NH2H20 Fe3O4@SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0).					
EtOH, Reflux R					
Nitroaren e	Product	Time (h)	Yield (%) ^b	TOF (h ⁻¹)	
	NH ₂	3	95	154	
HO NO2	HO NH2	1.75	90	243	
↓ NO₂	NH ₂	3	84	132	
H ₂ N NO ₂	H ₂ N NH ₂	2	92	219	
		2	86	203	
ноос	HOOC NH2	5	55	52	
		6	44	35	
	H ₂ N NH ₂	6	57	45	

^a Reaction conditions: Nitroarene:1.0 mmol, Hydrazine:3.0 mmol, Catalyst:10.0 mg (0.21 mol%), EtOH: 1.0 mL. ^b Separated

 Table 2: Aerobic oxidation of benzyl alcohols to benzaldehydes by Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CCbis(NHC)-Pd(II)^a

 Ex. 0.@SiO_SBA_AB_CC-bis(NHC)-Pd(II)

Ar-CH ₂ OH	Air, <i>n</i> -Hexane, So	lvent, Δ		Ar-CHO
Benzyl alcohol	Product	Time (h)	Yield (%) ^b	TOF (h ⁻¹)
СН2ОН	СНО	10	86	32
Сн2он	Сно	24	53	20
HO CH2OH	носно	8	82	31
O ₂ N CH ₂ OH	O ₂ N CHO	12	80	32
	СНО	14	80	32
CI CI CI	СІСІСІ	25	57	21
ОНСНЗ	СНЗ	10	79	30
О	СНО	10	81	0
^a Reaction cor K ₂ CO ₃ :1. Hex	nditions: Ben 5 mmol, Cata ane:5.0 mL. ^b	zaldehy alyst:10. Separa	de:1.0 m 0 mg, <i>n</i> - ted.	nmol,

With optimal conditions available, the study began on reducing various nitrobenzenes by Fe_3O_4 @SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(0), with a variety of electrondonating and electron-withdrawing groups. The reaction proceeded in the presence of hydrazine hydrate as a hydrogen source. The results are summerized in Table 1.Considering the optimized conditions, the catalytic system [Fe₃O₄@SiO₂-SBA-AP-CC-bis(NHC)-Pd(II)] was applied to the oxidation of various benzylic and allylic alcohols under air atmosphere, as shown in Table 2.

Conclusions

The prepared catalysts showed good activity in the aerobic oxidation reaction of benzyl alcohols and reduction of nitroarenes. The catalysts had good thermal stability and could be re-used several times in the catalytic cycle. Also, the low leaching of palladium obtained for reduction of nitroarenes (0.1%) and oxidation of benzyl alcohol reactions (0.83%)

- [1] B. Guo, J.-Y, Xue, H.-X. Li, D.-W. Tan, J.-P. Lang, "Design of recyclable TEMPO derivatives bearing an ionic liquid moiety and N,N-bidentate group for highly efficient Cu(i)-catalyzed conversion of alcohols into aldehydes and imines", RSC Adv, 6 (2016) 51687-93.
- [2] Y. Sheng, X. Wang, Z. Xing, X. Chen, X. Zou, X. Lu, "Highly Active and Chemoselective Reduction of Halogenated Nitroarenes Catalyzed by Ordered Mesoporous Carbon Supported Platinum Nanoparticles", ACS Sustain. Chem. Eng, 7 (2019) 8908-16.
- [3] X. Chen, X.-Y. Zhou, H. Wu, Y.-Z. Lei, J.-H. Li, "Highly efficient reduction of nitro compounds: Recyclable Pd/C-catalyzed transfer hydrogenation with ammonium formate or hydrazine hydrate as hydrogen source", Synth. Commun, 48 (2018) 2475-84.
- [4] S.C. Sau, P.K. Hota, S.K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, "Stable abnormal Nheterocyclic carbenes and their applications", Chem. Soc. Rev, 49 (2020) 1233-52.





The selective oxidation of sulfides to sulfoxides in the presence of a new hydrazone Schiff base zinc(II) complex as catalyst

Yunes Abbasi Tyula

Corresponding Author E-mail: abbasi_yunes@yahoo.com Department of Chemistry, Ilam University, P.O. Box 69315516, Ilam, Iran.

hydrazone Schiff base ligand of Abstract: А new tridentate (E)-N'-([1,1'-biphenyl]-4ylmethylene)isonicotinohydrazide (4-bpinh), was prepared by the condensation of isonicotinic acid hydrazide with biphenyl-4-carboxaldehyde. Then, its nano-sized and single crystal of zinc complex were synthesized using sonochemical and heat gradient methods, respectively. The structure of this complex [Zn(4-bpinh)2 Br2] was determined by single-crystal X-ray diffraction, FT-IR, and elemental analysis, FT-IR, XRD, and SEM techniques. The crystal structure analysis represent the presence of various intermolecular interactions such as H…H, H…Br, H…N, H…O, H…C and C…C in assembling the molecules of Zn(4-bpinh)₂Br₂ into a 3D supramolecular network. The catalytic activity of Zn(4-bpinh)₂Br₂ was studied in the chemoselective oxidation of sulfide derivatives to corresponding sulfoxides using hydrogen peroxide as the green oxidative agent. Keywords: Sonochemical synthesis, Schiff base hydrazone, sulfoxides, catalytic activities.

Introduction

Recently, the design and synthesis of supramolecular metal-organic coordination materials have attracted great attention due to their potential applications in various fields such as catalysis, gas storage, anticancer agents, crystal engineering, luminescence, magnetism, molecular transport and molecular sensing [1-4]. The most significant of these interactions are as follows: comparatively strong hydrogen bonding, $\pi-\pi$ stacking interactions, halogen bonding, CH $\cdot\pi$ interactions, anion/cation $\cdot\pi$ interactions and van der Waals interactions [5-8]. Supple isonicotinic hydrazide Schiff base ligands (hydrazones, R-CO-NH-N=CH-R') and their derivatives with multifarious coordination modes are good candidates for creating supramolecular compounds [9, 10]. In addition, the aromatic portion of aroyl hydrazones is good candidates for spacer part of organic-inorganic materials, because not only they can act as hydrogen bond acceptors or donors, but can also provide identification sites for π-π stacking interactions as appealing supramolecular structure when coordinating to the metal ions. Recently, ligands of hydrazone type and their metal complexes have been synthesized which studied by DFT calculations and Hirshfeld surface analysis.[11-15]. In this work, we prepared the single crystal (bulk) and nanostructure of zinc complex $(Zn(4-bpinh)_2 Br_2)$ and characterization by various methods. Then, its catalytic activity was studied for chemoselective oxidation of sulfide derivatives to the corresponding sulfoxides, because sulfoxides are useful in the synthesis of natural products, drugs, germicides, enzymes activation, and in medicinal chemistry such as anti-ulcer, antifungal, antibacterial, and antiatherosclerotic agents [16-19] Among the various oxidant reagents, aqueous hydrogen peroxide (H_2O_2) is the most attractive due to its safety with the low expense, the high content of effective oxygen, easily

available reagent, being environment-friendly, and also it generates water as the only by-product.[20, 21].

Experimental Section

As shown in scheme 1, the 4-bpinh ligand was prepared by the condensation of the equimolar ratio of biphenyl-4-carboxaldehyde with isonicotinic acid hydrazide. This ligand was characterized bt FT-IR as: FT-IR (KBr) cm⁻¹: v(NH) 3284m; v(CH)_{aromatic}; 3056w, 3035w; v(C=O) 1653vs; v(C=N) 1607; v(NN) 1057s. To prepare the nano-sized of [Zn(4-bpinh)₂ Br₂], 20 ml solution of zinc(II) bromide (0.1 M) in water was placed in a high-density ultrasonic probe, operating at 20 kHz with a maximum power output of 600 W. Then, 0.1 M solution of 4-bpinh (20 ml) was added dropwise. Then, the solution remained in the bath for a selected aging time at a selected temperature. The obtained precipitates were filtered off, washed with water and then dried in air. Elemental analysis (%), calc. for $C_{38}H_{30}Br_2N_6O_2Zn$: C, 55.13; H, 3.65; N 10.15; found: C, 55.21; H, 3.69; N 10.11. FT-IR (KBr) cm⁻¹: v(NH) 3292m, 3243m; v(CH)_{aromatic}; 3058w, 3037w; v(C=O) 1659vs; v(C=N) 1605; v(NN) 1054s.





17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Scheme. 1: Synthesis of 4–bpinh

The application of this complex was investigated in the oxidation of sulfides under a solvent-free condition at room temperature using H_2O_2 as green oxidant.

Results and Discussion

A comparison of the IR spectra, elemental analysis, and XRD patterns of the nanostructure and the single-crystalline material of Zn(4-bpinh)₂ Br₂, clearly confirms that the synthesized nanostructure and bulh compounds are structurally the same.







Fig. 2. SEM photograph of [Zn(4-bpinh)₂Br₂] After synthesis and characterization of Zn(4bpinh)₂Br₂, its catalytic activity was studied in the chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides (Scheme 2, Table 1). In order to obtain of best reaction conditions, oxidation of methyl phenyl sulfide using hydrogen peroxide in the presence of $Zn(4-bpinh)_2Br_2$, selected as a model reaction. In this study, different amounts of catalyst and various solvent were examined which 0.03 mmol of $Zn(4-bpinh)_2Br_2$ under solvent-free conditions at room temperature was found to be best reaction conditions.

$$R^{1}$$
 R^{2} R^{2

Scheme 2. Oxidation of sulfides to sulfoxides in the presence of [Zn(4-bpinh)₂Br₂]

Table 1: Oxidation	of sulfides catalyzed by [Zn(4-bpinh)2
	Br ₂] using H ₂ O ₂

Entr	y Substrate	Time (min)	Yield (%)	
1	methyl(phenyl)sulfane	30	98	
2	tetrahydrothiophene	15	90	
3	2-(phenylthio)ethanol	40	88	
4	2-(methylthio)ethanol	25	94	
5	dipropylsulfane	15	90	

The chemoselectivity of $Zn(4-bpinh)_2Br_2$ in the oxidation of sulfides was studied in the oxidation of 2-(methylthio)ethanol and 2-(phenylthio)ethanol which hydroxyl functional groups remained intact in the conversion of sulfides to sulfoxides (Scheme 3).



Conclusions

In this work, a new hydrazone Schiff base ligand (4bpinh) and its zinc(II) complex, [Zn(4-bpinh)₂Br₂] were synthesized and characterized by different spectroscopic techniques and X-ray crystallography. Moreover, the nanostructure of zinc complex was synthesized by a sonochemical method and confirmed by IR spectra, elemental analysis, XRD pattern, and SEM. Finally, this compound indicated superior catalytic activity and selectivity for oxidation of various sulfides to the corresponding sulfoxides in the presence of hydrogen peroxide as an oxidizing agent.

References

[1] A. Tanatani, M.J. Miob, J.S. Moore, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1792.

[2] A.M.S. Kumar, S. Sivakova, J.D. Fox, J.E. Green, R.E. Marchant, S.J. Rowan, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 1466.

[3] W.H. Binder, L. Petraru, T. Roth, P.W. Groh, V. Palfi, S. Keki, B. Ivan, Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 1317.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



[4] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A.Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 1760. [5] H.J. Schneider, R.M. Strongin, Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1489. [6] A.S. Mahadevi, G.N. Sastry, Chem. Rev., 2012,113, 2100. [7] B. Li, S.-Q. Zang, L.-Y. Wang, T.C. Mak, Coord. Chem. Rev., 2016, 308, 1. [8] M. Giese, M. Albrecht, K. Rissanen, Chem. Rev., 2015, 115, 8867. [9] B. Mirtamizdoust. Z. Trávníček, Y. Hanifehpour, P. Talemi, H. Hammud, S.W. Joo, Ultrason. Sonochem., 2017, 34, 255. [10] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, R. Szymczak, P. Aleshkevych, A. M. Owczarzak, M. Kubicki, Polyhedron, 2013, 63, 74. [11] G. Mahmoudi, E. Zangrando, W. Kaminsky, P. Garczarek, A. Frontera, Inorg. Chim. Acta., 2017, 455, 204. [12] G. Mahmoudi, A. Bauzá, A. Rodríguez-Diéguez, Garczarek, W. Kaminskye, A. Frontera, Р. CrystEngComm, 2016, 18, 102. [13] F. Akbari Afkhami, A. A. Khandar, G. Mahmoudi, W. Maniukiewicz, A. V. Gurb.anov, F. I. Zubkov, O. Şahin, О. Zafer Yesilelg, Α. Frontera, CrystEngComm, 2017, 19, 1389. [14] G. Mahmoudi, V. Stilinović, A. Bauzá, A. Frontera, A. Bartyzel, C. Ruiz-Pérez, A. M. Kirillov, RSC Adv., 2016, 6, 60385. [15] F. Akbari Afkhami, A. A. Khandar, G. Mahmoudi, W. Maniukiewicz, J. Lipkowski, J. M. White, R. Waterman, S. Garcia-Granda, E. Zangrando, A. Bauza, A. Frontera, CrystEngComm, 2016, 18, 4587. [16] S. Rojas-Buzo, P. García-García, A. Corma, Catal. Sci. Technol. 2019, 9, 146-156. [17] A. Ghorbani-Choghamarani, P. Moradi, B. Tahmasbi, Polyhedron 2019, 163, 98. [18] M. Nikoorazm, P. Moradi, N. Noori, G. Azadi, J. Iran. Chem. Soc. 2021, 18, 467. [19] M. Hajjami, S. Kolivand, Appl. Organometal. Chem., 2016, 30, 282. [20] A. Rostamia, B. Tahmasbi, F. Abedib, Z. Shokri, J. Mol. Catal. A: Chem. 2013, 378, 200. [21] G. Grivani, N. Gholampoor, J. Iran. Chem. Soc., 2012, 9, 349.





A green Hybrid Of (bmim)₅[W₁₂CoO₄₀].3H₂O catalyzed desulfurization using H₂O₂ as Oxidant

Ahmad Jamali Moghadam

Corresponding Author E-mail: a.jamalimoghaddam@fmgarmsar.ac.ir Department of petroleum engineering, Faculty of engineering, University of Garmsar, , P.O. Box: 3581755796, Garmsar, Iran

Abstract: The hybrid substituted Keggin-type polyoxometalate (POM), (bmim)₅[W₁₂CoO₄₀].3H₂O (BWCo) evaluated as catalyst for the selective oxidation of DBT by hydrogen peroxide as a green oxidant. DBT were oxidized to the corresponding sulfone and sulfoxide with excellent conversion. Our results showed that this catalyst could be reused for at least three times without any significant loss of initial catalytic activity. **Keywords**: DBT, Hydrogen peroxide, Keggin-type polyoxometalate

Introduction

Recently, air pollution as a global problem is a basic concern of the world. For this reason, the reduction of air pollution in the world for environmental conservation has attracted massive research interest and promoted the research demand of optimizing deep desulfurization technologies. Developing desulfurization catalysts with high activity has been one of the most important subjects [1-2]. Oil desulfurization technology can be simply done with Hydrodesulfurization (HDS). HDS is highly efficient in removing thiols, sulfides and disulfides, however, its enterprise and operation costs are both very high. also, it is less successful for removing aromatic sulfur species, such as Dibenzothiophene (DBT) and its derivatives Oxidative desulfurization process (ODS) applied as one kind of desulfurization methods, this method is the most promising techniques as it avoids the use of hydrogen and can be managed under mild condition [4]. In the first step, the organic Scompounds are oxidized to their sulfoxides and sulfones and then oxidized compounds removed in an adsorption or extraction process [3]. ODS has been recognized as a very good alternative to produce fuels with low sulfur content. sulfur compounds having high electron density, such as benzothiophene that can be oxidized easily to form corresponding sulfones, by hydrogen peroxide

Experimental Section

The Keggin POM K₅[W₁₂CoO₄₀].3H2O were prepared according to the paper [4] then 1-Butyl-3methylimidazolium hexafluorophosphateionic liquid was added drop wise to the solution containing dodecatungstocobaltate under constant stirring at room temperature. The yellow precipitate obtained was washed with distilled water and dried at room temperature. It was characterized by CHNs, FTIR, UV-Vis and TGA. The results shows that is a good match with our proposed formula Fig. 1. DBT was dissolved in acetonitrile with a sulfur content of about 6133 ppmw. In a round bottom flask, 3 mL solution of acetonitrile was added to catalyst, after added H2O2 (35 wt.%). The mixture was stirred at favorable temperature for 90 and the oxidation was finished.The reaction progress was monitored by TLC, and the yield of were quantitatively analyzed by gas chromatography (GC) on a Chrompack CP 9001 instrument using a SIL-5CB column (50m, 32mm, 5µm) and FID detector.



Fig. 1. Hybrid Keggin (bmim)5[W12CoO40].3H2O POM

Results and Discussion

Catalytic activities of (bmim)5[W12CoO40].3H2O

Initially the catalytic performance of BWCo in the oxidation of sulfides was investigated with the oxidation of DBT (1 mmol) by 35% H2O2 (2 mmol) in the presence of 0.1 mmol of BWCo in acetonitrile at room temperature. Under reaction conditions the attendance of catalyst for conversion of DBT into the sulfone and sulfoxide was decisive. In this catalytic system, by change the catalytic conditions, sulfone produced in low yields. Thus, our endeavors were concentrated on the best conditions for producing the sulfone. Optimum reaction conditions were obtained by change the amounts of catalyst and temperature and H2O2. By decrease the catalyst ratios the desulfurization was also increased because catalyst is aggregate. The highest conversion for the oxidation of DBT was obtained by 0.005 mmol of BWCo as the optimal amount of catalyst (Fig. 2).In the following, the effect of different H2O2 amounts in the presence of 0.005 mmol catalyst was studied. The dependency of different amounts of H2O2 is


17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



obvious. The optimum of H2O2 was 2 mmol (Fig. 3). Our results showed that by increasing the hydrogen peroxide doesn't affect after than 2 ratio.

From these results, the amounts of hydrogen peroxide and catalyst play an important role in desulfurization of DBT into the corresponding sulfone. The recyclability of BWCo catalysts in the oxidation of DBT was also investigated. The recycling of catalyst is important economic characteristic in catalytic. BWCo could be reused for at least three times without any significant loss of initial catalytic activity with DBT removal 90% after five rounds of recycling (Fig. 4).



Fig. 2. Screening of BWCo concentrations in the oxidation of DBT by 35% H2O2 in acetonitrile. The reactions were done for 90 min at reflux temperature using 2 mmol H2O2.



Fig. 3. Oxidation of DBT with different amounts of H2O2 in the presence of BWCo. Reaction conditions: DBT (1 mmol), BWCo (0.005 mmol), and acetonitrile (3 mL) at reflux temperature.



Fig. 4. Recyclability of BWCo in the oxidation of Dibenzothiophene by H2O2. Reactions conditions: 1 mmol DBT and 2 mmol H2O2 in the presence of BWCo (0.005 mmol) at 25 °C and 90 minutes.

Conclusions

POM keggin catalyst BWCo showed high catalytic activity for environmentally friendly oxidation of DBT with aqueous 35% H2O2. This catalyst was efficiently reused many times without loss of activity. The desirable features of this method are eco-friendly oxidant, simple and safe, reusability of the catalyst, cost-effective. The investigation may enlarge to achieve an economical and extremely efficient effect undermild conditions.

References

[1] Zhang, Y., et al., The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. 332(1): p. 59-64.

[2] Ma, X., K. Sakanishi, and I. Mochida, Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil. Industrial & engineering chemistry research, 1996. 35(8): p. 2487-2494.

[3] Ribeiro, S., et al., Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101. Fuel processing technology, 2013. 116: p. 350-357.

[4] Baker, L. C. W.; McCutcheon, T. P. Heteropoly Salts Containing Cobalt and Hexavalent Tungsten in the Anion1. J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 4503-4510.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Reactive dye Using ZnCo2O4 Nanospinel

Iman Khosravi *, Melika Eftekhar

Corresponding Author E-mail : khosraviiman@yahoo.com

Department of chemistry, Qeshm Branch, Islamic Azad University, Qeshm, Iran

Abstract: nanospinel ZnCo₂O₄ was showed the excellent adsorption efficiency towards reactive black 5 (RB5) in aqueous solution. The investigation of removal kinetics of RB5 obeys the rate of second-order kinetic equation. The Langmuir adsorption isotherm fitted the data better than the Freundlich. The photocatalytic degradation of RB5 under UV irradiation at pH = 1 has been also examined. **Keywords:** Nanoparticle; Adsorption; Reactive Black 5; Second-order kinetic.

Introduction

In recent years, increasing concern for public health and environmental quality has led to a growth of special interest in developing and implementing various methods of removing potentially toxic organic and inorganic pollutants from water [1]. Dyes from a wide variety of sources, such as textiles, printing, dyeing, dyestuff manufacturing and food plants, are major sources of environmental pollution and recognized as difficult-to-treat pollutants. Some dyes and their degradation products in surface water are reported to be highly carcinogenic [2]. It is, therefore, essential to treat the dye effluents prior to their discharge into the receiving water. Recently, different methods dealing with treatment of textile wastewater like conventional methods including physicochemical treatment, biological oxidation, adsorption, chemical oxidation, ozonation, electrochemical degradation, coagulation and membrane treatments, have been investigated [3]. Several types of natural and synthetic adsorbents have been evaluated for the removal of dyes from colored water and wastewater [4]. Among these materials, spinel compound is one of the most widely studied and used adsorbents for environmental pollution control. This study has investigated the efficiency of nanospinels, ZnCo₂O₄, as an adsorbent for removal of azo dye, reactive black 5 (RB5), from aqueous solution. The effect of different variables including different pH values, temperatures, adsorbent doses and contact time. The last aim of the present study is to investigate the photocatalytic decomposition of RB5 onto ZnCo₂O₄ nanoparticles.

Experimental Section

For the preparation of the nanospinel $ZnCo_2O_4$, the powders of Co $(NO_3)_2.4H_2O$ (0.01 mol, 4.0 g) and Zn $(NO_3)_2.6H_2O$ (0.005 mol, 1.5 g), were dissolved in 35 ml of ethanol and then was added 15 ml to solution included 2:1 mol oxalic acid in ethanol. The mixture was stirred for 18 h at room temperature which led to the formation of a sol and then evaporated at 70 °C for 2 h under constant stirring until gel was formed. A viscous gel was obtained which dried at 120 °C and

was calcined at 600 °C for 4 h for obtaining the wellcrystallized spinel.

Dye removal experiments

The synthetic of dye solution was distributed into different flasks (1 L capacity) and pH was adjusted with the help of the pH meter (HOBIRA D14E). The initial RB5 dye (Mw= 991.82, λ max (nm)= 598) concentration in each sample was 50 mgL⁻¹ after adding 0.01 g of catalyst in 10 ml of the sample.

Results and Discussion

X-ray diffraction studies

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns from the spinel-type $ZnCo_2O_4$ formed when the gel was calcined at 600 °C for 4 h.

The data of XRD shows $ZnCo_2O_4$ crystallizes in a cubic phase with *a* = 8.1700 A^o.





Fig. 2 shows representative TEM image of $ZnCo_2O_4$. The image of the sample consists of particles ranging in size of about 30 nm. The morphology of nanoparticles is homogeneous.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 2 TEM micrograph of ZnCo₂O₄ Dye removal by ZnCo₂O₄ nanoparticles

The adsorption studies have been carried out for different pH values, contact time, different temperatures and adsorbent doses. Effect of pH

The influence of pH on the removal of azo dye by nanospinels was studied to gain farther insight into the adsorption process. To determine the optimum pH, the pH value was changed from of 1, 7 and 11 with fixed initial concentration of dye (50 mg L^{-1}) and contact time (10 min). (Fig. 3)





The removal of RB5 by $ZnCo_2O_4$ nanoparticles was carried out at 15 °C, 25 °C, 35 °C and 45 °C. Increasing temperatures from 15 °C to 45 °C eventuate to increase in the percentage of removal rate from 87.8 to 96 %, respectively. (Fig. 4).



Fig. 4. Effect of temperature of RB5 adsorption *The effect of contact time*

The effect of contact time on the removal of RB5 by $ZnCo_2O_4$ nanospinels shows that decrease in the concentration of RB5 dye with time is due to the adsorption of dye on $ZnCo_2O_4$ nanoparticles (Fig. 5).



Fig. 5. Effect of stirring time on removal of RB5 The effect of $ZnCo_2O_4$ dosage

The effect of $ZnCo_2O_4$ quantity on removal of RB5 dye was investigated in batch experiments by adding various dosage of adsorbent in 0.01, 0.02 and 0.03 g. The results showed that as the adsorbent dose increases, the percentage removal of RB5 dye increases. Because of increasing the number of binding sites, the percentage removal of dye also goes up (Fig. 6).



Fig. 6. Effect of adsorbent dosage of RB5 adsorption Chemical kinetic removal models

The correlation factor (R^2) for the second-order (Fig. 7) is 0.98 which is higher than that of the first-order model. The results of experimental for the two models showed that the removal of dye follows second-order kinetics with rate constant of 0.005 M⁻¹ min⁻¹.



Fig. 7. The second-order mode

Adsorption isotherms

The equilibrium adsorption isotherm data of RB5 onto adsorbent was analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The values of q_{max} and *b* can be determined from the linear regression plot of (C_e/q_e) versus C_e . The parameters of the Langmuir equation in this work, namely q_{max} and *b* are 125 mg/g and 0.347 L/mg, respectively. K_F and *n* are constants of the Freundlich equation. The constant K_F represents the capacity of the adsorbent for the adsorbate and *n* is related to the adsorption distribution. A linear regression plot of log q_e versus log C_e gives the K_F and *n* values that lead to obtained values 1.070 and 3.448, respectively. As Fig. 9



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



shows, the value of correlation coefficient (R^2) for Langmuir isotherm is greater than that of the Freundlich isotherm for the adsorption of the dye. This indicates that Langmuir model can describe the adsorption of RB5 dye on ZnCo₂O₄ nanospinels better than the Freundlich model, and the dye adsorption occurs as a monolayer onto the homogenous adsorbent surface.



Fig. 9. the Langmuir isotherm Photocatalytic activity measurement

For the photocatalytic activity measurement, three comparison experiments were performed under the same Conditions, firstly in the presence of catalyst and UV irradiation, secondly in the absence of ZnCo₂O₄ catalyst, and thirdly in the dark (Table 2). Since some dyes are degraded by direct UV irradiation [28], it should be examined to what extent RB5 is photolyzed if no photo catalyst was used. In the absence of nanospinels, degradation rates of RB5 under direct UV radiation is only 10 % in 10 min. Obviously the simultaneous utilization of UV irradiation and catalyst could increase the degradation rate of RB5 so that 94 % of RB5 is removed within 1 min. In the presence of catalyst without UV irradiation, the concentration of RB5 decreases quickly at the beginning, and then reaches to a saturation value which is due to adsorption of dye molecules on the surface of nanoparticles. Hence, ZnCo₂O₄ nanospinels cannot act as photo catalysts for the degradation of RB5 in an aqueous solution. The degradation is merely an adsorption process.

 Table 1. The percentage removal rate of RB5 solution at different conditions

t (min)	1	3	5	7	10			
ZnCo ₂ O ₄ + UV irradiation	94	94.6	95	95.2	95.6			
ZnCo ₂ O ₄	93.2	93.4	93.8	94	94.2			
UV irradiation	2.6	4	6	8.2	10			

Conclusions

Spinel ZnCo₂O₄ nanoparticles have been fabricated using by the thermal decomposition of Zn–Co gel prepared by sol–gel method in the presence of oxalic acid as a chelating agent. The particle size of nanoparticles is so small in comparison to those, prepared by conventional methods. The adsorption studies have been carried out for contact time, different pH values, different temperatures, and adsorbent doses separately. ZnCo₂O₄ nanoparticles have been also proven to removal azo-dye RB5 at pH= 1 effectively. The second-order kinetic model is more successful in representing the experimental data for the removal of RB5 on ZnCo₂O₄ nanoparticles. The isotherm modeling reveals that Langmuir equation describes the adsorption of RB5 dye onto the ZnCo₂O₄ better than the Freundlich model.Experimental results of the photocatalytic decolorization of the azo-dye RB5 using ZnCo₂O₄ reveal that the decolorization can be achieved by an adsorption process.

References

[1] M. Yazdanbakhsh, I. Khosravi, E. K. Goharshadi and A. Youssefi, *J. Hazard. Mater.*, 184 (2010), 684.
[2] M. B. Kasiri, A. R. Khataee, Desalination, **270**, 151 (2011).

[3] A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi and F. M. Menger, Desalination, **260**, 34 (2010).

[4] F. Yi, S. Chen and C. Yuan, J. Hazard. Mater., **157**, 79 (2008).





Effect of Ce doping on structural and morphological properties of a MOF-derived CuO Nanocatalyst

Saeed Ghanei Zare ^a, Ruhollah Khajavian ^b, Niloufar Akbarzadeh-T^{*a}, Masoud Mirzaei ^{*b} Corresponding Authors E-mail: n.akbarzadeh@chem.usb.ac.ir, mirzaeesh@um.ac.ir ^a Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad 9177948974,

Iran

Abstract: In this study, a CuO nanorod derived form metal-organic framework MFUM-1(Cu) was prepared by calcinnation at different temperatures. While initial morphology was maintained up to 500 °C, Ce-doped CuO preserved its integrity even after calcination at 600 °C. In addition, the size of Ce-doped CuO nanorods were dependent on calcination temperature.

Keywords: Metal-Organic Framework, CuO nanorod, Ce doping

Introduction

frameworks Metal-organic (MOFs) are ideal templates/precursors for deriving various nanostructures. They can deliver excellent properties to nanomaterials such as morphology, porosity etc that sometimes are not accessible through conventional methods. A survey of literature shows that fabrication of variety of porous metal oxides with simple synthetic process and good characteristics is achievable via using MOFs as template/precursor [1]. The advantages of using MOFs as templates/precursors include: i) fabrication of MOFderived nanostructures with desired morphology and textural properties are possible through controlling calcination, ii) easy functionalization with other heteroatoms, iii) preparation can be carried out under mild conditions and simple processes.

This work reports on the preparation of CuO nanorods using MFUM-1(Cu) as precursor. In 2018, some of us reported the synthesis of MFUM-1(Cu) and its nanostrucutres using a sonochemical method [2]. This material possesses 1D channels (11.9% empty spaces of total unit cell volume) that are beneficial for obtaining porous CuO (Fig. 1).

Most of catalysts used for industrial applications involve an oxide as active phase, promoter, or support. Particularly, metal oxides have been intensively used as catalysts with high selectivity [3]. Among transition metals, copper oxide is of great interest because of its optical, catalytic, mechanical, electrical and antimicrobial properties. Herein, CuO nanorods were prepared through carefull calcination of MFUM-1(Cu). Morphology, structure and size of as-prepared samples were Investigated. For practical purposes, different amounts of Ce were also doped.

Experimental Section

MFUM-1(Cu) was prepared according to the literature with slight changes [2]. Brieflly, 15 mL aqueous solution of $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.1 M) with different amounts of $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (2,4,6 wt%) was positioned in a high-density ultrasonic probe,

operating at 20 kHz with a maximum power output of 600 W. Then, 16 mL of a solution containing adipic acid (0.05 M) and NaN₃ (0.1 M) was added dropwise and the mixture was sonicated for 40 min. After synthesis, sample was centrifuged and washed with water to remove excess reactant. The final product was then calcinated at 400, 500, 600, and 700 °C for 2 hour at a rate of 0.5 °C/min with the help of a muffle furnace to obtain CuO nanostructures. The prepared samples were characterized to study their basic properties and their morphology dependence on calcinations temperature (Table 1).



Fig. 1. Illustration of 1D channels in MFUM-1(Cu). Hydrogen atoms were omitted for clarity. Color code: C: grey; N: blue; O: red; Cu: orange, [2].

Results and Discussion

FE-SEM image as shown in Fig.1b corresponds to nanostructures obtained after calcination of MFUM-1(Cu). The retention of the same morphology of the as-synthesized crystals during calcination up to 500 °C is observable. Further, the rod morphology gradually collapses when the temperature raises (Table 1). FE-SEM images as shown in Fig.1c and Fig.1d displayed that the rod morphology of CuO transforms to an apparently rough surface by doping with Ce element (2 wt)%. This was attributed to the presence of Ce ions in CuO structure [4]. uniform dispersion of Ce ions was further confirmed by by FE-SEM/EDX elemental mapping (Inset of Fig. 2c). Doping of Ce can improve photoactivity of CuO nanocatalyst. Interestingly, Ce-doped CuO nanorod retained its integrity even at 600 °C.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)











Fig.2. FE-SEM images of (a) MFUM-1(Cu), (b) CuO nanorods, (c,d) Ce-doped CuO.

Table I. F	Table 1. Treparative parameters of CuO hanolous.								
Sample	Temperature (°C)	Morphology							
CuO	300	Nanorod							
CuO	400	Nanorod							
CuO	500	Nanorod							
CuO	600	Nanoparticle							
Ce-CuO	400	Nanorods							
Ce-CuO	500	Nanorods							
Ce-CuO	600	Nanorods							
Ce-CuO	700	Nanoparticle							

Conclusions

CuO nanorods were synthesized through careful calcination of MFUM-1(Cu) as precursor. It was found that initial morphology of MFUM-1(Cu) was maintained at elevated temperature (500 °C). Ce-doping preserved the integrity of nanorods even after calcination at 600 °C. Results of this work may open up new insights for future investigations with the goal to design metal oxides with desired morphologies and their subsequent utilization in emerging applications.

References

[1] E. Mirzadeh, K. Akhbari, "Synthesis of Nanomaterials with Desirable Morphologies from Metal-organic Frameworks for Various Applications", CrystEngComm, 18 (2016) 7410-7424.

[2] A. Hassanpoor, M. Mirzaei, M. Niknam Shahrak, A.M. Majcher. "Developing a Magnetic Metal Organic Framework of Copper Bearing a Mixed Azido/butane-1,4-dicarboxylate Bridge: Magnetic and Gas Adsorption Properties", Dalton Trans., 47 (2018) 13849-13860.

[3] A. Akbari, M. Amini, A. Tarassoli, B. Eftekhari-Sis, N. Ghasemian, E. Jabbari, "Transition Metal Oxide Nanoparticles as Efficient Catalysts in Oxidation Reactions", Nano-Struct. Nano-Objects, 14 (2018) 19-48.

[4] Y. Chen, H. Tan, X. Wu, Q. Sun, D. Wang, Y. Wang, "Effect of Doping Ce lons on Morphology and Photocatalytic Activity of CuO Nanostructures", Cryst. Res. Technol., 54 (2019) 1900033.

FERENCE





Preparation of NH₂@TCT-Mesalamine-Cu(II) on Silica-Coated MNs and Study of Its Catalytic Properties for Multi-Component Synthesis of Highly Substituted 4*H*-Chromenes

Hooman Taherkhani ^a, Ali Ramazani ^{*a,b}, Mahdiyeh partovi ^a Corresponding author: aliramazani@znu.ac.ir; aliramazani@gmail.com ^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran ^bDepartment of Biotechnology, Research Institute of Modern Biological Techniques (RIMBT), University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran

Abstract: In the present study, green and ecofriendly nanocatalyst has been synthesized through functionalized of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) and mesalamine on silica-coated MNs, then coordination with Cu²⁺ without agglomeration, consecutively. Afterwards, the activity of novel catalyst was performed in the synthesis of chromene heterocyclic as an important group of organic compounds.

Keywords: 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) and mesalamine on silica-coated MNs, synthesis chromene heterocyclic

Introduction

Magnetic nanoparticles (MNPs) and cleaner production methods are applied in a wide field of chemical sciences [1-2]. Moreover, various methods have been developed to stabilize organic surfactants with long organic (carbon) chains on the surface of magnetic nanoparticles that make them easily soluble in non-polar solvents using dispersion and suspension. It is important to note that surface modification methods must be easy to implement for industrial applications [3]. Over the past few decades, many new multi-component reactions have been introduced [4-5].

Chromenes have important pharmacological and biological importance which perform anticoagulant, anticancer, diuretic, spasmolytic, and diuretic activities [6-7].

In accordance with the above-mentioned significance, 2-amino-4-(4-arylphenyl)-4*H* chromene-3-carbonitrile was synthesized using a condensation reaction between various aldehydes, malononitrile and 2-hydroxynaphthalene-1,4-dione and resorcinol in the presence of Fe₃O₄@SiO₂-TCT-mesalamine-Cu(II) MNPs as magnetically heterogeneous catalyst in ethanol at reflux conditions. Fe₃O₄@SiO₂@NH₂

@TCT-mesalamine-Cu(II) catalyst presentation is advantageous over most of the previous methods including simple work-up procedure, shorter reaction time, higher reusability, clean reaction, progress in the reaction rate, and best yields.

Experimental Section

Preparation of Catalyst

Fe3O4 nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method, as reported in the literature [^]. Coating Fe3O4 MNPs was achieved by the sol-gel approach. We completed synthesis of nanoparticles according to the scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂-TCT-mesalamine-Cu(II) MNPs

General procedure for synthesis of 2-amino-4-(4arylphenyl)-5, 10-dioxo-5, 10-dihydro-4Hbenzolalchromene-3-carbonitrile

benzo[g]chromene-3-carbonitrile

Various aromatic aldehyde (1 mmol), malononitrile (1 mmol), hydroxynaphthalene-1,4-dione, resorcinol (1 mmol), and $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2@TCT$ -mesalamine-Cu(II) (0.07 gr) were mixed in ethanol (5 mL) at reflux conditions for appropriate times. After completion of the reaction, 5 mL of ethanol (95%) was added into the reaction mixture to dissolve the thick paste substance. The catalyst was easily collected using a magnet and washed and dried for reuse in subsequent reactions. The pure products were obtained from the reaction mixture by recrystallization from ethanol, and the melting point of the synthetic products was measured to match the reference samples.

Results and Discussion

Silica-coated magnetic nanoparticles functionalized with Cu(II)-mesalamine complex as simple, efficient recyclable and environmentally friendly nanomagnetic catalyst was prepared by cheap, simple, and readily available chemicals (Scheme 2).



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Catalyst was investigated using FT-IR, XRD, EDX, FESEM, TGA and BET analysis.

The FT-IR spectra of nanocatalyst step by step in the range 400-4000 cm⁻¹ investigated (Fig.1). Fig. 2a-f the shown absorption bands at ~637 cm⁻¹ according to the FeO vibrations. Existence of OH and NH stretching vibrations shown as a broad peak (3000-3500 cm⁻¹). New broad bands according to existence of acidic OH were observed the 2700-3700 cm⁻¹ (Fig. 1e). The Fig. 1b-f can be attributed to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the Si-O groups appeared at about 1090 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ and 470 cm⁻¹ in which confirm the Si-modification of the MNPs. Immobilization of mesalamine on the surface of the NPs was evidenced by the presence of the characteristic acidic O-H stretching band overlapped with the O-H group in the spectrum 1e. Finally, synthesis of ligand and its copper(II) complex were confirmed by the absorption band at 469 cm⁻¹ can be attributed to the Cu-O stretching vibration (Fig. 1f).



mesalamine (g) The crystalline and the size of the Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II), were determined by X-ray diffraction (XRD) analysis (Fig. 2). The intense Bragg's peaks observed at $2\theta = 30.6$, 37.4, 44.5, 58.4, 63.2°, which are the plates (220), (311), (400), (422), (511), and (440) respectively.



Fig 2. XRD patterns of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCTmesalamine-Cu(II)

The elemental composition of $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ @TCT-mesalamine-Cu(II) was conducted by energy dispersive X-ray spectrometry (EDX) analysis (Fig. 3). Achieved data from EDX confirmed the presence of O, N, C, Fe, Si, and Cu elements in the catalyst with an appropriate dispersity.



Figure 3. EDX patterns of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCTmesalamine-Cu(II)

In attempting to consider the morphology, particle size and particle aggregation mode of the $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2@TCT$ -mesalamine-Cu(II)

nanoparticles were studied by FESEM image (Fig. 4). The average size of coated particles was less than 82 nm and sphere-like shape was changed due to complex coating.



Fig 4. FESEM analysis of the Fe₃O₄@SiO₂ @NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II)

TGA analysis was used to investigation of thermal stability of the $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2@TCT-$ mesalamine-Cu(II) and confirm the immobilized functionalized groups on the surface of the nanoparticles (Fig. 5).



Fig 5. TGA analysis curves of the Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCTmesalamine-Cu(II)

The surface area was obtained from the BET (Brunauer-Emmet-Teller) at a temperature of 77 $^{\circ}$ K, the linear graph of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II) was 47.052 m²/g and the quantity adsorbed in this BET was 10.811cm³(STP)g⁻¹, total pore volume was 0.2643 cm³g⁻¹ and Mean pore diameter was 22.471 nm (Fig. 6).



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





After full characterization of novel the Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II), we study catalytic activity of condensation reactions among the aldehydes, malononitrile, enolizable C-H (2-hydroxynaphthalene-1,4-dione acids and resorcinol) to synthesis various derivatives of chromenes in EtOH and reflux conditions. The optimal results for progress of the yield and rate for the selected model reaction were investigated when the reaction was carry out at reflux condition using the catalyst loading of 0.07 g at EtOH (Table 1, entry 5).

Entry	Catalyst (g)	Solvent	Time (min)	Yield (%) ^s
1	No catalyst	Solvent-free	180	Tracen
2	0.005	EtOH	120	35
3	0.01	EtOH	90	55
4	0.05	EtOH	60	76
5	0.07	EtOH	30	96
6	0.1	EtOH	30	91
7	0.07	H ₂ O	45	65
8	0.07	H ₂ O:EIOH (1:1)	60	55
9	0.07	CH OH	180	61
10	0.07	CH ₃ CN	240	35

Afterwards, using the optimized reaction conditions, the scope and generality of the reaction was investigated using a divers series of aromatic aldehydes carrying different substituent groups and various enolizable C-H acids (2-hydroxynaphthalene-1,4-dione and resorcinol) (Table 2). All desired products were synthesized in short reaction times with high to excellent yields.

Table 2. Synthesis of desired products by Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II) under reflux conditions^a



"Reaction conditions: aldehyde (1 mmol), malononitrile (1 mmol), enolizable C-H acids (1 mmol), nanocatalyst (0.07 gr), EtOH, reflux condition.

Conclusions

present research, a novel In the silica coated magnetic nanoparticles with mesalamine as linker functionalized by Cu(II)-mesalamine complex was performed and structurally characterized by FT-IR, XRD, EDX, FESEM, TGA and BET analysis. Afterward Fe₃O₄@SiO₂@NH₂@TCT-mesalamine-Cu(II) as green and recoverable catalyst was performed on the synthesis of chromenes moietie under reflux conditions at ethanol. Mild and simple synthesis, short reaction times, no usage of column chromatography, excellent yields of desired products, and easy work-up procedure are advantage of current method.

References

[1] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review", *Prog. Polym. Sci*, 38 (2013) 1232-1261.

[2] H. Taherkhani, A. Ramazani, S. Sajjadifar, H. Aghahosseini, A. Rezaei, S. Rezayati, "Grinding Synthesis of 2-Amino-4H-benzo[*b*]pyran Derivatives Catalyzed by Highly Efficient GPTMS/Guanidine Protected Magnetic Nanoparticles", *ChemistrySelect*, 6 (2021) 11362-74.

[3] M. Darbandi and T. Nann, "One-pot synthesis of YF₃@ silica core/shell nanoparticles", *Chem. Commun*, 7 (2006) 776-778.

[4] F. Kalantari, A. Ramazani, M. R. Poor Heravi, H. and K. Ślepokura, Aghahosseini, "Magnetic with Nanoparticles Copper Functionalized Hvdroxvproline Complexes an Efficient. as Recoverable, and Recyclable Nanocatalyst: Synthesis and Its Catalytic Application in a Tandem Knoevenagel-Michael Cyclocondensation Reaction", Inorg. Chem, 60 (2021) 15010-15023.

[5] H. Aghahosseini, A. Ramazani, N. Safarvand Jalayer, Z. Ranjdoost, A. Souldozi, K. Ślepokura, and T. Lis, "Vinylphosphonium salt-mediated reactions: A onepot condensation approach for the highly cis-selective synthesis of N-benzoylaziridines and the green synthesis of 1, 4, 2-dioxazoles as two important classes of heterocyclic compounds", *Organic Letters*, 21 (2019) 22-26.

[6] D. H. Dawood, A. M. Srour, D. O. Saleh, K. J. Huff, F. Greco, H. M. Osborn, "New pyridine and chromene scaffolds as potent vasorelaxant and anticancer agents", RSC Advances, 11 (2021) 29441-52.

[7] L. L. Andreani, E. Lapi," Aspects and orientations of modern pharmacognosy", Boll. Chim. Farm, 99 (1960) 583-586.

[8] M. Mirzaee, B. Bahramian, P. Gholampour, S. Teymouri, T. Khorsand, "Preparation and characterization of Fe3O4@ Boehmite core-shell nanoparticles to support molybdenum or vanadium complexes for catalytic epoxidation of alkenes", Appl. Organomet. Chem, 33 (2019) e4792.





Design of NH₂@TCT-Mesalamine-Cu(II) on Silica-Coated MNs and Study of Its Catalytic Properties for Multi-Component Synthesis of Highly Substituted Pyridines

Hooman Taherkhani^a, Ali Ramazani^{*a,b}, Mahdiyeh partovi^a

Corresponding author: aliramazani@znu.ac.ir; aliramazani@gmail.com

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran

^bDepartment of Biotechnology, Research Institute of Modern Biological Techniques (RIMBT), University of Zanjan, Zanjan 45371-38791, Iran

Abstract: The activity of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂-TCT-mesalamine-Cu(II) MNPs as a high-performance heterogeneous nanocatalyst has been evaluated for the synthesis of 2-amino-4-aryl-6-(phenylthio) pyridine-3,5-dicarbonitriles and via aromatic aldehydes, malononitrile and enolizable C-H acids (benzenethiol) in ethanol under reflux conditions.

Keywords: Fe₃O₄@SiO₂@NH₂-TCT-mesalamine-Cu(II), 2-amino-4-aryl-6-(phenylthio) pyridine-3,5-dicarbonitriles

Introduction

MNPs can be recovered through simple separation processes use of an external magnetic field [1-2]. Nitrogen-containing heterocyclic compounds are widely present in drugs and biologically active compounds [3]. In accordance with the above-mentioned significance, 2-amino-4-aryl-6-(arylthio) pyridine-3,5-dicarbonitriles were synthesized using a condensation reaction between various aldehydes, malononitrile and benzenethiol in the presence of Fe3O4@SiO2-TCT-mesalamine-Cu(II) MNPs as magnetically heterogeneous catalyst in ethanol at reflux conditions.

Experimental Section

Fe3O4 nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method, as reported in the literature .We completed synthesis of nanoparticles according to the scheme 1.



To a mixture of aromatic aldehyde (1.0 mmol), malononitrile (1 mmol) and benzenethiol (1.0 mmol), was added the catalyst Fe3O4@SiO2@NH2@TCTmesalamine-Cu(II) (0.07 g) under reflux conditions in ethanol (5 mL) for an appropriate time.

Results and Discussion

Fe3O4@SiO2@NH2@TCT-mesalamine-Cu(II) complex as simple, efficient recyclable and environmentally friendly nanomagnetic catalyst was prepared by cheap, simple, and readily available chemicals. Catalyst was investigated using XRD, EDX, TGA, FT-IR, VSM, BET, FESEM, Mapping and TEM analysis.

Conclusions

In the present research, a novel silica coated magnetic nanoparticles with mesalamine as linker functionalized by Cu(II)-mesalamine complex was performed .Mild and simple synthesis, short reaction times, no usage of column chromatography, excellent yields of desired products, and easy work-up procedure are advantage of current method on the synthesis of pyridine moieties under reflux conditions at ethanol.

References

[1] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, "Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones", Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 12486-87.

[2] H. Taherkhani, A. Ramazani, S. Sajjadifar, H. Aghahosseini, A. Rezaei, S. Rezayati, "Grinding Synthesis of 2-Amino-4H-benzo[b]pyran Derivatives Catalyzed by Highly Efficient GPTMS/Guanidine Protected Magnetic Nanoparticles", ChemistrySelect, 6 (2021) 11362-74.

[3] M. T. Cocco, C. Congiu, V. Lilliu, V. Onnis, "Synthesis and antiproliferative activity of 2, 6dibenzylamino-3, 5-dicyanopyridines on human cancer cell lines", Eur. J. Med. Chem, 40 (2005) 1365–1372.





Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite with hierarchical porous structure using carbon quantum dot as hard template: An efficient catalyst for biomass conversion

Zahra Ziaee Halimejani ^a, Roozbeh Javad Kalbasi ^{*,a} Corresponding Author E-mail: rkalbasi@khu.ac.ir ^a Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, IRAN.

Abstract: Synthesis of novel hierarchical ZSM-5 zeolites by hydrothermal method using carbon quantum dots (CQDs) as hard templates is described. First of all, several biomass sources were used to preparation of carbon quantum dots with different sizes. Then, the prepared CQDs were utilized to preparation of various hierarchical ZSM-5 zeolites containing different sizes of mesopores. High surface area, high mesopore volume, high acidity, regular morphology, and high degree of crystallization are the characteristics of the prepared hierarchical zeolites. Importantly, using CQDs of varying sizes as hard templates, it was possible to synthesize different zeolites with precise control over the size of mesopores. The prepared ZSM-5 zeolites, showed excellent catalytic activities in the esterification of levulinic acid to alkyl levulinates.

Keywords: Hierarchical structure, Zeolite, ZSM-5, Carbon Quantum Dot, Biomass.

Introduction

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicate with well-defined pore architecture, high surface area, well thermal stability, and strong acidity that are suitable for the petrochemical process for oil refining with high efficiency [1]. Several approaches for the synthesis of hierarchical ZSM-5 in the presence of soft-templates and hard-templates have been reported [2]. In the last decade, carbon quantum dots (CQDs) were noted for their low cost, chemical stability, simple synthesis, excellent water solubility, and fluorescent properties. There are many green and simple routes for synthesizing CQDs and natural precursors such as glucose, ascorbic acid, citric acid, soy milk, orange juice, etc., were applied successfully for the synthesis of CQDs [3].

In this paper, we report a novel method for the synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite by using CQDs made by different precursors as a hard template. CQDs can be easily removed from zeolite by combustion in the furnace. The prepared ZSM-5 zeolite was used as an efficient catalyst for the esterification of levulinic acid to alkyl levulinate.

Experimental Section

Different precursors such as glucose, citric acid, ascorbic acid and aspartic acid were used as carbon sources to prepare CQDs (Scheme 1).

To synthesize hierarchical ZSM-5 zeolite, first of all, a homogeneous mixture of silica source, sodium aluminate, TPAOH, deionized water, NaOH and carbon quantum dot were prepared. The final gel was transferred into a Teflon-lined stainless-steel autoclave and crystallized for 48 hours. Then the product obtained was separated and washed with deionized water and dried at room temperature overnight (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of Heirarchical ZSM-5 zeolite. Results and Discussion

Various biomass procursors

Various biomass precursors were chosen to prepare CQDs of varying sizes. DLS analysis was used to determine the size of each CQD and the data are presented in Fig. 1. According to the results, the particle size distributions of CQD1, CQD2, CQD3 and CQD4 are between 5-7, 2-4, 6-10 and 2-4, respectively.

Physical and chemical properties of the hierarchical ZSM-5 zeolites as well as structure formation mechanism were investigated by XRD, FE-SEM, TEM, FT-IR and NH₃-TPD methods.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Diameter (nm) **Fig. 1.** Size distribution of CQDs determind by DLS.



Fig. 2 shows FE-SEM image of the prepared hierarchical ZSM-5 zeolite using CQD1. As can be seen, zeolite sample has hexagonal morphology with an average crystal size of around 15 μm.

After the successful synthesis of ZSM-5 zeolites using CQDs, the catalytic activity of the prepared zeolite were tested in esterification of levulinic acid to hexyl levulinate (Scheme 2).



Scheme 2. Esterification of levulinic acid over hierarchical ZSM-5 zeolites.

The results are presented in Table 1. The results showed that in most cases, the prepared hierarchical zeolites are efficient acid catalysts for conversion of levulinic acid to hexyl levulinate.

 Table 1. Effect of Z1-Z4 catalysts on the esterification of levulinic acid to hexyl levulinate.

Zeolite samples	Molar ratio(LA:HEX)	Time(h)	Temperature(C)	Amount of catalyst(W/W)	Yield(%)
Z ₁	1:5	9	120	10	95
Z ₂	1:5	9	120	10	100
Z ₃	1:5	9	120	10	95
Ζ ₄	1:5	9	120	10	92

Conclusions

In this project, carbon quantum dots with different precursors such as glucose, ascorbic acid, citric acid, and Petos were synthesized as hard carbon templates. These CQDs were successfully used for preparation of hierarchical ZSM-5 zeolites with various mesoporous sizes. The use of carbon hard molds with different sizes significantly improved the size of mesopores, surface area, the volume of micro- and mesopores, homogeneous, and regular distribution of pores and the crystalline degree of the synthesized samples were observed. The catalytic activity of the synthesized zeolites in the esterification reaction of levulinic acid to alkyl levulinate was investigated. The effect of various factors such as the amount of catalyst, reaction time, and the ratio of levulinic acid to the alcohol on the reaction efficiency was investigated.

References

[1] J.J. Zhao, Z.L. Hua, Z.C. Liu, Y.S. Li, L.M. Guo, W.B. Bu, X.Z. Cui, M.L.Ruan, H.R. Chen, J.L. Shi, Chem. Commun. **2009**, 7578-7580.

[2] D. Nandan, S.K. Saxena, N. Viswanadham, J. Mater. Chem. A **2014**, 2 (4), 1054-1059.

[3] S. Han, Z. Wang, L. Meng, N. Jiang, Mater. Chem. Phys. **2016**, 177, 112-117.





One-step synthesis of silver nanostructures by utilizing H.persicum seeds extract and investigation of the anti-human breast adenocarcinoma properties

Ali Dehnoee ^a, Roozbeh Javad Kalbasi ^{a,*}, Mohammad Mahdi Zangeneh ^{b,*}, Mohammad-Reza Delnavazi ^c, Akram Zangeneh ^b

Corresponding Author E-mail: rkalbasi@khu.ac.ir

^a Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran.

^b Biotechnology and Medicinal Plants Research Center, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran.

^o Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Abstract: The present study investigates the biosynthesis of Ag nanostructures (AgNPs) via the mediation of the methanolic extract of Heracleum persicum seeds, without utilizing any stabilizer or surfactant. These nanostructures were identified utilizing ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), field emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (FESEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Dynamic light scattering (DLS). The attributes of AgNPs versus usual human breast adenocarcinoma cell lines i.e. Hs 281.T, MDA-MB-468, AU565 [AU-565], MCF7, CAMA-1, SK-BR-3, NMU, and RBA were evaluated. The livability of breast adenocarcinoma cell line diminishes dose-dependently in the existence of AgNPs. Subsequent to clinical survey, AgNPs can be applied as a green drug with inside the remedy of human breast adenocarcinoma.

Keywords: Breast adenocarcinoma; Plant extract; Cell viability; MTT assay; Silver nanostructures

Introduction

Cancer is a deadly disease with high mortality that leads to many psychological and economic conflicts [1]. Metallic nanoparticles are known to be strong antifungal, antimicrobial and disinfectant substances. There are different applications and methods for chemical, physical and biological synthesis of nanoparticles [2-4]. The last decade has seen the promising emergence of nanoparticles in cancer treatment systems such as drug delivery and recombinant proteins with anti-tumor properties. Special features of the microenvironment around the tumor allow nanoscale systems to accumulate at the tumor site [5]. Heracleum persicum Desf. which known as "Golpar", is a native Iranian species of the genus Heracleum from the family Apiaceae. Heracleum species probably emanate from the Middle East, somewhere south of Caucasian, but has extension as an ornamental plant up to Northern Europe. Ten species of the genus of Heracleum are found wild or cultivated in many regions of Iran, four of them are endemic. H. persicum seed is used as a spice in many Iranian dishes as well as antiflatulence, digestion, anti-infection, pain reliever and tonic in traditional medicine [6,7].

Experimental Section

The Ag nanoparticles were synthesized by using H.persicum extract. The Ag nanoparticles are characterized by XRD, FTIR, DLS, FESEM, and HRTEM methods. the anti-cancer cytotoxicity and antioxidant activity of these nanoparticles were measured.

Results and Discussion

UV-Vis studies showed that the intensity of SPR bands enhances as the reaction time progresses and after 24 h of reaction, a substantial intensity of the SPR bands can be obtained. Therefore, 10^{-2} M AgNO₃ solution, 1.6% w/w of H. persicum solution, at 55 °C for 24 h were selected for the entire study.

HRTEM images presented that the prepared nanoparticles also had a quasi-spherical morphology and a size of 4 to 48 nm without any aggregation (Fig. 1). Also, FTIR analysis shows the existence of flavonoids and polyphenols compounds from plant extract around the AgNPs, which proves the role of plant extract in stabilizing the AgNPs.

The AgNPs was assessed in biological applications like cytotoxicity and anticancer activities against common human breast adenocarcinoma cell lines i.e. Hs 281.T, MDA-MB-468, AU565 [AU-565], MCF7, CAMA-1, SK-BR-3, NMU, and RBA. The viability of breast adenocarcinoma cell lines reduced dosedependently in the presence of AgNPs (Table 1).



Fig.1. HRTEM image .of Ag NPs.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Table 1. The IC50 of AgNPs in the anti-breast adenocarcinoma test.

	AgNPs (µg/mL)
IC50 against HUVEC	-
IC50 against Hs 281.T	308±0
IC50 against MDA-MB-468	378±0
IC50 against AU565 [AU-565]	379±0
IC50 against MCF7	279±0
IC50 against CAMA-1	240±0
IC50 against SK-BR-3	250±0
IC50 against NMU	324±0
IC50 against RBA	190±0

Conclusions

A simple one-step green synthesis of stable silver nanoparticles using H. persicum fruit extract was reported in this research. The AgNPs showed the best antioxidant activities against DPPH. It seems that the anti-human breast adenocarcinoma effect of Ag nanoparticles is due to their antioxidant effects.

References

[1] D. Liu, L. Chen, S. Jiang, S. Zhu, Y. Qian, F. Wang, R. Li, Q. Xu, Formulation and characterization of hydrophilic drug diclofenac sodium-loaded solid lipid nanoparticles based on phospholipid complexes technology, Journal of liposome research, 24 (2014) 17-26.

[2] T. Baran, I. Sargin, M. Kaya, A. Menteş, T. Ceter, Design and application of sporopollenin microcapsule supported palladium catalyst: Remarkably high turnover frequency and reusability in catalysis of biaryls, Journal of colloid and interface science, 486 (2017) 194-203.

[3] X. Wang, P. Hu, F. Xue, Y. Wei, Cellulosesupported N-heterocyclic carbene-palladium catalyst: Synthesis and its applications in the Suzuki cross-coupling reaction, Carbohydrate polymers, 114 (2014) 476-483.

[4] H. Elkhenany, M. Abd Elkodous, N.I. Ghoneim, T.A. Ahmed, S.M. Ahmed, I.K. Mohamed, N. El-Badri, Comparison of different uncoated and starchcoated superparamagnetic iron oxide nanoparticles: implications for stem cell tracking, International journal of biological macromolecules, 143 (2020) 763-774.

[5] W.H. De Jong, P.J. Borm, Drug delivery and nanoparticles: applications and hazards, international journal of nanomedicine, 3 (2008) 133.
[6] V. Mozaffarian, Identification of medicinal and aromatic plants of Iran, éditeur non identifié2013.

[7] J. Asgarpanah, G.D. Mehrabani, M. Ahmadi, R. Ranjbar, M.S.-A. Ardebily, Chemistry, pharmacology and medicinal properties of Heracleum persicum Desf. Ex Fischer: A review, Journal of Medicinal Plants Research, 6 (2012) 1813-1820.

21.





Characterization, anti-lung cancer activity, and cytotoxicity of bio-synthesized copper nanoparticles by T.fedtschenkoi leaf extract

Ali Dehnoee a, Roozbeh Javad Kalbasi a,*, Mohammad Mahdi Zangeneh b,*, Mohammad-Reza Delnavazi c,

Akram Zangeneh ^b

Corresponding Author E-mail: rkalbasi@khu.ac.ir

a Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

b Biotechnology and Medicinal Plants Research Center, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran.

c Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract: In the current investigation, a greenway to synthesis copper nanoparticles (CuNPs) by utilizing T.fedtschenkoi leaf extract via a simple and eco-friendly greenway is explained. The CuNPs were characterized by structural, morphological, optical, cytotoxicity, and anti-lung cancer studies. The high crystalline character of CuNPs with a face-centered cubic phase is obvious from the XRD pattern. For studies of morphological properties to investigate the shape and size of the synthesized nanoparticles HR-TEM and FE-SEM were used. FTIR analysis displays the presence of different functional groups at various positions. The outcomes of the present investigation showed that CuNPs have a considerable inhibitory result on the growth of NCI-H661, NCI-H1975, NCI-H1573, NCI-H1563 lung cancer cell lines. In addition, these nanostructures even to 1000µg/mL concentration don't show cytotoxicity against (HUVEC). It is hoped that in future clinical studies, CuNPs will be used as a drug to efficiently therapy lung cancer. **Keywords:** Lung-cancer, CuNPs, T.fedtschenkoi, Plant extract, Cell viability, MTT assay

Introduction

Lung cancer is able to be described as uncontrollable cellular growth that progresses in lung texture and causes tumors formation [1]. Discover treatment drugs for the remedy of several kinds of cancers is a compete [2]. In the last years, nanoparticles (NPs) have acquired huge interest withinside the area of biomedical usage. have many strategies exist to generate NPs such as chemicals, physical and biological methods Time-consuming and energyintensive physical and chemical techniques are costly and are no longer environmentally friendly. Biological materials such as plants, algae and various enzymes were used for the green synthesis approach. In recent years, the utilization of plant extracts has become very popular, as it requires an easy, rapid, cost-effective, biological process, scalability, lesser danger to the environment, and the keep away of t the hideous procedure of maintaining the cell lines [3]. CuNPs have superiority over different metal nanoparticles as they're reasonably priced and, in slight response conditions, offer higher yields and feature quick response instances in assessment with normal catalysts [4].

Experimental Section

The Cu nanoparticles were synthesized by using T.fedtschenkoi extract. The Cu nanoparticles are characterized by XRD, FTIR, DLS, FESEM, and HRTEM methods. the anti-cancer cytotoxicity and antioxidant activity of these nanoparticles were measured.

Results and Discussion

XRD pattern and SAED analyses showed a good agreement together to prove the successful synthesis of CuNPs, by using these technics (111), (200), and

(220) planes of the fcc structure of copper were approved. The FESEM and HRTEM results showed that most of CuNPs are spherical, homogeneous and the average size of CuNPs is 60 nm.



Fig.1. HR-TEM image of CuNPs.

Conclusions

A facile, economic and green method was introduced for the synthesis of CuNPs using aqueous extract of T.fedtschenkoi leaf. The CuNPs indicated satisfying antioxidant activities against DPPH, however, it's not very close to reference BHT molecule. Also, the outcomes of the present investigation showed that CuNPs have a significant inhibitory effect on the growth of lung cancer cell lines.

References

[1] M.G. Mokwena, C.A. Kruger, M.-T. Ivan, A. Heidi, A review of nanoparticle photosensitizer drug delivery



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



uptake systems for photodynamic treatment of lung cancer, Photodiagnosis and photodynamic therapy 22 (2018) 147-154DOI: https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2018.03.006.

[2] S. Chakraborty, T. Rahman, The difficulties in cancer treatment, ecancermedicalscience 6 (2012) DOI:

https://dx.doi.org/10.3332%2Fecancer.2012.ed16. [3] M.S. Jabir, A.A. Hussien, G.M. Sulaiman, N.Y. Yaseen, Y.H. Dewir, M.S. Alwahibi, D.A. Soliman, H. Rizwana, Green synthesis of silver nanoparticles from Eriobotrya japonica extract: a promising approach against cancer cells proliferation, inflammation, allergic disorders and phagocytosis Artificial cells, nanomedicine, induction, and biotechnology 49(1) (2021)48-60DOI: https://doi.org/10.1080/21691401.2020.1867152.

[4] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, Polyhedron 27(17) (2008) 3514-3518DOI:

https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Catalytic degradation of cationic dye by FeS₂ nanoparticles

Maryam Fayazi

Corresponding Author E-mail: m.fayazi@kgut.ac.ir, maryam.fayazi@yahoo.com ^aDepartment of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

Abstract: Catalytic degradation of organic water pollutants has emerged as a cost- and energy-effective technique to treat wastewater. In the present study, FeS₂ was synthesized via facile hydrothermal method and used as an efficient catalyst to degrade methylene blue dye. Effects of different parameters on the behavior of the proposed catalyst were investigated.

Keywords: Degradation, Methylene blue, Catalytic activity

Introduction

Water quality protection is regarded as one of the most significant problems related to environmental protection. Rapid industrialization growth is the major cause of water pollution. Dyes are a class of organic compounds, widely used in textile, leather, paper, rubber, cosmetics and synthetic detergents industries. Dye effluents have a considerable negative influence on the environment, and most of them are highly toxic and non-biodegradable [1,2]. Methylene blue (MB) is a phenothiazine derivative, used for dying textiles, and it is highly toxic and carcinogenic [3].

A wide range of physical, chemical and biological methods have been developed [4] for the purification of wastewater containing dyes. In between, chemical oxidation technologies have been considered a promising method due to their ability for complete mineralization in a wider range of organic pollutants [5,6]. Among them, electrochemical AOP (EAOP) provide alternative approaches to remove of wastewaters contaminated with toxic organic pollutants, including dyes residues [7]. The most common EAOP is considered to be the process known as electro-Fenton [8]. In electro-Fenton system, hydrogen peroxide (H₂O₂) is continuously generated in situ from the two-electron reduction of dissolved oxygen (O₂) at the surface of cathode [9].

in this work FeS_2 nanparticle was preparated and applicated as a cataylst in electro-Fenton system for degradation of MB dye. The effect of several important factors such as pH, initial concentration of MB, applied current and amount of catalyst on the degradation of MB were separately investigated. Also, the stability and reusability of the FeS_2 catalyst were considered.

Experimental Section

The FeS₂ was synthesised by a simple hydrothermal method. In brief, 0.48 g of S powder, 4.17 g of FeSO₄·7H₂O and 3.72 g of Na₂S₂O₃·5H₂O were dispersed into 100 mL of distilled water. The mixture was poured into a 200-mL Tefon-lined stainless steel autoclave and then kept in an oven at 220 °C for overnight. After cooling to room temperature, the

product was washed with deionized water, carbon disulfde and ethanol, respectively. The obtained nanoparticale was dried in a vacuum oven at 60 °C.

The sample was characterized with a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) (SIGMA VP, Zeiss, Germany) equipped with an energydispersive X-ray (EDX) system.

In a typical electro-Fenton experiment, 200 mL solutions containing certain concentrations of MB (10–60 mg L⁻¹), 0.05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ as the supporting electrolyte and desired amount of the FeS₂ catalyst (0.5–2.0 g L⁻¹) at pH 1.0–9.0 were subjected to current intensities (50–200 mA) to begin the reaction.The residual MB concentration in the solution was monitored at certain time intervals using the UV–vis spectrophotometer at 655 nm (λ_{max} of the MB).

Results and Discussion

The FE-SEM image in Fig. 1a shows the morphology of the FeS_2 nanoparticles. As seen, FeS_2 nanoparticles are uniform with the spherical shape. The EDX spectrum of FeS_2 nanoparticles (Fig. 1b) confirms the presence of the elements Fe and S.









shown in Fig. 2. As can be observed, the oxidation efficiency decreases with increasing pH value. An optimum pH of 3.0 was chosen in the next electro-Fenton experiments.



The effect of amount of catalyst within the range of 0.5 to 2.0 g L⁻¹ on the efciency of electro-Fenton oxidation was investigated (Fig. 3). The results indicated that the decolorization efciency increased with increasing the dosage of FeS₂ nanoparticles from 0.5 to 1.5 g L⁻¹ and then decreased for further increase the amount of catalyst.





The effect of varying initial dye concentrations on the removal efficiency are explored from 10 to 60 mg L⁻¹ (Fig. 4). It is obvious that the time of the electro-Fenton oxidation to reach the MB removal more than 95% is shorter as the initial concentration decreases.





The effect of used current on the MB oxidation was investigated by conducting a series of electro-Fenton treatments with varying current density from 25 to 225 mA, and the results are reported in Fig. 5. 150 mA was chosen in further experiments.



Fig. 5. Effect of applied current intensity. For catalyst recycling examination, the FeS₂- electro-Fenton was repeated for 6 cycles. As observed in Fig. 6, the removal efficiency was slightly reduced during the proposed electro-Fenton treatment.



Fig. 6. Recycling tests for the MB degradation. Conclusions

In conclusion, the FeS₂ nanoparticles has been successfully and directly was produced by a simple hydrothermal method. The synthesized catalyst was characterized by FE-SEM image and EDX analysis. The FeS₂ nanoparticles was applied for degradation of MB. Due to high reusability and high degradation capability, the FeS₂ nanoparticles could be utilized as an efective catalyst in electro-Fenton systems for removing dyes in industrial wastewater.

References

[1] J. Zhang, K.H. Lee, L.Z. Cui, T.S. Jeong, "Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes." Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15 (2009) 185-189.

[2] S.D. Lambert, N. Graham, C.J. Sollars, G.D. Fowler, "Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides." Water science and technology 36 (1997) 173-180.

[3] B. Appavu, S. Thiripuranthagan, S. Ranganathan, E. Erusappan, K. Kannan. "BiVO4/N-rGO nano composites as highly efficient visible active photocatalyst for the degradation of dyes and antibiotics in eco system." Ecotoxicology and environmental safety 151 (2018) 118-126.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



[4] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.A. Walker, "Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons." Chemical Engineering Journal 135 (2008) 174-184.

[5] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Dutta, Kabita, Subrata Mukhopadhyay, Sekhar Bhattacharjee, and Basab Chaudhuri. "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction." Journal of hazardous materials 84 (2001) 57–71.

[6] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra, Panda, Hrushikesh Sahoo, and Niranjan, Sasmita Mohapatra. "Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe2O3-SiO2 composite." Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 359-365. [7] K.N. Esfahani, M. Farhadian, A.R. Nazar. "Interaction effects of various reaction parameters on the treatment of sulfidic spent caustic through electrophoto-Fenton." International Journal of Environmental Science and Technology 16 (2019) 7165-7174.

[8] M. Popescu, C. Sandu, E. Rosales, M. Pazos, G. Lazar, M.Á. Sanromán. "Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro-Fenton process." Journal of Electroanalytical Chemistry 808 (2018): 455-463.

[9] S. Yuan, N. Gou, A.N. Alshawabkeh, A.Z. Gu, "Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode." Chemosphere 93 (2013) 2796-2804.





A comparison between zeolite Y-palladium nanoparticles and zeolite X-palladium nanoparticles synthesized by ultrasonic irradiation in carbon-carbon coupling reaction as catalyst

Modarres Dehghani *a

Corresponding Author E-mail: Mod_dehghani@alumni.iust.ac.ir ^a Department of Chemistry, Research laboratory of inorganic materials synthesis, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, synthesis of zeolites X-palladium nanoparticles (Z-X-Pd NPs) and Y-palladium nanoparticles (Z-Y-Pd NPs) were studied. First, Z-Y and Z-X were synthesized by ultrasonic irradiation and hydrothermal methods, respectively and then Pd NPs were deposited on the sufrace of them by the use of ultrasonic treatment. Then the catalytic activity of these prepared zeolites in carbon-carbon coupling reaction were investigated. The Study shows that Z-Y-Pd NPs has better catalytic activity compared to Z-X-Pd NPs. **Keywords:** Mesoporous materials, Carbon-carbon coupling reaction, Catalyst.

Introduction

Zeolites are mineral compounds with a crystalline network and pores that classified as microporous and mesoporous materials [1]. They have attracted a lot of attention in the fields of ionic exchanger, catalyst, and adsorbent [2]. Hydrothermal and ultrasonic irradiation are two effective methods for the synthesis of zeolites. Although, the use of hydrothermal method leads to the formation of zeolite with a uniform structure, but in terms of time and cost the ultrasonic method is more economical. In this study, Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs were synthesized by ultrasonic irradiation. Then the catalytic activity of these prepared zeolites in carbon-carbon coupling reaction as catalyst were investigated.

Experimental Section

Z-Y and Z-X were prepared using starting aluminosilicate gel with molar ratio 1Al₂O₃: 4Na₂O: 9SiO₂:170H₂O and 1Al₂O₃/3.5Na₂O/3SiO₂/186H₂O, respectively [3].

Prepration of Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs as catlayst: 1 g of Z-X or Z-Y zeolite was added to 50 ml of ethylene glycol in a 100 ml round-bottom flask and then PdCl₂ (0.04 g) and KOH (0.45 g) were added to this solution. This mixture was dispersed by ultrasonic bath for 1 hr. After ultrasonic treatment, product was filtered, washed and was kept constant at 200 °C for 4 h.

General procedure for carbon-carbon coupling reaction (Suzuki-Miyaura reaction): Aryl halide (0.5 mmol) and phenylboronic acid (0.75 mmol) were added to a flask containing the Z-X-Pd NPs or Z-Y-Pd NPs catalyst (20 mg) and K_2CO_3 (1 mmol) in 10 ml distilled water and ethanol (1:1). The mixture was stirred in an oil bath at 80 °C. After completion of the reaction (monitored by TLC), the reaction mixture was cooled down to room temperature, and then dichloromethane was added to the reaction vessel. The organic phase was separated and dried over

anhydrous MgSO₄. The pure desired product was obtained by the evaporation of the solvent [4].

Results and Discussion

The FT-IR spectrum and SEM image of the synthesized Z-Y were indicated in Figure 1. There are the strong vibrations at 1002, 719, 567 and 460 cm⁻¹ in the FT-IR spectrum of product (Figure 1a). The characteristics bands at 460, 567 and 1002 cm⁻¹ are assigned to T-O (T = Si, Al) bending and Si-O, Al-O tetrahedral vibration, respectively [5]. The SEM image (shown in Figure 1b) revealed a uniform particulate morphology with an average particle size of 84 nm.



synthesized Z-Y

XRD pattern and SEM image of the prepared Z-Y-Pd NPs were shown in Figure 2. There are diffraction peaks at 2 theta of 40.04°, 46.63° and 67.99°, which are related to the palladium nanoparticles decorated on zeolite [6].

Also, sharp diffraction peaks at 2 theta of 6.06°, 13.64°, 17.58° and 28.44° confirm the formation of Z-Y (Figure. 2b).



Fig. 2. a) XRD pattern and b) SEM image of Z-Y-Pd NPs.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Figure 3 reveals the FT-IR spectrum and SEM images of zeolite X. The observed peaks at 1006, 723 and 460 cm⁻¹ were attributed to the vibrations of Si-O-Si and Si-O-Al bridges in zeolite, which are the characteristic bands of the FAU framework (Figure 3a) [5]. As can be seen, the morphology of zeolite X presented a woolen-like structure and it owned the FAU type framework (Figure 3b).



Fig 3. a) FT-IR spectrum, b) SEM image of zeolite X Figure 4 reveals the XRD pattern of the prepared Z-X-Pd NPs. In the XRD pattern, the palladium phase with Bragg reflections [(111), (200), (220) and (311)] was detected. It confirms Pd (0) [6].





According to TEM images, the average diameters of Pd NPs were 40 nm and 5 nm for Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs, respectively.

In this study, the catalytic activity of the prepared Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs as catalyst in carboncarbon coupling reaction of phenylboronic acid with different aryl halides were investigated (Scheme 1). All reaction conditions were optimized. Table 1 shows the catalytic activity of Z-Y-Pd NPs for various aryl halides in cross coupling reaction.



Scheme 1: Suzuki reaction of different aryl halides, with phenylboronic acid

Table	1:	Subst	rate s	cope	for	carbo	n-carb	on c	couplin	าต
	re	action	usin	a Z-Y	-Pd	NPs a	as cata	lvst		-

E in this is	Cubatrata	λ is let $\langle 0/ \rangle$	Time a (h)
Entry	Substrate	rield (%)	Time (n)
1	C ₆ H₅I	>99	15 min
2	C₀H₅Br	98	1.0
3	C ₆ H₅CI	88	1.5
4	4-MeC ₆ H ₄ I	98	1.0
5	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	99	2.5
6	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	91	2.0

7	4-CNC ₆ H ₄ CI	92	2.0
8	4-CNC ₆ H ₄ F	63	3.0
9	C₅H ₄ NCI	89	2.5

Reaction conditions: Aryl halide (0.5 mmol), phenylboronic acid (0.75 mmol), Z-Y-Pd NPs (20 mg), K_2CO_3 (1.0 mmol), water/ethanol (1:1, v/v) and 80 °C.

Table 2 displays the catalytic activity of Z-X-Pd NPs for various carbon-carbon coupling reaction. According to this table, aryl halides containing electron withdrawing groups reacted with phenylboronic acid and afforded high yields. Also, the reaction activity for different aryl halides occurs in the order Ph-I>Ph-Br>Ph-CI>>Ph-F.

In general, the catalytic cycle of carbon-carbon coupling reactions (Suzuki-Miyaura) includes three steps of oxidative-addition, transmetallation, and reductive-elimination, respectively. Oxidative addition is the rate-determining step in the catalytic cycle and the relative reactivity decreases in the order of I>OTf >Br>CI [7].

Table 2: Substrate scope for carbon-carbon coupling reaction using Z-X-Pd NPs as catalyst.

Teaction using Z-A-r u fur s as catalyst.								
Entry	Substrate	Yield (%)	Time (h)					
1	C ₆ H ₅ I	>99	0.5					
2	C ₆ H₅Br	96	0.5					
3	C ₆ H₅CI	85	3.0					
4	4-MeC ₆ H ₄ I	98	1.5					
5	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br	97	1.0					
6	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl	89	3.0					
7	4-CNC ₆ H ₄ Cl	88	3.0					
8	4-CNC ₆ H ₄ F	51	5.0					
9	C ₅ H ₄ NCI	75	3.0					

Reaction conditions: Z-X-Pd NPs (20 mg), aryl halide (0.5 mmol), phenylboronic acid (0.75 mmol), K₂CO₃ (1.0 mmol), H₂O (solvent) (10 mL), 80 °C.

The reusability of the Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs catalysts were tested for the reaction of bromobenzene and phenylboronic acid. It was found that the Z-Y-Pd NPs and Z-X-Pd NPs catalysts could be recycled for ten and five times without losing the catalytic activity, respectively (Table 3).

Table 3: The recycling efficiency of Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs as catalyst in carbon-carbon coupling reaction.

ſ	Z-Y-										
	Pd	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	NPs			3							
ſ	Yield	99	99	98	97	96	96	94	93	91	89
ſ	Z-X-		Y								
	Pd	1	2	3	4	5	-	-	-	-	-
	NPs										
	Yield	96	94	93	91	89	I	I	I	I	-

Conclusions

A Nowadays, the use of non-expensive and stable catalysts have been developed. In summary, Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs were synthesized by a green method of ultrasonic irradiation. Structure and morphology of the synthesized Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs were characterized by FT-IR, XRD, FESEM, TEM, BET, and EDS mapping analyzes. Then the prepared Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs were used as catalyst for the carbon-carbon cross coupling



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



reaction of aryl halides with phenylboronic acid. An excellent catalytic activity with high yields of products, using green solvent, short reaction times and facile recyclability are the notable features of the reported procedure. A unique feature of the use of these catalysts in coupling reaction was the reaction between aryl fluoride and phenylboronic acid. The obtained results demonstrated the excellent application potential of the synthesized Z-X-Pd NPs and Z-Y-Pd NPs as catalyst for carbon-carbon coupling reaction. However, the catalytic activity of Z-Y-Pd NPs was better than Z-X-Pd NPs.

References

- [1] G. Garcia, S. Cabrera, J. Hedlund, J. Mouzon, "Selective synthesis of FAU-type zeolites", Journal of Crystal Growth, 489 (2018) 36-41.
- [2] H. L. Tran, M. S. Kuo, W. D. Yang, Y. C. Huang, "Study on Modification of NaX Zeolites: The Cobalt (II)-Exchange Kinetics and Surface Property Changes under Thermal Treatment", J. Chem, 7 (2016) 1-7.
- [3] S. Chen, Z. Shao, Z. Fang, Q. Che, T. Tang, W. Fu, L. Zhang, T. Tang, "Design and synthesis of the basic Cu-doped zeolite X catalyst with high activity in oxidative coupling reactions", J. Catal, 338 (2016) 38-46.
- [4] A. Tadjarodi, M. Dehghani, "Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles supported on zeolite Y by sonochemical method, powerful and efficient catalyst for Suzuki-Miyaura coupling of aryl halides with phenylboronic acid", Appl Organometal Chem, https://doi.org/10.1002/aoc.4594.
- [5] L. Singh, P. Rekha, S. Chand, "Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye", Sep. Purif. Technol, 170 (2016) 321-336.
- [6] S. J. Hoseini, M. Dehghani, H. Nasrabadi, "Thin film formation of Pd/reduced-graphene oxide and Pd nanoparticles at oil-water interface, suitable as effective catalyst for Suzuki-Miyaura reaction in water", Catal. Sci. Technol, 4 (2014) 1078-1083.
- [7] N. Ghanbari, S. J. Hoseini, M. Bahrami, "Ultrasonic assisted synthesis of palladiumnickel/iron oxide core-shell nanoalloys as effective catalyst for Suzuki-Miyaura and p-nitrophenol reduction reactions", Ultrason. Sonochem, 2017, http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.015.





Geometric Parameters Effect on Reaction Zone of Premixed CH₄ Catalytic **Combustion in a Fibrous Porous Medium**

Mohammadmehdi Namazi *a, Amir Fassih a, Amir Mobini a Corresponding Author E-mail: namazi@irost.ir ^a Department of Mechanical Engineering, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

Abstract: The effect of fibers orientation and diameter on the temperature distribution and the reaction zone of CH₄ catalytic combustion in the fibrous medium is investigated. By increasing the axis angle of the fibers, the reaction zone moves toward the inlet of the reactor, and the temperature distribution becomes more nonuniform. Besides, as the diameter of the fibers increases, the reaction site moves toward the end of the reactor and the temperature distribution becomes slightly more uneven.

Keywords: Catalytic Combustion, Fibrous Porous Medium, Fibers Orientation, Fibers Diameter

Introduction

Catalytic radiant heaters generate heat from natural gas combustion in the absence of the flame. This type of heater uses a fibrous porous medium on which the catalyst is coated. Pore-scale simulation is a method for studying the effect of geometric parameters on flow, heat, and mass transfer properties in this type of porous medium that avoids time-consuming and costly manufacturing and testing processes. Porescale simulation process is shown schematically in Fig. 1. Equivalent coefficients of permeability (κ), heat conduction ($K_{eff.}$), heat radiation (α , β , ω), and mass diffusion (D_{eff.}) are the main results from the porescale simulations. This equivalent coefficients can be used in macro scale numerical studies to predict temperature distributin and reaction rate in a porous reactors. In our previous works [1-2] the structure of the porous medium was studied which is summarized in Table 1.

In our previous studies [3-6], the permeability, conduction and radiation heat transfer and mass transfer coefficients were obtained as a function of

Table 1: Geometric charae	cteristics of the	porous medium
---------------------------	-------------------	---------------

Porosity	98.7%
Diameter of the Fibers	5 µm
Angle Between Fibers and Flow Direction (θ)	≈90°
Fiber Material	Al ₂ O ₃
Coated Catalyst	Pt

the fibers axis angle with the direction of flow (θ) using this technique. The calculation process in the model was validated with experimental results.

In this study, the effect of fibers orientation for five different angles of 10°, 30°, 45°, 60° and 90° on the temperature distribution and methane combustion zone is addressed using the thermophysical properties calculated in the previous study.

The fibers orientation in the fibrous medium is schematically shown in Fig. 2 for three angles of 10°, 45° and 90°. The inlet flow direction of methane-air mixture is considered in the z-direction.



Fig. 1. Pore scale and macro scale simulation steps.

Fig. 2. The fibers orientation in fibrous medium for three different angles of 10°, 45°, and 90°.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Besides, the effects of the fibers diameters for the four values of 5 μ m, 7 μ m, 8.5 μ m and 10 μ m are also discussed on the temperature distribution and methane combustion zone in this application. The method of changing the diameter of the fibers in the fibrous porous medium in this study is shown schematically in Fig 3.



Fig. 3. Convert a fiber to m fibers of the same length at constant porosity

Numerical Section

The pressure-drop inside the medium was modified by the permeability coefficient in the simulations for the inlet velocity of 0.005 m/s which is the common flow rate under the heater operating conditions.

Due to the low velocity and low Reynolds number, the effect of inertia was ignored. The coefficient of equivalent thermal conductivity was previously obtained as a quadratic polynomial (1) in terms of temperature. The coefficients a, b, and c are presented in [5-6] for different orientation angles.

$$k_{\rm m} = aT^2 + bT + c \tag{1}$$

Radiation coefficients for the desired geometry were calculated and reported in [4] and The equivalent mass diffusion coefficients for the gases species were also obtained in terms of temperature as a quadratic polynomial (2). The coefficients d, e, and f are reported in [3] for different orientation angles.

$$D_m = dT^2 + eT + f$$
 (2)

For catalytic combustion reaction of methane with air on Pt catalyst, different Arrhenius coefficients have been reported in the literature, which Song et al. coefficients [7], showed the best agreement with experimental results [3], and were used in this study. The experimental and computational domain with assigned boundary conditions are shown in Fig 4 and 5. A cylindrical reactor was used for the porous medium in this study. Hence, only half of the cylinder was considered in two dimensions assuming angular and axial symmetry.

Due to the simple geometry, square grid was used. After checking the mesh independency, the solution domain with 40,000 cells was considered. The simulations were performed using ANSYS FLUENT 17.1 software.



Fig. 4. Experimental reactor.





Results and Discussion

The temperature distributions for different fibers orientation in the porous medium are shown in Fig. 6. As θ (the angle of fibers with direction of flow) increases, the temperature peak at which the reaction takes place moves toward the inlet of the reactor. This is due to the inverse corelation of θ with the permeability coefficient. On the other hand, with increasing θ , a higher peak and a more non-uniform temperature distribution are observed. This is due to the inverse corelation of θ with conduction and radiation heat transfer coefficients in a fibrous porous medium. In other words, as a result of the weakening conduction and radiation heat transfer of mechanisms, with increasing the angle of the fibers axis, the longitudinal heat transfer decreases.





The temperature distribution for the different diameters of the fibers in the porous medium is shown in Fig. 7.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



As the diameter of the fibers increases, the temperature peak at which the reaction takes place moves to the end of the reactor. This is due to the direct relationship between fiber diameter and permeability. On the other hand, with increasing the diameter of the fibers, a slightly higher temperature peak is observed and also a more non-uniform temperature distribution is observed. This is due to the inverse relationship of fiber diameter with heat transfer coefficients as well as radiation absorption and diffusion coefficients in a porous fibrous medium. In other words, due to the weakening of the conduction and radiative heat transfer mechanism by increasing the diameter of the fibers, the heat transfer decreases in the longitudinal direction, which leads to an increase in temperature non-uniformity during the reactor and also increase the maximum temperature.



Fig. 7. Temperature distribution on the center line of the reactor for four diameters of 5 μ m, 7 μ m, 8.5 μ m and 10 μ m fibers in the constant porosity of the porous medium. Conclusions

In this study, the effects of fibers diameter and orientation in the fibrous porous medium on the temperature distribution and the catalytic reaction zone was investigated. Flow, conduction and radiation heat transfer, and mass transfer coefficients were extracted from our previous studies using porescale simulations and used in a two-dimensional premixed reactor computational domain. The results showed that by increasing the fibers angle, the maximum temperature in the reactor increases and the reaction zone moves toward the inlet. More uniform temperature distributions were observed at the lower angles. Besides, the results showed that with increasing the diameter of the fibers, the maximum temperature in the reactor increases and the reaction site moves to its end. Also, a more uniform distribution was observed in the reactor for smaller fibers diameters.

The results of this research can be used in optimization of the manufacturing procedures to produce a fibrous porous medium that suits specific application needs.

References

[1] S. M. Hosseinalipour, M. Namazi, et. al., "Numerical study & experimental measurement of permeability coefficient in fibrous porous media, considering geometric details for investigating the effect of geometric parameters", ISME, 20(2), (2018) 170-189.

[2] S. M. Hosseinalipour, M. Namazi, et. al., "An algorithm for geometry generation of fibrous porous media with specified properties", AMMAE Conf., Tehran, Iran, November 2017.

[3] M. Namazi et. al., "Experimental & numerical study of catalytic combustion and pore-scale numerical study of mass diffusion in high porosity fibrous porous media", Energy J., 238(B), (2022).

[4] S. M. Hosseinalipour, M. Namazi, "Study of Geometrical Characteristics Effects on Radiation Properties in High Porosity Fibrous Porous Media Using the Pore-Scale Simulation & Two-Flux Model", Thermal Science J., 24(2B), (2020) 1299-1310.

[5] S. M. Hosseinalipour, M. Namazi, "Pore-Scale Numerical Study of Flow & Conduction Heat Trans. in Fibrous Media", JMST, 33, (2019) 2307–2317.

[6] S. M. Hosseinalipour, M. Namazi, et. al., "Heat transfer simulation in a micro-scale porous medium with consideration of geometric details", Advances in Materials, Mechanical and Aerospace Engineering, Tehran, Iran, November 2017.

[7] Song X, Williams WR, Schmidt LD, Aris R. "Bifurcation behavior in homogeneous heterogeneous combustion: II. Computations for stagnation point flow", Combust Flame, 84(3e4): (1991), 292e311.





Layered double hydroxide/Choline chloride/Urea as a heterogeneous catalyst and deep eutectic solvent for epoxy rearrangement

Hossein Khadir ^a, Abolfazl Mohammadkhani ^a, Akbar Heydari ^a, Corresponding Author E-mail: hosseinkhadir94@gmail.com ^a Department of Chemistry, Tarbiat Modares university

Abstract: Choline chloride and layered double hydroxide were used as dual catalyst/media in the rearrangement employing epoxy to synthesize selective aldehyde. Furthermore, poisonous solvents and harmful hematogenous metals are avoided. this system is also tested as a reusable media and catalyst. **Keywords:** Deep eutectic solvent, choline Chloride, epoxy rearrangement, layered double hydroxide

Introduction

Choline chloride, often known as Vitamin B₄, is one of the appealing green ion solutions. Since Abbott and colleagues' groundbreaking work in 2003 on the deep eutectic solvent (DES) and choline chloride as a green ion liquid, scientists have employed choline chloride as a component of DES to synthesize novel medicine alternatives and heterocyclic compounds like coumarins [1], indoles [2], and 2-amino thiazole [3]. In different fields like an organic reaction as solvent or catalyst, bioengineering, renewable energy storage. biotechnology, biomass valorization. medicinal chemistry, gas separation, and extraction, choline chloride has been used as a green, biodegradable, inexpensive, non-volatile, and nonflammable compound [4-12]. In this presentation, The layered double hydroxide is combined with choline chloride to generate a deep eutectic solvent type I.

Experimental Section

To synthesize the CoZnAl–LDH nanocatalyst (layered double hydroxide), the coprecipitation method was applied. Zn $(NO_3)_2$ (2.5 mmol), Al $(NO_3)_3$. (1 mmol) and Co $(NO_3)_2$ (0.5 mmol) were dissolved in 100 ml of deionized water. The LDH solution was obtained by simultaneously adding dropwise alkaline solution under continuous stirring conditions (0.4 M NaOH), while the pH was maintained in a 9–10 range. **Results and Discussion**

To carry out our procedure, it needs 100 mg of LDH 1mol urea and 1 mol choline chloride to be added for 2 h at 40 °C to generate DES then add 1 mmol of epoxy styrene to the flask and let the reaction run for 1h in the same manner (Table1-entry11). According to many investigations, the ideal reaction temperature is 40 °C, (Table 1, entries 6, and10-12). There were no effective results without LDH, and the reaction yielded a modest amount of product with the other hydrogen bond donor. (Table 1, entries 1-9).



Fig. 1. General reaction of epoxy rearrangement in the presence of deep eutectic solvent an layered double hydroxide

Table 1: Optimization of	f reaction conditions
--------------------------	-----------------------

Entry	HBA	HBD	Ratio	Time (h)	Temperature (^o C)	efficiency
1	Choline Chloride	Boric acid /urea	1:1:1	3	80	Trace
2	Choline Chloride	Boric acic	1:2	3	80	Trace ^A
3	Choline Chloride	urea	1:2	3	80	32%
	Choline Chloride	Ethylene glycol	1:2	3	80	43%
5	Choline Chloride	Glycerol	1:2	3	80	51%
6	Choline Chloride	LDH/Urea	1:1:1	3	80	90%
7	Choline Chloride	AlCl ₃	1:2	3	80	39%
8	Choline Chloride	CoCl ₂	1:2	3	80	20%
	Choline Chloride	ZnCl ₂	1:2	3	80	59%
10	Choline Chloride	LDH/Urea	1:1:1	3	60	92%
- 11	Choline Chloride	LDH/Urea	1:1:1	3	30-40	95%
12	Choline Chloride	LDH/Urea	1:1:1	3	25	Trace ^A

A:Does not produced

Conclusions

In this research the phenylacetaldehyde is generated from epoxy styrene in a single pot movement using choline chloride/Urea/LDH as a reusable medium, easy, operative, accessible, and efficient. This producer's green chemistry procedures include moderate reaction settings, cost-effective processing, simple operation, adequate yield, quick reaction times, and easy purification processes. This method may be beneficial for synthesis and pharmaceutical chemistry (over five cycles).

References

- [1] Sonawane YA, Phadtare SB, Borse BN, Jagtap AR, Shankarling GS. Synthesis of diphenylamine-based novel fluorescent styryl colorants by knoevenagel condensation using a conventional method, biocatalyst, and deep eutectic solvent. Organic letters. 2010;12(7):1456-9.
- [2] Sanap AK, Shankarling GS. Choline chloride based eutectic solvents: direct C-3



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



alkenylation/alkylation of indoles with 1,3dicarbonyl compounds. RSC Advances. 2014;4(66):34938-43.

- [3] Azizi N, Rahimi Z, Alipour M. Deep eutectic solvent-assisted one-pot synthesis of 2aminothiazole and 2-aminoxazole derivatives. Comptes Rendus Chimie. 2015;18(6):626-9.
- [4] Haghbakhsh R, Peyrovedin H, Raeissi S, Duarte ARC, Shariati A. Investigating the performance of novel green solvents in absorption refrigeration cycles: Energy and exergy analyses. International Journal of Refrigeration. 2020.
- [5] Wagle DV, Zhao H, Baker GA. Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials. Accounts of chemical research. 2014;47(8):2299-308.
- [6] Chakrabarti MH, Mjalli FS, AlNashef IM, Hashim MA, Hussain MA, Bahadori L, et al. Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014;30:254-70.
- [7] Miraki MK, Mehraban JA, Yazdani E, Heydari A. Deep eutectic solvent (DES) as dual solvent/catalyst for synthesis of α-diazocarbonyl compounds using aldol-type coupling. Journal of Molecular Liquids. 2017;234:129-32.
- [8] Mbous YP, Hayyan M, Hayyan A, Wong WF, Hashim MA, Looi CY. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges. Biotechnology advances. 2017;35(2):105-34.
- [9] Vander Heiden MG. Targeting cancer metabolism: a therapeutic window opens. Nature reviews Drug discovery. 2011;10(9):671-84.
- [10] Oliveira FS, Pereiro AB, Rebelo LP, Marrucho IM. Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures. Green Chem. 2013;15(5):1326-30.
- [11] Garcia G, Aparicio S, Ullah R, Atilhan M. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications. Energ Fuel. 2015;29(4):2616-44.
- [12] Shishov A, Bulatov A, Locatelli M, Carradori S, Andruch V. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. Microchem J. 2017;135:33-8.





Synthesis of graphite carbon nitride-based Zinc tungstate nanocomposite: investigation of properties, photocatalytic application and chemical kinetics studies.

Zeinab Hooshmand *, Hadi Fallah Moafi, Mohammad Moghadam Corresponding Author E-mail : zeinab.hoshmand131@gmail.com Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O.Box:41335-1914, Rasht, Iran

Abstract: The photocatalysts have been used in decomposition in organic pollutants. This study, ZnWO4 and g-C3N4/ZnWO4 photocatalysts were used for photodegradation of Methylene Blue. Synthesis of ZnWO4 was performed by chemical precipitation method and its doping was performed on g-C3N4 by ultrasonic method. Keywords: ZnWO4,g-C3N4,Methylene blue, Visible light

Introduction: Semiconductor photocatalysts have attracted widespread attention for the removal of organic pollutants [1]. Environmental pollution, Organic and Inorganic pollution are one of the important problems that world is facing [2]. Optical excitation of semiconductor materials in lightsensitive photovoltaic-coated cavities in which light energy descends Creates a larger semiconductor band gap. recently, g-C3N4-based nanocomposites were successfully applied for photodegradation and microbial inactivation [3,4]

Experimental Section :After the synthesis of nanocomposites (ZnWO4 and g-C3N4), the photocatalytic activity of nanocomposites increased with the degradation of methylene blue dye. For the photocatalytic test, some nanocomposites were added in 50 ml of methylene blue solution at a specified concentration and stirred in the dark for 15 minutes in the dark. Then the sample was irradiated with visible light and the absorption rate was measured in 15, 30, 45, 60 minutes and the color decomposition rate was measured. Then, by performing photocatalytic tests, the optimal value of dye solution concentration, photocatalyst value, pH, weight percentage of composite and time were obtained.

Results and Discussion: In the g-C3N4 / ZnWO4 heterogeneity system, the activity of g-C3N4 is higher than that of ZnWO4, which causes electrons to flow from ZnWO4 to g-C3N4 until the surfaces of the two substances are aligned. As a result, g-C3N4 has a negative charge and ZnWO4 has a positive charge due to electrostatic induction near the heterogeneous bond surface. The trapped electron reacts with the adsorbed oxygen on the surface. On the other hand, hydroxyl radicals are produced which are responsible for the oxidative degradation of MB.



Schematic representation of the photocatalytic mechanism of the ZnWO4/g-C3N4 hybrid photocatalyst under visible light irradiation

Conclusions: conclusion, logically In we synthesized a 2D multilayer of photocatalytic nanostructure with different compounds ZnWO4 and g-C3N4 by chemical Sedimentation method. Numerous characters like XRD, TEM, Raman, UV, PL, BET and EDS are performed. XRD and TEM results The logical existence of interfaces Shows g-C3N4 -ZnWO4 .The g-C3N4 layer included shows a great influence on the structure and properties of the network. Significant reduction of the band gap and prevention of recombination of the electron pair of holes is the main role in improving the photocatalytic activity. The degradation test results show that the hybrid catalyst destruction efficiency is about 99%.

References

- Chang, C.; Zhu, L.; Wang, S.; Chu, X.; Yue, L. Novel [1] Mesoporous Graphite Carbon Nitride/BiOI Heterojunction for Enhancing Photocatalytic Performance under Visible-Light Irradiation. ACS applied materials & interfaces 2014, 6 (7), 5083-5093.
- [2] Zhan, S.; Zhou, F.; Huang, N.; Yang, Y.; Liu, Y.; Yin, Y.; Fang, Y. G-C3N4/ZnWO4 Films: Preparation and Its Enhanced Photocatalytic Decomposition of Phenol in UV. Applied Surface Science 2015, 358, 328-335.
- [3] Hou, J.; Liu, S.; Jiang, X.; Waterhouse, G. I.; Zhang, Z.-M.; Yu, L. Polyaniline/Graphite Carbon Nitride Composite Coatings with Outstanding Photo-Induced Anodic Antifouling and Antibacterial Properties under Visible Light. Progress in Organic Coatings 2021, 154, 106203.
- Raza, W.; Bahnemann, D.; Muneer, M. Efficient Visible Light [4] Driven, Mesoporous Graphitic Carbon Nitrite Based Hybrid Nanocomposite: With Superior Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Pollutant in Aqueous Phase. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2017, 102-115.

https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.036.





Thiazolium ring impregnated on silica gel: An insoluble catalyst for the preparation of γ -ketoesters

Farajollah Mohanazadeh^{*a}, Elnaz Mohammadi ^a fmohanazadeh@yahoo.com. ^a Department of Chemical Technologies

Abstract: This work reports simple, highly efficient protocol for the preparation of γ -ketoesters. The thiazolium ring-impregnated on silica gel was prepared by the reaction between silica chloride and 4-methyl-5- (2-hydroxymethyl) thiazole and then methylation of the thiazole ring by methyl iodide. Using this catalyst and in the presence of a tertiary amine, γ -ketoesters were prepared from aldehydes and α , β -unsaturated esters with good efficiency.

Keywords:Catalyst, Thiazolium, Silica chloride, Aldehydes, γ -Ketoesters, α , β -Unsaturated esters

Introduction

Thiamine or vitamin B1 is one of the vital compounds for humans. Its structure consists of an amino pyrimidine ring and a thiazolium ring connected by a methylene bridge. Vitamin B1 (thiamine) is a cofactor for pyruvate dehydrogenase, an essential enzyme for aerobic metabolism. In the absence of thiamine, the conversion of pyruvate to acetyl-CoA is inhibited and pyruvate cannot enter the Kreb's cycle [1-3].

The acidic property of hydrogen attached to carbon No. 2 of the thiazolium ring is known to be a major factor in the biological and chemical activity of thiamine. This property of thiamine has led to its use as a catalyst in reactions for the synthesis of certain compounds such as benzoins (α -hydroxy ketones) and esters [4-5].



Fig. 1. Thiamine

Due to the high cost of catalysts, their recovery and reuse is important. One method of reusing catalysts is to fix them on a solid bed so that they can be easily separated from the reaction medium. Depending on the reaction conditions and working method, organic or inorganic polymers can be used. Although inorganic polymers lack diverse functional groups due to their specific chemical structure, which limits their use, they are mechanically stable and less susceptible to microbes. Silica gel and its derivatives are one of the most important inorganic polymers used as carriers. Silica chloride, which is the activated form of silica gel, is widely used today to make silica gel derivatives [6-8].

Experimental Section

Silica chloride: Silica gel(Art 7731 for TLC from Merck, Darmstadt) (20.0 g) was mixed with thionyl chloride (40 ml) in a round bottom flask equipped with a condenser and a calcium chloride tube and refluxed for 3 h. The excess amount of thionyl chloride was evaporated. The remaining gray powder was completely dried under vacuum at 60 ° C and stored in a desiccators The amount of chlorine in the sample was determined by silver chloride precipitation method (0.9 mmol of Cl/g silica).

Thiazole- silica:Silica chloride (20 g, 18 mmol) was mixed with dichloromethane (50 ml). To the resulting mixture was added triethylamine (2.0 g, 20 mmol) and 4-methyl-5- (2-hydroxymethyl) thiazole (2.9 g, 20 mmol) and stirred at room temperature for 15 minutes. The reaction mixture was filtered and solid mixture were washed with water (20 ml), ethanol (20 ml), and acetone (20 ml) and dried under vacuum at 50 ° C for 2 h (22.5 g). The value of thiazole on silica was determined by a non-aqueous titration in glacial acetic acid with perchloric acid (0.8 mmol of Cl/g silica).

Catalyst synthesis:Thiazole-silica (20.0 g, 16 mmol) was mixed with chloroform (50 ml). Methyl idide (2.84 g, 20 mmol) was added to the suspension. The mixture was refluxed for 30 minutes. The reaction was cooled and filtered. The solid product was dried under vacuum at 50 ° C for 2 hours (product weight 22.7 g). lodide ion measurements showed that the catalyst contained 0.8 thiazolium/g silica.

General method for preparation of γ **-keto ester:** in a 3-necked round bottom flask with equipped with condenser, magnetic stirrer, and addition funnel silica-thiazolium (0.8 mmol), aldehyde (10 mmol), triethylamine (10 mmol), and dry ethanol (10 ml) were mixed. In reflux mode, ethyl α , β -unsasurated ester (10 mmol) was added dropwise to the mixture by addition funnel during 30 min. Reaction progress was followed by TLC. After completion of the reaction



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



(about 60 min.), the mixture was filtered to cold room temperature and washed with ethanol until the catalyst was separated from the rest of the material. The solvent was evaporated under vacuum. Dichloromethane (20 ml) was added to the residue. The resulting solution was washed with water (10 mL), hydrochloric acid5% (10 mL), sodium carbonate solution 5%(10 ml), and water (10 ml), dry with sodium sulfate, and the solvent evaporated.The remaining compounds were purified by column chromatography (hexane-ethyl acetate 2: 8).

Results and Discussion

In this paper, the method of preparation of γ -ketoesters from α,β -unsaturated esters and aldehydes by thiazoliun ring impregnated on silica gel is investigated. Silica gel (Art 7731 for TLC from Merck, Darmstadt) was used to prepare silica chloride. In order to use the maximum silanol bond at the surface, the silica gel was first activated using hydrochloric acid. Silica chloride was obtained from reaction of activated silica gel with thionyl chloride according to literature procedure (Scheme 1) [6]. The amount of chlorosyl groups (0.9 mmole of Cl/g silica) was determined by standard methods [9].



Scheme 1: Preparation of silica chloride.

To prepare the catalyst, thiazole-silica, silica chloride was first mixed with dichloromethane. Triethylamine, and 4-methyl-5- (2-hydroxymethyl) were added to the resulting suspension. The reaction was completed at room temperature in 15 minutes. Thiazole-silica was converted to thiazolium-silica with methyl iodide at room temperature for 30 min. (Scheme 2)



Scheme 2: Preparation of catalyst

For preparation of γ -ketoesters a suspension was prepared from the catalyst in dry ethanol. To this suspension aldehyde, triethylamine was added and refluxed mixture. By the addition funnel, the ester was added dropwise to the suspension over 30 minutes. The mixture was refluxed for the required time (Table 1).

The results of the reactions (Table 1) show that this method can produce γ -ketoesters with moderate to very good efficiency. The results of the reactions show that the structure of the aldehyde plays an important role in the efficiency of the reaction. Aromatic aldehydes (numbers 1-8) have a higher efficiency than aliphatic aldehydes (numbers 9-10). The reason for this can be found in the stability of the anionic intermediate <u>4</u> (Figure 1, intermediate <u>4</u>) created. If group R is an aromatic group, the negative charge will easily resonate with the aromatic ring and the anion will be stable. This result can also be seen in para-nitrobenzaldehyde (No. 6), which is more efficient than other cases.

In addition to dry ethanol, other solvents such as dioxane, chloroform, dichloromethane, acetone and toluene were also used. The only suitable solvent was ethanol, indicating that a polar, protonated solvent was required to stabilize the intermediate $\underline{4}$. Methanol was also used as the reaction solvent. The efficiencies were lower than ethanol. This is because the boiling point of methanol is lower than that of ethanol.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Scheme 3: Proposed reaction mechanism

+ R¹ OEt EtOH, ref.

JIET.		
a-Thiazolium,	Et ₃ N	

Im, Et₃N ► R_

			0
No.	o. R		Yield ^a (%)
1	phenyl	phenyl	87
2	phenyl	hydrogen	84
3	phenyl	methyl	85
4	phenyl	ethyl	85
5	p-methoxyphenyl	phenyl	76
6	p-nitrophenyl	phenyl	96
7	p-methylphenyl	phenyl	90
8	p-chlorophenyl	phenyl	80
9	propyl	phenyl	60
10	butyl	phenyl	62

^aAll synthesized □□keto esters are known materials and their structure and puritywere approved by IR, and H-NMR in comparison with standard materials.

In order to evaluate the catalyst activity after recovery, the reaction was repeated several times with the recovered catalyst until five reactions did not show a significant change in catalyst activity. But as the reactions continued, the activity gradually decreased. After eight reactions, the catalyst activity was reduced to 45% of the initial activity.

Conclutions

In conclusion, various aldehydes and α , β unsaturated esters were converted into their corresponding γ -ketoesters in presence of catalytic amount of Thiazolium- silica. The results show that Thiazolium- silica is a suitable and efficient catalyst for the preparation of γ -ketoesters. Heterogeneous catalyst, mild reaction conditions, easy availability of the reagent, easy work-up makes this protocol attractive and a practical alternative to the existing methods.

References

[1] C. J. Bolud, C. Junca, E. Soto, D. de la Cruz, A. Pena, "Umpolungin reactions catalyzedbythiaminepyrophosphatedependentenzy

mes", Ciencia, Ambiente y Clima, 2i2 (2019) 27-42. [2] A. A. Gallo, H. Z. Sables, "Coenzyme Interactions VIII. carbon 13 nuclearmagnetic

resonancestudiesofthiamineandrelatedcompounds.

lectronicaspectsofthiaminecatalysis", The Journalof Biological Chemistry, 249 (1974) 1382-1389.

[3] X. Luo, D. Ge, Z. Yu, X. Chu, P. Xu, "Vitamin B1catalyzed aerobic oxidative esterification of aromatic aldehydes with alcohols", RSC Adv., 11 (2021) 30937-30942.

[4] A. Aupoix, G. Vo-Thanh, "Solvent-Free Synthesis of Alkylthiazolium-Based Ionic Liquids and their Use as Catalysts in the Intramolecular Stetter Reaction", Synlett, (2009), 1915-1920.

[5] K. Karimian, F. Mohanazadeh, S. Rezaie, "Application of Polymer-Bond Thiazolium Salt to the Synthesis of Acyloins and Benzoins: Effects of Solvent and Substituents of the Thiazolium Nucleus, J. Heterocyclic Chem., 20(1983) 1119-1121.

[6] F. Mohanazadeh, A. R. Momeni, Y. Ranjbar, "Deoxygenation of Sulfoxides with Silica Chloride", Tetrahedron Lett., 35(1994) 6127-6128.

[7] R. B. wagh, J. M. Nagarkar, "Silica chloride: An efficient promoter for oxidation of arylboronic acids to phenols", Tetrahedron Letters", 58 (2017) 3323-3326.

[8] S. Lavale, M. Ubale, "Silica Chloride Catalyzed Efficient Synthesis of 2,3-Dihydroquinazoline-4(1h)-Ones Derivatives in Water:, Biomed J. Sci& Tech Res, 1 (2017) 1786-1789.

[9] W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, New York, (1953) pp590.





Ferrite/MOF composite for environmental remediation: Visible-light-assisted photocatalytic degradation of meropenem and reduction of hexavalent chromium

Mahnaz Bakhtian, Negin Khosroshahi, Vahid Safarifard* Corresponding Author E-mail: vsafarifard@iust.ac.ir Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran

Abstract: Photocatalysts are an effective solution for removing environmental pollutants from aquatic environments. Here we have used NiFe₂O₄@MOF-808 magnetic nanocomposite to reduce the photocatalytic of Cr(VI) and the degradation of the Meropenem in a short time. Different conditions for these reactions such as temperature, time, pH, component ratio, etc. were optimized.

Keywords: water treatment; chromium reduction; meropenem removal Introduction

In recent years, the increase in drug use, as well as the expansion of industries and related pollutants, has raised many concerns [1, 2]. Using new nanomaterials such as MOFs with high specific surface area and adjustable pores as a photocatalyst is a potential solution. In photocatalysts, electrons are excited by the absorption of light, and separation of electron-hole pairs occurs, which can participate in redox reactions and water produces active species such as O_2^- and OH^- [3]. Here, by combining MOF-808 and NiFe₂O₄, we were able to create a material with better photocatalytic properties than any of the components, which with its magnetic properties has a high separation capability from the reaction medium.

Experimental Section

Initially, each component was made separately. MOF-808 was synthesized by hydrothermal method at 120 ° C and NiFe₂O₄ by reflux method in a threenecked round-bottom for 24 hours. Then, MOF-808 and NiFe₂O₄ were mixed in a mortar with a (1.5:1, 2:1, 3:1) MOF: ferrite mass ratios and ground manually for 30 minutes. To prove the formation of NiFe₂O₄/MOF-808 nanocomposites, it was characterized by FESEM, DRS, TEM, EDX, XRD, IR, VSM, PL, EIS, and BET.

Results and Discussion

The photocatalytic properties of as-synthesized materials were appraised through the degradation of Meropenem (20 mg/L, 50 mL, pH 2) and reduction of Cr(VI) (10 mg/L, 50 mL, pH 6) under visible-light ($\lambda >$ 400 nm) (Fig.1). The concentration of the desired contaminant can be calculated by analyzing and measuring the peak related to chromium or meropenem. Modification of bandgap due to the composition of MOF and ferrite, which was proved by DRS analysis, is the main reason for the increase in photocatalytic activity of this composite in visible light.



Fig.1. Schematic of chromium reduction and meropenem degradation by NiFe₂O₄/MOF-808.

Conclusions

Overall, NiFe₂O₄ / MOF-808 photocatalyst with good synergistic effect, magnetic properties, and high surface area has shown excellent photocatalytic activity. This composite shows the highest efficiency of 100% in 60 minutes for Cr (VI) reduction and meropenem decomposition. This highly stable photocatalyst performs the reaction completely after 8 rounds.

References

- Wang, J., et al., A porous g-C3N4 nanosheets containing nitrogen defects for enhanced photocatalytic removal meropenem: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation. Environmental Research, 2020. 184: p. 109339.
- [2] Guo, S., et al., Simultaneous reduction of Cr (VI) and degradation of tetracycline hydrochloride by a novel iron-modified rectorite composite through heterogeneous photo-Fenton processes. Chemical Engineering Journal, 2020. **393**: p. 124758.
- [3] Pattappan, D., et Graphitic carbon al., nitride/NH2-MIL-101 (Fe) composite for environmental remediation: Visible-lightassisted photocatalytic degradation of acetaminophen and reduction of hexavalent chromium. Chemosphere, 2022. **286**: p. 131875.





Green synthesis of substituted thiazine derivatives via an efficient and novel Cobalt nanocatalyst (γ-Fe₂O₃@FAp@Co)

Maedeh Abbassi Kisomi * ^a, Manouchehr Mamaghani ^a, Iman Rezaei ^a Corresponding Author E-mail: maedeh_abbasy@yahoo.com ^aDepartment of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: In this work, γ -Fe₂O₃@FAp@Co was utilized in the synthesis of polysubstituted thiazine derivatives by the reaction of verious aryl aldehydes, acetaldehyde or malononitrile, benzaldehyde and thiosemicarbazide in water at room temperature. This method provided a novel approach for the green synthesis of thiazine in excellent yield (85–95%) and reasonable reaction time (60–80 min). The structures of prepared compounds were confirmed by analytical methods.

Keywords: γ-Fe₂O₃@FAp@Co, γ-Fe₂O₃, thiazine, nanocatalyst, green synthesis

Introduction

Synthetic heterocyclic compounds especially containing heteroatoms N, S, O have enormous potential as agrochemicals and drugs. 1,3-Thiazines with N–C–S linkage have promising pharmacological activities which have drawn the attention of scientists. 1,3-Thiazines and subsequently their derivatives have been used as antitubercular, antiradiation and antitumor agents. Further, they are used in various organic synthesis and transformations as reaction intermediates. Moreover, the core moiety of 1,3thiazines is present in the fused form with a β -lactam ring in major class of antibiotics like cephalosporins. Benzothiazoles are widely found in bioorganic and medicinal chemistry with applications in drug discovery and are of great scientific interest. Benzothiazole moities are a part of compounds showing numerous biological activities such as anticancer, antihelmintic and antidiabetic activities. Several benzimidazoles have been reported as antiviral, anticoagulant and anticancer agents [1-2]. As a result, our research project was directed towards the synthesis of some new thiazine derivatives using an efficient nanocatalyst.

Experimental Section

The efect of diferent amounts of γ -Fe₂O₃@FAp@Co NPs in the synthesis of **6a** was also examined which showed that 0.1 g (2.2 mol%) of the catalyst in ethanol at room temperature gives the best result.

 γ -Fe₂O₃@FAp@Co NPs was synthesized and characterized by FT-IR, XRD, SEM, TEM, EDX analyses.

Results and Discussion

In respect to our continued interests in the synthesis and application of nanocatalyst for the benign synthesis of heterocyclic compounds of medicinal and biological importance [3-5] γ -Fe₂O₃@FAp@Co NPs was synthesized and used for the synthesis of heterocylic compounds. we investigated novel multicomponent reaction of acetaldehyde (1) or malononitrile (2), aryl aldehydes (3), thiosemicarbazide (4) and benzaldehyde (5) in water at room temperature to afford a series of substituted thiazines (Scheme 1).



Ar: 4-Cl. 4-NO₂, ²-NO₂, ⁴-OH, 2-Br, 4-Me, 4-MeO

Scheme 1. Synthesis of substituted thiazine derivatives (6a-f) and (7a-f).

Under these conditions, the reaction proceeded smoothly providing a wide range of substituted thiazines (Table 1). Verification of the results in Table 1 revealed that electron-releasing- groups provide products with lower yields, and electron-withdrawing substituents improved the efficiency of the reaction, providing the desired products with much higher yields.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Table 1: Synthesis of productes (6a-f and 7a-f) in conventional a methods.

Entry	products	Ar	Conventional method		
			Time (min)	Yield (%) ^a	
1	6a	4-ClC ₆ H ₄	60	95	
2	6b	4-MeC ₆ H ₄	75	92	
3	6c	4-HOC ₆ H ₄	65	94	
4	6d	CeHs	65	85	
5	6e	3-O ₂ NC ₆ H ₄	60	92	
6	6f	4->ONC ₆ H ₄	65	94 1 2	
7	7a	4-CIC ₆ H ₄	60	94 6	
8	7b	4-MeC ₄ H ₄	80	93	
9	7c	4-HOC ₆ H ₄	75	95	
10	7d	C _c H _s	80	89	
11	7e	3-O-NC+H	70 89		
12	7f	4-ONC H	65	92	

In the FT-IR spectra of γ -Fe₂O₃@FAp@Co NPs the bending vibrations of P-O-P that are overlapping with the stretching vibration of Fe-O visible at 589 and 604 cm⁻¹. The stretching vibrations of P-O bands appeared at 1039 cm⁻¹. The broad and strong band at 3415 cm⁻¹ belongs to the stretching vibrations of O-H groups and absorbed water (Figure 1).



Fig. 1. The FT-IR spectra of γ -Fe₂O₃@FAp@Co Figure 2 exhibits the XRD image of γ -Fe₂O₃@FAp@Co nanocatalyst compared to γ -Fe₂O₃ and FAp. This pattern demonstrates characteristic peaks at around 20 = 35.7, 43.9, 53.3, 57.3 and 63.3 which is related the cubic structure of maghemite (JCPDS file No. 39–1346). Diffraction peaks at around 20 = 22.9, 25.9, 28.2, 29.0, 30.4, 31.9, 32.3, 34.1, 39.4, 40.0, 42.1, 46.8, 47.0, 48.3, 49.3, 49.6, 50.7, 51.6, 52.3, 56.0, 64.2, 65.4, 72.1, 74.2, 75.7, 77.2, 78.5 are according to FAp (JCPDS file no. 71-0880). The middle crystallite size was obtained to be 25 nm for γ -Fe₂O₃@FAp@Co via the Scherrer equation.



Fig. 2. The XRD image of γ -Fe₂O₃@FAp@Co.

The SEM analysis of γ -Fe₂O₃@FAp@Co MNPs is presented in figure 4 matching to the analysis results, the γ -Fe₂O₃@FAp@Co nanoparticles have a size of 15-40 nm.



Fig. 3. The SEM spectra of γ -Fe₂O₃@FAp@Co. The size and morphology of the γ -Fe₂O₃@FAp@Co nanoparticles were considered by the TEM spectra as presented in Figure 4. According to the TEM spectra analysis, the average size of this nanocatalyst was estimated 15-25 nm.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 4. TEM image of γ-Fe₂O₃@FAp@Co magnetic nanoparticles.

The EDX analysis of γ -Fe₂O₃@FAp@Co magnetic nanocatalyst shows the presence of Fe (22.29 w/w%), O (31.04 w/w%), P (14.28 w/w%) Ca (29.61 w/w%), F (1.47 w/w%) and Co (1.30 w/w%) atoms in the structure that verifies the presence of γ -Fe₂O₃ core and FAp@Co in the structure of MNPs (Figure 5).



Conclusions

γ-Fe₂O₃@FAp@Co was utilized as an eco-friendly, inexpensive and recyclable nanocatalyst and was employed in the green synthesis of densely functionalized thiazine derivatives by the reaction of diverse aryl aldehydes, acetaldehyde or malononitrile, benzaldehyde and thiosemicarbazide in water at room temperature. The main benefits of this work can be summarized as adherence to the basics of eco-friendly and green chemistry, a naive work-up procedure, short reaction times, high yields, facile removal and recyclability of the catalyst.

References

[1] R. A. Haggam, M. G. Assy, M. H. Sherif, M. M. Galahom, "Facile synthesis of some condensed 1,3-thiazines and thiazoles under conventional conditions: antitumor activity", Research on Chemical Intermediates, 43 (2017) 6299-6315.

[2] X. Zhang, X, Liu, J. Zhang, D. Zhang, L. Lin, X. Feng, "Enantioselective [3+2] cycloaddition and

rearrangement of thiazolium salts to synthesize thiazole and 1,4-thiazine derivatives", Organic Chemistry Frontiers, 5 (2018) 2126-2131.

[3] S. A. Mirfarjood, M. Mamahgani, M. Sheykhan, "Copper-exchanged magnetic-FAp: surface catalysis in decarboxylative coupling of a-oxocarboxylic acids with formamides", ChemistrySelect, 2 (2017) 8650-8657.

[4] I. Rezaei, M. Mamaghani, "An efficient green synthesis of polyfunctional pyrazole-triazole hybrids and bis-triazoles via chromium incorporated fluorapatite encapsulated iron oxide nanocatalyst", Current Chemistry Letters, 10 (2021) 2220-2522.

[5] I. Rezaei, M, Mamaghani, "Green synthesis of bis pyrazole-triazole and azo-linked triazole hybrids using an efficient and novel cobalt nanocatalyst", Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 134 (2021) 385-400.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



In-situ synthesis of BiFeo₃-Fe₂O₃ for visible-light driven photocatalytic pharmaceutical wastewater treatment

Elham Karamian ^{*}ª, Amir Afarinandeh ^b

Corresponding Author E-mail : L. Karamian@ymail.com.

^a Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran.

^b Department of Chemical Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: Photocatalytic degradation of carbamazepine (CBZ) was investigated by $BiFeO_3$ - Fe_2O_3 composite synthsized via in-situ sol-gel method. The best visible-light driven photocatalytic activity was found to be 51% by the sample containing 20 mol.% Fe_2O_3 . The CBZ degradation followed a pseudo first-order kinetic model with rate constant of 0.0085 min⁻¹.

Keywords: Photocatalyst, pharmaceutical wastewater, BiFeO₃, Fe₂O₃.

Introduction

In recent decades, the potential application of photocatalytic oxidation as a class of advanced oxidation processes has been demonstrated. Pharmacueticals, as emerging pollution in aquatic environment, have become a rising environmental issue. Carbamazepine (CBZ) is an antiepileptic and mood stablizing drug that has been frequently detected in aquatic environments [1]. Taking its low biodegradibility and persistent nature into account, the removal efficiency of CBZ in wastewater treatment plants is often below 10% [2]. There are some reports on the efficient photocatalytic degradation of CBZ by various photocatalysts [2, 3]. Perovskite-type BiFeO3 (BFO) is a p-type photocatalyst with narrow band gap energy of ~2.2 eV that can absorb light in visible region [4]. Fabrication of hetrojunctions is a way of promoting photocatalytic activity, due to which the number and lifetime of excited charge carriers are incremented [5]. Fe₂O₃ with n-type conductivity and 2.2 eV band gap is a convinient candidate for coupling with BFO [6].

Therein, $BiFeO_3$ - Fe_2O_3 heterojunctions were synthesized by in-situ sol-gel method. The prepared samples were characterized by XRD, FESEM, UV-vis DRS and PL analyses. The photocatalytic degradation of CBZ was evaluated under both visible and UV/visible light irradiation.

Experimental Section

In-situ sol-gel synthesis of BiFeO₃-Fe₂O₃: 1 mmol Bi(NO₃)₃. 5H₂O and a requied amount of Fe(NO₃)₃. 9H₂O with Fe: Bi molar ratios of 1:1, 1.1:1, 1.2:1 and 1.3:1 were added to ethylen glycol and stirred contineousely at 80 °C for 1h to make a stable sol. The sol was further heated at 80 °C under magnetically stirring until a semi-solid gel was formed. The obtained gel then was aged for 48 h to complete the condendensation and polymerization reactions, followed by drying at 100 °C for 6h. The xerogel was annealed at 550 °C for 2h under air atmosphere. The final product with brown color was crushed to powder form. Depending on the content of Fe_2O_3 , the prepared samples were donated as XBF where X is 10, 20 and 30 mol.% Fe_2O_3 . The pure sample of BiFeO₃ was also donated as BFO.

Methods of characterization: The prepared catalysts were characterized by XRD (SIEMENS D5000), FESEM (MIRA3 TESCAN-XMU), UV-vis DRS (diffuse reflectance spectrum) and PL (Lumina; Thermo Fischer Scientific) analyses.

Photocatalytic experiments: Under magnetically stirring, a 250 mL beaker containing 180 mL aqueous solution of the CBZ with initial concentration of 8 mg/L and catalyst dosage of 1 mg/L was irradiated with a 250 W high-pressure mercury lamp. The optimium values of initial CBZ concentration and catalyst dosage were determined by one factor at a time optimization. The concentration of CBZ was evaluated by UV-vis spectrophotometer. With and without UV-filter shield, the experiments were carried out under visible and UV/visible spectra, respectively. **Results and Discussion**

Fig. 1 shows the results of XRD analysis for all synthesized photocatalysts. For pure BFO, all diffraction peaks are consistent with standerd pattern of rhombohedral perovskite structure of BiFeO₃ (JCPDS No. 86-1518). By increasing the molar ratio of Fe: Bi, some new peaks at $2\theta = 24.1$, 33.1, 35.6, 40.8, 49.4, 54.0, 62.6 and 64.1° appeared, which are in excellent agreement with the rhombohedral lattice structure of α -Fe₂O₃ (JCPDS No. 86-0550). Furthermore, two new peaks located at $2\theta = 27.5$ and 34.1° are obvious from XRD patterns of 20BF and 30BF, indicating the formation of Bi₂₅FeO₄₀ (JCPDS No. 46-0416) as a new phase.


17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. XRD pattern of BFO and XBF (X=10, 20 and 30) samples (♦: α-Fe₂O₃, †: Bi₂₅FeO₄₀).

Morphology of the BFO and 20BF samples was investigated by FESEM analysis, and the results are depicted in Fig. 2. As illustrated in Fig. 2(a), the pure BFO exhabits a semi-spherical particles with particle size of 100-300 nm. Fig. 2(b) shows the combination of BFO particles and new smaller particles with diameter lower than 40 nm, which are ascribed to α -Fe₂O₃ and Bi₂₅FeO₄₀ as confirmed by XRD analysis.



Fig.2. FESEM images of 20BF and BFO (inset) at the same magnifications of 200 nm.

To study the optical performance, UV-vis DRS was taken from all samples, as displayed in Fig. 3. A redshift is observed for light harvesting by the composite samples. Based on Eg = $1245/\lambda a$ equation in which λa and Eg repreasent the activating wavelength (nm) and band gap energy (eV), respectively, the Egs of BFO, 10BF, 20BF and 30BF are estimated to be 2.16, 2.14, 2.11 and 2.08 eV, respectively.





Photoluminesence is a tool for evaluating charge recombination rate in semiconductors. Fig. 4 indicates the results of PL analysis for all samples. The higher the intensity of PL signal, the greater the rate of charge recombination. The 20BF sample exhabits the least charge recombination rate.



Fig.4. Results of PL analysis for all samples. Photocatalvtic performance of the prepared photocatalysts were investigated by degradation of CBZ under both visible and UV/visible irradiation. The results are depicted in Fig. 5. No CBZ removal was observed in darkness or under light irradiation but without the presence of photocatalyst. Using the 20BF sample, the best photocatalytic degradations of 51 and 63% were obtained after 90 min visible and UV/visible irradiation, respectively. This result is in agreement with the results of PL analysis showing that the 20BF sample has the highest charge carrier longevity. Also, the Bi₂₅FeO₄₀ in the 20BF sample can act as third photocatalyst, leading to the postpone of the charge recombination.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.5. Results of photocatalytic activity. Fig. 6(a, b) exhabits the degradation kinetics of CBZ in terms of Fe_2O_3 content under visible and UV/visible irradiation. The linear regression model of experimental data indicates that the CDZ degradation follows a psuedo firs-order kinetics. The 20BF sample shows the rate constants of 0.0085 and 0.01 min-1 with R² of 0.9871 and 0.9921 under visible and UV/visible light irradiation, respectively.



Fig.6. Kinetics modeling for CBZ degradation by various photocatalysts under (a) visible and (b) UV/visible light. **Conclusions**

BiFeO₃-Fe₂O₃ is an efficient photocatalyst for degradation of CBZ under both visible and UV/visible light regions. The best degradations of 51 and 63% were obtained by 20BF sapmle under visible and UV/visible with psuedo first-order kinetics modeling and rate constants of 0.0085 and 0.01 min⁻¹, respectivley. The 20BF sample showed the highest

charge carrier lifetime, a reduced band gap of 2.11 eV and the presence of $Bi_{25}FeO_{40}$ as a new phase that can involve in charge transfer processes. **References**

[1] X. Gao, X. Zhang, Y. Wang, S. Peng, B. Yue, C. Fan, "Photocatalytic degradation of carbamazepine using hierarchical BiOCI microspheres: some key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway", Chemical Engineering Journal, 273 (2015)156-165.

[2] X. Gao, W. Peng, G. Tang, Q. Guo, Y. Luo, "Highly efficient and visible-light-driven BiOCI for photocatalytic degradation of carbamazepine." Journal of Alloys and Compounds, 757 (2018) 455-465.

[3] X. Gao, C. Gong, X. Wang, W. Zhu, Y. Luo, "Facile synthesis of cobalt doped BiOCI ultrathin nanosheets as superior photocatalyst for degradation of carbamazepine under visible light." Journal of Solid State Chemistry, 298 (2021) 122131.

[4] E. Karamian, S. Sharifnia, "Potential Co-catalyst application of novel M_3P_2 (M= Zn, Cd) in photocatalytic hydrogen evolution reaction from water splitting." International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021) 29972-29983.

[5] E. Karamian, S. Sharifnia, "Enhanced visible light photocatalytic activity of BiFeO₃-ZnO pn heterojunction for CO₂ reduction." Materials Science and Engineering: B, 238 (2018) 142-148.

[6] N.P. Zangeneh, S. Sharifnia, E. Karamian, "Modification of photocatalytic property of BaTiO₃ perovskite structure by Fe₂O₃ nanoparticles for CO₂ reduction in gas phase." Environmental Science and Pollution Research, 27(2020) 5912-5921.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Nanocomposite of MOF-Metal Oxide as high-performance catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate

Nafise Modanlou Juibari ^a, Sara Tarighi ^{*a}

Corresponding Author E-mail: s.tarighi@ippi.ac.ir

^a Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran

Abstract: In this work, CuO@NiO nanocomposites have been prepared using a 3D metal-organic framework. Catalytic performance of the nanocomposites was investigated toward thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) by means of DSC and TGA analysis. The decomposition temperature was notably decreased and the released heat from AP decomposition was increased.

Keywords: Inorganic materials, Catalyst, Chemical synthesis, Thermal analysis, Calorimetry

Introduction

Metal-organic frameworks attracted a great deal of attention since they can be used as templates in order to obtain the desired nano-materials. MOFs offer distinct advantages because of the high ordered crystalline structure which provide a unique opportunity to develop a new class of highly tailorable nanomaterials with promising applications. Nanomaterials with different morphologies and characteristics can be obtained from different MOF precursors [1-3]. Ammonium perchlorate (AP) is an important constituent of modern composite propellants. Composite propellant have been reported as supercapacitors in energy storage field [4]. The thermal decomposition behavior of AP is frequently applied to evaluate the combustion behavior of the composite propellant. Therefore, high-temperature reducing the thermal decomposition (HTD) will decrease the ignition delay time and improves the rate of composite propellants was established that burnina. It thermal decomposition of AP is very susceptible respect to additives. CuO and NiO nanoparticles separately showed outstanding performance in catalyzing AP thermal decomposition. Though, tendency of pure CuO nanoparticles to aggregation led to formation of less active sites and consequently decreases the catalytic activity. Therefore, employing a second component or phase for anchoring CuO nanoparticles might be conceivable to inhibit aggregation and retain their high specific surface area and catalytic capacity [5].

Experimental Section

 $[Ni(\mu_3-tp)(\mu_2-pyz)]_n$ coordination polymer was prepared according to previously published procedure[6]. Aqueous solution of nickel nitrate and pyrazine with the molar ration of 1:2 was mixed for 15 min. The obtained solution was transferred to a Teflon-lined stainless steel autoclave. Terephthalic acid was then added to the solution in the powder form. The hydrothermal process was done at 200 °C for 48 h. It was then cooled to room temperature at the rate of 10 °C h⁻¹. The unreacted terephthalic acid crystals were removed through washing by DMF. In order to prepare NiO nanoparticles, Ni-MOF precursor was calcined at two different temperatures (400 and 500 °C) for about 3 h.

CuO@NiO nanocomposite with molar ratio of 1:2 was prepared as follows. 0.4 g of [Ni(µ3-tp)(µ2-pyz)]n was dispersed in water (30 mL) and it was sonicated for about 20 min to get an homogenous mixture. Then, Cu(NO₃)₂.3H₂O were added to the mixture while stirring for 1 h. In order to start precipitation of copper on the surface of MOF, 5 mL NaOH 0.5 M was added drop-wise to get greenish-blue colloidal media. After complete precipitation, the mixture was stirred at 90 °C for 1 h and then heated until complete evaporation of the solvent. The obtained powder was dried at 120 °C and calcined at two different temperatures (400 °C and 500 °C) in separate crucibles. The prepared nanocomposites were coded as CuO@NiO-400 (1:2) and CuO@NiO-500 (1:2), respectively. The same procedure was applied for two other molar ratios (2:1 and 1:1) which was performed for CuO@NiO-400 nanocomposite.

The catalytic activity of the nanocomposites was examined in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. In this regard, CuO@NiO-400 (1:2), CuO@NiO-400 (1:1), CuO@NiO-400(2:1), CuO@NiO-500 (1:2) nanocomposites as well as Ni-MOF and NiO nanoparticles which was prepared from the MOF precursor were mixed with AP with a ratio of 98:2. Acetone media was applied as distributing solvent. The mixture was stirred for 1 h and heated until acetone evaporation. The obtained powders were dried at 100 °C. In order to eliminate the influence of morphology change of AP due to distributing in acetone, AP was dispersed in acetone and stirred for 1 h and then heated until acetone evaporation. The powder was dried at 100 °C. This sample was nominated as AP1. Other samples were coded as AP2 to AP7 corresponded to AP mixture with CuO@NiO-400 (1:2), CuO@NiO-500 (1:2), CuO@NiO-400 (1:1),CuO@NiO-400 (2:1)nanocomposites as well as Ni-MOF and NiO, respectively.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Results and Discussion

FT-IR spectra of the prepared CuO@NiO-400 (1:2), CuO@NiO-500 (1:2), NiO and Ni-MOF samples are displayed in Fig. 1. As seen in Fig. 1a,b, the broad band at around 450 cm⁻¹ in CuO@NiO spectrum can be accredited to the metal-oxygen vibrations in the composite structures. Hence, the broad band at 525 cm⁻¹relates to the stretching vibrations of (Cu-O) while the band at approximately 420 cm⁻¹ is ascribed to Ni-O stretching at CuO@NiO nanocomposites. The FT-IR spectrum of Ni-MOF (Fig. 1 c) significantly differs from the prepared nanocomposites which demonstrate the complete decomposition of organic framework in nanocomposites. The asymmetric and symmetric stretching vibrations of carboxylate groups was appeared at about 1600 and 1387 cm⁻¹, respectively. In NiO spectrum, the metal-oxygen stretching vibration was appeared at 454 cm⁻¹ (Fig. 1d). Surface hydration caused two peaks at 1650 cm⁻ ¹ and 3446 cm⁻¹ [47].



Fig. 1. FT-IR spectra of Ni-MOF (a), CuO@NiO-400(1:2) (b), CuO@NiO-500(1:2)(c), and NiO nanoparticles (d). The XRD patterns of Ni-MOF, CuO@NiO-400 (1:2), CuO@NiO-500 (1:2) nanocomposites and NiO nanoparticles are presented in Fig. 2(a-d). From the figures, it is clear that the prepared nanocomposites have no peak related to presence of MOF precursor which indicated the formation of pure metal oxides nanocomposites. XRD patterns of nanocomposites are well-matched with the standard diffraction peaks for CuO (JCPDS 45-0937) and NiO (JCPDS 71-1179) and no extra peak was detected.



Fig. 2. XRD pattern of Ni-MOF (a), CuO@NiO-400 (b), CuO@NiO-500(c) and NiO

nanoparticles (d).The SEM images of Ni-MOF, CuO@NiO-400 CuO@NiO-400 (1:2), (1:1), CuO@NiO-400 (2:1), CuO@NiO-500 (1:2) and NiO nanoparticles are shown in Fig. 3(a-f). The obtained nanocomposites completely differ from the precursors in size and morphology showing complete decomposition of organic framework and preparation of new structures. CuO@NiO-500 (1:2) showed more agglomeration compared with CuO@NiO-400 (1:2) due to higher calcination temperature.



Fig. 3. SEM images of Ni-MOF (a),CuO@NiO-400(1:2) (b), CuO@NiO-500 (1:2) (c), CuO@NiO-400 (1:1) (d), CuO@NiO-500 (2:1) (e), NiO nanoparticles (f).

It is authenticated that the thermal decomposition of AP influenced in the performance of solid rocket propellants [55,56]. The thermal decomposition of AP typically occurs in two steps which are at temperatures about 300 and 420 °C known as low temperature decomposition (LTD) and hiah temperature decomposition (HTD), respectively. However, applying additive materials as catalyst can decrease the decomposition temperature and/or develop the released heat during the thermal degradation process. In the present study, Ni-MOF, CuO@NiO-400 (1:2),CuO@NiO-500 (1:2). CuO@NiO-400 (1:1), CuO@NiO-400 (2:1) and NiO nanoparticles were applied as catalyst in order to facilitate the thermal decomposition of AP. In the DSC curve of pure AP (AP0), a three step decomposition process is observed (Fig. 4a). The first step decomposition relates to the phase transformation from orthorhombic to cubic. This stage is endothermic and happens from 240 to 250 °C. The subsequent two steps are consecutive exothermic steps identified as LTD and HTD, respectively. The results indicated that all CuO@NiO nanocomposites showed better catalytic performance than that of CuO and NiO separately. CuO@NiO-400 (1:2)nanocomposites (AP2) contained the lowest HTD temperature at 310 °C and improved the released The results indicated that all CuO@NiO nanocomposites better showed catalvtic performance than that of CuO and NiO separately. CuO@NiO-400 (1:2)nanocomposites (AP2) contained the lowest HTD temperature at 310 °C and



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



improved the released heat of AP to 1535 Jg⁻¹ (Fig. 8a). CuO@NiO-500 (1:2) was the second best catalyst that improved the catalytic properties shifting the HTD to 323 °C and improving the released heat to 1205 Jg⁻¹. With respect to other nanocomposites, the results of CuO@NiO-400 (2:1) (HTD 360 °C, released heat 1145 J g⁻¹) and CuO@NiO-500 (1:1) (HTD 354 °C, released heat 1110 J g⁻¹) showed that with decreasing NiO content, the efficiency of catalyst was decreased. The catalytic performance obeys this AP2>AP3>AP4>AP5>AP6>AP7>AP1>AP0. trend: This observation confirms the higher efficiency of NiO compared with CuO in the present research. Similar observations was previously reported by Hosseini et al..



Fig. 4. DSC curves of AP0 (pure AP), AP1 (AP + acetone), AP2(AP +CuO@NiO-400(1:2), AP3 (AP +CuO@NiO-500(1:2)), AP4(AP + CuO@NiO-400(1:1)), AP5(AP + CuO@NiO-400(2:1), AP6 (AP +Ni-MOF) and AP7 (AP + NiO), at heating rate of 10 °C min⁻¹, sample mass 3.5 mg; N2 atmosphere.

Conclusions

CuO@NiO nanocomposites have been successfully synthesizedfrom a Ni-MOF as precursor followed by precipitation of Cu(NO₃)_{2.6H₂O. Preparation of} nanocomposites was performed at two different calcination temperatures (CuO@NiO-400 (1:2) and CuO@NiO-500 (1:2)). FT-IR, XRD and SEM analyses have been used to determine the structural and morphological characteristics of the prepared nanoparticles. The results showed that calcination at higher temperatures destroyed the porous structure of the nanoparticles. The catalytic activity of the prepared nanocomposite on the thermal decomposition of AP have been inspected by DSC techniques. Different molar ratios of CuO and NiO including 2:1, 1:1 and 1:2 have been examined. CuO@NiO-400 (1:2) nanocomposites showed improved catalytic performance in AP thermal decomposition. It decreased the decomposition temperature by 110 °C and increased the released heat from 400 Jg^{-1} to 1505 Jg^{-1} .

The higher catalytic performance of CuO@NiO nanocomposites can be ascribed to the synergistic effect between Cu^{2+} and Ni^{2+} ions which speed the electron transfer process in AP thermal

decomposition. The results suggest that the prepared CuO@NiO-400 (1:2) nanocomposite can be used as promising additive for thermal decomposition of AP.

References

[1] H.J. Lee, et al., "One-pot synthesis of magnetic particle-embedded porous carbon composites from metaleorganic frameworks and their sorptionproperties", Chem. Commun. 50 (2014) 5476-5479.

[2] L.N. Jin, Q. Liu, W.-Y. Sun, "Size-controlled indium (iii)ebenzenedicarboxylate hexagonal rods and their transformation to In_2O_3 hollow structures, CrystEngComm 15 (2013) 4779-4784.

[3] M.Y. Masoomi, A. Morsali, "Applications of metaleorganic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials", Coord. Chem. Rev. 256 (2012) 2921-2943.

[4]S. Chaturvedi, P.N. Dave, "A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate", J. Saudi Chem. Soc. 17 (2013) 135-149.

[5]X. Zhang, et al., "One-step solvothermal synthesis of graphene/Mn3O4 nanocomposites and their electrochemical properties for supercapacitors", Mater. Lett. 68 (2012) 336-339.

[6] S. Tarighi, et al., Synthesis of a new interpenetrated mixed ligand Ni (II) metaleorganic framework: structural, thermal and fluorescence studies and its thermal decomposition to NiO nanoparticles, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 23 (2013) 808-815.





Application of Organoplatinum Complexes in the Construction of Valuable C–X (X = C, O, F, S) Organic Bonds: Mechanistic and Theoretical Investigations

Sana Yarahmadi, Hamid R. Shahsavari *

Corresponding Author E-mail: shahsavari@iasbs.ac.ir

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731,

Iran.

Abstract: Oxidative addition (OA) and reductive elimination (RE) reactions have been extensively investigated in platinum complexes for the construction of various bonds. In this regard, we utilized different Pt(II) complexes to prepare new C–X bonds (X = C, F, S, O). Density functional theory (DFT) calculations were also carried out to study the suggested mechanism for these transformations.

Keywords: Platinum, C-X bond formation, Oxidative addition, Reductive elimination, Theoretical Calculation

Introduction

Oxidative addition (OA) and reductive elimination (RE) are fundamental transformations in organic and organometallic chemistry. They are key reactions for the formation of important bonds such as C-X (X= C, F, S and O) and RE is a critical step for the release of final products in the several important industrially catalytic processes [1]. The group 10 metal elements have always been highly appropriate catalysts for reductive C-X coupling reactions [2]. In this work, we used different Pt complexes to produce these Additionally, important bonds. mechanistic investigations were performed on these transformations and density functional theory (DFT) was employed to optimize structures of the related complexes to support our hypothesis.

Experimental Section

Several organoplatinum complexes bearing thiolate, florudie ligands were reacted with different oxidants (MeI, PhI(OAC)) at various conditions and molar ratio of complexes and reagents. The organic and organometallic products were characterized by using 1D and 2D NMR (400 MHz) and X-ray crystallography. Gaussian 09 programs were carried out for DFT calculations to optimize the structure of organic and organometallic compounds at the B3LYP level. Basis set was selected for Pt (LANL2DZ) and the 6-31G(d) basis set was used for H, C, N, O, F, P, S and Cl atoms.

Results and Discussion

As described in Fig. 1, the reaction of Pt complexes with different reagents resulted in formation of various platinum compounds with C–X bonds. The structure of complexes were confirmed in the solution or solid by NMR spectroscopy and X-ray crystallography, respectively. DFT calculations were carried out in order to understand a suitable mechanism for the Pt(II) to Pt(IV) transformation during construction of C–X bonds.





Conclusions

For highlighting the impact of Pt compounds in the construction of different C–X bonds, various precursors and reagents were used. The results showed that these platinum complexes could be accelerated these organic bonds formation.

References

[1] R.H. Crabtree, "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", John Wiley & Sons, 2009.

[2] A. Vigalok, "Electrophilic Halogenation–Reductive Elimination Chemistry of Organopalladium and -Platinum Complexes", Acc. Chem. Res., 48 2015) 238–247.





Composite of kaolin and ionic liquid containing acidic polymer: A highly selective catalyst for glycerol acetalization to solketal

Samahe Sadjadi, Sara Tarighi*

Corresponding Author E-mail: s.tarighi@ippi.ac.ir

Gas Conversion Department, Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, PO Box 14975-112, Tehran, Iran

Abstract: A highly selective catalyst is designed that can selectively acetalize glycerol to solketal. kaolin clay was first decorated with an acidic polymer. The carboxylic acid groups of the polymer were changed to ionic liquids. Finally, phosphotungstic acid was immobilized on the composite and the resultant catalyst was characterized. It was found that 10 wt.% catalyst with 20 wt.% phosphotungstic acid loading led to 100% conversion and 99% yield to solketal under solvent-free condition.

Keywords: Heteropolyacid, Kaolin, Catalyst, Glycerol acetalization, Solketal

Introduction

Management of glycerol as the main by-product of biodiesel production is one of the challenging issue. In this context, transformation of glycerol to fine chemicals and fuel additives has received immense attention [1] . Among various catalytic conver-sion of glycerol, acetalization has been considered as a promising reaction. This reaction is mostly conducted at relatively high temperature and long reaction time (3-6 h) [2] to furnish one linear product, 3-(2-oxidanylpropan-2-yloxy)propane-1,2-diol (OPE) and two different cyclic products, 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4- methanol (solketal, DDM) and 2,2-dimethyl-1,3dioxane-5-ol (DDL), Fig. 1 [30 , 32 , 33]. In this regard, catalytic systems that can promote this reaction under mild reaction condition [34-36] to form one product selectively are of considerable importance.

lonic liquids, ILs, that contain organic cations and inorganic/organic anions in their structures are considered as potential reaction solvents and catalysts [3]. The popularity of these organic salts lies in their unique features, such as low toxicity, high thermal stability and electric conductivity [4,5]. Moreover, ILs are capable of providing electrostatic interactions with other catalytic species. Hence, they are extensively used for improving the loading of the catalytic species for designing state-of-the-art catalysts. Kaolin, is a naturally occurring laminar clay that belongs to the class of aluminosilicate This clay has found extensive applications as adsorbent, desiccant and catalyst due to its outstanding features, such as low-cost, availability, high thermal stability and environ- mentally benign nature . In the case of catalysis, Kaolint not only can be considered as a Brönsted type acidic catalyst, but also can be used as an efficient support for the immobilization of various catalytic species, such as ionic liquids and metallic (nano) particles [6-8]. Notably, the surface and structural properties of Kaolin can be modified through various approaches, such as ion exchange, thermal and acid treatment and chemical modification. In the continuation of our studies on clay-based catalysts [9] and conversion of bio-based materials to value-added products [10], in this study we wish to report preparation of a highly selective catalyst, Kaolin-P-IL-HPW, for conversion of glycerol to DDM. To prepare the catalyst, an acidic polymer was first grafted on Kaolin covalently and then its – CO_2H functionalities were converted to IL. Subsequently, HPW was immobilized on the resultant support to furnish the catalyst.

Experimental Section

Materials

The reagents and solvents used for the synthesis of the catalyst and performing glycerol acetalization reaction included: glycerol, Kaolin, acetone, vinyltrimethoxysilane, ammonium persul- fate (APS), HPW ($H_3PW_{12}O_{40}$), acrylic acid (AA), triethanolamine, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), MeOH and toluene. Glycerol was provided from Merck Co. The other aforementioned chemicals were purchase from Sigma-Aldrich and used as received.

Synthesis of the catalyst

Synthesis of Kaolin -V: Kaolin (3 g) was suspended in toluene (40 mL) and ultrasounded (power 100 W) for 15 min to form a homogeneous suspension. Afterwards, vinyltrimethoxysilane (2 mL) was added and the result-ing mixture was refluxed at 110 °C overnight. Upon completion of the reaction, the solid was separated via centrifuge, washed with toluene three times and dried in oven at 60 °C overnight.

Synthesis of Kaolin -polymer composite (Kaolin -P): In the next step, Bent-V was polymerized with AA and AMPS monomers. In more detail, Kaolin -V (2 g) was dispersed in deionized water via ultrasonic irradiation (100 W for 15 min) and then APS (0.1 g) as polymerization initiator and AMPS (2 g) were added to the mixture. The mixture was kept under stir-ring for 30 min and then AA (2 g) was introduced and the resul-tant mixture was refluxed under Ar atmosphere for 24 h. At the end of the reaction, excess amount of acetone was added to the reaction



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



mixture and the resultant precipitate was filtered, washed with deionized water repeatedly and dried in oven at 90 °C.

Introduction of IL on Kaolin -P: synthesis of Kaolin -P-IL To a suspension of Kaolin -P (2 g) in MeOH (20 mL), tri-ethanolamine (0.3 g) was added and the mixture was stirred for 3 h at room temperature. Then, the precipitate was collected via centrifuge, washed with MeOH and dried at room temperature overnight.

Immobilization of HPW: synthesis of Kaolin -P-IL-W To stabilize HPW on Kaolin-P-IL, Kaolin -P-IL (2 g) was suspended in deionized water and stirred for 10 min. Afterwards, a solution of HPW (20 wt.%) in deionized water was added to the suspension in a dropwise manner. The resultant mixture was then stirred at room temperature overnight. Finally, the precipitate was separated and dried in oven at 70 °C. **Results and Discussion**

According to the literature [11], glycerol acetalization can result in the formation of three potential products, DDL, DDM and OPE, Fig. 1. Depending on the catalyst and reaction condition, the selectivity of the reaction can alter. It is obvious that diversity of the products not only can decrease the yield of the desired product, but also can render the product separation tedious. Considering these issues and industrial importance of DDM, development of a heterogeneous catalyst that can selectively furnish DDM under relatively mild reaction condition was aimed. In this regard, Kaolin was utilized as a support for heterogenation of HPW. As acidic features of the catalyst can remarkably influence glycerol acetalization, Kaolin t was decorated with an acid polymer, P, that contained both –SO₃H and $-CO_2H$ functionalities. On the other hand, -CO₂H groups of P were used for introduction of IL on the structure of the catalyst. IL as a catalytic species not only can play a role in the catalysis, but also can improve anchoring of HPW through providing electrostatic interactions and supress HPW leaching in the course of the reaction. To achieve an environmentally benign procedure, the reaction was performed under solvent-free condition. Moreover, the reaction variants, including HPW loading and catalyst amounts were also optimized. To elucidate the effect of HPW dosage and find the optimum value for HPW loading, five catalysts were prepared via impregnation of various amounts of HPW (5, 10, 15, 20 and 25 wt.%) on Kaolin-P-IL. Then, the activities of the as-prepared catalysts and their selectivity towards DDM have been compared for glycerol acetalization under solvent-free condition at reflux condition. The results, Fig. 2, established that increase of HPW loading from 5 to 20 wt.% had a beneficial effect on the activity and selectivity of the resulting catalyst and the catalyst with 20 wt.% HPW

exhibited the highest catalytic activity and selectivity towards DDM. However, further increase of HPW loading to 25 wt.% was not influential.



Fig. 1. The plausible products of glycerol acetalization Glycerol acetalization was also performed in the presence of different amounts of Kaolin -P-IL-HPW (5, 10 and 15 wt.%) under solvent-free condition at 55 °C and the reaction conversions and yields of DDM were measured and compared. The results, Fig. 3 , implied that the catalyst amount has a determining effect on both DDM yield and conversion. More precisely, increasing of the catalyst amount from 5 to 10 wt.% led to the increase of the reaction conversion and DDM yield. However, increase of this value to 15 wt.% had no detectable effect on the reaction. Therefore, the optimum Kaolin -P-IL-HPW loading was 10 wt.%.

The investigation of the effect of the reaction temperature also confirmed that the reflux condition was the optimum reaction temperature. Notably, the reaction under the optimum condition led to 100% conversion and 99% yield to solketal under solvent-free condition.



Fig. 2. The effect of the amount of HPW loading on the catalytic activity of the catalyst and DDM selectivity for glycerol acetalizatin.



Fig. 3. The effect of the catalyst amount on the conversion and the yield of DDM in glycerol acetalization under solvent-free condition at 55 °C.

Conclusions

Benefiting from the chemistry of acidic polymers and ionic liquids, a novel and highly selective catalyst for



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



glycerol acetalization to DDM has been devised. To prepare the catalyst, Kaolin clay was vinyl functionalized and then polymerized with AA and AMPS. Subsequently, IL was introduced on the kaolin-polymer composite through reaction with triethanolamine and then, HPW was immobilized via wet-impregnation method. The performance of the catalyst was investigated for glycerol acetalization and the effects of the catalyst amount and HPW loading have been studied. It was found that the resulting catalyst could promote glycerol acetalization in the presence of 10 wt.% catalyst with 20 wt.% HPW loading under solvent-free condition at reflux condition to furnish DDM in 99% yield.

References

 C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, Chem. Soc. Rev. 37(3) (2008) 527-549.
 R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho, Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups, Catal. Sci. Technol. 4(8) (2014) 2293-2301.

[3] E. Rafiee, M. Kahrizi, Mechanistic investigation of Heck reaction catalyzed by new catalytic system composed of Fe3O4@OA–Pd and ionic liquids as cocatalyst, J. Mol. Liq. 218 (2016) 625-631.

[4] S. Sadjadi, M.M. Heravi, M. Malmir, F.G. Kahangi, lonic-liquid and cuprous sulfite containing halloysite nanoclay: An efficient catalyst for Click reaction as well as N- and O-arylations, Appl. Clay Sci. 162 (2018) 192-203.

[5] S. Sadjadi, F. Koohestani, Functionalized chitosan polymerized with cyclodextrin decorated ionic liquid: Metal free and biocompatible catalyst for chemical transformations, Int. J. Biol. Macromol. 147 (2020) 399-407.

[10] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S. Liang, T. Jiang, B. Han, Ru catalyst supported on bentonite for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene, J. Mol. Catal. A 355 (2012) 174-179.

[11] T. Bao, M.M. Damtie, A. Hosseinzadeh, W. Wei, J. Jin, H.N. Phong Vo, J.S. Ye, Y. Liu, X.F. Wang, Z.M. Yu, Z.J. Chen, K. Wu, R.L. Frost, B.-J. Ni, Bentonite-supported nano zero-valent iron composite as a green catalyst for bisphenol A degradation: Preparation, performance, and mechanism of action, J. Environ. Manage. 260 (2020) 110105.

[12] Z. Li, Y. Sun, Y. Yang, Y. Han, T. Wang, J. Chen, D.C.W. Tsang, Comparing biochar- and bentonitesupported Fe-based catalysts for selective degradation of antibiotics: Mechanisms and pathway, Environ. Res. 183 (2020) 109156.

[13] S. Sadjadi, G. Lazzara, M.M. Heravi, G. Cavallaro, Pd supported on magnetic carbon coated halloysite as hydrogenation catalyst: Study of the

contribution of carbon layer and magnetization to the catalytic activity, Appl. Clay Sci. 182 (2019) 105299. [14] A. Talebian-Kiakalaieh, S. Tarighi, Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives, J. Ind. Eng. Chem. 79 (2019) 452-464.

[15] M. Kapkowski, W. Ambrożkiewicz, T. Siudyga, R. Sitko, J. Szade, J. Klimontko, K. Balin, J. Lelątko, J. Polanski, Nano silica and molybdenum supported Re, Rh, Ru or Ir nanoparticles for selective solvent-free glycerol conversion to cyclic acetals with propanone and butanone under mild conditions, Appl. Catal. B 202 (2017) 335-345.





Preparation of CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst for the Oxidative Desulfurization of fuel

Sara Beshkoofeh ^a, Zahra Sedghi ^a beshkoofehs@gmail.com

^a Iranian Institutes of Research and Design in Chemical Industries (IRDCI-Acecr), Tehran, Iran

Abstract: The subject is to prepare one of the ODS catalyst. The mesoporous $CoMo/\gamma -Al_2O_3$ catalyst was prepared by incipient wetness impregnation method. Molybdenum was as an active metal and nickel was as a promoter. The catalysts were characterized XRD, BET, and ICP-MS.

Keywords: Oxidative; desulfurization catalyst; CoMo/γ-Al₂O₃; catalyst; fuel desulfurization

Introduction

The main source of acid rain and air pollution was sulfur impurities compounds of the fuels. So, sulfur impurities must be exist from the fuels [1, 2].

The HDS method is the current method of removing decreasing sulfur of fuel. This method is conducted under high pressure, high temperature and in the present of catalysts. [3].

The ODS method is a better method for sulfur removal of fuel in comparison with HDS method. The sulfur impurities are oxidized to sulfones. These products can be exit by extraction, adsorption, distillation, or decomposition [4].

Experimental Section

The boehmite powder was used as the precursor. The other raw materials are hydroxyethyl cellulose, ammonium hepta molybdate tetra hydrate, cobalt (II) nitrate. Boehmite powder was mixed with 5% HEC and water until to obtain homogeneous. The paste was extruded and dried at 25 °C. It was dried at 120 °C for 24 hr. Then it was calcined up to 620 °C in furnace. Co and Mo was impregnated on the γ -Al₂O₃ catalyst. Then, solution of the salts with γ -Al₂O₃ catalysts support was placed in the rotary evaporator at 50 °C for 2 hr. The samples were dried at 120 °C for 24 hr in an oven. Then catalyst was calcined up to 600 °C in a furnace.

Results and Discussion

The properties of γ -Al2O3 and CoMo/ γ -Al2O3 catalyst are shown in Table 1. The BET reults shoes in Fig.1 and 2. According to the IUPAC classification and Figure 2, all of the prepared mesopore CoMo/ γ -Al2O3 catalysts exhibited type IV isotherms with H2 hysteresis loop. Typical mesoporous materials due to complex pore networks are made up of pores with wide pore size distribution [5].





Fig.2. Adsorption/Desorption isotherms Table 1 shows the results of ICP-MS ICP-MS analysis of the prepared catalysts.

Table 1: ICP-INS results						
Catalyst	AI wt.%	Mo wt.%	Co wt.%			
γ-Al ₂ O ₃	54.97	-	-			
CoMo /γ-Al ₂ O ₃	54.97	8.36	3.80			

Fig. 3 shows the XRD results of the prepared catalyst. The results of the tests indicate that the amorphous phase of MoO₃ is observed on the support. Cobalt oxide (Co₃O₄) at 2θ = 32°,36°,37°,45° and 67°. For CoMoO₄, patterns of the template sample CoMo/γ-Al₂O₃ and only a small peak in the 2θ = 32°-37° is observed for the conventional sample CoMo/γ-Al₂O₃. Two peaks exist at 2θ = 45° and 67° for Co₃O₄, are close to specific peaks of γ-Al₂O₃ and it can be assigned to the overlap of defect Co₃O₄ and γ-Al₂O₃ [6-8].



Conclusions

In this article we added 5% nickel onto the 10wt% Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. The BET results of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst showed that the Co₃O₄, MoO₃ and γ -



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Al₂O₃ are appeared on prepared catalyst and the prepared catalyst is the same with commercial catalyst

References

[1] T. A. Saleh, "Characterization, Determination and Elimination technologies for Sulfur from Petroleum: toward Cleaner Fuel and a Safe Environment", Trends in Environmental Analytical Chemistry, 25 (2020), e00080.

[2] N. Ghorbani, G. Moradi, "Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina-silica: Process optimization by Box-Behnken experimental design", Chinese Journal of Chemical Engineering, 27 (2019) 2759-2770.

[3] S. Subhan, A. U. Rhman, A. Yseen, H. Rshid, M. Ishaq, M. Sahibzada, Z. Tong, "Enhancement in the active site exposure in a porphyrin-based PIL/graphene composite catalyst for the highly efficient conversion of CO₂", Fuel, 273 (2019) 793-805.

[4] J. Ancheyta, "Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling", Introduction of deactivation of heavy oil hydroprocessing catalyst, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2016).

[5] W. Wan Abu Bakar, Rusmidah, A. Abdul Aziz, W. Wan Mokhtar, Modern Chemistry & Application, (2015) 3: 1-3. [6] Rang H., Kann J., Oja V., "The Role of Molybdenum Oxide Based Catalysts on Oxidative Desulfurization of

Diesel Fuel", Oil Shale, 23 (2008) 164-176.

[7] Akbari A., Omidkhah M., Toufighi Darian J., "Preparation and characterization of MoO₃/Al₂O₃ catalyst for oxidative desulfurization of diesel using H₂O₂: effect of drying method and Mo loading", Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering, 6 (2012) 567-570.

[8] Parkhomchuk E. V., Lysikov A. I., Okunev A. G., Parunin P. D., Semeikina V. S., Ayupov A. B., Trunova V. A., Parmon V. N., "Meso/Macroporous CoMo Alumina Pellets for Hydrotreating of Heavy Oil", Industrial and Engineering Chemistry Reaserch, 52 (2013) 17117-17125.





The effect of Mo percent on the preparation of the Mo/γ -Al₂O₃ ODS catalyst

Sara Beshkoofeh ^a, Zahra Sedghi ^a beshkoofehs@gmail.com ^a Iranian Institutes of Research and Design in Chemical Industries (IRDCI-Acecr), Tehran, Iran

Abstract: The subject is to prepare one of the ODS catalyst. The mesoporous Mo/γ-Al₂O₃ catalyst with different percent of Mo (Molybdenum as an active metal) were prepared by incipient wetness impregnation method. The catalysts were characterized XRD, BET, and ICP-MS.

Keywords: Oxidative, desulfurization catalyst, Mo/y-Al₂O₃ catalyst, fuel desulfurization

Introduction

Although[1]. However, the In order to prepare transportation fuels with low sulfur components, sulfur impurities exist of the fuels [1, 2].

Recently, ODS process is used for reducing sulfur components of fuel. The refractory organic sulfur components are oxidized to their corresponding sulfones. These products can be removed by extraction, adsorption, distillation, or decomposition [3, 4].

Experimental Section

The boehmite powder was used as the precursor. The other raw materials are hydroxyethyl cellulose, ammonium hepta molybdate tetra hydrate. Boehmite powder was mixed with 5% HEC and water until to obtain homogeneous. The paste was extruded and dried at 25 °C. It was dried at 120 °C for 24 hr. Then it was calcined up to 620 °C in furnace. Different percent of Mo were impregnated on the γ -Al₂O₃ catalyst. Then, solution of the salts with γ -Al₂O₃ catalysts support was placed in the rotary evaporator at 50 °C for 2 hr. The samples were dried at 120 °C for 24 hr in an oven. Then catalyst was calcined up to 600 °C in a furnace.

Results and Discussion

The properties of γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst with different percent of Mo are shown in Table 1. The BET results shoes in Fig. 1 and 2.

According to the IUPAC classification and Figure 2, all of the prepared $Mo/\gamma-Al_2O_3$ catalysts exhibited type IV isotherms with H_2 hysteresis loop. Typical mesoporous materials due to complex pore networks are made up of pores with wide pore size distribution [5].



Fig. 2. ADS-DES Isotherm





 Table 1 shows the results of ICP-MS ICP-MS analysis of the prepared catalysts.

	BET			BJH (Adsorption branch)		
Catalyst	Avera ge Pore Diame ter (nm)	Surfa ce Area (m²/g)	Pore Volu me (cm ³ / g)	Pore Volu me (cm ³ / g)	Pore Radi us (nm)	Surfa ce Area (m²/g)
0wt.%M o	13.55	215.4 3	0.73	0.73	6.03	237.9 5
5wt.%M o	14.50	210.8 3	0.76	0.76	6.03	227.9 0
10wt.% Mo	15.46	203.9 7	0.78	0.78	6.03	221.1 7
15wt.% Mo	13.71	193.6 7	0.66	0.65	6.03	184.8 0
20wt.% Mo	13.70	173.2 0	0.62	0.62	6.03	180.3 1
10wt.% Mo, pH=1	12.83	177.3 6	0.56	0.56	6.03	190.7 0

Table 1. ICP-MS results Fig. 3 shows the XRD results of catalyst samples with different percent of Mo (0wt%, 5wt%, 10wt%, 15wt% and 20wt %). The results of the tests indicate when the amount of molybdenum is 0wt% and 5wt%, the amorphous phase of MoO₃ is observed on the support. When Mo content increases up to 10wt% MoO₃, 15wt% and 20wt% lead to the formation of the crystalline MoO3 with broad reflection centering at 2θ (23-27°). These 2θ (23-27°) were attributed to the MoO₃ with orthorombic phase. In all samples, two specific peaks are observed at 2θ (45 and 67°) related to γ -Al₂O₃. Hence, they are all due to the γ -Al₂O₃ crystalline structure. Accordingly, loading Mo does not affect the y-Al₂O₃ crystalline structure. Therefore, the catalyst with 10wt% Mo (PV=0.78 cm³/g, SA=203.97 m²/g, APD= 15.46 nm) was selected as the optimum molybdenum concentration [6, 7].



Conclusions

In this article we added 5% nickel onto the 10wt% Mo/γ -Al₂O₃ catalysts. The BET results of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst showed that the Co₃O₄, MoO₃ and γ -

 Al_2O_3 are appeared on prepared catalyst and the prepared catalyst is the same with commercial catalyst.

References

[1] T. A. Saleh., "Characterization, Determination and Elimination technologies for Sulfur from Petroleum: toward Cleaner Fuel and a Safe Environment", Trends in Environmental Analytical Chemistry, 25 (2020), e00080.

[2] N. Ghorbani, G. Moradi, "Oxidative desulfurization of model and real oil samples using Mo supported on hierarchical alumina-silica: Process optimization by Box-Behnken experimental design", Chinese Journal of Chemical Engineering, 27 (2019) 2759-2770.

[3] S. Subhan, A. U. Rhman, A. Yseen, H. Rshid, M. Ishaq, M. Sahibzada, Z. Tong, "Enhancement in the active site exposure in a porphyrin-based PIL/graphene composite catalyst for the highly efficient conversion of CO₂", Fuel, 273 (2019) 793-805.

[4] J. Ancheyta, "Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts: Fundamentals and Modeling", Introduction of deactivation of heavy oil hydroprocessing catalyst, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2016).

[5] W. Wan Abu Bakar, Rusmidah, A. Abdul Aziz, W. Wan Mokhtar, Modern Chemistry & Application, (2015), 3: 1-3.

[6] S. Imamura S., Sasaki H., Shono M., Kanaiy H., "Structure of Molybdenum Supported on γ , α , and κ -Aluminas in Relation to Its Epoxidation Activity", Journal of Catalysis, (1998) 177, 72–81.

[7] Escobar J., Barrer M., Gutierrez A., Cortes-Jacome M., Angeles-Chavez A., Toledo J., Solis-Casados D., "Highly Active P-doped Sulfided NiMo/Alumina HDS Catalysts from Mo-blue by Using Saccharose as Reducing Agents Precursor", Applied Catalysis B: Environmental, (2018) 237, 708–720.





Preparation of carbon dots as nano catalyst

Nikta Alvandi ^a, Neda Esfandiari ^{*b}, Maryam Ranjbar ^c, Saeed Karima ^d Corresponding Author E-mail: ne_esfandiari@sbu.ac.ir ^a Department of Life Sciences and Biotechnology, University of Shahid Beheshti ^b Department of Life Sciences and Biotechnology, University of Shahid Beheshti ^c Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P. O. Box: 3353-5111, Tehran, Iran.

^d Department of Clinical Biochemistry, Shahid Beheshti University of Medical Sciences

Abstract: During the past decades, multitudes of reports confirmed the impressive role of carbon dots (CDs) in the nanobiotechnology owing to their fantastic features. There are various applications that can be assigned to CDs and some of these applications put emphasis on the environmental facets of CDs, namely applications of nontoxic and recyclable nano catalysts. In this research, we synthesized CDs from citric acid and L-cysteine via hydrothermal method. Afterward, morphology features, like size, surface charge, functional groups, chemical structure, amorphous nature, and optical properties of synthesized CDs were investigated by dynamic light scattering (DLS), Atomic Force microscopy (AFM), zeta potential sizer, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRD), photoluminescence (PL) spectroscopy, and UV-visible spectroscopy, respectively. In addition of morphology results that confirmed miniscule nano size and negative charge of CDs, optical investigations verified maximum emission peak of CDs at excitation wavelength of 420 nm, displaying the green colour of CDs. The results suggest that the CDs have capability of catalytic activities.

Keywords: Carbon dots, L-cysteine, Nano catalyst

Introduction

Despite the fact that industrial developments barge their way into every facet of humanity life, environmental problems take their toll on environment and public health. For this purpose, the usage of solvent-free reactions and the application of non-toxic and recyclable catalysts can be considered as on of the suggestions. Although multitudes kinds of catalysts are available, synthesizing a type of catalyst with accurate selectivity and recyclability remains challenging [1]. Carbon dots (CDs) with high sensitivity and accuracy, simple preparation, and without particular conditions can be a grateful candidate for nano catalysts.

CDs as nano materials ranging less than 10 nm display fantastic features, such as interesting optical and electrochemical properties, high biocompatibility, low cytotoxicity, simple surface functionalization, and etc. There are myriads of synthesis methods for CDs like hydrothermal, pyrolysis, ultra-sonication, laser ablation, and etc. from different chemical and biological sources, such as chitosan, tea, coffee, ginger, garlic, citric acid, amino acids, proteins, and so on. In most of the aforementioned synthesis methods, carbonization is occurred by heat or pressure or a kind of energy source [2].

In this research, we reported a facile synthesis method from biological and chemical resources to synthesize CDs with their catalytic capability.

Experimental Section

Materials and instruments

Citric acid and L-cysteine were purchased from Ghatran shimi Co. and L-cysteine Merk Co., respectively. Deionized (DI) water was purified by a Milli-Q system.

The size and surface potential of CDs were recorded by dynamic light scattering (DLS) and zeta sizer, respectively by a Horiba SZ-100z. In addition, the morphology of CDs was performed by Atomic force microscopy (AFM) using a DME instrument (Dualscope C-26 with DME-SPM 2.1.1.2 software). The functional groups were tested by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (ABB Bomen, USA). X-ray powder diffraction (XRD) was performed using a Philips PW1730. Moreover, the fluorescence emission and UV-visible spectra of CDs were reported by a PerkinElmer LS45 fluorescence spectrophotometer and UV-visible spectrophotometer (PerkinElmer Lambda 2), respectively.

Preparation and characterization of CDs

We synthesized CDs from citric acid and L-cysteine by one-pot hydrothermal method. In details, 2 gr citric acid was added to 0.5 gr L-cysteine and 20 cc deionized water. Then, samples were transferred into a Teflon-lined autoclave and heated in oven at 200° C for 6 hours. The autoclave was then allowed to cool down. Then, NaOH (0.5 M) was added and final solution was centrifuged at 4500 rpm for 8 minutes. Eventually, obtained solution was filtered by a filter with pore size of 0.22 μ m to remove large particles. Finally, substantial amount of CDs solution was



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



freeze dried by Christ Alpha 3-4LSC basic instrument. Recovered CDs solution and powder were stored at 4 $^{\circ}$ C and -20 $^{\circ}$ C, respectively for further several analyses.

Finally for characterization and confirmation of CDs synthesis, size and surface charge of CDs were tested by DLS and zeta sizer, respectively. The surface chemical composition and its morphology were tested by FTIR, and AFM. The amorphous nature and the interlayer spacing of the CDs were measured by XRD. In addition, the fluorescence emission spectra and UV-visible spectra of CDs were examined at appropriate excitation wavelength.

Results and Discussion Characterization of CDs

As displayed by Fig. 1A, the size of synthesized CDs is reported 7.2 nm which are according with previous studies that reported less than 10 nm [3]. The surface charge of CDs is recorded -0.9 mV (Fig. 1B) like previous synthesized CDs [4]. In aspect of morphology, a diameter of 4.9 nm was measured by AFM analyses for synthesized CDs (Fig. 1C).



Fig.1. Characterization of CDs. **(A)** DIS illustrating the size of CDs; **(B)** zeta potentoal of CDsindicating negetive surface charge of CDs; **(C)** the morphology and the size of particles as exhibited by AFM analysis.

The FTIR spectra identifies a range of functional groups, including 3219 cm⁻¹ for N–H/O–H stretch, 1692 cm⁻¹ for C=O, 1551 cm⁻¹ for N-H bend, 1378 cm⁻¹ for C-O, 1268 cm⁻¹ for C-N, and 1109 cm⁻¹ for C–S (Fig. 2A) like most of the studies [5]. The observed X-ray diffraction pattern presents an amorphic and broad peak at $2\theta = 32.17^{\circ}$ with interlayer spacing of 2.7°, indicating planes C (002) and amorphous nature of synthesized CDs. The observed weak peak at $2\theta = 44.09^{\circ}$ indicates the irregular structure of carbon (Fig. 2B). These values are similar to those recorded in previous studies of CDs [6].



Fig. 2. Characterization of CDs. **(A)** FTIR determined different functional groups of the CDs; **(B)** XRD indicating the chemical structure and amorphous nature od the CDs. The photoluminescence (PL) intensity of CDs was investigated and the maximum emission peak was observed at excitation wavelength of 420 nm, confirming green fluorescence colour of CDs as same as most of the researches (Fig. 3A) [2]. The UV-visible spectra of CDs present an absorbance band at 220 nm and a shoulder at 340 nm, reflecting π - π * transition of C=C and n- π * transition of C=O, respectively (Fig. 3B). These values are in line with those recorded in previous studies of CDs [1].



Fig. 3. Optical properties of CDs. **(A)** the maximum fluorescence emission at appropriate excitation wavelength, proving green fluorescence of CDs. **(B)** the UV-visible spectra of CDs.

All of these indicated results confirm that sythesized CDs in this study have intersting optical features, suitable chemical structures and morphology, and miniscule size. Therefore, predesigned CDs can play a significant role in catalytic applications.

Conclusions

In this inquiry, we synthesized a nanoparticle based on CDs with bright future in catalytic applications via hydrothermal method. The nature of the prepared



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



CDs was confirmed through DLS test, zeta potential, AFM, FTIR, and XRD tests. The optical features of CDs were indicated by PL and UV-visible spectra. Our reported nanoparticle in this study can play a vital role in the future as nano catalyst by its sensitivity and accuracy.

References

[1] Ealias, A.M. and Saravanakumar, M.P. "A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 263, 3 (2017).

[2] Alvandi, N. Assariha, S. Esfandiari, "Off-on sensor based on concentration-dependent multicolor fluorescent carbon dots for detecting pesticides". Elsevier, 26 (2021) 100706.

[3] De, B. and Karak, N., "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice", RSC Advances, 3, 22 (2013), 8286–8290.

[4] Li, M. Yao, W. Liu, J. Tian, Q. Liu, L. Ding. J, Xue. Q, Lu. Q., and Wu, W, "Facile synthesis and screen printing of dual-mode luminescent NaYF4:Er,Yb (Tm)/carbon dots for anti-counterfeiting applications", Journal of Materials Chemistry C, 5, 26 (2017), 6512– 6520.

[5] Pei, S., Zhang, J., Gao, M., Wu, D., Yang, Y., and Liu, R., "Journal of Colloid and Interface Science A facile hydrothermal approach towards photoluminescent carbon dots from amino acids", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 439, (2015), 129–133.

[6] Rashidi, E., Esfandiari, N., Ranjbar, Z., and Alvandi, N, "Designing of a pH-activatable carbon dots as a luminescent nanoprobe for recognizing folate receptor-positive cancer cells", IOP Publishing: Nanotechnology, 33 (2022) 075103.

[7] Song, J., Zhao, L., Wang, Y., Xue, Y., Deng, Y., Zhao, X., and Li, Q, "Carbon quantum dots prepared with chitosan for synthesis of CQDS/auNPs for iodine ions detection", Nanomaterials, 8, 12 (2018).





MOF/Ferrite heterostructure: Efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of hexavalent chromium

Negin Khosroshahi, Vahid Safarifard*

Corresponding Author E-mail: vsafarifard@iust.ac.ir

Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran

Abstract: The MOF/ ferrite composite was facilely synthesized through the solvothermal method. The assynthesized UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ paramagnetic nanocomposite was characterized utilizing PXRD, FTIR, VSM, TGA, FESEM, EDX-mapping, BET, and UV-Vis DRS. The UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ enriched the synergistic interactions, upgraded the solar light fascination proficiency, and demonstrated outstanding detachment and enhancement in photocatalytic performance.

Keywords: Photocatalysis activity, Chromium reduction, Hazardous pollutants, Mangan ferrite;

Introduction

Heavy metal ions in wastewater have always been a serious threat to human beings. Therefore, Cr(VI) has become a major component of heavy metals in wastewater and is listed as one of the world's ten most harmful substances due to its huge toxicity [1]. MOF-based nanocomposites are promising materials for photocatalytic chromium reduction. Combining the MOFs with semiconductors can greatly enhance the photocatalytic properties due to their suitable bandwidth which is appropriate for electron separation and electron-hole pair formation [2]. In this work. UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ is used as photocatalyst for hexavalent chromium reduction and illustrates excellent performance under visible light irradiation.

Experimental Section

UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ nanocomposite was successfully synthesized by the solvothermal method at 120 °C. The synthesized nanocomposite was characterized by different analyses. Hexavalent chromium was reduced to Cr(III) by the prepared photocatalyst under visible light for 75 min in the presence of oxalic acid as a hole scavenger.

Results and Discussion

With the aim of enhancing the synergetic effect and semiconductors, UiO-66between MOFs NH₂/MnFe₂O₄ was designed. It was found that a combination of MnFe₂O₄ which was а superparamagnetic semiconductor, can improve the photocatalytic activity of UiO-66-NH₂ through improvement in the recombination rates in comparison to bare UiO-66-NH₂. So, UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ demonstrated 100% hexavalent chromium reduction at pH = 2 within 75 min. Also, a probable reaction mechanism was examined in Fig.1.



Fig.1. Schematic illustration of the proposed photocatalytic mechanism for Cr (VI) reduction over UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ nanocomposites.

Conclusions

In summary, UiO-66-NH₂/MnFe₂O₄ has been prepared by the facial solvothermal method. This new ferrite/MOF nanocomposite illustrates the high photoreduction performance of Cr(VI) to Cr(III) under visible light radiation (100% hexavalent chromium reduction at pH = 2 within 75 min). The new insight of this work is to provide a low-cost, separable, and stable photocatalyst, which can remove Cr(VI) as one of the heavy metals which have distractive effects on the environment.

References

- [1] Dai, D., et al., Amino-functionalized Ti-metalorganic framework decorated BiOI sphere for simultaneous elimination of Cr (VI) and tetracycline. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. 607: p. 933-941.
- [2] Koutavarapu, R., et al., Novel Z-scheme binary zinc tungsten oxide/nickel ferrite nanohybrids for photocatalytic reduction of chromium (Cr (VI)), photoelectrochemical water splitting and degradation of toxic organic pollutants. Journal of Hazardous Materials, 2022. 423: p. 127044.





Efficient removal of organic pollutants by a Ce-on-Zr-MOF-808 photocatalyst

Moein Darabi Goudarzi, Negin Khosroshahi, Vahid Safarifard* Corresponding Author E-mail: vsafarifard@iust.ac.ir Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran

Abstract: Herein, Zr-MOF-808 and Ce-MOF-808 are combined to construct a MOF-on-MOF hybrid named Ce-on-Zr-MOF-808 as an efficient photocatalyst. UV–visible spectra showed that Ce-on-Zr-MOF-808 harvests solar light effectively compared to bare MOFs. The photocatalytic experiment indicated that the Ce-on-Zr-MOF-808(1:1) exhibited superior reduction efficiency of Cr(VI) (100%) at pH 2. **Keywords:** Photodegradation; Pollutants; Sunlight; MOF-on-MOF;

Introduction

The ecosystems and human health were seriously threatened by hexavalent chromium (Cr(VI)) in wastewater [1]. The heterogeneous photocatalysis technique was proposed as an effective method by researchers to solve this challenging environmental issue [2]. Metal-organic frameworks (MOFs), as a class of organic-inorganic hybrid materials with adjustable surface area and tuneable pore volume, and structural flexibility [3]. In comparison with the prevalent photocatalysts, MOFs have more advantages. High surface area and desirable topology are their unique flair that could facilitate fast transport and suitable accommodation of targeted molecules. The combination of MOFs, enhances the synergetic effect between them, as a result, the photocatalytic performance has improved.

Experimental Section

Ce-on-Zr-MOF-808 was synthesized using an epitaxial growth method (Fig.1). Different mass ratios of Ce-on-Zr-MOF-808 were synthesized to investigate the role of bandgap in photocatalytic performance. The samples were characterized by PXRD, BET, DRS, IR, SEM, and TEM. Finally, the synthesized structures utilized in Cr(VI)-contained water under visible light irradiation.

Results and Discussion

In this article, Ce-on-Zr-MOF-808 was designed as an efficient photocatalyst through the epitaxial method for the reduction of Cr(VI) to Cr(III) by using visible light irradiation. SEM and TEM images confirmed the successful decoration of Ce-MOF-808 on Zr-MOF-808. Meantime the effect of pH value, different hole scavengers, water sources, and air bubbling has also been investigated in detail to reach optimum reaction conditions.



Fig.1. Synthesis methods of Ce-MOF-808, Zr-MOF-808, and Ce-on-Zr-MOF-808

Conclusions

In summary, Ce-MOF-808, Zr-MOF-808, and their hybrid MOFs are used as adsorption–photoreduction systems to capture Cr(VI) and reduce it to Cr(III). As a result, Ce-on-Zr-MOF-808(1:1) had a better performance than the others. Exceptionally, Cr(VI) was entirely reduced to Cr(III) in 45 min at pH=2 and the MOF was recycled for five cycles. This may occur due to the lower bandgap of Ce-on-Zr-MOF-808(1:1) which causes absorption photons more convenient than the others and helps to enhance the photocatalytic efficiency.

References

- Luo, L., et al., Indium sulfide deposited MIL-53 (Fe) microrods: Efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of hexavalent chromium. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. 606: p. 1299-1310.
- [2] Sane, P., et al., Photocatalytic reduction of chromium (VI) using combustion synthesized TiO2. Journal of environmental chemical engineering, 2018. 6(1): p. 68-73.
- [3] Lee, J., et al., Metal–organic framework materials as catalysts. Chemical Society Reviews, 2009. 38(5): p. 1450-1459.





Facile synthesis of a stable (EA)₂Pt(OH)₆ solution as platinum precursor for threeway catalyst.

Faeze Farrokhpey ^a, Zeinab tahmasebi ^{*b}, Rohullah Kashanaki ^c

Corresponding Author E-mail : lab@samcat.co

- ^a Research Department of Sanat Afarin Mahan Company, Baharestan Industrial park, Alborz, Iran.
- ^b Research Department of Sanat Afarin Mahan Company, Baharestan Industrial park, Alborz, Iran.
- ^c Research Department of Sanat Afarin Mahan Company, Baharestan Industrial park, Alborz, Iran

Abstract: An aqueous solution of bis (ethanolammonium) hexahydroxo platinate (IV) ((EA)₂Pt(OH)₆) was synthesized from platinum bar as the starting material, through digestion, hydrolysis, neutralization and dissolution processes. Eventually catalytic activity of the synthesized compound which was employed in a three-way catalyst (TWC) catalyst was assessed and the candidate compound showed the satisfied results. **Keywords:** Bis (ethanolammonium) hexahydroxo platinate (IV), Three-way catalyst, Platinum bar.

Introduction

Supported Platinum catalysts are used in a wide range of industrial applications including pharmaceutical. petrochemical, electrocatalysis, particularly emission control systems to purify detrimental gasses related to tailpipes' exhaust. Since 1970s, three-way catalyst (TWC) is employed for a various of petrol vehicles [1]. The TWC is designed to concurrently perform oxidation of CO and hydrocarbons to CO₂ and reduction of NOx to N₂ and H₂O [2-5] through Platinum Group Metals (PGM; Pt, Pd, Rh) as the active components [6-9]. There is a considerable diversity in commercially platinum compounds for instance hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆), or ammine compounds of the platinum group metals, e.g. Pt(NH3)₄Cl₂, tetraammine platinum(II) hydroxide and Pt nitrate have been used as Pt precursors to produce emission control systems. Platinum nitrate has a low thermal stability and catalysts which are comprised of chloridecontaining precursors enable to have corrosive effects, lessen catalytic activity moreover a shortened life [10-12]. To prevent aforesaid dilemmas, use of none-chloride precious metal precursors is desirable [13]. There are numeraous PGM compounds which are chloride-free of their formula, however have high extant chloride ion due to their defect synthesis method therefore can be removed by complicated and thus expensive processes, for instance ion exchange processes [12]. In this work, we aim to provide an economical and inexpensive synthesis method to prepare a low-halogen, particurly lowchloride ion, soluble and stable platinum aqueous solution compound. However, currently regarding (EA)₂Pt(OH)₆, there are few literatures on the synthesis method of this compound and are all maintained confidential moreover the complete synthesis method and effective parameters have not yet been revealed in the literatures [15-17]. Eventually, catalytic performance of the synthesized platinum compound as active metal of a three-way

catalyst was considered by light-off test under stochiometric conditions.

Experimental Section

This study presents a synthesis method of (EA)₂Pt(OH)₆ which is obtained by a large amount of research and tests to optimize effective underlying parameters to provide a confident method. The synthesis of the novel precursor starts from platinum bar as starting raw material, to synthesize hexachloroplatinc acid by aqua regia dissolution, add alkali compound to obtain sodium hexahydroxoplatinate(IV), add HNO₃ (2M) to prepare intermediate compound hexahydroxoplatinic acid, finally dissolve it to obtain target compound with ethanolamine. This synthetic method is all carried out under normal pressure, simple to operate, process is easy to control in a yield of more than 97% with low chloride and sodium content. To evaluate catalytic activity of the synthesized platinum compound, an aqueous catalytic slurry called washcoat was prepared in which the platinum compound (1 g/lit) was impregnated on gamma-Alumina (75 g/lit) and an oxygen storage material (75 g/lit). The washcoat slurry was coated on a ceramic monolith (600 cpsi, 6mil) then the coated carrier is dried and calcined at 550°C for 3 hours. The samples were characterized with a FT-IR Spectrophotometer, Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), X-ray Diffraction, TGA-DTA and EDX-Mapping.

Results and Discussion

The phase purity and crystallographic nature of $Na_2Pt(OH)_6$, $H_2Pt(OH)_6$ and $(EA)_2Pt(OH)_6$ were identified using XRD and are shown in Fig. 1.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Fig.1. XRD pattern of (A) Na₂Pt(OH)₆, (B) H₂Pt(OH)₆ and (C) (EA)₂Pt(OH)₆. (D) High temperature X-ray diffraction of H₂Pt(OH)₆ from 25 to 800°C.

Thermal decomposition of Na₂Pt(OH)₆, H₂Pt(OH)₆ and (EA)₂Pt(OH)₆ were evaluated by TGA/DTA under air up to 1000 °C. As shown in Fig. 2A, the Na₂Pt(OH)₆ indicated no weight loss up to a temperature of 280 °C, above that it three H₂O molecules were released and Na₂PtO₃ was formed [18]. The thermolysis of H₂Pt(OH)₆ under air is viewed in Fig. 2B. TGA indicates slow loss of H₂O molecules and formation of PtO₂ at about 520°C, then quickly decomposing to Pt metal and O₂ above 580°C [13]. In order to evaluate thermal decomposition of (EA)₂Pt(OH)₆, Its aqueous solution was dried under vacuum to obtain orange (EA)₂Pt(OH)₆ solid . TGA curve showed weight loss between 72 to 160 °C which corresponds to the loss of an ethanolamine group. Another mass loss was observed between 160 and 190°C, which is related to the removal of the second ethanolamine and 3H₂O at the same time, to get PtO₂.H₂O (PtO(OH)₂) [15].



Fig.2. Thermogravimetric analysis of (A) Na₂Pt(OH)₆, (B) Na₂Pt(OH)₆ and (C) (EA)₂Pt(OH)₆.

The target product was characterized with FT-IR Spectrophotometer. To confirm whether ethanolamine was successfully bonded with Pt, the FT-IR spectra of pure ethanolamine and $(EA)_2Pt(OH)_6$ were recorded as shown in Fig. 3A and

Fig. 3B. The FT-IR spectra of $(EA)_2Pt(OH)_6$ exhibits the sharp peak at 500~600 cm⁻¹ that is related to Pt-O vibration [13]. Furthermore, from comparison of Fig. 3A and Fig. 3B it is found that both $(EA)_2Pt(OH)_6$ and pure ethanolamine samples have the same spectra with the absorption peaks of C-H, C-N, C-C, C-O, N-H and O-H [19]. This observation confirmed that combination of Pt and ethanolamine was performed.



Fig. 3. (A) FT-IR spectra of ethanolamine. (B) FT-IR spectra of (EA)₂Pt(OH)₆.

The EDX mapping was conducted to identify Pt distribution on the catalyst washcoat. It can be viewed from Fig. 4 that Pt particles were uniformly distributed on the catalyst washcoat.



Fig. 4. EDX mapping of the synthesized (EA)₂Pt(OH)₆ of the catalyst washcoat.

In order to evaluate the performance of the synthesized platinum compound which was used in the TWC catalyst, a synthetic gas mixture was flowed on the catalyst under stoichiometric condition. As it can be seen from Fig. 5, the temperature of 50% conversion of CO and hydrocarbon was 270°C, 382°C and it was not observed the light-off temperature of NOx pollutant due to lack of rhodium, additionally the high light-off temperature of CO and HC is related to absence of palladium and other additive in the catalytic slurry, however the activity of TWC catalyst was obvious that indicated the catalytic activity of the synthesized platinum compound and its uniform dispersion on the support.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 5. The conversion efficiency of CO, HC and NOx as function of feed temperature. [Conditions: space

velocity:75,000 h⁻¹; 0.4 % CO, 0.05% C₃H₆, 0.095% NO, 0.8 % O2, 14% CO₂ and balance N₂; ramp rate: 1°C/min]. **Conclusions**

In the current work, a facile approach to prepare bis (ethanolammonium) beyahydroxo platinate (IV)

(ethanolammonium) hexahydroxo platinate (IV)solution as an effective catalyst precursor was presented. Optimized values of the effective underlying parameters on the synthesis processes including molar ratio of platinum to ethanolamine, the amount of NaOH, percent of ethanolamine aqueous solution, reaction time and reaction temperature were obtained. The composition of the target compound was confirmed by FT-IR Spectrophotometer. The recommended method has advantages comprising simplicity to operate and easy to control, synthesis of a platinum compound with low content of chloride and sodium ions, particularly a high vield of 97% and the high catalytic activity. The target compound has high purity, proper water solubility. The synthesized $(EA)_2Pt(OH)_6$ displayed desirable catalvtic performance, therefore, it is recommended to prepare platinum supported catalysts.

References

[1] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. Xue, "Mechanisms for", Science, 270 (1995) 590-593.

[1] J. A. A. Van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E. S. Lox, "Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 10(1-3) (1996) 53-68.

[2] R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, "Catalytic air pollution control: commercial technology. John Wiley & Sons", (2016).

[3] L. L. Hegedus, J. C. Summers, J. C. Schlatter, K. Baron, "Poison-resistant catalysts for the simultaneous control of hydrocarbon, carbon monoxide, and nitrogen oxide emissions", Journal of Catalysis, 56(3) (1979) 321-335.

[4] Z. Nazarpoor, S.J. Golden, M. Launois, "Application of synergized-PGM with ultra-low PGM loadings as underfloor three-way catalysts for internal combustion engines", U.S. Patent 10,253,669 B2 (2019).

[5] L. Mussmann, D. Lindner, M. Votsmeier, E. Lox, Th. Kreuzer, "Single layer high performance catalyst", U.S. Patent 6,524,992 B2 (2003).

[6] Z. Zhou, M. P. Harold, D. Luss, "Enhanced NO, CO and C3H6 conversion on Pt/Pd catalysts: Impact of oxygen storage material and catalyst architecture", Catalysis Today, 360 (2021) 375-387.

[7] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives", Catalysis today, 77(4) (2003) 419-449.

[8] K. G. Rappé, C. DiMaggio, J. A. Pihl, J. R. Theis, S. H. Oh, G. B. Fisher, K. C. Howden, "Aftertreatment Protocols for Catalyst Characterization and Performance Evaluation: Low-Temperature Oxidation, Storage, Three-Way, and NH 3-SCR Catalyst Test Protocols", Emission Control Science and Technology, 5(2) (2019) 183-214.

[9] K. S. Bong, K. Karinshak, P. W. Chen, S. Golden, M. P. Harold, "Coupled methane and NOx conversion on Pt + Pd/Al2O3 monolith: Conversion enhancement through feed modulation and Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄ spinel addition", Catalysis Today 360 (2021) 284-293.

[10] A. B. Venediktov, S. V. Korenev, D. B. Vasil'chenko, A. V. Zadesenets, E. Y. Filatov, S. N. Mamonov, E. Y. Semitut, "On preparation of platinum (IV) nitrate solutions from hexahydroxoplatinates (IV) ", Russian Journal of Applied Chemistry, 85(7) (2012) 995-1002.

[11] D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev, "Speciation of platinum (IV) in nitric acid solutions". Inorganic chemistry, 52(18) (2013) 10532-10541.

[12] E. Woerner, R. Karch, A. Rivas-Nass, A. Doppiu, "Method for producing aqueous preparations of complexes of platinum group metals", U.S. Patent 9,856,280 B2 (2018).

[13] D. Dou, D. J. Liu, W. B. Williamson, K. C. Kharas, H. J. Robota, "Structure and chemical properties of Pt nitrate and application in three-way automotive emission catalysts", Applied Catalysis B: Environmental, 30(1-2) (2001) 11-24.

[14] B. Xiangguang, Y. Jinfu, Y. Jianmin, W. Huoyin, L. Jun, Z. Yunkun, Q. Shan, "Optimization on Preparation of Ethanolamine Hydroxyl Platinum (IV) by Response Surface Methodology", Rare metal materials and engineering, 45(8) (2016) 2176-2181.

[15] Y. Juan, X. Wen-zheng, Z. Chuan, Y. Qing-song, G. An-li, L. Wei-ping, Ch. Jia-lin, "Synthesis and properties of bis (ethanolammonium) hexahydroxo platinate (IV) as a new precursor for supported platinum catalysts", Journal of Yunnan university,39 (2) (2017) 283-287.

[16] 卢军, 毕向光, 杨金富, 王火印, 赵云昆, 余建民, 夏文正, "Precursor for preparing platinized catalyst and synthesis method thereof" (2014).

[17] 余娟, 叶青松, 刘伟平, 常桥稳, 晏彩先, 姜婧, "Method for preparing stable 6-hydroxyl platinum (IV) acid diethanolamine water solution" (2014).

[18] D. E. Bugaris, M. D. Smith, H. C. zur Loye, "Hydroflux crystal growth of platinum group metal hydroxides: $Sr_6NaPd_2(OH)_{17}$, $Li_2Pt(OH)_6$, $Na_2Pt(OH)_6$, $Sr_2Pt(OH)_8$, and $Ba_2Pt(OH)_8$ ", Inorganic chemistry, 52(7) (2013) 3836-3844. [19] E. Y., Muslih, K. H. Kim, "Characteristics of Cu_2ZnSnS_4 thin film prepared by calcination and sulfurizing of metal (Cu, Zn, Sn)-ethanolamine precursor complexed from metal (Cu, Zn, Sn)-hydrate", Chalcogenide Lett, 12 (2015) 349-355.





Magnetic chitosan hydrogel/PVA: a novel and efficient catalyst for the synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole and 1,4-dihydropyridine derivatives

Zahra Sadat, Ali Maleki *, Reza Eivazzadeh-Keihan, Amirhossein Dabiri

Corresponding Author E-mail : maleki@iust.ac.ir

Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran

Abstract The exploit of natural materials in the production of magnetic nanocomposites and the optimization of syntheses can be considered as one of the main fields of research. In this regard, the catalytic application of PVA / cross-chitosan hydrogels in the synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole and 1,4-dihydropyridine derivatives was investigated.

Keywords: Chitosan hydrogel, Magnetic Catalyst, Heterocyclic compounds

Introduction

Despite many concerns in the separation of homogeneous catalysts from the reaction medium and the difficulties in the recovery processes and its repeated use, utilization of magnetic nanoparticles in the development of catalysts has been the focus. .In addition ,since it does not require different steps and materials to purification, magnetic separation can be classified as environmentally friendly and optimal method. Heterocyclic polyhydroguinolines and Dihydropyrano 2,3-c] pyrazole compounds, which have many applications in the field of medicine and pharmacology, are one of the most remarkable compounds for researchers to develop new methods of their synthesis [2]. In this report, a green approach using inexpensive and available catalysts that have no potential hazard to nature for the easy and optimal synthesis For both mentioned syntheses have been developed. the listed heterocyclic compounds synthesized in green method under mild conditions and with high productivity by developing magnetic PVA loaded chitosan hydrogels as catalysts [1].



Fig.1. (a, b) Synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole derivatives and synthesis of polyhydroquinoline derivatives.(c) FE-SEM images of magnetic
PVA/crosslinked chitosan hydrogel.(d) Graphical abstract (e) The FT-IR spectrum of (a) chitosan, (b) chitosan hydrogel, (c) magnetic PVA/crosslinked chitosan hydrogel nanocomposite.

Experimental Section

In the first step, chitosan hydrogel is synthesized by cross-linking with terephthaloyl thiourea and then by adding PVA powder, increasing mechanical strength and new chemical properties are obtained in the hydrogel. The composite is magnetized by Fe_3O_4 . The composite was then used as a catalyst in the synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole derivatives and synthesis of polyhydroquinoline derivatives.

Conclusions

for the first time, the catalytic application of PVA/crosslinked chitosan hydrogel in the synthesis of dihydropyrano [2,3-c] pyrazole and 1.4dihydropyridine derivatives was investigated. The high efficiency of the expected product, the low completion time of the reaction and its performance at room temperature without the need for special conditions, promise the emergence of a highperformance magnetic nanocatalyst .In addition to the mentioned advantages, due to the industrial and environmental importance of recvclina and Reusability of the catalyst, the performance of the produced catalyst was evaluated several times, which shows the good stability of the catalyst performance in reuse. Also, the optimal reaction conditions at room temperature in 20 minutes, 0.8 g of PVA and 0.01 g of catalyst and ethanol were identified as suitable solvents. to identify the nanocomposite, various analysis methods such as FT-IR, FE-SEM, etc., used.

References

[1] Dutta, P.K., J. Dutta, and V. Tripathi, Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. 2004. [2] Domling, A., W. Wang, and K. Wang, Chemistry and biology of multicomponent reactions. Chemical reviews, 2012. **112**(6): p. 3083-3135.





Hydrogen release from boron-containing compounds by catalytic reactions

Rouzbeh Aghaei Hakkak ^a, Maryam Ranjbar^{*b}, Thomas Schleid ^a Corresponding Author E-mail: marandjbar@irost.ir ^a Institute of Inorganic Chemistry, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany ^b Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P. O. Box: 3353-5111, Tehran, Iran.

Abstract: Replacing the fossil fuels is one the main goals for researchers. Hydrogen is one of the most promising resource for energy. Solid hydrogen carriers are promising candidates for providing electricity by hydrogen as fuel by fuel cells and its application in the maritime industry. Here, cathalytic hydrolysis of sodium borhydride and hydro borates have been studied. Catalytic hydrolysis of metal borohydrides and hydroborates is very useful for use in the maritime industry because the water required for this process can be produced on the ship. The use of this method significantly reduces carbon dioxide emissions in nature. The most effective catalyts are Ru, Pt and Au. Some low-cost metals such as cobalt, nickel, and copper have been extensively studied. Exothermic reaction with these types of catalysts leads to a significant loss of catalytic activity. Using suitable ssupporting metal catalysts with morphology and specific surface area control, are good candidates for this purpose. We were succeeded to synthesis three new hydroborate compounds: $(N_2H_5)_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2 N_2H_4$, (I), $(N_2H_5)_2[B_{12}H_{12}] \cdot H_2O$, (II), and $(H_3O)_2 [B_{12}(OH)_{12}] \cdot 3H_2O$, (III). The hydrogen release of such compounds have not been yet studied.

Keywords: Solid hydrogen carriers, hydrogen storage, metal borohydrides, hydroborates

Introduction

The global warming due to carbon dioxide emission from consumption of fossil fuel is the main source of many environmental problems. Based on studies the best replacement for fossil fuels is hydrogen gas. Energy density of hydrogen (142MJ/Kg) is up to 3 time more than gasoline (42 MJ/Kg) [1] and the result of hydrogen combustion is water which is totally environmentally friendly product. Hydrogen can be stored in molecular form as liquid or gas in cryogenic tanks in which are expensive and under high pressures. Solid hydrogen carriers as solid form in including metal hydrides, MH, such as alanites, MAIH₄, borohydrides, MBH₄, and hydroborates (B₁₂H₁₂)²⁻ [2,3].

The hydro borates like $closo-[B_{10}H_{10}]^{-2}$ and $closo[B_{12}H_{12}]^{-2}$ are good alternatives for metal borohydrides as they are non-toxic and stable. As shown in Fig. 1, their hydrogen storage capacities' are comparable to that of sodium borohydride.

	system weights % (wt. H ₂ /wt. boranes + wt. H ₂ O) X 100	
NaBH ₄ + 2 H ₂ O Catalyst NaBO ₂ + 4 H ₂	Lisalts NH ₄ salta Na salts K salts 6.5 %	
[B ₁₁ H ₁₄] [*] + 34 H ₂ O Rh Catalyst → B(OH) ₄ ⁺ + 10 B(OH) ₈ + 24 H ₂	6.38 % 6.29 % 6.25 % 6.12 %	
[B ₁₂ H ₁₂] ²⁺ + 38 H ₂ O <u>H Catalyst</u> 2 B(OH) ₄ + 10 B(OH) ₃ + 25 H ₂	6.00 % 5.80 % 5.73 % 5.53 %	
$[B_{10}H_{10}]^{2+} + 32 H_2O \xrightarrow{Rh Catalyst} 2 B(OH)_4^- + BB(OH)_3 + 21 H_2$	5.93 % 5.75 % 5.67 % 5.44 %	
Fig. 1. Hydrogen releases wt % of th	e borane compounds	
[3].		

The hydroborates are unreactive toward water and they can be used as fuel blends [4,5].

In this research work we consider different catalytic reactions for hydrogen releasing from metal hydro borates and metal borohydrides. Our purpose is studding hydrogen production from three new hydroborate compounds: (N₂H₅)₂[B₁₂H₁₂]. 2 N₂H₄, (I),

 (N_2H_5) $_2[B_{12}H_{12}]$ · H_2O , (II), and $(H_3O)_2$ $[B_{12}(OH)_{12}]$ · $_3H_2O$, (III) [6]. The hydrogen release of such compounds have not been studied yet.

Discussion

Sodium borhydrid can react with water and produce some amount of hydrogen, but for higher yeild and more efficancy in room temprature catalyst have to exsist in the reactor.

$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2$

Various catalyst has been applied for this purpose. The most favorable catalyst for hydrolysis of sodium borohydride is rhodium, platinum and palladium but because of price and rarity of this elements, they are not suitable catalyst for large scale H₂ production. Many researchers try to synthesis none-noble catalyst for this purpose. Gamma alumina and titanium oxide are suitable support for noble metal catalyst [7]. series of magnetic CoFe₂O₄-modified TMNPs (including Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, and Ag) shows catalytic behavior for catalytic hydrolysis of borohydrides [1]. Another study shows that TiO₂ nanotubes can act as catalyst for hydrolysis of hydrogen [8]. Nickle and cobalt were used in study as catalyst the result is depicted in table 1 [9].

	•			_
Table1:	none	noble	cataly	st

	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •				
Catalyst	Powder size	Hydrogen generation rate (ml/min/g catalyst)			
Ni powder	0.1 µm	19.5			
Co powder	1-2 µm	126			
NiCl ₂ .6H ₂ o	Granule	9.8			
CoB ₂	Granule	486.3			
NiB ₂	Granule	18.3			

However this none noble catalyst were applied successfully for hydrogen production, they have a



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



great problem in use. The high surface area they were agglomrated and rapidly losing ther catalytic behavior. Still challenges remain in this field which is not solved yet which includes cost, invormentaly friendly and long operative catalytic cycle. The hydrogen production from the hydrolysis of closo- $[B_{10}H_{10}]^{-2}$ and closo $[B_{12}H_{12}]^{-2}$ under Rh catalyst at 80 °C has been performed. Fig. 2 shows the equivalent of released hydrogen as a function of time under Rh metal catalyst with low specific surface area 0.077 m2/g at 80 °C. The hydrogen release was confirmed by ¹¹B NMR. The closoK₂B₁₀H₁₀ releases hydrogen more rapidly than the closo-K₂B₁₂H₁₂. In our future work we will consider the new compounds (I), (II) and (III).



Amount of hydrogen generated from the rhodium catalyzed hydrolysis of borane anions, closo-K2B10H10 (0.013 M), closo-K2B12H12 (0.013 M), with Rh metal catalyst (10 mol%, 1.4 mg, w0.077 m2 surface area) at 80 °C [3].

Conclusions

Solid hydrogen carriers are good candidates for safe and environmental frindly hydrogen production for hydrogen-driven devices such as proton exchange membrane fuel cells or solid oxide fuel cell to for electricity marritime producing industry applications. The hydroborate anions can be considered as safer and less toxic alternatives to unstable NaBH₄ for years hydrogen storage uses. Catalytic hydrolysis of metal borhydride is one of the promising methods for safe and none hazardous hydrogen production. Noble metal catalyst are most effective in compare to none noble catalyst.

The hydroborate anions are good candidates respect to metal borohydrides as highly stable, non-toxic, environmentally friendly and non-flammable materials. The hydrolysis of them take place in the presence of Rh catalyst. But there is challenges for replacing it with low price metal atomes and using support materials like SiO₂ or Al₂O₃. Syntesyzing of new more hydrogen rich hydroborates like compounds (N₂H₅)₂[B₁₂H₁₂]. 2 N₂H₄, (I), (N₂H₅) 2[B₁₂H₁₂]· H₂O, (II), and (H₃O)₂ [B₁₂(OH)₁₂]·3H₂O, (III) are very promising as solid hydrogen carriers for the fueture. Study of suitable catalyst for their hydrolyses will be tack place

References

[1] Y. Wang and X. Liu, "Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production Using Magnetic Recyclable CoFe₂O₄-Modified Transition-Metal Nanoparticles," ACS Appl. Nano Mater. 4 (2021) 11312–11320.

[2] Fakiolu E. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. Int J Hydrogen Energy, 29 (2004) 1371-1376. https://doi.org/10.1016/ j.ijhydene.2003.12.010.

[3] Alexander V. Safronov, Satish S. Jalisatgi, Han Baek Lee, M. Frederick Hawthorne, Chemical hydrogen storage using polynuclear borane anion salts, Int J Hydrogen Energy 36 (2011) 234-239.

[4] Muetterties EL, Balthis JH, Chia YT, Knoth WH, Miller HC. Chemistry of boranes. VIII salts and acids of $-[B_{10}H_{10}]^{-2}$ and $[B_{12}H_{12}]^{-2}$, Inorg Chem 3 (1964) 444-451.

[5] Kelly MT, Wu Y, Brady JC, Hawthorne MF. Fuel blends for hydrogen generators, U.S. Patent Application No. 20050132640 (2005).

[6] Zimmermann Lucas W. PhD thesis, under supervision of Prof. Dr. Schleid Thomas, Darstellung und Charakterisierung neuer salzartiger Dekahydrocloso-Dekaborate und Dodekahydro-closo-Dodekaborate sowie deren selektive Hydroxylierung und Halogenierung (2013).

[7] Simagina VI, Storozhenko PA, Netskina OV, Komova OV, Odegova GV, Larichev YV, Ishchenko AV, Ozerova AM., "Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds," Catal. Today, 138 (2008) 253–259.

[8] Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., Akbari M., Tafazoli Motie P., "Hydrogen evolution from catalytic hydrolysis of NaBH4: Comparative study between the catalytic activity of TiO₂ nanotubes with various arrangements," J. Nanostructures, 9 (2019) 587–599.





Surface modification of SBA-15 by 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes

Dorsa Ebrahimi, Ghodsi Mohammadi Ziarani *, Negar Rezaei Miandashti, Sadaf Karamzadeh, Fatemeh Mohajer

Corresponding Author E-mail : gmohammadi@alzahra.ac.ir

Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, 1993893979, Iran

Abstract: SBA-Pr-Ald was synthesized via functionalization of SBA-15 in the presence of 2-chloroquinoline-3-carbaldehyde in reflux conditions. The functionalized nano-material was characterized by several techniques including FT-IR, TGA, XRD, and BET.

Keywords: Nano-porous, SBA-15, 2-Chloroquinoline-3-carbaldehydes, Catalyst, Surface modification

Introduction

In recent years, surface modification of nanoporous materials has been a center of attention due to a variety of useful applications in terms of catalysis, separation, drug delivery, and sensors [1]. Nanoporous materials have been classified in terms of pour size: microporous (<2 nm), mesoporous (2-50 nm), and macroporous (<50 nm) [2]. Among the various kinds of mesoporous materials, silica is more widely used. Different types of mesoporous silica, ordered SBA-15, were synthesized and applied because of their large pore size, high surface area, excellent thermal stability, constant hexagonal channels, and dense walls [3-8].

2-Chloroquinoline-3-carbaldehydes are one of the most interesting and applicable materials due to their high reactive aldehyde and chlorine group. In this article, SBA-15 was modified by 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes [9].

Experimental Section

SBA-Pr-Cl (1 g) was dispersed in dry toluene. 2chloroquinoline-3-carbaldehyde (0.958g, 5 mmol) and K_2CO_3 (0.691g, 5 mmol) were added to the mixture of reaction. It was refluxed for 5 days. After filtration, the white powder was obtained, and then it was washed with water and acetone.

Results and Discussion

In Scheme 1 the overall procedure of the modification is shown. Initially, SBA-Pr-Cl was functionalized with 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes in the presence of K_2CO_3 in reflux conditions to provide SBA-Pr-Ald. The product was fully characterized by multiple methods such as FT-IR, TGA, XRD, BET, etc.

Conclusions

SBA-Pr-Ald was formed through the reaction of SBA-15 with 2-chloroquinoline-3-carbaldehydes and characterized by different methods.



Scheme 1. Schematic modification of SBA-Pr-Cl. References

[1] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, "Sulfonic acidfunctionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO3H) as solid acid catalyst in organic reactions", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 397 (2015) 166-191.

[2] S. Liu, J. Ma, S. Sang, T. Wang, Y. Du, H. Fang, "The effects of supercritical CO₂ on mesopore and macropore structure in bituminous and anthracite coal", Fuel, 223 (2018) 32-43.

[3] H. Alamgholiloo, S. Rostamnia, N. Noroozi Pesyan, "Extended architectures constructed of thiourea-modified SBA-15 nanoreactor: a versatile new support for the fabrication of palladium pre-catalyst", Applied Organometallic Chemistry, 34 (2020) e5452.

[4] J.Ń. Appaturi, M.R. Johan, R.J. Ramalingam, H.A. Al-Lohedan, "Highly efficient green mesostructured urea functionalized on SBA-15 catalysts for selective synthesis of benzlidenemalononitrile", Microporous and Mesoporous Materials, 256 (2018) 67-74.

[5] K.-k. Miao, X.-I. Luo, W. Wang, S.-f. Guo, F.-j. Cao, Y.-q. Hu, P.-m. Chang, G.-d. Feng, "One-step synthesis of Cu–SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance", Microporous and Mesoporous Materials, 289 (2019) 109640.

[6] M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau, "Highly efficient CuO/ZnO/ZrO₂@ SBA-15 nanocatalysts for methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO₂", Applied Catalysis B: Environmental, 258 (2019) 117941.

[7] H. Vojoudi, A. Badiei, S. Bahar, G. Mohammadi Ziarani, F. Faridbod, M.R. Ganjali, "Post-modification of nanoporous silica type SBA-15 by bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide as an efficient adsorbent for arsenic removal", Powder Technology, 319 (2017) 271-278.

[8] P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, R. Raja, H. Yamashita, "Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications", Nanoscale, 12 (2020) 11333-11363.

[9] G. Mohammadi Ziarani, R. Moradi, F. Mohajer, A. Badiei, "2-Chloroquinoline-3-carbaldehyde modified nanoporous SBA-15propylamine (SBA-Pr-NCQ) as a selective and sensitive Ag+ ion sensor in aqueous media", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 161 (2022) 110399.





Synthesis and characterization of inorganic nanostructures modified by graphite carbon nitride, their application and chemical kinetics studies

Malihsa Tomzar *, Hadi Fallah Moafi, Mohammad Moghadam

Corresponding Author E-mail : malihsatmz@gmail.com

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O. Box: 41335-1914, Rasht, Iran

Abstract: This study was performed to investigate and optimize the photocatalytic activity of $SnO_2/g_C_3N_4$ nanocomposite for degradation of methylene Blue dye in aqueous systems using visible light. We used the co-precipitation method to synthesize SnO_2 and ultrasonic method to dop it with $g_C_3N_4$. **Keywords:** SnO_2 , $g_C_3N_4$, Methylene blue, Photocatalysis, Visible light

Introduction

The use of nanomaterials in water treatment methods is one of the methods that has been considered by many researchers in recent years. graphite-like carbon nitride (g C₃N₄) is used as on efficient photocatalyst in the presence of visible light to destroy organic pollutants due to its strong visible light absorption, high thermal and chemical stability, low cost and non-toxicity. nevertheless the fast recombination of the photogenerated electron hole hampering pairs, industrial application of photocatalytic techniques in degradation of contaminants water. To minimize in the recombination of these electron hole pairs, some strategies have been developed, such as the combination of g_C₃N₄and other semiconductor photocatalysts(SnO₂,TiO₂,...) is considered [1,2]. This interaction and synergy between SnO₂ and g C₃N₄ increases the separation of the electron hole pairs produced, which speeds up their migration between the hetrogenety of SnO₂ nanoparticles and g C₃N₄ nanosheets thus facilitating degradation[3]

Experimental Section

SnO₂/g C₃N₄ nanocomposites were synthesized by co-precipitation combined with ultrasonic method and charactrized, then their photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of methylene blue dye as organic pollutants under visible light. To the photocatalytic test. perform some nanocomposites in mg were added to 50 ml of methylene blue solution at a specified concentration and stirred in the dark for 15 minutes for equilibrium of adsoption_desorption. The amount of methylene blue dye adsorption was determined on the surface of the photocatalyst. The sample was then irradiated with visible light. The amount of adsorption was measured at 15, 30, 45, 60, 90 minutes and the amount of contaminant degradation was investigated. By performing photocatalytic tests, the optimal value for the concentration of dye solution, amount of photocatalyst, pH, weight percentage of composite and time were found.

Results and Discussion

After optimizing all parameters, it was observed that the highest percentage of destruction of 93/79% is obtained in the following conditions:

pH equals to 8, 0.06 g of photocatalyst in 50 ml of methylene blue solution with concentration of 1×10^{-5} molar, photocatalyst with 10% molar percentage, 5 drops of H₂O₂ oxidant with concentration of 0.02 molar and 90 minutes under visible light irradiation.



Fig.1. photodegradation of methylene blue in the presence nanocomposite $SnO_2/g_C_3N_4$ with molar percentages of 5% , 10% , 15% under visible light radiation (Test conditions: pH equal to 8, Concentration 1×10^{-5} molar of dye and in 90 minutes)

Conclusions

In this study, nanocomposite $SnO_2/g_C_3N_4$ was successfully synthesized and after optimizing the conditions, the degradation percentage was 93% and after 5 cycles of reuse of the photocatalyst, the degradation percentage was reduced to 88.46 %, which is very acceptable.

References

[1] J.Wen, J. Xiea, X. Chenb, X. Li, "A review on g-C3N4-based photocatalysts", Appl. Surf. Sci, 33598 (2016) 52

[2] R. Yin, Q. Luo, D. Wang, H. Sun, Y. Li, X. Li, J. An, "SnO2/g-C3N4 photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity", J Mater Sci, (2014) 49:6067– 6073

[3] Adewumi Olufemi Oluwole and Olatunde Stephen Olatunji," Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous systems under visible light irridiation using needle-like SnO2 nanoparticles anchored on exfoliated g-C3N4", Environmental Sciences Europe, (2022) 34:5





The synthesis of new unsymmetrical salamo immobilization on MCM-41 by grafting and this catalytic activity in epoxidation of styrene

Majid Kandi^a, Goldasteh Zarei *^a, Saeed Rayati^b, Farrokh Roya Nikmaram^a, Jamshid Najafpourr^a Corresponding Author E-mail:goldasthe@yahoo.com

^a Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

^b Department of Chemistry, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, PO Box16315 -1618 Tehran15418, Iran.,

Abstract: The new unsymmetrical salamo complex was synthesized and supported on MCM-41 through the condensation of 1, 4- diisocyanatobutane (DIC) and 2, 4-dihydroxybenzadehyd by multi-grafting method. The immobilized unsymmetrical (salamo) Mn (II) complex was used in epoxidation styrene with H₂O₂. **Keywords:** catalyse of epoxidation, MCM-41, heterogeneous catalyses.

Introduction

The exciting discovery of new molecular sieves, generically called the Mobile Composition of Matter (MCM) [1] in the early 1990s, evoked new windows for the exploration in material research. In addition to their convenient synthesis procedure, stupendous mesoporous structure and surface silanol groups, the MCM families possess a variety of properties such as large surface area, high pore volume, uniform and tunable pore size, low mass density, non-toxic nature, easily modifiable surface properties and good biocompatibility [2-5]. Among the mesoporous materials, MCM-41 has received much attention for various applications, such as adsorption, separation, drug delivery, sensors, photonics, catalysis, machines, and nanovalves [6-9] owing to its readily modifiable surface with organic groups to change their characteristics and organize specific purposes. Heterogeneous systems for epoxidation of alkenes with H₂O₂ are typically mineral-type catalysts, including zeolites or hydrotalcites. Hydrogen peroxide is probably the best terminal oxidant after dioxygen with respect to environmental and economic considerations. Indeed, in certain circumstances, it is better than oxygen insofar as O₂/organic mixtures can sometimes spontaneously ignite. As a result, epoxidation systems that use hydrogen peroxide in conjunction with catalytic amounts of cheap, relatively nontoxic metals are potentially aviable for large-scale production of inexpensive products, and for specialized applications in development, process, and research [10-12]. The anchoring method of reaction a functionalized ligand with reactive groups of organic and inorganic compounds (MCM-41), step by step, possible synthesize makes it to various unsymmetrical chiral salens of different structure and to immobilize them onto inorganic supports [13]. Surface reactions exploiting terminal silanol groups have long been performed with amorphous supports or crystalline materials for application in catalysis. In

utilizing the chemical reactivity of the mesoporous host, a number of functional groups have been covalently anchored to the channel walls, including ligands intended for the attachment of metal complexes. The introduction of functional organic groups has been performed through attachment of isocvanate coupling agents to the mesoporous walls of previously synthesized and calcined MCM materials. The functional group is either directly incorporated in an isocyanate-coupling agent or grafted onto it in a second or further reaction step. Here we demonstrate the synthesis of the heterogeneous unsymmetrical salamo catalyst on the, 1, 4-diisocyanatebutane -modified MCM-41 by grafting. This grafting gives the advantage that it is possible to synthesize the various unsymmetrical salens of different structure. We report on the unsymmetrical Schiff base ligand Heterogeneous complexes of Mn (II) used as catalyst in oxidation of styrene with H₂O₂. The synthesized Heterogeneous complexes of Mn (II) derived from MCM-41-H₂N₂O₂ ligand and the confirmation of structure of these compounds are provided by FT-IR, XRD, ICP and BET.

Experimental Section

Materials and characterization

Chemicals were purchased from Merck or Aldrich and used as received without further purification. The solid samples were identified by X-ray powder using diffraction (XRD) Philips PW а 1800diffractometer, Cu-ka. Infrared spectra were recorded (KBr pellets) on a Tensor 27 Bruker in the range of 400 to 4000 cm⁻¹. The measurement of specific surface area for the prepared samples was performed through measuring N2 adsorption desorption isotherms at 77 K with a Beisor PMini / Microtrac Bel Corp system.

Preparation of Heterogeneous catalyst Preparation of MCM-41 (1)

Mesoporous silica material (MCM-41) was successfully prepared by the procedure declared by



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Zarei et al. [1]. The tetraethylorthosilicate (TEOS) was considered as а silica source and nhexadecethyltrimethylamoniumbromide (CTMAB) was considered as a template for crystal growth. In order to prepare MCM-41, ethylamine ($C_2H_5NH_2$, 2.7g) was added to deionized water (42ml) and CTMAB (1.58g) was added drop wise. Then TEOS (2.085g) was added under vigorous magnetic stirring. The pH of the mixture was adjusted to 8.5 using 2M Hydrochloric acid solution. After stirring for 2h the white precipitate was filtered, washed with water and dried at 45°C. The sample was then calcined in air at 550°C (2oC/min) and kept at same temperature for 5h. The formation of MCM-411 was confirmed by low angle X-ray diffraction pattern.

Preparation of 1, 2-bis (aminoooxy) ethane (2)

Synthesized according to the standard reported method. The method is as follows: 1 equivalent of 1, 2- dibromoethane was alkylated with 2 equivalents of N- hydroxyphthalamide in dimethyl formamide (DMF) containing 7 equivalents of triethylamine to produce white needles solid. The recrystallization of product (white solid) performed in DMF.

For synthesis of 1,2-bis (aminooxy) ethane, 5.82 ml hydrazine (25%) was added drop-wise into 1,2-bis (phthalimidooxy) ethane (0.0568 ml) suspension over a period of a 10 min in 95% ethanol (20 ml) at room temperature under N₂. After the hydrazine addition, the reaction was completed in 5 min and a white phthalhydrazine was obtained. The precipitate was broken up with a spatula and the mixture was stirred for 2 hr. Then 50 ml of ethanol (95%) was added to the mixture and the resulting mixture was subsequently filtered to collect the phthalhydrazide. The collected product was washed with 95% ethanol and its residual solvent was vaporized under reduced pressure. In next, 100 ml of CH2Cl2 was added to the residue and the solution was stored at 10 °C overnight hitting to the dissolved phthalhydrazide to precipitate. Finally, the solution was filtered and the precipitate 2 was dried (scheme 1)

Preparation of 1, 4-diisocyanate butanefunctionalised MCM-41 (3)

1, 4- diisocyanatobutane is used as a catalyst bonding agent to the substrate. A suspension of 1g of MCM-41and 0.42g of 1, 4- diisocyanatebutane (3mmole) in 50 ml toluene was heated to reflux with stirring in the presence of nitrogen gas for 6 h. After cooling, the solution was filtered, precipitate **3** washed with dichloromethane and dried at room temperature.

Reaction of 2, 4-dihydroxybenzadehyd with 1, 4diisocyanatebutane-functionalised MCM-41 (4)

4 was prepared by reaction of the 2, 4dihydroxybenzadehyd (3 mmol,) and 1, 4diisocyanate butane-functionalised MCM-41 (3 mmol) have been developed in toluene as a solvent, the reaction required more 2 hour for completion under N_2 atmosphere. After cooling, the solution was filtered, precipitate **4** washed with dichloromethane and dried at room temperature.

Preparation of half unit of salen immobilized on of MCM-41 (5)

5 was obtaind by the condensation between 4 and 1, 2-bis (aminoooxy) ethane (3mmole, 0.28g) in a refluxing ethanol (100 ml) solution for 4h under N_2 atmosphere. After cooling, the solution was filtered, precipitate **5** washed with mixture ethanol:



Scheme1.The procedure for synthesis of unsymmetrical (salamo) Mn (II) complex immobilized on MCM-41dichloromethane (1:1) and dried at room temperature.

Preparation of unsymmetrical (salamo) Mn (II) complex immobilized on MCM-41 (7)

6 was prepared by reaction between half unit of salen immobilized on of MCM-41 (**5**) and

3.5-dichlorosalicylaldehyde (3mmol, 0.49g) in ethanol (100 ml) and refluxed for 4h under N_2 atmosphere. Then, the unsymmetrical (salen) Mn (II) complex immobilized on MCM-41 was readily accomplished by refluxing an ethanoic solution of a salen ligand 6 with 3 equivalantes of manganese (II) acetate tetrahydrate (3mmol) in air for 2h. The resulting mixture 7 was filtered and washed several times with methanol: dichloromethane (1:1). The obtained product was dried under vacuum.

General heterogeneous oxidation procedure

The oxidation reactions of alkenes in the presence of synthesized catalyst were performed in a batch mode, under atmospheric pressure and gentle



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



stirring condition. The stoichiometric ratio of catalyst to alkene (Styrene) to imidazole is 1: 36: 100 .Due to the small amount of substances, we tripled it .In a typical procedure, to 1ml of Acetonitrile, 0.003 mmol (0.0123gr) of prepared catalyst, 0.108 mmol (0.033gr) of alkene (styrene), 0.3 mmol(0.0612gr) imidazole and 1ml H2O2 were added. The mixture was stirred slowly by magnetic stirrer for determined time at room temperature. After reaction completed, solid phase was separated by centrifugation and the products were characterized by GC. In order to improve the reaction conditions, the effect of various factors such as the type and amount of oxidant, time, amount of catalyst, amount of imidazole, effect of solvent type, type of alkene and reusability of the catalyst were investigated

Results and Discussion

Check and type of oxidant

 H_2O_2 was used as an oxidizer. The effect of different amounts of H_2O_2 (1ml, 0.8ml, 0.5ml) on the oxidation rate was studied (table 1).

Evaluation of the effect of imidazole

In order to evaluate the effect of imidazole, different amounts of imidazole in the ratio of 1:50,1:100,1:150,1:200 in the presence of constant amounts of catalyst, alkene and H₂O₂ were used. The optimal amount of imidazole to catalyst was obtained in the ratio of 1: 100(Figure 1).





The oxidation reaction of styrene was performed in the presence of different amounts of catalyst that 0.003 mmol of heterogeneous catalyst was obtained as the optimal amount of reaction (Table 2).

Conclusions

The oxidation process is one of the most important metabolic reactions in living organisms. Many enzymes, they are known to be the catalysts for this reaction. In order to simulate enzyme systems, Extensive research has been done to prepare Schiff bases, which are in fact models of active situations. They are enzymatic. In general, the results obtained in this study are:

The MCM-41 substrate was prepared and identified using hydrothermal method to heterogeneous the catalysts, first from the 1, 4-diisocyanate-butane interface to the MCM-41 level It is connected and then the Schiff base complexes through this interface and by creating a covalent bond to the solid bed was connected and the heterogeneity process was performed.

Catalytic properties of these complexes for epoxy of styrene with hydrogen peroxide as the green oxidant was studied and the effect of various parameters such as the effect of temperature and time, the effect of imidazole the amount of catalyst and the type of solvent in the amount of product produced were studied. For styrene oxidation, in the presence of hydrogen peroxide for 24 hours optimal conditions: 1: 36 to 100 of catalyst, styrene, imidazole, and 74% styrene is converted to epoxy.

References

[1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature, 359 (1992) 710-712.

[2] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2419.

[3] M. Manzano, V. Aina, C.O. Arean, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M.R. Delgado, M. Vallet-Regi, Chem. Eng. J. 137 (2008) 30-37.

[4] M.S. Moorthy, H.J. Cho, E.J. Yu, Y.S. Jung, C.S. Ha , Chem. Commun., 49 (2013) 8758-8760.

[5] X.S. Zhao, G.Q. Max Lu, G.J. Millar, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996) 2075-2090.

[6] Z.A. ALOthman, Materials, 5 (2012) 2874-2902.

[7] M. Vallet-Regí, ISRN Mater. Sci. 608548 (2012) 1-21.

[8] A. Walcarius, L. Mercier, J. Mater. Chem. 20 (2010) 4478-4511.

[9] P.S.N. Zadeh, K.A. Mallak, N. Carlsson, B. Åkerman, Anal. Biochem. 476 (2015)51-58.

[10] B. S. Lane and K. Burgess, Chem., 103(2003)2457-2473.

11] L. Canali, D.C. Sherrington, Chem. Soc. rev., 28(1999)85-93.

[12] P.G. Lacroix and J. Eur, Inorg. Chem., 14(2001) 339-348.

[13] G. J. Kim and J. H. Shin, Tetrahedron Lett. 40 (1999) 6827-6830.





New and Recyclable Heterogeneous Ruthenium Magnetized Biochar Nanoparticles as Catalyst for C-C Coupling Reactions

Maryam Hajjami^{*a}, Parisa Moradi ^b

Corresponding Author E-mail : m.hajjami@basu.ac.ir & mhajjami@yahoo.com ^a Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Bu-Ali Sina University, 6517838683, Hamedan, Iran

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, P. O. Box 69315516, Ilam, Iran

Abstract: In this work Biochar nanoparticles were prepared from biomass pyrolysis. Then, it was magnetized and modified by ligand and rutenium to prepared catalyst (Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs). This nanocatalyst has been characterized by variuse tequnics such as scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and vibrating sample magnetometer (VSM). Therefore, the catalytic activity of this catalyst was investigated as a practical, selective, and recyclable nanocatalyst in the Suzuki carbon-carbon coupling reaction in aqueous media. VSM curve of catalyst showed that it could be easily recovered using an external magnet, and recycled for over and over times. **Keywords:** Biochar, Nanovatalyst, Coupling reactions

Introduction

magnetic nanoparticles (MNPs) have received special attention from scientists in the catalytic field. Because, MNPs can easily and completely recover by external magnet [1]. One of the principles of green chemistry is the stability and recycling of catalysts. Homogeneous catalysts are good efficiency and selectivity than heterogeneous catalysts [2]. But, reusing of the homogeneous catalysts are often difficult, expensive and time consuming [2]. In this light, nanocatalysts have emerged, because they have high surface area and act like homogeneous catalysts in terms of catalytic activity [3]. Also, they can be recovered and reused easily, like heterogeneous catalysts, [4]. Biochar is one of the novel nanoparticles, which is a stable carbon solid and used in various fields in past few years for science and engineering [5]. In fact, biochar (which is called as black carbon) is charcoal used as a soil amendment, reduction in greenhouse gas emissions from soil, adsorption, water retention, agricultural waste recycling, climate change mitigation and energy production [6]. In this regard, we are reporting a new complex of rutenium, which is immobilized, on biochar nanoparticles (Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs) as an efficient and reusable biocatalyst for the C-C cross coupling reactions.

Experimental Section

preparation of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs

Biochar nanoparticles synthesized according to reported procedure [7]. Subsequently, biochar nanoparticles (30 mg) were dispersed in deionized water (50 mL) for 20 minutes. Then, Ni MNPs (10 mg) were added to the mixture and dispersed again for another 20 minutes. Afterwards, the mixture was stirred for 24 h at room temperature. Finally, biochar-Ni MNPs were isolated by an external magnet. Obtained biochar-Ni MNPs were washed with deionized water and dried at 50 °C. For synthesis of final catalyst at first, biochar-Ni MNPs (1 g) was dispersed in n-hexane (25 mL) for 30 Afterwards, min. 1.5 mL of 3chloropropyltrimethoxysilane was added to the mixture and stirred for 24 h under reflux conditions. The formed powder (n-pr-Cl@biochar-Ni MNPs) was obtained via an external magnet using ethanol washing and dried at 50 °C. In continue, n-pr-Cl@biochar-Ni MNPs (1 g) was dispersed in ethanol (25 mL) for 30 min. Then 3 mmol of dithizone was added to the reaction mixture and was refluxed under N2 atmosphere for 24 h. The formed powder (dithizone@biochar-Ni MNPs) was isolated via an external magnet using ethanol washing and dried at 50 °C. Finally, dithizone@biochar-Ni MNPs (1 g) was dispersed in ethanol (25 mL) for 20 min. Then, RuCl₃ (0.3 g) was added and refluxed under N₂ atmosphere for 24 h. The final product (Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs) was washed by water and ethanol and obtained by magnetic decantation. The final catalyst was dried at 50 °C (Scheme 1).

General procedure for the synthesis of biphenyls A mixture of Na₂CO₃ (3 mmol, 0.318 g), aryl halide (1 mmol), 1 mmol (0.122 g) of phenylboronic acid (PhB(OH)₂), and Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs (20 mg) was stirred in H₂O at 80 °C. The end of the reaction was determined using TLC paper. After completion reaction, the reaction mixture was cooled down to room temperature. The catalyst was removed by an external magnet and washed using ethyl acetate. The products were extracted using H₂O and ethyl acetate. The organic phase was dried by anhydrous Na₂SO₄. Then organic solvents were evaporated and pure biphenyl derivatives were obtained.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Scheme 1. Preparation of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs

Results and Discussion Catalyst characterization

After synthesis of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs, this catalyst has been characterized by various techniques such as SEM, EDS, WDX, TGA, XRD, and VSM. SEM images of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs are shown in Figure 1. Based on SEM images, this catalyst has been synthesized as quasi-spherical shapes with a diameter of less than 60 nm.



Fig. 1. SEM images of Catalyst

The elemental composition of Rudithizone@biochar-Ni MNPs was qualitatively studied using WDX and EDS analysis (Figure 2). As expected, this catalyst is composed from C, O, Si, Ni, S, N, and Ru elements which has a good agreement to the structure of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs in Figure 2.



Fig. 2. EDS spectrum of Catalyst The room temperature VSM analysis of Rudithizone@biochar-Ni MNPs was performed to studing magnetic property of this catalyst (Figure 3).

As shown, this catalyst has a good magnetic property which is about 4.72 emu g^{-1} . As expected, magnetization value of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs is lower than magnetization value of Ni MNPs which was reported about 45.71 emu g^{-1} [8].



Fig. 3. Magnetization curve for Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs.

The structure of Ni MNPs, biochar NPs and Rudithizone@biochar-Ni MNPs was characterized by XRD (Figure 4). Face-centered cubic structure (FCC) of Ni MNPs was characterized by three peaks of 20 value at 44.5°, 51.5° and 76.7° in the normal XRD pattern of Ni MNPs (Figure 4, red line) which are correspond to Miller indices (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0), respectively [9-10]. The normal XRD pattern of biochar NPs (Figure 4, green line) shows a peak batch in region of 20 value at 30°±2 which is correspond to Miller indices (0 0 2) [8]. Also, the four peaks of 20 were observed in region of 40.8°, 44.0°, 48.2° and 66.8° are corresponded to the biochar NPs [11]. The XRD pattern of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs (Figure 4, black line) is include of both diffractions 20 of biochar NPs and Ni MNPs which is revealed the successful magnetization of biochar NPs with Ni MNPs. For example, the strong peaks of 2θ value at 44.5°, 52.5° and 76.7° confirmed that Ni MNPs have well crystalline structure in Rudithizone@biochar-Ni MNPs [12, 13], therefore, the crystalline structure Ni MNPs do not any change after magnetization of biochar NPs and their modification. Also, peaks in the $2\theta = 30^{\circ}$, 40.8° , 44.0° , 48.2° and 66.8° in the XRD pattern of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs indicate the stability of biochar nanoparticles after magnetization and modification.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 4. Normal XRD patterns of Ni MNPs (red), biochar NPs (green) and Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs (black) Catalytic application of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs

The catalytic application of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs was investigated in the carbon-carbon coupling reaction to synthesis of biphenyl derivatives (Scheme 2). To optimization reaction conditions, the coupling of phenylboronic acid (PhB(OH)₂) with iodobenzene was studied in different conditions (Table 1). Based on mention studies, optimal conditions for C-C coupling reaction were obtained in the presence of 20 mg of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs at 80 °C in water using Na₂CO₃ (Table 1, entry 3).



X= I, Br, Cl

Scheme 2. C-C coupling reaction of PhB(OH)₂ with aryl halides in the presence of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs
 Table 1: Investigation of optimal conditions for C-C coupling reaction of PhB(OH)₂ with iodobenzene in the presence of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs.

Entry	Amount of catalyst (mg)	Solvent	Base	Temperature (∘C)	Time (min)	Yield (%)
1	-	PEG	Na ₂ CO ₃	80	420	N.R.
2	10	PEG	Na ₂ CO ₃	80 ~ ~	260	85
3	10	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	80	180	91
4	10	DMSO	Na ₂ CO ₃	80	375	90
5	10	DMF	Na ₂ CO ₃	80	305	87
6	15	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	80	140	93
7	20	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	80	90	96
8	20	H ₂ O	NaHCO3	80	90	64
9	20	H ₂ O	NaOH	80	90	46
10	20	H ₂ O	Et ₃ N	80	90	81
11	20	H ₂ O	K ₂ CO ₃	80	90	73
12	20	H ₂ O	Na ₂ CO ₃	60	90	38

After optimization reaction conditions, the scope of the catalytic activity of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs was extended in the cross C-C coupling of PhB(OH)₂ with other aryl halides (Table 2).

 Table 2: Catalytic C-C coupling reaction of aryl halides

 with PhB(OH)₂ in the presence of Ru-dithizone@biochar-Ni MNPs

			INI IVIINI 3.		
	Entry	Aryl halide	Product	Time (min)	Yield (%)
	1			90	96
	∑ ₂ S	CO ₂ H	HO ₂ C	105	87
	3	Br		110	92
	4	BrCH ₃	CH ₃	50	95
	5	ClBr		60	90
	6	O ₂ N_Br		40	97
	7	BrBr		65	85
	8	NCBr		180	93
	9	OHCBr	СНО	30 h	87
	10	Br H ₃ CO	OCH ₃	150	92
	11	HOBr	ОН	95	94
1	12	O CH ₃ Br	H ₃ C-O	48 h	85
	13	Br		135	91
	14	Cl		125	89
	15	O ₂ N_Cl		75	94
	16	HOCI	ОН	390	90
	17			270	92

The suggested mechanism for formation of biphenyl compounds is shown in Scheme 3. Biphenyl derivatives are synthesized in the presence of this catalyst in three steps (oxidative addition, transmetallation and reduction elimination) that form a catalytic cycle. In the first step which called oxidative addition, the oxidation number of the catalyst metal species increases and intermediate I is formed. In the second step which called transmetallation, intermediate I is converted to



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



intermediate **II** under the influence of base and $PhB(OH)_2$. Finally, the biphenyl derivatives were formed in third step which called over reduction elimination and the catalyst is regenerated to continue the catalytic cycle.



Scheme 3. The suggested catalytic cycle for the Suzuki reaction in the presence of Catalyst

Conclusions

In summary, according to principles of Green Chemistry and waste recycling, biochar nanoparticles were synthesized from pyrolysis of chicken manure and then it was magnetized by nickel nanoparticles to improve its recycling. Ru-complex has been fabricated on the surface of magnetic biochar nanoparticle nanoparticles (biochar-Ni MNPs) and evidenced using SEM, EDS, XRD, and VSM techniques. Finally, the catalytic activity of this catalyst was investigated as a practical, selective, and recyclable nanocatalyst in carbon-carbon coupling reaction in water as green solvent. It is worth noting, ruthenium has rarely been applied as a catalyst for Suzuki coupling reaction. This catalyst can recover and reused without significant metal leaching or demagnetization.

Acknowledgements

Authors thank Ilam University, Bu-Ali Sina University and Iran National Science Foundation (INSF) for financial support of this research project. **References**

[1] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, I.M. Basset, Chem. Rev. 2011, **111**

- Bouhrara, J.M. Basset, Chem. Rev. 2011, **111**, 5, 3036.
- [2] V. Polshettiwar, R. S. Varma, Green Chem., 2010, **12**, 743.
- [3] Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, ChemCatChem 2010, 2, 365.
- [4] S. Shylesh, V. Schunemann, W. R. Thiel, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 3428

- 5] H. Huang, J. Tang, K. Gao, R. He, H. Zhao, D. Werner, RSC Adv. 2017, **7**, 14640.
- [6] L. V. Zwieten, S. Kimber, S. Morris, K. Y. Chan, A. Downie, J. Rust, S. Joseph, A. Cowie, Plant and Soil. 2010, **327**, 235.
- [7] P. Moradi, M. Hajjami, B. Tahmasbi, Polyhedron 2020, **175**, 114169.
- [8] P. Moradi, M. Hajjami, RSC Adv, 2021, **11**, 25867.
- [9] J. Tientong, S. Garcia, C. R. Thurber, T. D. Golden, J. Nanotechnol. 2014, **2014**, 6.
- [10] C. Kim, C. Kim, K. Lee, H. Lee, Chem. Commun., 2014, **50**, 6353.
- [11] P. Moradi, M. Hajjami, F. Valizadeh-Kakhki, Appl Organometal Chem. 2019, **33**, e5205.
- [12] B. Ingham, Crystallogr. Rev., 2015, 21, 229.
- [13] A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, G. D. Roston, R. M. Moussa, M. M. Mohamed, J. CLUST. SCI. 2018, **29**, 1321.

260





Application of 4-(dimethylamino)pyridine as a base catalyst in the diastromerselective synthesis of high functionalized cyclohexanones in a pseudothree-component reaction

Mahla Sheikhveisi ^a, Nourallah Hazeri ^a, Mojtaba Lashkari ^b, Homayoun FaroughiNiya ^a, Maryam Fatahpour ^a Corresponding Author E-mail: m.Sheikhveisi@pgs.usb.ac.ir , nhazeri@chem.usb.ac.ir ^a Department of Chemistry Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran ^b Department of Chemistry Faculty of Sciences, University of Velayat, Iranshahr, Iran

Abstract: Pseudo-three-component synthesis of N,N'-diaryl-2-aryl-6-hydroxy-6-methyl-4-oxocyclohexane-1,3-dicarboxamide derivatives **(3a-g)** was performed by the reaction of acetoacetanilide and aromatic and aliphatic aldehydes with 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) as a base catalyst. This reaction proceeded gently in a reaction vessel at 80 °C under solvent-free conditions. Among the index features introduced in this research, we can mention the short reaction time, simple and easy separation and purification of products without the use of chromatographic columns in the synthesis of this group of highly substitute cyclohexanones.

Keywords: 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP) catalyst, Pseudo-three-component, Highly substituted cyclohexanone

Introduction

Multicomponent Reactions (MCR) ara the efficient and attractive strategies and methods in chemistry in which two, three or more reactants combine in a single pot reaction to form a complex molecule or a new biological product [1]. One of the unique features of these reactions is their "one-pot" reaction, access to almost unlimited scaffolding and structural variety, by creating a large reaction space based on simple building blocks and using these reactions in line with the goals of green chemistry [2]. Therefore, multi-component reactions have wide applications in chemistry, including medicine [3] nanoparticles and their catalytic activity [4], polymer [5], drug discovery [6], polyheterocycles component [7], asymmetric reactions [8], and other applications. Examples of important multi-component reactions include synthesis of spiropyrazolines via a pseudosix component reaction [9], synthesis of bistrazol derivatives by quasi-component reaction [1.], diastereoselective synthesis of dispiro compounds through pseudo-eight-component reaction [11]. Cyclohexanone is a six-carbon cyclic molecule with an active ketone group, that acts as a chemical intermediate and is used as a solvent in paints, varnishes, and insecticides resins, [12]. Cyclohexanone for the first time using dry distillation of calcium pimlates was prepared and later obtained by Bouveault from catalytic dehydrogenation of cyclohexane [13]. Since cyclohexanone has anti-inflammatory anthelmintic [15], [14], antibacterial [16], anticancer [17] anticonvulsant [18] and antiviral [19] properties, it has wide applications in medicine. Cyclohexanone also plays an essential role in the structure of drugs such as Ketamine [20], Methoxetamine [21], Naloxone [22], Naltrexone [23] which act as pain relievers. Following our team's

research on the synthesis of highly substituted cyclohexanones synthesis [24-25], we report here an easy, one-pot, environmentally friendly method using 4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP) which has been used as a catalyst to perform many reactions, including azetidination [26], Cyanation [27], intermolecular esterification [28], acylation [29], cycloadditions [30]. Derivatives of highly substituted cyclohexanones (**3a-g**) were obtained by Pseudothree-component reaction between 2 mmol of acetoacetanilide (**1**) and 1 mmol of aldehyde (**2**) at 80 °C and solvent-free conditions using DMAP catalyst with appropriate efficiency and time.

Experimental Section

A mixture of acetoacetanilide (2.0 mmol) (1), aldehydes (1.0 mmol) (2), and DMAP (30 mol %) were stirred at 80 °C under solvent-free conditions. The progress of the reaction was monitored through (thin layer chromatography (TLC). After completion of the reaction, the mixture was washed with EtOH for the separation of the product. Finally, the crude product was recrystallized from ethanol to afford the pure cyclohexane derivatives.

Results and Discussion

To optimize this reaction, we started with 2 mmol of acetoacetanilide and 1 mmol of 4-chloro benzaldehyde in ethanol as a solvent at 50 °C with DMAP catalyst according to the model reaction. First, the effect of the solvent was evaluated and for this purpose, the reaction was performed in H₂O, EtOH, EtOH:H₂O, and solvent-free conditions. It was observed that the best result is obtained in solventless conditions. In the next step, the reaction was performed at temperatures of 40, 50, 60, 70, 80, 90 °C and it was observed that the best temperature for this reaction is 80 °C. Finally, in order to optimize the amount of DMAP catalyst, the reaction was



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



performed with different ratios of catalyst, according to the results collected in Table 1, the best amount of catalyst to perform this reaction is 30 mol%.

 Table1: Optimization of reaction condition for synthesis
 of 3a

			or ou.	0	0 .
2		о н	DMAP	но	
	NH C		-	H ₃ C "	NHCI
					Jara
Entry	Solvent	Temperatur e (°C)	Catalyst (mol %)	Time (min)	Isolated Yield (%)
1	EtOH	50	20	120	48
2	H2O	50	20	330	11
3	EtOH:H2O (1:1)	50	20	180	23
4	Solvent- free	50	20	100	57
5	Solvent- free	40	20	270	26
6	Solvent- free	60	20	60	53
7	Solvent- free	70	20	45	69
8	Solvent- free	80	20	25	74
9	Solvent- free	90	20	50	50
10	Solvent- free	80	10	30	51
11	Solvent- free	80	15	30	58
12	Solvent- free	80	25	20	60
13	Solvent- free	80	30	20	81
14	Solvent- free	80	35	20	58
15	Solvent- free	80	40	22	45
16	Solvent- free	80	45	25	42

Using the optimization results to make more derivatives of the highly substituted cyclohexanones, we used aromatic and aliphatic aldehydes. The results are collected in Table 2.

 Table 2: Synthesis of N,N'-diaryl-2-aryl-6-hydroxy-6methyl-4-oxocyclohexane-1,3-dicarboxamide derivatives (3a-g).

$2 \xrightarrow{0}_{NH} \xrightarrow{0}_{R} \xrightarrow{0}_{H} \xrightarrow{0}_{Solvent-Free, 80 °C} \xrightarrow{0}_{H_3C} \xrightarrow{0}_{R} \xrightarrow{0}$					
Entry	R/ product	Time (min)	lsolated Yield (%)	m.p. abserved / reported	
1	4-Cl C ₆ H ₄ (3a)	20	81	242-243 /246-247 ²⁴	
2	3-NO ₂ C ₆ H ₄ (3b)	25	90	227-228 /229-230 ²⁴	
3	4-OH C6H₄(3c)	25	-93	227-228 /233-234 ²⁴	
4	2- thienyl(3d)	25	88	245-246 /247-248 ²⁴	
5	2-Furyl (3e)	9	95	241-243 /245-247 ²⁵	
6	C ₃ H ₇ (3f)	30	65	235-237 /241-243 ²⁵	
7	C ₄ H ₉ (3g)	23	73	245-247 /245-247	

General

Melting points and IR spectra of all compounds were determined by Electrothermal 9100 apparatus and FT-IR-JASCO-460 plus spectrometer. The ¹H and ¹³C NMR spectra of known compounds were recorded on a Bruker DRX-300 Avance instrument in DMSO at 300 MHz. Mass spectra were obtained on an Agilent Technology (HP) spectrometer operating at an ionization potential of 70 eV. All chemicals were provided by chemical producers Merck (Darmastadt, Germany) and Fluka (Buchs, Switzerland) and used without further purification

Spectral Data of Selected Products are Represented Below

2-(4-chlorophenyl)-6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-N.N'-diphenylcyclohexane-1.3-dicarboxamide

(3a): White solid; Yield 81 %; mp: 242-243 °C. IR (KBr) (vmax, cm⁻¹): 3393, 3303, 2971, 1713, 1660, 1531, 1445, 752, 695. ¹H NMR (300 MHz, DMSOd6): δ 1.32 (s, 3H, CH₃), 2.48 (d, 1H, J = 15 Hz, CH₂), 2.86 (d, 1H, J = 13.5 Hz, CH₂), 3.25 (d, 1H, J = 12.0 Hz, CH), 3.92 (d, 1H, J = 12.0 Hz, CH), 4.17 (t, 2H, J = 12.0 Hz, CH), 5.20 (s, br, 1H, OH), 6.97-7.43 (m, 14H, ArH), 9.68, 9.77 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 28.6, 43.8, 54.5, 63.0, 73.4, 119.2, 119.3, 120.3, 120.5, 123.7, 124.2, 128.4, 129.0, 129.1, 130.6, 131.7, 138.4, 139.1, 139.7, 166.2, 170.7, 204.5.

6-Hydroxy-6-methyl-2-(3-nitrophenyl)-4-oxo-

N,N'-diphenylcyclohexane-1,3 dicarboxamide (3b): White solid; Yield 90 %; mp: 227-228 °C.IR (KBr) (vmax, cm⁻¹): 3587, 3287, 2977, 1709, 1691, 1530, 1443, 1348, 756, 691. ¹H NMR (300 MHz,



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



DMSO-d6): δ 1.40 (s, 3H, CH3), 2.52 (d, 1H, J= 13.8 Hz, CH2), 2.94 (d, 1H, J= 15.1 Hz, CH2), 3.39 (d, 1H, J= 16.2 Hz, CH), 4.05 (s, 1H, CH), 4.36 (t, 2H, J= 12.0 Hz, CH), 5.28 (s, br, 1H, OH), 6.97-7.53 (m, 10H, ArH), 7.56 (t, 1H, J= 8.3 Hz, ArH), 7.79 (d, 1H, J= 7.6 Hz, ArH), 8.02 (d, 1H, J= 8.5 Hz, ArH), 8.33 (s, 1H, ArH), 9.72 and 9.83 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 28.7, 44.0, 54.6, 62.7, 73.5, 119.4, 120.5, 120.6, 122.5, 123.1, 123.8, 124.3, 129.0, 129.1, 130.0, 136.1, 138.3, 139.0, 143.1.7, 147.9, 166.1, 170.4, 204.2. MS m/z (%): 93.2 (100), 141.2 (10), 173.2 (12), 230.2 (16), 350.2 (9), 487.3 (M⁺, 0.2).

6-Hydroxy-6-methyl-2-(4-hydroxyphenyl)-4-oxo-N,N'-diphenylcyclohexane-1,3-

dicarboxamide(3c): White solid; Yield 93%; mp: 227-228 °C. IR (KBr) (vmax, cm-1): 3625, 3146, 2975, 1716, 1673, 1551, 1441, 1368, 1252, 749, 691.¹HNMR(300 MHz, DMSO-d6): δ 1.31(s, 3H, CH3), 2.46 (d, 1H, J= 14.1 Hz, CH2), 2.79 (d, 1H, J= 14.1 Hz, CH2), 3.16 (d, 1H, J= 12.0 Hz, CH), 3.85 (d, 1H, J= 12.3 Hz, CH), 4.00 (t, 2H, J= 12.03 Hz, CH), 5.07 (s, br, 1H, OH), 6.57-7.44 (m, 14H, ArH), 9.15 (s, 1H, OH), 9.66 and 9.68 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 28.8, 43.7, 54.2, 58.0, 63.5, 73.4, 115.2, 119.2, 120.3, 120.4, 123.6, 124.2, 129.0, 129.1, 130.7, 138.4, 139.3, 156.2, 166.5, 171.5, 205.0. MS m/z (%): 93.2 (83), 147.1 (30), 201.2 (100), 321.3 (13).

6-Hydroxy-6-methyl-4-oxo-N,N'-diphenyl-2-(thiophen-2-yl)cyclohexane-1,3-dicarboxamide

(3d):White solid; Yield 88 %; mp: 245-246 °C. IR (KBr) (vmax, cm-1): 3408, 3289, 2968, 1720, 1666, 1538, 1443, 1251, 745, 691. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ 1.33 (s, 3H, CH3), 2.49 (d, 1H, CH2), 2.80 (d, 1H, J= 14.1 Hz, CH2), 3.20 (d, 1H, J= 12.0 Hz, CH), 3.87 (d, 1H, J= 12.1 Hz, CH), 4.02 (t, 2H, J= 12.0 Hz, CH), 5.02 (s, br, 1H, OH), 6.84–7.48 (m, 13H, ArH), 9.83 and 9.83 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 28.5, 38.4, 54.2, 55.9, 60.8, 73.1, 107.2, 110.7, 119.3, 120.5, 123.7, 124.3, 129.1, 129.1, 138.5, 139.3, 142.6, 154.1, 166.3, 171.2, 204.0. MS m/z (%): 93.2 (86), 147.2 (15), 175.2 (100), 294.1 (38).

2-(furan-2-yl)-6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-N,N'-

```
diphenylcyclohexane1,3 dicarboxamide (3e)
White solid; Yield 95 %; mp: 241-243 °C.IR (KBr,
cm-1): 3450, 3294, 2924, 1722, 1668, 1542, 1445,
748, 692. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d6): \delta 1.34 (s,
3H, CH3), 2.49 (d, 1H, J= 15.6 Hz, CH2), 2.80 (d,
1H, J= 14.1 Hz, CH2), 3.21 (d, 1H, J= 12.0 Hz, CH),
3.87 (d, 1H, J= 12.0 Hz, CH), 4.47 (t, 2H, J= 12.0
Hz, CH), 5.03 (s, br, 1H, OH), 6.85-7.49 (m, 13H,
ArH), 9.83 (1s, 2H, 2NH). <sup>13</sup>C NMR (75.65 MHz,
DMSO-d6): \delta 28.6, 54.3, 58.6.2, 64.2, 73.2, 119.3,
120.4, 123.7, 124.2, 124.8, 125.7, 126.9, 129.0,
129.1, 138.5, 139.3, 144.2, 166.3, 170.9, 203.9. MS
```

m/z (%): 93.2 (82), 191.2 (68), 217.2 (100), 310.2 (41), 430.3 (M⁺², 2).

6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-N,N'-diphenyl-2-

propylcyclohexane-1,3-dicarboxamide (3f): White solid; Yield 65 %; mp: 235-237°C. IR (KBr, cm-1): 3450, 3325, 2924, 1725, 1659, 1640, 1538, 1444, 751, 692. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ 0.77 (t, 2H, J= 11.7 Hz, CH3), 1.29 (s, 3H, CH3), 1.22-1.46 (m, 4H, CH2CH2), 2.39 (d, 1H, J= 14.1 Hz, CH2), 2.60 (d, 1H, J= 14.1 Hz, CH2), 2.84 (d, 1H, J= 11.4 Hz, CH), 3.00 (t, 2H, J= 11.4 Hz, CH), 3.44 (d, 1H, J= 11.7 Hz, CH), 4.95 (s, br, 1H, OH), 7.05-7.63 (m, 10H, ArH), 9.66, 9.70 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 15.0, 17.7, 28.7, 34.2, 37.4, 54.0, 61.4, 73.3, 119.5, 120.3, 120.4, 123.7, 124.4, 129.2, 129.3, 139.4, 139.6, 167.4, 172.5, 206.4. MS m/z (%): 93.2 (100), 151.2 (19), 177.2 (25), 270.3 (24), 408.4 (M⁺, 4).

6-hydroxy-6-methyl-4-oxo-N,N'-diphenyl-2-

Butyrcyclohexane-1,3-dicarboxamide (3g): White solid; Yield 73 %; mp: 245-247°C. IR (KBr, cm-1): 3425, 3321, 2934, 1719, 1666, 1632, 1537, 1444, 741, 691. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ 0.76 (t, 2H, CH3), 1.16-1.49 (m, 9H, CH3, 3CH2), 2.42 (d, 1H, J= 14.0 Hz, CH), 2.63 (d, 1H, J= 14.0 Hz, CH), 2.87 (d, 1H, J= 11.7 Hz, CH), 3.04 (t, 2H, J= 11.8 Hz, CH), 3.48 (d, 1H, J= 11.6 Hz, CH), 4.94 (s, br, 1H, OH), 7.06-7.07 (m, 10H, ArH), 9.97, 10.46 (2s, 2H, 2NH). ¹³C NMR (75.65 MHz, DMSO-d6): δ 14.0, 14.2, 22.1, 26.2, 28.7, 31.0, 37.4, 39.1, 39.4, 39.7, 39.2, 40.5, 40.8, 61.3, 73.4, 119.7, 120.4, 123.8, 124.4, 129.2, 129.3, 138.6, 139.4, 167.4, 205.5.

Conclusions

The aim of this study was to provide a simple and easy method for diastereomer selective synthesis of highly substituted cyclohexanones using a base catalyst. The catalyst used in this synthesis was able to synthesize our desired products well and with high efficiency. Indicative features of this research include short reaction time, high yield of products, performing reactions in solvent-free conditions, as well as simple purification and easy separation of products in the synthesis of this group of highly substituted cyclohexanones.

References

[1] M. M. Heravi, V. Zadsirjan, M. Dehghani, T. Ahmadi, "Towards click chemistry: Multicomponent reactions via combinations of name reactions", Tetrahedron, 74 (2018) 3391-3457.

[2] S. E.John, S. Gulati, N. Shankaraiah, "Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: A triennium review", Organic Chemistry Frontiers, 8(2021) 4237-4287.

[3] H. A. Younus, M. Al-Rashida, A. Hameed, M. Uroos, U. Salar, S. Rana, K. M. Khan, "Multicomponent reactions (MCR) in medicinal chemistry: a patent review (2010-2020)", Expert Opinion on Therapeutic Patents, 31(2021) 267-289.

[4] W. Huang, J. Jiang, T. Mandal, "Ferrite nanoparticles: Catalysis in multicomponent reactions (MCR)", Synthetic Communications, 51(2021) 2397-2422.


17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



[5] B. T. Tuten, C. Barner-Kowollik, "Multicomponent Reactions in Polymer Chemistry Utilizing Heavier Main Group Elements" Macromolecular Rapid Communications, 42(2021) 2000495.

[6] E. M. Abdelraheem, S. Shaabani, A. Dömling, "Macrocycles: MCR synthesis and applications in drug discovery", Drug Discovery Today: Technologies, 29(2018) 11-17.

[7] I. A. Ibarra, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, "Synthesis of polyheterocycles via multicomponent reactions", Organic & Biomolecular Chemistry, 16(2018) 1402-1418.

[8] T. Parvin, R. Yadav, L. H. Choudhury, "Recent applications of thiourea-based organocatalysts in asymmetric multicomponent reactions (AMCRs)", Organic & Biomolecular Chemistry, 18(2020) 5513-5532.

[9] A. Rezvanian, M. Babashah, "Synthesis of Spiropyrazolines via a Pseudo-Six Component Reaction", Journal of Heterocyclic Chemistry, 56(2019) 1362-1368.

[10] I. V. Kutovaya, D. P. Zarezin, O. I. Shmatova, V. G. Nenajdenko, "Pseudo-seven-component double Azido-Ugi reaction: an efficient synthesis of bistetrazole derivatives", European Journal of Organic Chemistry, 24 (2019) 3908-3915.

[11] N. Hazeri, M. Lashkari, S. García-Granda, L. Torre-Fernández, "Novel synthesis, molecular structure, and theoretical Studies of dispiro compounds via pseudo-eight-component reaction", Australian Journal of Chemistry, 67(2014) 1656-1665. [12] J. He, Y. Gou, P. Lu, C. Zhang, P. Li, X. Li, "Shock tube measurements and kinetic modeling study on autoignition characteristics of cyclohexanone", Combustion and Flame, 192(2018), 358-368.

[13] W. B. Fisher, J. F. VanPeppen, "Cyclohexanol and cyclohexanone", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2000).
[14] S. H. R. I. Niwas, S. KUMAR, A. P. Bhaduri, "Synthesis and

[14] S. H. R. I. Niwas, S. KUMAR, A. P. Bhaduri, "Synthesis and anthelmentic activity of 5 (6) substituted benzimidazole-2carbamates and N 1, N 2-dimethoxycarbonyl-N 3-(p-substituted phenyl) guanidines", Indian J. Chem, 24(1985) 747-753.

[15] B. Meka, S. R. Ravada, M. M. K. Kumar, K. P. Nagasree, T. Golakoti, "Synthesis of new analogs of AKBA and evaluation of their anti-inflammatory activities", Bioorganic & Medicinal Chemistry, 25(2017) 1374-1388.

 [16] V. L. Gein, T. F. Odegova, A. N. Yankin, N. V. Nosova,
 "Synthesis and Antimicrobial Activity of N, N', 2-Triaryl-6-Hydroxy-6-Methyl-4-Oxocyclohexane-1, 3-Dicarboxamides",
 Pharmaceutical Chemistry Journal, 49(2015) 246-249.

[17] L. Liu, R. Tian, S. Liu, X. Chen, L. Guo, Y. Che, Pestaloficiols A–E, "bioactive cyclopropane derivatives from the plant endophytic fungus Pestalotiopsis fici", Bioorganic & medicinal chemistry, 16(2008) 6021-6026.

[18] K. D. Holland, D. K. Naritoku, A. C. McKeon, J. A. Ferrendelli, D. F. Covey, "Convulsant and anticonvulsant cyclopentanones and cyclohexanones", Molecular pharmacology, 37(1990) 98-103.

[19] M. Tada, T. Takakuwa, M. Nagai, T. Yoshii, "Antiviral and antimicrobial activity of 2, 4-Diacylphloroglucinols, 2-Acylcyclohexane-1, 3-diones and 2-Carboxamidocyclo-hexane-

 3-diones", Agricultural and biological chemistry, 54(1990) 3061-3063.
 J. R. Richards, R. E. Rockford, "Low-dose ketamine

analgesia: patient and physician experience in the ED", The American journal of emergency medicine, 31(2013) 390-394.

[21] D. M.Wood, S. Davies, M. Puchnarewicz, A. Johnston, P. I. Dargan, "Acute toxicity associated with the recreational use of the ketamine derivative methoxetamine", European journal of clinical pharmacology, 68(2012) 853-856.

[22] S. D. Comer, M. A. Sullivan, E. Yu, J. L. Rothenberg, H. D. Kleber, K. Kampman, C. P. O'Brien, "Injectable, sustained-release naltrexone for the treatment of opioid dependence: a randomized, placebo-controlled trial", Archives of general psychiatry, 63(2006) 210-218.

[23] C. M. Apovian, L. Aronne, D. Rubino, C. Still, H. Wyatt, C. Burns, COR-II Study Group, "A randomized, phase 3 trial of

naltrexone SR/bupropion SR on weight and obesity-related risk factors (COR-II)", Obesity, 21(2013) 935-943.

[24] M. Fatahpour, N. Hazeri, B. Adrom, M. T. Maghsoodlou, M. Lashkari, "Et3N catalyzed the diastereoselective synthesis of functionalized cyclohexanones by condensation of acetoacetanilide and various aldehydes in mild conditions", Research on Chemical Intermediates, 44(2018) 2111-2122.

[25] N. Hazeri, M. Lashkari, M. Fatahpour, M. Sheikhveisi, "DABCO-Catalyzed the Synthesis of Densely Functionalized Cyclohexanones in a Benign Manner", Bulletin of the Korean Chemical Society, 41(2020) 786-792.
[26] L. G. Meng, P. Cai, Q. Guo, S. Xue, "Cycloaddition of alkynyl

[26] L. G. Meng, P. Cai, Q. Guo, S. Xue, "Cycloaddition of alkynyl ketones with N-tosylimines catalyzed by Bu3P and DMAP: Synthesis of highly functionalized pyrrolidines and azetidines", The Journal of organic chemistry, 73(2008) 8491-8496.

[27] S. Aoki, S. Kotani, M. Sugiura, M. Nakajima, "DMAPcatalyzed cyanation of aldehydes and ketones with ethyl cyanoformate", Tetrahedron Letters, 51(2010) 3547-3549.

[28] A. Sakakura, K. Kawajiri, T. Ohkubo, Y. Kosugi, K. Ishihara,
"Widely useful DMAP-catalyzed esterification under auxiliary base-and solvent-free conditions", Journal of the American Chemical Society, 129(2007) 14775-14779.
[29] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, "The

[29] S. Xu, I. Heid, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, "The DMAP-Catalyzed Acetylation of Alcohols—A Mechanistic Study (DMAP= 4-(Dimethylamino) pyridine) ", Chemistry–A European Journal, 11(2005) 4751-4757.

[30] H. T. Yang, W. L. Ren, C. B. Miao, C. P. Dong, Y. Yang, H. T. Xi, X. Q. Sun, "DMAP-Catalyzed [3+ 2] and [4+ 2] Cycloaddition Reactions between [60] Fullerene and Unmodified Morita–Baylis–Hillman Adducts in the Presence of Ac2O", The Journal of Organic Chemistry, 78(2013)1163-1170.





Vertically aligned Nickel/cobalt bimetallic phosphides derived metal-organic frameworks for efficient oxygen evolution reaction

Laleh Sharif^{a,b}, Sedigheh Zeinali^{*}, Ali Benvidi^b

Corresponding Author E-mail : zeinali@shirazu.ac.ir

^a Nanochemical Engineering Department, Faculty of Advanced Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Yazd University, Yazd, Iran

Abstract: The construction of efficiently non-noble metal electrocatalysts for OER is extremely urgent for promoting the overall efficiency of water splitting. Here, NiCo bimetallic phosphides with different molar ratios are synthesized through MOF-derived phosphorization treatment. Afterwards the OER electrocatalytic performances of Ni/Co-P modified glassy carbon electrodes were investigated in 1 M KOH.

Keywords: Bimetallic phosphides, Metal-organic framework, Oxygen evolution reaction, electrocatalyst

Introduction

Electrochemical water-splitting is an ideal strategy to produce the promising substitutable energy source, hydrogen (H₂). However, the sluggish kinetics of electrochemical OER and the prohibitive cost, low reserves and easy oxidation of noble metal-based electrocatalysts force researchers to explore efficient and low-cost electrocatalysts [1]. Up to now, MOFs as a template precursor is used to produce the various materials through further treatment process, resulting in formation of the high carbon content, expose active sites of large surface area and accelerate electrons transport of porous architecture[2-3].

Experimental Section

Ni/Co-MOFs with different molar ratio (Ni:Co, 1:1, 1:3, 3:1) were synthesized by a solvothermal method. Briefly, Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.3g), Co(NO₃)₂·6H₂O (0.3g) and 2-HmIm (0.3g) were respectively dissolved in methanol. Then, transformed the mixed solution into an autoclave and held at 160 °C for 24 h. Finally, the precipitates were collected by centrifugation, washed with methanol and dried. For preparation of NiCo-P, NiCo-MOF and NaH₂PO₂.H₂O were placed at quartz boat in an Ar airflow. We have also investigated the effect of phosphating temperatures (i.e., 250, 300, 350 and 400 °C).





Conclusions

In summary, considering the synergistic effect of differently metal sites and excellent electrocatalytic activities of bimetallic phosphides, NiCo-P are prepared by a fasile one-step phosphorization of NiCo-MOFs. Benefiting from the unique porous structure and synergistic effect of Ni-P and Co-P in bimetallic phosphides system, Ni1Co1-P exhibits outstanding electrocatalytic activities for OER.

References

[1] Y. Zhang, S. Long, Gobalt-molybdenum as highly efficient and stable earth-abundant electrocatalysts for overall water splitting, Nano Energy ,45 (2018) 448-455.

[2] M. Gao, Q. Fang, , Efficient water oxidation using a-nickel-hydroxide as an electrocatalyst, J. Am. Chem. Soc. 136 (2021) 7077-7084.

[3] H. Jin, J. Chen, Y. Wang, Transition metal induced the contraction of tungsten carbide lattice as superior hydrogen evolution reaction catalyst, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10 (2018) 22094-22101.





One-pot synthesis of unsymmetric Hantzsch 1,4-dihydropyridines catalysed by Novel N-bromo nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr₃

Mahtab Moeinimehr^a, Maliheh Safaiee^{*b}, Avat (Arman) Taherpour^a

Corresponding Author E-mail : M.safaiee@basu.ac.ir

^a Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, 67149-67346, Iran. ^b Department of Chemistry, Nahavand Higher Education Complex, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

Abstract: Efficient and recyclable nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr₃), as a vanadium porphyrazine –bassed molten salt catalyst was successfully designed produced and used for synthesis of unsymmetric Hantzsch 1,4-dihydropyridine derivatives through a one pot multi-component reaction between ethyl acetoacetate, dimedone, ammonium acetate and various aryl aldehydes.

Keywords: vanadium porphyrazine, 1,4-dihydropyridine, phthalocyanine, unsymmetric Hantzsch

Introduction

In the past decades, metallophthalocyanines (MPcs) as the efficient biomimetic catalysts with a high potential oxidation have been extensively reviewed due to their rather cheap, facile preparation in a large scale, thermal and chemical stability and easy addition, access. In poor solubility of metallophthalocyanines in common organic solvents can be considered as the most prominent point in their applications as the heterogeneous catalysts[1]. 1,4-Dihydropyridine compounds are well known as calcium channel modulators and have emerged as one of the most important classes of drugs for the treatment of cardiovascular diseases. Cardiovascular agents such as nifedipine, nicardipine, amlodipine, and other related derivatives are dihydropyridyl compounds, effective in treatment of hypertension [2].

Experimental Section

A mixture of arylaldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (1 mmol), dimedone (1 mmol) and ammonium acetate (1 mmol) was poured into a round-bottomed flask and ([VO(TPPABr)]CBr₃) (0.15 gr) at 60 °C in EtOH as solvent. After the reaction was completed, the mixture was cooled to ambient temperature, Then by filtering, the heterogeneous catalyst was removed from the reaction mixture and used for similar reactions. This process was repeated four times. After evaporation of the solvent, for purification, the crude product recrystallized from ethanol.

Results and Discussion

In order to investigate the possible catalytic properties of ([VO(TPPABr)]CBr₃) in the Hantzsch reaction. The reaction was carried out by heating a mixture of benzaldehyde (1 mmol), ethyl acetoacetate (1 mmol), dimedone (1mmol) and ammonium acetate (1 mmol) in the presence of various amounts of catalyst. The various solvents and temperatures. Excellent yield of product was

obtained under the optimized conditions using 0.15 g of the catalyst at 60 °C in EtOH as solvent (Scheme 1). Both of the aromatic aldehydes with electronwithdrawing and electron-donating functionalities were found to be compatible under the optimized reaction condition.



Scheme 1. Synthesis of 1,4-dihydropyridines

Conclusions

we have developed a convenient and cost effective green synthetic procedure for the preparation of various 1,4-dihydropyridine derivatives via one-pot multicomponent Hantzsch reaction in the presence of ([VO(TPPABr)]CBr₃) as a reusable catalyst. The promising points for the presented methodology are easy to handle the procedure, high yield, short reaction time, easy workup, use of reusable catalyst and low cost.

References

[1] A. B. Sorokin, E. V. Kudrik, "Phthalocyanine metal complexes: Versatile catalysts for selective oxidation and bleaching". Catal. Today. 159 (2011) 37–46..

[2] A. Kumar, R. A. Maurya, "Synthesis of polyhydroquinoline derivatives through unsymmetric Hantzsch reaction using organocatalysts".Tetrahedron, 2007, 63, 1946-1952.





Novel N-bromo nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr₃) as an efficient catalyst for the synthesis of dihydropyrimidinone derivatives

Mahtab Moeinimehr ^a, Maliheh Safaiee ^{*b}, Avat (Arman) Taherpour ^a Corresponding Author E-mail : M.safaiee@basu.ac.ir

^a Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, 67149-67346, Iran. ^b Department of Chemistry, Nahavand Higher Education Complex, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

Abstract: Efficient and recyclable nano vanadium oxo phthalocyanine-based molten salt ([VO(TPPABr)]CBr₃), as a vanadium porphyrazine –bassed molten salt catalyst was successfully designed produced and used for synthesis of dihydropyrimidine 2-one derivatives through a one pot three-component reaction between ethyl acetoacetate, urea and aryl aldehyde.

Keywords: vanadium porphirazine, nano molten salt, dihydropyrimidine, phthalocyanine

Introduction

Multicomponent reactions have apparently been a road to the synthesis of large number of compounds. They hold an upper hand over multistep synthesis owing to their efficiency, cost effectiveness, easy operation, high product complexity and large moleculer diversity. One of the classical multicomponent strategies synthesizing for heterocycles is the Biginelli three-component condensation of an aldehyde, a β-keto ester and a urea that affords a 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-(thi)one (DHPM) (Scheme 1). The reaction continuously attracts research interest because of the occurrence of the DHPM moiety in various drug candidates, examples of which include the first cellpermeable antitumor scaffold, monastrol [1,2].

Experimental Section

At the first a mixture of $([VO(TPPABr)]CBr_3)$ (0.1 g), ethyl acetoacetate (1 mmol), urea (1 mmol) and aryl aldehyde (1 mmol) in EtOH (5 ml) was stirred in an oil-bath at 60°C. After completion of the reaction (monitored with TLC) the reaction mixture was cooled to room temperature, and the catalyst was separated from the reaction mixture by filteration to be used in other reactions. Subsequently, the crude product was recrystallized from aqueous ethanol (90%) to afford the pure product with no further purification steps.

Results and Discussion

To explore the generality and scope of the catalyst, ([VO(TPPABr)]CBr₃) (0.05 g) (in first reaction) also (0.01g) (in second reaction) were used in the absence of solvent with different aromatic aldehydes to prepare a series of dihydropyrimidine-2-one derivatives. Various aromatic aldehydes containing electron-releasing substituents, electron-withdrawing substituents and halogens on the aromatic ring of aryl aldehydes showed the corresponding products formation in good to high yields.

herein we report a simple and highly efficient route for the synthesis of dihydropyrimidine-2-one using ([VO(TPPABr)]CBr₃) as an efficient catalyst with high catalytic activity in ethanol solvent at conditions at 60 °C.



Scheme 1. Synthesis of DHPMs

Conclusions

([VO(TPPABr)]CBr₃) acts as efficient catalyst of the Biginelli reaction of urea, aromatic aldehydes and Ethyl acetoacetate yielding dihydropyrimidinones in good-to-high yields. The catalyst and reported procedures offer various advantages such as ease of handling and non-toxicity, simple recovery, inexpensive and versatile approach to the synthesis of Biginelli compounds.

References

[1] S. S. Panda, P. Khanna, L. Khanna, "Biginelli Reaction: A Green Perspective", Current Organic Chemistry, 16 (2012) 507-520.

[2] I. Cepanec, M. Litvic, M.Filipan-Litvic', I. Grungold, "Antimony(III) chloride-catalysed Biginelli reaction: a versatile method for the synthesis of dihydropyrimidinones through a different reaction mechanism", Tetrahedron, 63 (2007) 11822-11827.





Binary visible-light-activated ZnO/CuCo₂O₄ photocatalysts for degradation of Congo red dye through persulfate activation

Meysam Habibi *, Aziz Habibi-Yangjeh

Corresponding Author E-mail: m.habibi@uma.ac.ir

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

Abstract: In this study, we invastigated photocatalytic performance of $ZnO/CuCo_2O_4$ nanocomposites under visible light in removal of Congo red using persulfate anions. Among the fabricated materials, the $ZnO/CuCo_2O_4$ (20%) nanocomposite presented the best performance. The photocatalytic removal rate constant in the $ZnO/CuCo_2O_4$ (20%)/persulfate/Vis system was 38.9, 5.52, and 1.54-folds higher than the ZnO, ZnO/persulfate, and $ZnO/CuCo_2O_4$ (20%) systems, respectively. Furthermore, the photocatalyst presented good reusability in the photocatalysis processes.

Keywords: ZnO/CuCo₂O₄, Persulfate ions, Congo red degradation.

Introduction

In recent decades, the issue of water supply for drinking, industrial, and agricultural uses has become one of the main concerns of modern society [1]. For industrial usage, it can be returned to the consumption cycle by eliminating pollutants from water. Organic dyes are one of the most common water pollutants. There are several ways to remove these pollutants from water [2]. One of these methods is the utilization of heterogeneous photocatalysts under appropriate light irradiation [3]. In these processes, activation of persulfate ions can also be used. These processes, which are known as persulfate-based advanced oxidation process (PS-AOPs), can contribute to the degradation process by producing sulfate radical anions (SO4⁻⁻) [4]. Moreover, zinc oxide is one of the extensively employed semiconductor material in the heterogeneous photocatalysis processes. The high oxidation power, safety, and stability compared to most of semiconductors has resulted in thousands of studies on ZnO-based photocatalysts. Yet, the serious bottleneck of pure ZnO is its large bandgap (3.2 eV) that hinders its visible-light excitation, limiting its utilization in the UV region [5]. A systematic solution to address this issue is integration of ZnO with other semiconductor/s so the aligned energy levels can operate effectively [6]. Among various semiconductors, CuCo₂O₄ was considered due to its non-toxicity, corrosion resistance, high conductivity, and low cost [7].

Experimental Section

The fabrication procedures of ZnO and ZnO/CuCo₂O₄ (20%) photocatalysts were reported in our previous works [8]. The photocatalytic activity of the synthesized samples for degradation of Congo red was studied in its maximum wavelength of 496 nm [9]. For this purpose, 0.1 g of the photocatalyst was added to 200 mL of Congo red solution (1.0×10^{-5} M). The visible light was simulated by a 50 W LED lamp. The solution was also mechanically stirred by a magnetic stirrer and continusely aerated by a

pump to provide oxygen and complete mixing of the solution. Also, before light irradiation, the suspension was stirred for 60 min in the dark condition to establish the sorption equilibrium.

Results and Discussion

The characteristics of the prepared photocatalyasts were reported in our previous report [8]. This work focuses on the degraration of Congo red dye contaminant. As shown in Fig. 1a, binary ZnO/CuCo₂O₄ (20%) photocatalyst was able to destroy 93% of Congo red in 180 min, while ZnO, and ZnO/CuCo₂O₄ (30%) $ZnO/CuCo_2O_4$ (10%), photocatalysts destroyed almost 23%, 84%, and 79% of the pollutant after 300 min, respectively. Therefore, ZnO/CuCo₂O₄ (20%) photocatalyst was selected as the optimal for other experiments. To compare the amount of persulfate activation in Congo red degradation, prepared photocatalysts were added to the system along with 100 mg of potassium persulfate. As shown in Fig. 1b, ZnO/CuCo₂O₄ (20%)/persulfate system was able to destroy 99% of the contaminant in 100 min, while the ZnO, ZnO/persulfate, and ZnO/CuCo₂O₄ (20%) systems destroyed 23, 78, and 93% of Congo red in 300 min, respectively. As shown in Fig. 1c, Congo red degradation rates in the presence of ZnO/CuCo₂O₄ (20%) sample were 25.2, 2.38, and 2.83 times higher than the ZnO, ZnO/CuCo₂O₄ (10%), and ZnO/CuCo₂O₄ (30%) samples, respectively. The of degradation rate Congo red by ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate was 38.9, 5.52, and 1.54 times faster than ZnO, ZnO/persulfate, and ZnO/CuCo₂O₄(20%), respectively. Finally, recovery tests were performed under visible light to measure the stability and durability of ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate system in Congo red degradarion. As shown in Fia. 1d. ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate system, after being used three times, still has the ability to destroy 96% of Congo red.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. Degradation of Congo red: (a) without and (b) with persulfate anions. (c) the degradation rate constants over the materials, and (d) the recyclability of ZnO/CuCo₂O₄

(20%)/PS system for removal of Congo red.

Conclusions

In this paper, ZnO/CuCo₂O₄ photocatalysts were successfully utilized for activation of persulfate anions in the photocatalytic removal of Congo red pollutant under visible light and the ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate system presented impressive photocatalytic perfoemance. The addition of persulfate anions considerably enhanced photocatalytic performance of the nanocomposite. Photocatalytic activity of the ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate system was about 38.9, 5.52, and 1.54-folds higher than those of the ZnO, ZnO/persulfste, and ZnO/CuCo₂O₄ (20%) samples in removal of Congo red, respectively. Furthermore, the ZnO/CuCo₂O₄(20%)/persulfate system, after being used three times, still had the ability to destroy 96% of Congo red.

References

[1] D. Yadav, S. Rangabhashiyam, P. Verma, P. Singh, P. Devi, P. Kumar, C. Mustansar Hussain, G.K. Gaurav, K. Sathish Kumar, "Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches", Chemosphere, 272 (2021) 129492.

[2] P. Saravanan, J. Josephraj, B.P. Thillainayagam, "A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents", Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 16 (2021) 100560.

[3] M.P. Rayaroth, C.T. Aravindakumar, N.S. Shah, G. Boczkaj, "Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment-unexpected nitration side reactions-a serious environmental issue: A review", Chemical Engineering Journal, 430 (2022) 133002.

[4] Z. Zhou, X. Liu, K. Sun, C. Lin, J. Ma, M. He, W. Ouyang, "Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review", Chemical Engineering Journal, 372 (2019) 836-851.

[5] S. Goktas, A. Goktas, "A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review", Journal of Alloys and Compounds, 863 (2021) 158734.

[6] I. Ahmad, S. Shukrullah, M.Y. Naz, H.N. Bhatti, M. Ahmad, E. Ahmed, S. Ullah, M. Hussien, "Recent progress in rare earth oxides and carbonaceous materials modified ZnO heterogeneous photocatalysts for environmental and energy applications", Journal of Environmental Chemical Engineering, 10 (2022) 107762.

[7] J. Sun, Č. Xu, H. Chen, "A review on the synthesis of CuCo₂O₄-based electrode materials and their applications in supercapacitors", Journal of Materiomics, 7 (2021) 98-126.

[8] M. Habibi, A. Habibi-Yangjeh, M. Sabri, H. Chand, V. Krishnan, C. Wang, "Highly impressive activation of persulfate ions by novel ZnO/CuCo₂O₄ nanostructures for photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride under visible light", Environmental Technology & Innovation 24 (2021) 102038.

[9] Z. Khan, S.A. Al-Thabaiti, "Chitosan capped trimetallic nanoparticles: Synthesis and their Congo red adsorbing activities", International Journal of Biological Macromolecules, 194 (2022) 580-593.





Cu₂S Snowflakes as a Novel Electrocatalyst for the CO₂ Reduction Reaction

Homayoun Hatami ^{a,b}, Farshad Mirzaee Valadi ^a, Davood Taherinia ^{*a}, Darioush Bastani ^b Corresponding Author E-mail: taherinia@sharif.edu ^a Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

^b Department of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract: The electrocatalytic CO₂ reduction reaction (CO₂RR) has been a fast-developing topic in recent years due to its potential environmental and industrial applications. Herein, we report the synthesis and characterization of Cu₂S snowflakes as an efficient electrocatalyst toward CO₂RR, with an excellent current density of 75.5 mA/cm² at -1.1 V vs. RHE.

Keywords: Electrocatalyst, CO2 reduction reaction, Linear sweep voltammetry

Introduction

In the transition from fossil fuels to renewable energy, electrochemical energy conversion, and energy storage play a critical role [1]. Electrochemical CO2 reduction reactions (CO₂RR) represent a promising route to help alleviate global warming by reducing the footprint of the carbon cycle [2]. In recent years, the increasing global temperature and sea level have become an indisputable fact, and the main reason is the enormous emission of greenhouse gases, which has reached the highest level in human history[3]. The tremendous consumption of natural fossil fuels results in significant CO₂ emissions, which causes serious environmental problems, and the fixation of CO₂ relative to emission amount is small. Therefore, improving this unbalanced carbon cycle and finding alternatives for fossil fuels are urgently needed [4-6]. A key challenge to commercializing electrochemical conversion and storage systems is energy developing electrocatalysts with low cost, high activity, and high stability [1]. In this study, we report the synthesis and characterizationion of Cu₂S snowflakes and investigate its electrocatalytic activity in CO₂RR.

Experimental Section

All chemicals were purchased from Merck and were used without further purification. To synthesize Cu_2S , 1 mmol $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ was dissolved in 30 mL ethylenediamine. Then, 3 mmol $(NH_2)_2CS$ was added under constant magnetic stirring to ensure good dispersion of the reactants. After stirring for 2 h, the solution was transferred into a 50 mL Teflon-lined stainless steel autoclave, and the temperature was maintained at 80 °C for 8 h. After cooling down, the precipitate was removed from the solution, washed thoroughly with distilled water and ethanol, and dried at 60 °C for 10 h in an oven to obtain Cu_2S snowflakes [7].

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a PANalytical X-ray diffractometer with Cu K α radiation (λ = 1.5406 Å) at 40 mA and 40 kV. The morphology of the as-prepared Cu₂S was investigated by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, MIRA3TESCAN-XMU).

To prepare the working electrode, 5 mg of the assynthesized electrocatalyst was added to absolute ethanol (180 μ L) and Nafion (20 μ L of 5% solution in ethanol) and ultrasonically dispersed for 30 min to form a uniform ink. Then, 70 μ L of the obtained suspension was deposited on the surface of the nickel foam (NF) by the drop-casting method (with a catalyst loading of 4 mg/cm²).

Electrochemical measurements were performed on PARSTAT 273 electrochemical workstation (Princeton Applied Research, USA) with a gastight Htype cell. The electrocatalyst-coated NF was used as the working electrode, a Pt mesh was used as the counter electrode, and the cell was referenced to Ag/AgCI electrode. All potentials were converted to the reversible hydrogen electrode (RHE) scale.

Results and Discussion

The FE-SEM image (Fig. 1) shows that the sample is composed of snowflake structures. The unprecedented six-branch dendrites and further branching growth were achieved. This snowflake structure has six symmetrical oriented petals, and the length of six dendritic petals is about $3-4 \mu m$.

The XRD pattern of the synthesized Cu_2S is shown in Fig. 2. The positions of the observed diffraction peaks match well with the reported values of the orthorhombic Cu_2S phase (JCPDS 02-1294).



Fig. 1. FE-SEM image of the as-synthesized Cu₂S.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 2. XRD pattern of the as-synthesized Cu_2S . Linear sweep voltammetry was performed to evaluate the electrocatalytic activity of Cu_2S snowflakes. As depicted in Fig. 3, Cu_2S/NF manifests a lower onset potential and higher current densities in the CO_2 -saturated electrolyte (red curve) than in the argon-saturated electrolyte (black curve).



Fig. 3. LSV curves of Cu₂S/NF in Ar and CO₂-saturated 0.5 M KHCO₃ electrolyte at a sweep rate of 10 mV s⁻¹. These results indicate that the electrochemical reduction of CO₂ occurs on Cu₂S/NF in the CO₂-saturated electrolyte.

Conclusions

In summary, Cu₂S snowflakes have been successfully synthesized via a facile hydrothermal route and used as a novel electrocatalyst for CO₂RR. It was found that this electrocatalyst exhibits good CO₂RR activity with a current density of 75.5 mA cm⁻² at -1.1 V (vs. RHE).

References

[1] S. Sen, D. Liu, G.T.R. Palmore, "Electrochemical reduction of CO2 at copper nanofoams", ACS Catalysis, 4 (2014) 3091-3095.

[2] C. F. Hansen, A. L. Riis, S. Bresson, O. Højbjerg, B. B. Jensen, "Feeding organic acids enhances the

barrier function against pathogenic bacteria of the piglet stomach", Livestock Science, 108 (2007) 206-209.

[3] Z. Hue, W. Liu, "Conversion of biomasses and copper into catalysts for photocatalytic CO2 reduction", ACS Applied Materials & Interfaces, 12(2020) 51366-51373.

[4] T. N. Nguyen, M. Salehi, Q. V. Le, A. Seifitokaldani, "Fundamentals of electrochemical CO2 reduction on single-metal-atom catalysts", ACS Catalysis, 10 (2020) 10068-10095.

[5] X. Li, S. Wang, L. Li, Y. Sun, Y. Xie "Progress and perspective for in situ studies of CO2 reduction", Journal of the American Chemical Society, 142 (2020) 9567-9581.

[6] T. N. Huan, N. Ranjbar, G. Rousse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougel, F. Jaouen, M. Fontecave, "Electrochemical reduction of CO2 catalyzed by Fe-NC materials: A structure–selectivity study", ACS Catalysis, 7 (2017) 1520-1525.

[7] X. Zhang, Y. Guo, J. Tian, B. Sun, Z. Liang, X. Xu, H. Cui, "Controllable growth of MoS2 nanosheets on novel Cu2S snowflakes with high photocatalytic activity", Applied Catalysis B: Environmental, 232 (2018) 355-364.





Immobilization of Candida antarctica lipase A on MIL-53(Fe) by covalent binding and in-situ methods

Saba Ghasemi *

Corresponding Author E-mail: Sb.ghasemi@iau.ac.ir... Department of Chemistry, Ilam Branch, Islamic Azad University, Ilam, Iran

Abstract: In this research, covalent bond and in-situ strategies were used to immobilize of Candida antarctica lipase A (Cal A) on a flexible metal–organic framework, MIL-53(Fe). Resulting samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), FT-IR spectra, and energy dispersive of X-ray (EDS).

Keywords: In-situ immobilization, Covalent attachment, Candida antarctica lipase A, MIL-53(Fe).

Introduction

Lipases are an important class of enzymes because of their great commercial potential. They have been frequently used as a biocatalyst in a wide range of organic reactions [1, 2]. However, the practical use of them has been deterred duo to the poor stability of the soluble form of enzyme under of processing conditions, its high cost and contamination products with residual protein [3]. Some of these problems can obviated by immobilization of be lipases. Immobilization of lipase, besides facilitating its recovery and easy separation of products, may also help to stabilize the enzyme structure and its properties. Immobilized enzyme can also be reused several times for large scale applications [4]. In this study, an attempt has been made to compare the immobilization of Cal A by two methods of in-situ and covalent attachment. The effect of temperature and pH and reusability of free and immobilized enzymes activity were analyzed.

Experimental Section

1. Synthesis and surface modification of MIL-53(Fe) for covalent binding immobilization of enzyme:

The MIL-53(Fe) was synthesized under ultrasound irradiation, as previously reported in the literature [5]. The surface of the support was functionalized with N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) for enzyme immobilization.

2. Covalent immobilization of lipase on the support:

To attach lipase to the functionalized surface of the MIL-53(Fe), 1 mL of the enzyme solution (1 mg/mL) was added to 10 mg of functionalized support. The mixtures were shaken at 400 rpm in a thermoblock shaker for 9 h. The resulting immobilized enzyme was collected by centrifugation and washed with phosphate buffer solution.

3. In-situ immobilization of lipase: Lip@MIL-53(Fe):

The in-situ immobilization of lipases on MIL-53(Fe) was carried out according to a protocol reported by

Gascón et al. [6]. Two separate solutions of the metal and linker were prepared at the room temperature. In order to avoid exposing the enzyme to extremes of pH, the desired amount of lipase (1 mg/mL) was added to the linker solution. The metal solution was subsequently added dropwise to the stirring linkerenzyme solution, which immediately produced a brown precipitate. The amount of enzyme immobilized on the support was estimated by Bradford assay at 595 nm using bovine serum albumin as a standard. The catalytic activity of the immobilized and free form of Cal A was assayed by measuring the release of O-nitrophenol from pnitrophenylbutyrate (p-NPB) as the substrate at 410 nm.

Results and Discussion

Herein, MIL-53(Fe) was chosen as a support for immobilization of C. antarctica lipase by two methods of in-situ and covalent binding due to their obvious advantages. The prepared samples were characterized using SEM, TGA, XRD, FT-IR spectra, and energy dispersive of X-ray (Fig. 1 and 2).







17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.2. FT-IR spectra of g) Lip@MIL-53(Fe) and h) C. antarctica lipase; i) X-ray diffraction patterns of bare MIL-53(Fe) and j) Lip@MIL-53(Fe) prepared in water; k) SEM and l) Energy dispersive X-ray spectrum of Lip@MIL-53(Fe)

The in-situ method was very efficient in terms of enzyme loading, while a very low enzyme loading was achieved in the covalent attachment (Table 1). In both methods, the immobilized derivatives of lipases showed the broader temperature and pH profiles as compared to their soluble counterparts (Fig. 3 and 4). The immobilized enzyme by in-situ method could retain more than 90% of its initial activity up to 4 cycles, after which it reduced to 70% during the next 2 cycles. However, in the case of covalent method, a significant decrease of the catalytic activity was observed from the 5th catalytic cycle. Furthermore, both methods improved its stability even in extreme environment of temperature and pH.

Biocatalyst	In-si immobili meth	itu zation iod	Covalent immobilization method)			
C. antarctica lipase	mg lipase/g support	Activity yield (AY, %)	mg lipase/g support	Activity yield (AY, %)		
	220±1.7	64±2	20±1.5	73±0.08		
Lis open 10 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	a)	A	× 10	b) 		

Table1: Covalent method vs in-situ enzyme immobilization on the MII -53(Fe).

Fig. 3. Effect of pH on the relative activity of free and immobilized Cal. A by a) covalent binding and b) in-situ methods.



Fig. 4. Effect of tempreture on the relative activity of free and immobilized Cal. A by a) covalent binding and b) insitu methods.



Fig. 5. Reusability potential of immobilized C. antarctica lipase prepared by covalent attachment (■) and in-situ method (♦) in the hydrolysis of p-NPP.

Conclusions

An attempt has been made to compare the immobilization of C. antarctica lipase on the MIL-53(Fe) by two methods of in-situ and covalent attachment. A high enzyme loading was achieved by in-situ immobilization, whereas the immobilization yield was very low in the covalent attachment procedure. The properties of the immobilized enzyme was greatly affected by immobilization method. A considerable improvement in reusability capacity of the enzyme was achieved by in-situ method, suggesting promise for industrial application.

References

[1] S. Ghasemi, A. Sadighi, M. Heidary, M. Bozorgi-Koushalshahi, Z. Habibi, M.A. Faramarzi, Immobilisation of lipase on the surface of magnetic nanoparticles and non-porous glass beads for regioselective acetylation of prednisolone, IET Nanobiotechnolgy, 7 (2013) 100–8.

[2] D.H Zhang, Y.Q. Lv, G.Y. Zhi, L.X Yuwen, Kinetic biosynthesis of I-ascorbyl acetate by immobilized Thermomyces lanuginosus lipase (Lipozyme TLIM). Bioprocess and Biosystems Engineering, 34 (2011) 1163–1168.

[3] L.S. Wong, F. Khan, and J. Micklefield, , Selective covalent protein immobilization: strategies and applications, Chemical Reviews, 109 (2009) 4025–4053.

[4] Y. Poojari, S.J Clarson, Thermal stability of Candida antarctica lipase B immobilized on macroporous acrylic resin particles in organic media, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2 (2013) 7–11.

[5] J. Gordon, H. Kazemian, S. Rohani, Rapid and efficient crystallization of MIL-53(Fe) by ultrasound and microwave irradiation, Microporous and Mesoporous Materials, 162 (2012) 36–43.

[6] V. Gascón, C. Carucci, M.B. Jiménez, R.M. Blanco, M.Sánchez-Sánchez, E. Magner, Rapid In Situ Immobilization of Enzymes in Metal–Organic Framework Supports under Mild Conditions, ChemCatChem 9 (2017) 1182–6.





Synthesis of Aluminum-Fumarate Metal-Organic Frameworks derived layered double hydroxide (LDH) as advanced materials for electrochemical applications

Fateme Parsapour^a, Vahid Safarifard^{*a}, Morteza Moradi^b Corresponding Author E-mail : vsafarifard@iust.ac.ir ^a Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran 16846-13114, Iran ^b Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), P.O. Box 31787-316, Alborz, Iran

Abstract: We synthesized NiAI-LDH, CoAI-LDH, and ZnAI-LDH through a solvothermal method from AI-Fum MOF. These as-synthesized materials were characterized using PXRD, FTIR, FESEM, EDX, and BET, and were carried out through the electrochemical measurements: CV, GCD, and EIS. The NiAl-LDH was selected as the optimal material due to its outstanding results.

Keywords: MOF, LDH, Electrochemistry, Energy storage

Introduction

Over a century, electrical energy has become the most important energy source after fossil fuels, and it is necessary for almost every part of our lives, from and cooking to transportation lighting and communication [1,2]. In this paper, we chose aluminum due to its outstanding characteristics such as high thermal and electrical conductivity, low density, and cost-effectivity, etc., to produce three different Al-based LDHs through an alkali etching treatment. NiAl-LDH was selected as the optimal material due to its high specific capacitance and its low charge-transfer resistance of 373 F g-1, 2.86 Ω, respectively. After assembling the Asymmetric supercapacitor (ASC) system based on the NiAl-LDH, the maximum energy density of 8.65 Wh kg-1 and power density of 2219.79 W kg-1 were obtained at the potential window of 1.5 V with the excellent capacitance retention of ~ 95 % after 10,000 cycles.

Experimental Section

Al-Fum MOF was synthesized with the constant stirring at 60 °C. Subsequently, three different Albased LDHs were derived from the MOF through a solvothermal method with an alkali treatment. The asobtained powders were then denoted as NiAl-LDH, ZnAI-LDH to further utilize CoAl-LDH, and characterization.

Results and Discussion

The NiAl-LDH electrode was considered the optimal undergo more electrochemical electrode to experiments in a two-electrode cell configuration to evaluate the efficient energy storage and electrochemical properties of the produced materials. The electrical conductivity of the materials is a critical component in determining charge transfer resistance. So, the existence of Ni in LDHs plays a significant role in increasing the electrical conductivity and boosting electron mobility that can ease the electron flow on the electrode, and decrease the electrochemical polarization. According to the explanation above, these findings confirm that NiAl-LDH has the best

electrochemical performance among all the other studied materials



Fig.1. Schematic of AI-Fum MOF, the optimal LDH and the asymmetric cell

Conclusions

In summary, a simple solvothermal treatment in an alkali environment has been used to synthesize three unique layered structure derivatives from the MOF (NiAl-LDH, CoAl-LDH, and ZnAl-LDH). The LDHs were prepared and distributed evenly on Nickel foams and then subjected to various electrochemical multiple experiments. After electrochemical evaluations and calculations, it was determined that NiAl-LDH was the optimum electrode. It well-kept the high surface area and redox-active sites from its pristine template. As a matter of fact, this paper not only delivers a facile technique for the synthesis and modification of materials into more practical ones, but also inspires the development of using Aluminumbased MOFs/LDHs or LDH-based materials as electrodes in supercapacitor applications and energy storage research fields.

References

[1] Poudel, M. B., Awasthi, G. P., & Kim, H. J. (2021). Novel insight into the adsorption of Cr (VI) and Pb (II) ions by MOF derived Co-Al layered double hydroxide@ hematite nanorods on 3D porous carbon nanofiber network. Chemical Engineering Journal, 417, 129312.

[2] Liu, Y., Wang, Y., Shi, C., Chen, Y., Li, D., He, Z., ... & Ma, J. (2020). Co-ZIF derived porous NiCo-LDH nanosheets/N doped carbon foam for highperformance supercapacitor. Carbon, 165, 129-138.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Humic Acid degradation using Fe/ZIF-11 photocatalyst

Elham Rasouli ª, Mohammad Rostamizadeh^{*b}

Corresponding Author E-mail : Rostamizadeh@sut.ac.ir

^a Faculty of chemical engineering, Sahand university of technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

Abstract: In this work, 25%Fe/ZIF-11 was selected as a photocatalyst to decompose humic acid (HA) pollutant from water under visible light irradiation. The results indicated that 75% HA was degraded with 25%Fe/ZIF-11 as photocatalyst under irradiation of visible light. **Keywords:** Photocatalyst, Humic acid, Pollutant

Introduction

Humic acid is a complex mixture of different organic ubiquitous in aquatic and terrestrial acids ecosystems. It is mainly formed by the decomposition and conversion of residues from plants and microorganisms. The chemical reactive nature of humic substances with elements like chlorine will allows it to form carcinogenic substances [1]. Therefore, the removal of humic substances in the water is important from another perspective. Zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) represent, which can maintain remarkably high chemical stabilities in aqueous environments [2]. Mohtar et al. [3] succeeded in removing 93.7% of humic acid by photocatalytic method. The aim is to photocatalytically remove humic acid from contaminated water.

ExperimentalSection

The photocatalytic degradation of HA was carried out to evaluate the efficiency of 25%Fe/ZIF-11 photocatalyst. In each experiment, the 25%Fe/ZIF-11 amount was kept as a constant (0.05 g L⁻¹) results of detection of hydroxy radicals. The UV-vis absorption spectra of the HA in solution done during the photocatalytic reaction with 25%Fe/ZIF-11.

Results and Discussion

Fig.1 shows the effect of 25%Fe/ZIF-11 nanoparticals on photocatalytic removal of humic acid. It is clear that under the operating conditions with T=25°C ,pH =7, C₀=30 ppm the removal rate with 25%Fe/ZIF nanoparticals is 75%. Therefore, the catalyst has a better performance.

Conclusions

The results showed that there is an optimal dosage of 25%Fe/zif-11 nanoparticles, light intensity and system temperature for the photocatalytic removal of humic acid. When the dosage of 25%Fe/zif-11 nanoparticles was 0.05g/L, the temperature was 298 K,and the pH was 7, the degradation rate of humic acid reached the maximum.

References

[1] A. Aykac, E. Becer, T.B. Okcanoğlu, M. Güvenir, K. Süer, S. Vatansever, The cytotoxic effects of humic acid on human breast cancer cells, in: Multidisciplinary digital publishing institute proceedings, 2018, pp. 1565.

[2] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103 (2006) 10186-10191.

[3] S.S. Mohtar, F. Aziz, A.R.M. Nor, A.M. Mohammed, S.A. Mhamad, J. Jaafar, N. Yusof, W.N.W. Salleh, A.F. Ismail, Photocatalytic degradation of humic acid using a novel visible-light active α -Fe2O3/NiS2 composite photocatalyst, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105682.



Fig.1. Degradation of HA over the photocatalyst: pH=7, T=25°C, 0.05g/L of nanoparticals





Modified ZIF-11 photocatalyst for tetracycline wastewater treatment

Elham Rasouli^a, Mohammad Rostamizadeh^{*b}

Corresponding Author E-mail : Rostamizadeh@sut.ac.ir

^a Faculty of chemical engineering, Sahand university of technology, Sahand New town, Tabriz, Iran.

Abstract: In this study, 25%Fe/ZIF-11 was applied as a photocatalyst to decompose tetracycline (TC) pollutant in wasterwater under visible light irradiation. The results indicated that 83% TC was degraded by 25%Fe/ZIF-11 in the following operating conditions: pH=7, T=25°C, and 0.05g/L photocatalyst. **Keywords**: Photocatalytic, Wastewater, Pollutant

Introduction

Tetracycline (TC) is a natural antibiotic. Antibiotics are motivated in the process of industrial production of antibiotics and go too far into the aquatic environment. Wastewater produces large amounts of antibiotics [1]. Many methods, such as photocatalytic degradation, and adsorption,have been explored for the removal of antibiotics from aqueous solution [2]. Shi et al. [3] also succeeded in removing 100% of tetracycline by photocatalytic method. The aim is to photocatalytically remove tetracycline from contaminated water.

Experimental Section

The photocatalytic degradation of TC was carried out to evaluate the efficiency of 25%Fe/ZIF-11 photocatalyst. In each experiment, the 25%Fe/ZIF-11 amount was kept as a constant (0.05 g L⁻¹) results of detection of hydroxy radicals. The UV-vis absorption spectra of the TC in solution done during the photocatalytic reaction with 25%Fe/ZIF-11.

Results and Discussion

Fig.1 shows the effect of 25%Fe/ZIF-11 nanoparticals on photocatalytic removal of tetracycline. It is clear that under the operating conditions with T=25°C ,pH =7, C₀ = 30 ppm the removal rate with 25%Fe/ZIF nanoparticals is 83%. Therefore, the catalyst has a better performance.





Conclusions

The Reaction between 25%Fe/ZIF-11 can be considered as an efficient photocatalyst for

degradation of TC under visible light irradiation, which was confirmed by the results of detection of hydroxy radicals. 25%Fe/zif-11 nanoparticles the degradation rate of tetracycline reached the 83%. **References**

 D. Inthorn, S. Singhtho, P. Thiravetyan, E. Khan, Decolorization of basic, direct and reactive dyes by pre-treated narrow-leaved cattail (Typha angustifolia Linn.), Bioresource Technology, 94 (2004) 299-306.
 R. Acosta, V. Fierro, A.M. De Yuso, D. Nabarlatz, A. Celzard, Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis

char, Chemosphere, 149 (2016) 168-176. [3] Q. Shi, Y. Zhang, D. Sun, S. Zhang, T. Tang, X. Zhang, S. Cao, Bi2O3-sensitized TiO2 hollow photocatalyst drives the efficient removal of tetracyclines under visible light, Inorganic Chemistry, 59 (2020) 18131-18140.





Synthesis Of Novel Chiral N-Heterocyclic Carbene Oxazoline (NHC-OX) and the Application of these NHC-OX s in Asymmetric Benzoin Condensation Reaction

Masoumehossadat Hosseini^{a,b}, Ali Hossein Amini^{c,b}, Valid Taheri^{a,b}, Khosrow Jadidi^{a,*}. Corresponding Author E-mail : Khosrow Jadidi, k-jadidi@sbu.ac.ir ^a Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Department of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

^b Soroush Mana Pharmed, Golrang Pharmaceutical Investment Co (GPI), Golrang Industrial Group (GIG), Tehran, Iran

^c Department of organic chemistry, Faculty of chemistry, University of Mazandaran, Babolsar,47416-95447,

Iran

Abstract: The use of organocatalysts have only progressed in the last decade and have shown wide applications in asymmetric chemistry. Organocatalysts are a wide range of catalysts that contain various compounds. These include peptides, imidazoles, thiazoles and so on. Among these, NHCs (N-Heterocyclic Carbene) have been investigated in this study.

Keywords: N-Heterocyclic Carbene-Oxazoline, Organocatalyst, Benzoin condensation.

Introduction

There are several methods to achieve the synthesis of compounds with high enantiomeric purity, among which the use of chiral catalysts is the most useful and effective method. Numerous types of chiral catalysts have been reported by researchers, including amino alcohols, imino alcohols, imines, oxazolines, and N-heterocyclic carbenes (NHC). NHCs are a type of chiral catalysts that, despite their infancy, have attracted the attention of many researchers due to their special properties. Chemical stability, the ability to coordinate with a variety of metals such as palladium and copper, ease of synthesis, electronic properties and low toxicity of these ligands have led to the expansion of the synthesis and application of these ligands in organometalic and organocatalytic reactions (1). The ability of NHCs as organic metal complexes to bind to multiple metals in many asymmetric reactions such as: cross-coupling reactions (2), metathesis reactions (3, 4), the addition of diethyl zinc to aldehydes aromatic and α, β-unsaturated compounds of Ketones have been proven. In addition, this group of chiral catalysts play an organocatalytic role in a number of asymmetric synthesis reactions (5, 6). There are various types of chiral NHCs, one of the most important of which is NHCs that have an oxazoline unit in their structure . Oxazolines are a class of chiral ligands that have shown many capabilities in asymmetric synthesis, so that to design effective chiral ligands, among the various spatially induced elements used, the oxazoline ring is one of the most commonly used. The integration of NHCs with oxazoline units can exert an effective asymmetric catalytic property in a variety of asymmetric reactions (7).In this study, the organocatalytic aspect of chiral NHC oxazolines has

been investigated. In this section, it is necessary to introduce organocatalysts and their application. The use of small organic molecules as catalysts has come to the attention of many chemists in recent decades, but organocatalysts have only progressed in the last decade and have shown wide applications in asymmetric chemistry. Organocatalytic process is the process in which small organic molecules are used in organic catalytic conversions. Until the last century, there have been sparse articles on the use of organocatalysts. Organocatalysts began to grow from the late 1990s, with at least 1,500 reports on the use of this group of compounds being published in 130 reactions between 1998 and 2008 (Figure 1) (8). Recently, the use of chiral organocatalysts in the synthesis of chiral compounds has received much attention and has been able to compete with enzymes and organic metal catalysts(9). The importance of these compounds peaked in 2021 with the Nobel Prize in Chemistry by two chemist scientists Benjamin List and David MacMillan for their work on asymmetric organocatalysis. The importance of chiral organocatalysts is seen in asymmetric synthesis. Asymmetric synthesis is critical in the of and increasingly synthesis drugs new technological materials; the goal of asymmetric synthesis is to selectively synthesize only one mirror image of a particular molecule. The progress in organocatalysis has shown that small chiral organic molecules can act as catalysts for such processes. Here in this study, our group focus on synthesis of the novel N-Heterocyclic Carbene Oxazolines (NHC-OXs) and investigate them in asymmetric benzoin condensation reaction.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. Number of published reports on organocatalysis(8)

Experimental Section

Synthesized compounds :



Scheme 1. Amino alcohol synthesis

Under nitrogen gas atmosphere, 482 mmol (18.23 g, eq4.2) sodium borohydride and 250 ml of dry tetrahydrofuran solvent were added to a 500 ml double neck balloon equipped with reflux condenser. Then 200 mmol (eq1) of amino acid was added to the stirring mixture at once. The mixture was stirred for 10 minutes and cooled to 0 $^{\circ}$ C.

200 mmol (51.6 g, eq1) of iodine was dissolved in 100 ml of tetrahydrofuran and slowly and carefully added dropwise to the reaction mixture. Hydrogen gas was released as the brown color of the reaction mixture disappeared. After complete removal of hydrogen gas, the mixture is refluxed for 48 hours. At the end of the reaction, the mixture was cooled to room temperature and 100 ml of methanol was added dropwise to neutralize the excess sodium borohydride to give a clear solution.

The solution was then stirred at room temperature for another half an hour. After evaporation of the solvent, a white precipitate was obtained, which was dissolved in 150 ml of 20% Potassium hydroxide and stirred at room temperature for 4 h. It was then extracted with dichloromethane (5 x 200 ml).

The organic layer was washed with 100 ml of saturated sodium chloride solution and then dried over anhydrous sodium sulfate.

A clear, high-viscosity liquid is obtained. (Amino alcohols obtained from phenylglycine were then obtained in noble crystalline toluene solvent in the form of white crystals with a melting point of 72 degrees.)

(s)2-amino-2-phenylacetic acid (1a): ¹H NMR (300 MHz, CDCl3): H (ppm) = 2.17 (s, 3H (NH2, OH)),

3.55 (dd, 2J = 10.8 Hz, 3J = 8.3 Hz, 1H), 3.73 (dd, 2J = 10.8 Hz, 3J = 4.2 Hz, 1H), 4.03 (dd, J = 8.3 Hz, J = 4.2 Hz, 1H), 7.31 (m, 5H Ar).

(s)2-amino-3-phenylpropanoic acid (1b): ¹H NMR (300 MHz, CDCl3): H (ppm) = 2.51-2.59 (dd, 2J = 13.4 Hz, 3J = 8.6 Hz, 1H), 2.76-2.83 (m, 4 1H), 3.10-3.18 (1H, m), 3.39-3.45 (dd, 2J = 10.7 Hz, 3J =7.3 Hz, 1H), 3.62-3.67 (dd, 2J = 10.7 Hz, 3J =3.7 Hz, 1H), 7.18-7.33 (m, 5H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl3): δ C (ppm) = 40.4, 54.2, 65.9, 126.5, 128.6, 129.2, 138.5 (s)2-amino-3-methylbutanoic acid (1c): ¹H NMR (300 MHz, CDCl3): H (ppm) = 0.80 (s, 6H), 1.59 (m, 1H), 2.58 (br s, 1H), 2.93 (br s, 2H), 3.31 (br s, 1H), 3.60 (m, 1H). IR (KBr) v 1275 Hz, 3429 Hz (OH)

(s)2-amino-4-methylpentanoic acid (1d): ¹H NMR (300 MHz, CDCl3): H (ppm) 0.90-0.95 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 1.18-1.22 (t, J= 6.7 Hz, 2H), 1.68-1.74 (m, 1H), 1.77-1.88 (br s (NH2,OH) 3H,), 2.91 (br s, 1H), 3.20-3.27 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 3.56-3.60 (d, J= 10.5 Hz, 1H).

Protect of amino acids with di-tert-butyl pyrocarbonate



Scheme 2. Synthesis of amino acid protected with di-tertbutyl pyrocarbonate

To a 100 ml balloon equipped with a magnetic stirrer at room temperature 20 ml of amino acid 40 ml of dioxane and 20 ml of water were added and then 20 ml of 1 M Sodium hydroxide solution was added to the reaction vessel at 0 ° C. Then 22-24 mmol ditert-butyl pyrocarbonate (5.5 ml) was added at the same temperature and then 1.68 g of sodium bicarbonate was added. The reaction mixture was mixed at room temperature overnight. The reaction mixture was then brought to a pH of 2-3 with a dilute solution of hydrochloric acid and then extracted with ethyl acetate. The product was concentrated in the organic phase and used for the next step. 100% efficiency was obtained.

Synthesis of chiral diamido amino phenol compounds



Scheme 3. Synthesis of chiral diamido amino phenol In a 100 ml double necke balloon equipped with a magnetic stirrer under nitrogen atmosphere, dissolve 20 mmol of the previously protected amino acid in 40-50 ml of tetrahydrofuran at room temperature and then at -20 ° C, 20 mmol (2.2 ml) of N-methyl morpholine and 20 mmol (2.6 ml) of isobutyl



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



chloroformate were added over 5 minutes. After 30-30 minutes, 20 mmol of aminophenol was added to the reaction mixture at the same temperature (if the reaction mixture does not mix well, add the solvent). The reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and for 16 h at room temperature. The reaction mixture was concentrated to which 30 ml of ethyl acetate and 10 ml of water were added. After extraction, the organic layer was washed with 1 N sodium hydroxide (2 x 15 mL), water (10 mL), 5% sodium bicarbonate (2 x 15 mL), water (10 mL), 5% sodium bicarbonate and n-hexane as a pea-white solid with a yield of 80-96%.

(S)-tert-butyl 2-(2-hydroxyphenylamino)-2-oxo-1phenylethylcarbamate (3a) ¹H NMR [α]₂₀^D = -28.33 ° (c = 0.006 gr.ml⁻¹, CH₂Cl₂). (300 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm) = 1.45 (9H s),5.45 (1H s), 5.7 (1H s),6.79-7.43 (10H Ar, NH), 8.32 (1H s), 8.39 (1H s).

(S)-tert-butyl 1-(2-hydroxyphenylamino)-1-oxo-3phenylpropan-2-ylcarbamate (3b) ¹H NMR [α]₂₀^D= -280 ° (c = 0.001 gr.ml⁻¹, CH2Cl2). (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 1.44 (9H s), 3.05-3.18 (2H dd),4.55-4.64 (1H brs), 5.08 (1H brs), 6.79-7.34 (10H Ar,NH), 8.11 (1H s), 8.51 (1H s).

(S)-tert-butyl 1-(2-hydroxyphenylamino)-3methyl-1-oxobutan-2-ylcarbamate (3c) ¹H NMR [α]₂₀^D = -113.33 ° (c = 0.003 gr.ml⁻¹, CH2Cl2). (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 1.01-1.07 (6H d),1.47 (9H s), 2.24-2.31 (1H m),4.11 (1H d), 5.10 (1H brs), 6.83-7.15 (5H Ar, NH), 8.45 (1H s).

(S)-tert-butyl 1-(2-hydroxyphenylamino)-4methyl-1-oxopentan-2-ylcarbamate (3d) ¹H NMR [α]₂₀^D = -75.71 ° (c = 0.007 gr.ml⁻¹, CH2Cl2). (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 0.96 (6H d),1.45 (9H s),1.64 (1H m), 1.74 (2H brs),4.4 (1H brs), 5.15 (1H brs), 6.83-7.26 (5H Ar,NH), 8.45 (1H s).

De-protection of the chiral amino-aminophenol compound:



7 mmol of diamidoamino-phenol was poured into a double necke balloon equipped with a magnetic stirrer under nitrogen atmosphere and 2.8 ml of trifluoroacetic acid was added at room temperature. The reaction process was controlled by TLC and the reaction was completed after 1 hour. The pH of the reaction mixture with the sodium hydroxide solution reached above 7. The resulting mixture was then extracted with dichloromethane. The product was obtained as a solid pea color with a efficiency of over

99% and was used in the next step without purification.

(S)-2-amino-N-(2-hydroxyphenyl)-3-

phenylpropanamide (4a) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 2.83-2.90 (1H dd), 3.35-3.41 (1H dd), 3.82-3.86 (1H dd), 6.74-7.37 (10H Ar, NH), 9.86 (1H s). **MS** : 257 (M).

(S)-2-amino-N-(2-hydroxyphenyl)-3-

methylbutanamide (4b) ¹**H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 0.89-0.91 (3H d),1.06-1.09 (3H d), 2.47-2.48 (1H m),3.4 (1H brs), 6.84-7.15 (5H Ar, NH), 9.86 (1H s).

(S)-2-amino-N-(2-hydroxyphenyl)-4-

methylpentanamide (4c) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 0.94-0.96 (6H d),1.40-1.46 (1H m),1.77-1.83 (1H m), 3.52-3.55 (1H d), 6.81-7.09 (5H Ar, NH), 9.87 (1H s).

Synthesis of chiral diamine-aminophenol composition:



Scheme 5. of chiral diamine-aminophenol compound 25 mmol (1 g, 5 eq) lithium aluminum hydride and 30 ml of dry tetrahydrofuran were added to a 100 ml double necke balloon equipped with reflux condenser and magnetic stirrer under nitrogen atmosphere. Then 5 mmol (1 eq) of diamidophenol was added in several steps at 0 °C. The reaction mixture was then refluxed for 24 h and then the temperature was brought to 0 ° C and the excess lithium aluminum hydride was slowly neutralized with distilled water. The filtrate was extracted with 50 ml of dichloromethane. The organic layer was dried with magnesium sulfate (yield 87-78%).

(s)-2-(2-amino-2-phenylethylamino)phenol (5) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 3.20-3.28 (1H dd), 3.40-3.44 (1H dd), 4.19-4.19 (1H t), 6.68-7.39 (9H Ar). IR (KBr) v 1600,3396 (NH₂) Synthesis of chiral imidazole compound



(S) NH₂

5



Scheme 6. Synthesis of chiral imidazole

Under the atmosphere of nitrogen gas was added to a 25 ml double-necke balloon equipped with reflux condenser (5 mmol, eq1), diaminophenol, ml of diethyl ether, and cooled to 0 ° C. 5 mmol (eq1) of methanol-soluble hydrochloric acid was slowly added to the reaction mixture. The solution was then stirred at this temperature for half an hour. After evaporation



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



of the solvent, a precipitate formed corresponding to the corresponding diamine chloride hydrate with a yield above 99% was obtained, the salt was dissolved in 15 ml of toluene and 25 mmol (4.2 ml, eq5) of triethyl orthoformate was added. And then refluxed for 24 hours. After cooling and evaporation of the solvent, the reaction mixture was extracted with dichloromethane (2 x 20 ml). The organic layer was washed with 100 ml of saturated sodium chloride solution and then dried over anhydrous sodium sulfate. After evaporation of the solvent, imidazolinium chloride salts were obtained with a yield of 67-91%.

(S)-2-(4-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-

yl)phenol (6a) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 3.50-3.61 (1H dd), 4.06-4.29 (1H dd),5.34 (1H brs), 6.83-7.38 (10H Ar), 8.24 (1H s). MS : 238 (M⁺). IR (KBr) v 1666 (C=N)

(S)-2-(4-benzyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-

yl)phenol (6b)¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 3.03 (1H brs), 3.34-3.37(1H brs), 3.99 (1H brs), 4.39 (1H brs), 4.88 (1H brs).6.75-7.43 (9H Ar), 8.93 (1H s). MS : 253 (M⁺).

(S)-2-(4-isobutyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-

yl)phenol (6c) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 0.92 (6H d), 1.50(1H brs), 1.82 (1H brs), 3.61-3.83 (1H brs), 4.22-4.44 (2H brs).6.80-7.46(4H Ar), 8.81 (1H s), 9.46-9.77 (1H brs). **MS** : 219 (M⁺).

Synthesis of chiral chloromethyl oxazoline:



Scheme 7. Synthesis of chloromethyl oxazoline

In a three-necked balloon equipped with a magnetic stirrer and ice bath, a solution of 7 mmol of chloroacetonitrile (0.44 ml), 7.78 mmol of dry methanol (0.31 ml) and 4 ml of dried ether was poured into This was followed by gas HCI. After 30 minutes, white deposits formed, which is evidence of formation of methyl chloroacetamide the hydrochloride. To this solution was added 7.08 mmol of amino alcohol and 1.27 ml of triethylamine and 30-30 ml of dried dichloromethane (purchased from Merck). The reaction mixture was spun at room temperature for 5 hours. It was then extracted with ethyl acetate.

(S)-4-benzyl-2-(chloromethyl)-4,5-

dihydrooxazole (8) ¹H NMR [α]₂₀^D = -77.5 ° (c = 0.004 gr.ml-1, CH2Cl2). (300 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm) = 2.95 (2H s), 3.05-3.10(1H brs), 3.20-3.25 (1H brs), 3.62-3.72 (1H brs), 6.15-7.20(5H Ar).

Synthesis of imidazolium-oxazoline chloride salt





Pour 1 mmol of imidazolinium obtained from the previous step into a 25 ml double-necked balloon equipped with a magnetic stirrer and condenser attached to the nitrogen atmosphere, and add chloromethyl oxazoline to 0.5-2.1 ml of dry DMF solvent. The reaction mixture was first refluxed for 1 hour and then at room temperature for 6 hours. The reaction product was obtained as solid salt with 60% efficiency. Purification of the product was performed in a ratio of 20: 5 (methanol: ethyl acetate).

(S)-3-(((S)-4-benzyl-4,5-dihydrooxazol-2-

yl)methyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-4-isobutyl-4,5dihydro-1H-imidazol-3-ium chloride (9a) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 0.87-0.94 (6H dd), 1.2 (1H m),1.52-1.68 (2H brs), 2.05 (2H s), 2.77-2.89 (1H m), 3.02-3.24 (1H m), 3.40-3.48 (1H br), 3.64-3.71 (1H br), 3.83 (2H brs), 4.40 (2H brs), 6.87-7.47 (9H Ar), 8.97 (1H s). **MS** : 392 (M⁺)

(S)-4-benzyl-3-(((S)-4-benzyl-4,5-dihydrooxazol-2yl)methyl)-1-(2-hydroxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-

imidazol-3-ium chloride (9b) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_{H} (ppm) = 2.21(2H s), 2.77-2.89 (1H m), 3.02-3.24 (1H br), 3.40-3.48 (1H br), 3.64-3.71 (1H br), 3.83 (2H brs), 4.40 (2H brs), 6.75-7.50 (14H Ar), 9.02 (1H s). **MS** : 424 (M⁻²)

Synthesis of the compound 2-hydroxy-1,2diphenyl ethanol racemically



Scheme 9. Racemic synthesis of benzoin condensation To a double-necked balloon equipped with a magnetic stirrer under nitrogen atmosphere and at room temperature 0.1 mmol (0.0219 g) of ionic liquid salt of 3-butyl-1-methyl-1-hydrogen-imidazole-3 ym was added. Then 0.1-2.2 ml of dry THF solvent was added followed by 1 mmol (0.102 ml) of benzaldehyde. The mixture was mixed at room temperature for 5-10 minutes and then KOtBu base was added dropwise to this mixture dropwise in the amount of 0.1 mmol (0.012 g) dissolved in dry THF in another balloon under nitrogen atmosphere. The reaction was performed overnight and after 16 hours the solvent was removed and extracted with water and dichloromethane. The reaction resulted in two products, 12 and 13.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



2-hydroxy-1,2-diphenylethanone (12) A ¹H NMR (300 MHz, CDCI₃): **Mp =** 126. δ_{H} (ppm) = 4.37-4.62 (1H br OH), 5.97 (1H s), 7.15-7.94 (10 H Ar). **IR** (KBr) v 1677 (C=O), 3450 (OH)

Benzyl (13) B ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) = 6.68-8.04 (10 H Ar). **MS** : 211 (M⁺)

Asymmetric synthesis of 2-hydroxy-1,2-diphenyl ethanol



Scheme 10. Asymmetric synthesis of benzoin condensation

All conditions of this reaction were applied as its racemic state, only the synthesized chiral compound 9b was used instead of the commercial imidazolium salt, which was performed to further control the reaction in argon atmosphere. The reaction was followed by TLC and finally after 2-3 days the reaction resulted in the production of products A, B (benzyl and benzoin). Product A was obtained with an enantiomeric excess of 82.56 to 17.43 (ee =65%) The better rasult (ee=100%) for (A) enantiomeric pure product was obtained in lower temprature T= -5° C.

Results and Discussion

As mentioned earlier, there are several methods to achieve the synthesis of enantiomeric pure compounds, of which the use of chiral catalysts is the most useful and effective method, complexes of Nheterocyclic carbenes with multiple metals have been investigated in many asymmetric reactions. In addition, this group of chiral catalysts play an organocatalytic role in a number of asymmetric synthesis reactions. In this study we attempt to synthesis of novel NHC-OX as a new organocatalyst in order to catalyze the asymmetric reaction of benzoin condensation. Compared to studies in this field and similar work done so far (10, 11), we have reached the point that this group of catalysts has been synthesized for the first time, which have an imidazole chiral framework bonded to an oxazole ring, and used for the first time in the asymmetric synthesis reaction of benzoin condensation and good results were obtained. In this study, first chiral NHC-OX was synthesized in seven steps and used in the asvmmetric synthesis reaction of benzoin concentration. In this synthesis, chiral amino acids are used as raw material. Therefore, the synthesized organocatyst has a chiral center and a single enantiomer and was able to induce chirality in the model reaction of the benzoin codensation. In the chiral synthesis process of NHC-OX, the chiral center of the raw material remains intact. The propossed mechanism of benzoine condensation with NHCs reporetd below.







Scheme 12. propossed mechanism for asymmetric reaction of benzoin condensation with prepared chiral NHC-OX

The propossed mechanism of bezoin condensation for both reaction showed that another by product has formed named benzyl. It is the first time which this produt has reported. By the way the rection has excellent result to give enantiomeric exsess = 100%in lower temprature T= -5°C. Our result is better than in comparison with other reations using chiral NHCs. **Conclusions**

With the explanations given, we reach the point that the catalytic property in NHCs has two aspects: one



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



of these aspects is about the ability of metal to bind to NHCs and become an organometalic catalyst, and the other is the presence of chemical reactions as organocatalysts are virtually free of metal. In this study we focus on the organocatalisis aspect of the synthsied NHC-OX. The obtained data showed that these NHC-OXs had the acceptable and propper potential in organocatalisis properties.

References

- [1] Bellotti P, Koy M, Hopkinson MN, Glorius F. Recent advances in the chemistry and applications of N-heterocyclic carbenes. Nature Reviews Chemistry. 2021;5(10):711-25.
- [2] Kashihara M, Zhong R-L, Semba K, Sakaki S, Nakao Y. Pd/NHC-catalyzed cross-coupling reactions of nitroarenes. Chemical Communications. 2019;55(63):9291-4.
- [3] Kaczanowska K, Trzaskowski B, Peszczyńska A, Tracz A, Gawin R, Olszewski TK, et al. Cross metathesis with acrylates: N-heterocyclic carbene (NHC)-versus cyclic alkyl amino carbene (CAAC)-based ruthenium catalysts, an unanticipated influence of the carbene type on efficiency and selectivity of the reaction. ChemCatChem. 2020;12(24):6366-74.
- [4] Patra SG, Das NK. Recent advancement on the mechanism of olefin metathesis by Grubbs catalysts: A computational perspective. Polyhedron. 2021;200:115096.
- [5] Dzieszkowski K, Barańska I, Mroczyńska K, Słotwiński M, Rafiński Z. Organocatalytic Name Reactions Enabled by NHCs. Materials. 2020;13(16):3574.
- [6] Melancon KM, Cundari TR. Computational investigations of NHC-backbone configurations for applications in organocatalytic umpolung reactions. Organic & Biomolecular Chemistry. 2020;18(37):7437-47.
- [7] Pan Y, Zhao A, Li Y, Li W, So Y-M, Yan X, et al. Bis (oxazoline)-derived N-heterocyclic carbene ligated rare-earth metal complexes: synthesis, structure, and polymerization performance. Dalton Transactions. 2018;47(39):13815-23.
- [8] MacMillan DW. The advent and development of organocatalysis. Nature. 2008;455(7211):304-8.
- [9] Barik S, Biju AT. N-Heterocyclic carbene (NHC) organocatalysis using aliphatic aldehydes. Chemical Communications. 2020;56(99):15484-95.
- [10] Herrmann WA, Goossen LJ, Spiegler M. Chiral oxazoline/imidazoline-2-ylidene complexes. Organometallics. 1998;17(11):2162-8.
- [11] Nanchen S, Pfaltz A. Synthesis and Application of Chiral N-Heterocyclic Carbene–Oxazoline Ligands: Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation. Chemistry–A European Journal. 2006;12(17):4550-8.





Copper-Based Nanocatalysts in Organic Reduction Reactions: A Progress Report

Hossein Rahmani^a, Alireza Rahmani^b, Afsaneh Zonouzi^{*c}, Sajad Rahmani^d

Corresponding Author's E-mail: zonouziafsaneh@ut.ac.ir

^a Department of Chemistry, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran,

Iran

^b Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

[°] Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

^d Faculty of Biology, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract: A systematic study on copper-based nanocatalysts has been undergoing for several years by our research team, the studied nanostrucures range from pure oxides and sulfides to metal-organic materials, mixed oxides, and composites. Optimization of the physicochemical properties of such catalysts for a variety of reduction reactions has been our strive in this quest.

Keywords: Heterogenous catalyst , Nanomaterials, Reduction, Copper

Dedication: This work is dedicated to the memory of the late Prof. H. Rahmani; a great father, mentor, and friend.

Introduction

The Chemistry of materials plays a pivotal role in the efforts devoted to achieving sustainability for human civilization. Solving or at least mitigating the everworsening energy and environmental challenges is crucial for the future of our race on this planet. The stunningly fast rise of nanotechnology and more specifically nanomaterials can thus be traced to such existential issues; necessity has always been the mother of innovation.

As a considerable class of catalysts, copper-based nanomaterials have attracted great efforts in a wide range of disciplines both in academia and industrial scale. Such pros as abundance, reasonable economy, high activity, and robustness have consolidated their place among the best candidates for various catalytic applications [1-3]. Even small amounts of copper as dopant could considerably enhance the catalytic activity of other nanomaterials such as nickel-based composites [4].

Having in mind the importance of proper catalyst choice for intended chemical reactions, we have embarked on a quest to develop novel nanocatalysts (mostly based on copper) for various reactions. A robust catalyst in one reduction reaction [3] could be proven futile in another (the present study) and vice versa. Parameters such as valance state, chemical surroundings, morphology, and the type of support can easily be tailored for specific reactions.

Herein we present a concise progress report on copper-based nanocatalysts developed by our research team during the past few years and compare three of our reported catalysts with three newly developed ones by studying the catalytic reduction of methyl orange as an easy to monitor model organic substance. <u>Synthesis</u>: Some of the copper-based nanocatalysts which are under consideration in this study have been reported by our research team during the past six years [1-4], thus we will briefly present the synthesis methods with an emphasis on the newly developed ones.

Cu/SBA-15: synthesized based on the well-known Zhao's method but replacing a portion of acid with copper nitrate [3].

CuO-MW: synthesized by a solvent-free microwave approach with copper acetate and urea as precursors with a power of 800W and reaction time of 10 minutes.

CuS-MW: synthesized by a microwave approach with copper acetate and thiourea as precursors dissolved in DMF solvent with a power of 1000W and reaction time of 20 seconds [1].

Cu(BDC): this MOF was synthesized by a roomtempreture approach with copper nitrate and terphetalic acid as precursors disolved in DMF solvent [2].

CuS@Cu(BDC): synthesized in situ by mixing the precosrors of CuS-MW with the synthesized Cu(BDC).

Cu/MPA: synthesized via evaporation-induced selfassembly (EIS) with copper nitrate and aluminum isopropoxide as precursors with ethanol as starting solvent and Pluronic P123 as structure-directing agent.

<u>Characterization</u>: High-resolution transmission electron micrographs were obtained using a Tecnai F30 microscope (FEI, USA) working at 300 kV coupled with a CCD camera (Gartan); the samples were deposited on nickel grids.

<u>Catalytic activity evaluation</u>: Aqueous solutions of methyl orange (**MO**, 10 ppm) were used as a typical organic substance without pH modulation. In a typical reaction run, 0.1 mg of each catalyst under study along with 0.1 mg of NaBH₄ and 2 mL of **MO** solution

Experimental Section



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



inside a standard 3.5 mL quartz cell and transmission UV-Vis spectra were recorded in 100 secounds intervals using a PG instruments (UK) T80+ spectrophotometer. The spectral resolution was set at 5 nm to meet the 100 second intervals in reaching the λ_{max} of **MO** on each consecutive spectrum recording.

Results and Discussion

Catalytic reduction of **MO** in the presence of copperbased catalysts with NaBH₄ as a reducing agent was monitored by UV-Vis spectrophotometry, the results of which are presented in Fig. 1. Plotting the ratio of absorbance at λ_{max} to its initial value (A/A₀) against time (Fig. 2a) gives a measure of **MO** concentration demise through time. It is evident that without a catalyst only a small fraction of **MO** molecules can take part in the reduction reaction. On the other hand, with proper catalysts, it is possible to achieve high reaction rates in a reasonable time.

In 2018 we conducted a study on the mechanistic aspect of **MO** reduction with Cu(BDC) as a robust catalyst [2]. In this study, we proved by mass spectroscopy that the cleavage of the azo bond (scheme 1) is the most probable reaction path with the reaction products absorbing in the UV region of the measured spectra.

When comparing the two plots presented in Fig. 2 it is evident that pure copper oxide (CuO-MW) does not show considerable activity either for decreasing **MO** concentration or forming the products. The situation is even worse for Cu/SBA-15 which was proven to be a robust catalyst in the case of methylene blue (**MB**) reduction in similar conditions removing virtually all **MB** molecules in less than ten minutes [3].

Scheme 1. Proposed mechanism for the catalytic reduction of methyl orange in the presence of copperbased nanocatalysts; proven by mass spectral data. sodium p-aminobenzenesulphotae has a characterisitc UV abrorption peak at about 250 nm.

Methyl orange



Fig.1. Time-dependent UV-Vis spectra for the reduction of **MO** with various copper-based nanocatalysts.

The activity of CuS-MW and Cu(BDC) for MO reduction was already proven [1-2], but the real interesting results in the present study are related to CuS@Cu(BDC) and Cu/MPA; these two samples seem to have a minor effect on the concentration of MO in solution but considerable amounts of reduction products have appeared through time. We have postulated that unfavorable conditions for the adsorption of MO and reduction products on these two materials have hindered their capacity for MO removal but at the same time, the rate of product formation in their presence is considerably higher than the un-catalyzed reaction and also compared to Cu/SBA-15. This phenomenon can lead to the development of tailor-made catalysts not just for alue-added

 $N_{H}^{+} \xrightarrow{H}_{H} \xrightarrow{Catalyst} \xrightarrow{Cu active site}_{H} \xrightarrow{H}_{H} \xrightarrow{2H_{2}O} 2H_{2} + \xrightarrow{Cu active site}_{HO} \xrightarrow{H}_{H} \xrightarrow{B}_{H} OH$ $M_{H}^{+} \xrightarrow{M_{H}}_{H} \xrightarrow{Catalyst}_{HO} \xrightarrow{M_{H}}_{H} \xrightarrow{M_$

p-phenylenediamine sodium p-aminobenzenesulphonate



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)







Extensive physicochemical characterization of the catalysts understudy has been performed and reported in the case of CuS-MW [1], Cu(BDC) [2], and Cu/SBA-15 [3]. Furthermore, the newly developed Cu/MPA and CuS@Cu(BDC) have also been characterized extensively, a highlight of the results (high-resolution transmission electron micrographs for both the porous and the composite) is presented in Fig. 3.



Fig.3. HRTEM micrographs of copper doped mesoporous alumina (Cu/MPA) and CuS decorated Cu(BDC) MOF (CuS@Cu(BDC)) as two newly developed copper-based nanocatalysts.

Conclusions

A series of copper-based nanocatalysts have been systematically studied for the reduction of methyl orange as a model organic reaction. The physicochemical properties of the developed nanomaterials play an important role in both the reaction rate and path. An accepted mechanism for the reduction of this molecule in the presence of copper-based nanocatalyst and a typical reducing agent (sodium borohydride) is the cleavage of the azo bond, other reaction paths and a wide range of other model reactions are currently under study by our research team.

References

[1] A. Rahmani, H. Rahmani, A. Zonouzi, Synthesis of copper sulfides with different morphologies in DMF and water: catalytic activity for methyl orange reduction", Materials Research Express, 4 (2017), 125024.

[2] A. Rahmani, H. Rahmani, A. Zonouzi, "Cu (BDC) as a catalyst for rapid reduction of methyl orange: room temperature synthesis using recycled terephthalic acid", Chemical Papers, 72 (2018) 449-455.

[3] A. Rahmani, H. Rahmani, A. Zonouzi," Removal of methylene blue by mesoporous CuO/SiO₂ as catalyst" International Journal of New Chemistry, 7 (2020), 169-183.

[4] A. Rahmani, H. Rahmani, "Sponge like M-doped Ni/NiO (M= Cu, Co) composites and their catalytic activity toward dye reduction", Materials Today Communications, 25 (2020), 101304.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Synthesis and characterization of cerium oxide/sulfur-doped g-C₃N₄ as nanocomposite photocatalysts

Seyyed-Reza Mousavinezhad, Zahra Shariatinia *, Milad Jourshabani Corresponding Author E-mail: shariati@aut.ac.ir Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O.Box:15875-4413, Tehran, Iran

Abstract: Porous x%CeO₂/sulfur-doped g-C₃N₄ (CeO₂/CNS) composites (x=8.4, 9.5 and 10.4 wt%) were synthesized by one-pot thermal condensation of thiourea and cerium nitrate. The TEM images displayed a nonporous and platelet-like morphology for pure CNS but a nanoporous structure with numerous uniform pore sizes of ~40 nm for the CeO₂(9.5)/CNS composite.

Keywords: Synthesis; Nanocomposite; Heterojunction; XRD; Photocatalyst; Sulfur doping

Introduction

Currently, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) materials have received substantial interest in the academic communities as a novel generation of photocatalysts because of their facile synthesis procedures and appropriate electronic band structures which are related to their narrow band gaps of about 2.7 eV [1,2]. Nevertheless, the photocatalytic activity of pristine g-C₃N₄ is restricted owning to its low surface area (<10 m²/g), limited visible light harvesting capacity, and especially rapid recombination of photo-generated electron–hole pairs [3,4].

Different modification methods including elemental doping at an atomic level, molecular doping (copolymerization), nanoarchitecture design by hard/soft templating strategies, exfoliation, supramolecular preorganization and synthesis of g-C₃N₄/metal oxides heterojunctions have been performed in order to enhance the photocatalytic activity of pristine g-C₃N₄ [5,6]. It has a wide band gap with a valence band (VB) potential around 2.5 eV and a conduction band (CB) potential close to -0.4 eV (vs. NHE) which are lower than those of g-C₃N₄ photocatalyst. Therefore, it is speculated that g-C₃N₄ could be matched with CeO₂ and heterojunctions can be formed between them and consequently effectively enhance the photocatalytic performance [7,8].

Experimental Section

Synthesis of CeO₂/S-doped g-C₃N₄ photocatalysts

In a typical synthesis, a desired amount of cerium(III) nitrate hexahydrate (0.01, 0.05, and 0.08) was dissolved in 10 mL of deionized water. Then, 2.0 g (26.2 mmol) thiourea was added and the solution was ultrasonicated for 30 min. The mixture was heated at 90 °C for 30 min in an open system to evaporate water under stirring. The resulted solids were grounded to fine powders and heated in crucibles covered by the lids under air atmosphere at 535 °C in a muffle furnace for 3 h. 2 g of thiourea was separately used for producing sulfur-doped carbon nitrides (CNS) in a similar way in order to reveal the

effect of sulfur doping on the photocatalytic activity of final product. The final CeO₂/S-doped g-C₃N₄ composites with various CeO₂ quantities were denoted as CeO₂(x)/CNS, where x indicates weight percent (wt.%) which was determined using the TGA analysis. The bulk g-C₃N₄ sample was also synthesized by heating dicyandiamide through the method described in literature [54]. Furthermore, the pure CeO₂ sample was achieved by the abovementioned process at 535 °C for 3 h.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of the CNS, CeO_2 and CeO_2/CNS photocatalysts. For the pure CNS, two distinct diffraction peaks are seen at 27.4 and 13.1° attributed to the typical (002) interlayer stacking of conjugated aromatic layers and the in-plane structural packing motif such as the hole-to-hole distance of the nitride pores, respectively. The diffraction intensities of the mentioned peaks for CeO_2/CNS composites at 13.1 and 27.4° are obviously decreased with increasing CeO_2 content compared to the bare CNS. This result indicates that the crystalline perfection and stacking degree of aromatic layers is probably disrupted by the CeO_2 species during the thermal condensation.

It was believed that interactions between TiO_2 and tris-triazine units of melon interrupted the melon layers stacking and also decreased hydrogen bonding network between the melon strands. For pure CeO₂, the relevant XRD pattern is well matched with the standard diffraction data for a fluorite cubic structure (JCPDS, No. 043-1002). The XRD patterns of our CeO₂(9.5)/CNS and CeO₂(10.4)/CNS composites exhibit a broad band which can result from overlapping of the characteristic peaks of CNS and CeO₂ phases.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)









Fig. 2. The TEM images of (a) CNS and (b) $CeO_2(9.5)/CNS$. The morphologies of the CNS and $CeO_2(9.5)/CNS$ composite are explored by the TEM images. As shown in Fig. 2a, the pure CNS sample reveals a nonporous and platelet-like morphology. It can be seen from Fig. 2b that the morphology of $CeO_2(9.5)/CNS$ composite is different so that it displays a nanoporous structure with abundant uniform pore sizes of about 40 nm. This can facilitate rapid reactants adsorption and their mass transfer on the composite surface.

It is worth mentioning that our samples have been synthesized only through the thermal condensation process without further prolonged pyrolysis duration. For our CeO₂(9.5)/CNS composite, it is suggested that bubbles produced during the thiourea condensation originated from releasing the NO_x gases (by the cerium nitrate decomposition) form nanoporous morphology. This does not happen in the synthesis of the bare CNS. Besides, the dark spots in Fig. 2b represent that the CeO₂ particles are attached on or between the surfaces of CNS sheets.

Table1: Physicochemical and textural properties of CeO₂, CeO₂(9.5)/CNS and CNS samples.

Sample	S.Aª (m²/g)	P.D⁵ (nm)	P.V ^c (cm ³ /g)
CeO ₂	25.4	18.20	0.016
CeO ₂ (9.5)/CNS	34.9	18.29	0.128
CNS	8.9	26.60	0.026

^aSurface area (BET). ^bAverage pore diameter (BJH). ^cPore volume.

The BET surface area, BJH pore sizes and pore volumes of samples are presented in Table 1. Specific surface area and pore volume of $CeO_2(9.5)/CNS$ composite are 34.9 m²/g and 0.12 cm³/g, which are about 3.9 and 4.9 times greater than those of the pure CNS (8.9 m²/g and 0.026 cm³/g), respectively. This nanoarchitecture with enlarged surface area accelerates the efficiency of the photoenergy by multiple reflections in the porous texture and improves charge transfer and separation. **Conclusions**

Sulfur-doped g-C₃N₄ (CNS) was successfully coupled with CeO2 nanoparticles (CeO2/CNS) to achieve CeO₂(x)/CNS nanocomposites (x=8.4, 9.5 and 10.4 wt%) characterized by XRD, FT-IR, XPS, TEM, BET, DRS and PL techniques. The XRD pattern of the pure CNS exhibited two distinct diffraction peaks at 27.4 and 13.1° that were attributed to the typical (002) interlayer stacking of conjugated aromatic layers and the in-plane structural packing motif such as the holeto-hole distance of the nitride pores, respectively. Specific surface area and pore volume of CeO₂(9.5)/CNS composite were 34.9 m²/g and 0.12 cm³/g, which were approximately 3.9 and 4.9 times greater than those of the pure CNS (8.9 m²/g and 0.026 cm³/g), respectively. The HR-TEM image of CeO₂(9.5)/CNS composite specified that lattice fringe spacing values were 0.336 and 0.284 which could be related to the (002) and (200) planes of the CNS and the CeO₂, respectively.

References

[1] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, "Graphitic Carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?", Chem. Rev. 116 (2016) 7159-7329.

[2] Z. Zhao, Y. Sun, F. Dong, "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review", Nanoscale 7 (2015) 15-37.

[3] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.R. Mohamed, "A review on photocatalytic application of g-C₃N₄/semiconductor (CNS) nanocomposites towards the erasure of dyeing wastewater", Mater. Sci. Semicond. Process. 47 (2016) 62-84.

[4] X. Chen, Y.-S. Jun, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, "Ordered mesoporous SBA-15 type graphitic carbon nitride: a semiconductor host structure for photocatalytic hydrogen evolution with visible light", Chem. Mater. 21 (2009) 4093-4095.

[5] S. Yan, Z. Li, Z. Zou, "Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped $g-C_3N_4$ under visible light irradiation", Langmuir 26 (2010) 3894-3901.

[6] Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, M. Antonietti, "Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation", J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6294-6295.

[7] M. Li, L. Zhang, M. Wu, Y. Du, X. Fan, M. Wang, L. Zhang, Q. Kong, J. Shi, "Mesostructured CeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Remarkably enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction by mutual component activations", Nano Energy, 19 (2016) 145-155. [8] L. Huang, Y. Li, H. Xu, Y. Xu, J. Xia, K. Wang, H. Li, X. Cheng, Synthesis and characterization of CeO₂/g-C₃N₄ composites with enhanced visible-light photocatalytic activity, RSC Adv. 3 (2013) 22269-22279.





Efficient water pollutant degradation using CeO₂/sulfur-doped g-C₃N₄ photocatalysts under visible light irradiation

Seyyed-Reza Mousavinezhad, Zahra Shariatinia*, Milad Jourshabani Corresponding Author E-mail: shariati@aut.ac.ir Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O.Box:15875-4413, Tehran, Iran

Abstract: The CeO₂(9.5)/CNS nanocomposite photocatalyst was used for methylene blue (MB) degradation that exhibited the highest visible light photocatalytic activity (91.4% after 150 min) with a reaction rate constant of 0.0152 min⁻¹ toward MB degradation which was greater compared with the individual CNS (0.0044 min⁻¹) and CeO₂ (0.0031 min⁻¹) photocatalysts.

Keywords: Nanocomposite photocatalyst; Heterojunction; Methylene blue; Visible light irradiation; Dye degradation

Introduction

Environmental pollution is certainly dangerous for human health and ecological system in the current age which is created because of unintended release of chemical and textile wastewaters into the surrounding environment [1,2]. In the past decades, the degradation of various organic pollutants (as an eco-friendly technology) by semiconductor photocatalysts has attracted considerable interest worldwide [3].

One of the reasons behind this fact is that they have giant potential for absorbing solar energy in order to remove the contaminants from industrial wastewaters [4,5]. To date, photocatalysts based on TiO_2 have widely been used for the degradation of organic compounds, but they can absorb only 3-5% of sunlight in the UV region which is a very small range of the solar spectrum [6,7]. Therefore, the production of visible-light-driven photocatalysts has become an important topic in recent years in order to expand sunlight utilization [8,9].

Herein, hybride CeO₂/S-doped g-C₃N₄ photocatalysts were characterized by several techniques and then their photocatalytic activities were examined for the photodegradation of methylene blue (MB) as a model pollutant in aqueous solution under visible light irradiation. It was found that the synergistic effects of CeO₂ and sulfur doping improved the visible light absorption by the CNS so that photodegradation activity of composite was obviously enhanced compared with the bare g-C₃N₄ and CeO₂. In addition, the effects of CeO₂ content and operating factors on the photocatalyst activity were investigated. A possible mechanism was also proposed by elucidating the active species via capturing experiments.

Experimental Section

Photocatalytic experiments

The photocatalytic activities of the synthesized photocatalysts were explored by monitoring the photodegradation of MB dye under visible light (λ > 400 nm) irradiation which was done using a home-

made system in which a 300 W Halogen lamp with UV-stop feature was used. The reaction slurry was placed in a self-made cylindrical Pyrex-glass reactor with 500 mL capacity (8 cm inner diameter, 10 cm height) in which artificial irradiation was positioned on top of the reactor so that its focused intensity on the reactor was ca. 21.9 mW.cm⁻².

The reaction solution was remained at room temperature by flowing the circulating water around the reactor body. In all of the measurements, distance between the lamp and the reactor was kept at 10 cm. In each run, a desired amount of photocatalyst (0.06-0.12 g) was dispersed in the MB dye solution with a favorite concentration (6–14 mgL⁻¹) and after that it was transferred into the reactor and stirred for 60 min to reach the adsorption equilibrium in the dark before irradiation.

The photocatalytic removal was initiated with turning on the light source. At given irradiation time intervals (120-180 min) according to experiments designed using Design Expert 7.1.3 Software, 3 mL of sample was taken out and centrifuged (Sigma 2-16P), and next the MB concentration was analyzed by a UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer) at λ max=663 nm. To determine the removal efficiency and kinetics model for the photocatalytic process of MB degradation, Eqs. (1) and (2) were used, respectively, where C₀ and C are the initial and final concentrations of MB after irradiation, respectively. The kapp is the first-order reaction rate constant (min^{-1}) and t is the irradiation time (min).

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$
 (1)

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t$$
 (2)

Results and Discussion

Fig. 1 presents the photocatalytic activities of prepered samples for the MB (10 mg L⁻¹, 100 mL, and 0.1 g catalyst) photodegradation under visible light irradiation (λ >400 nm). It appears that MB photolysis



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



by visible light irradiation is not significant in the absence of photocatalyst so that only 12% of the MB is decomposed after 150 min. As it is seen in Fig. 1a, the CNS shows a higher photocatalytic activity than that of the bulk g-C₃N₄, resulting from incorporated sulfur atoms into the g-C₃N₄ matrix. The MB degradation by the pure CeO₂ and CNS is up to 39% and 54% in 150 min, respectively. It appears that by the in situ combining CeO2 and CNS to form composites, their photocatalytic activities are enhanced compared with those of the isolated CNS and CeO₂ components. Remarkably, the optimized CeO₂(9.5)/CNS composite exhibits the best photocatalytic performance so that MB degradation increses up to 91.4% after 150 min irradiation.

The fact is that the optimized composite has the specific surface area and pore volume which are 3.9 and 4.9 times greater, respectively, compared with those of the bare CNS. On the other hand, by further increasing the CeO₂ content, the photodegridation of MB is decreased over the CeO₂/g-C₃N₄ composite. It is possible that the excess CeO₂ species act as recombination centers and cover the active sites on the CNS surface and consequently decrease the photocatalytic efficiency. The time-dependent UV-Vis absorption spectra for the catalytic degradation of MB over the CeO₂(9.5)/CNS photocatalyst are illustrated in Fig. 1b.

The experimental data are well fitted by a first-order equation to investigate the reaction kinetics of the MB photodegradation while the concentration range of the MB is set within millimolar scale (Fig. 2). The rate constants (k) for the MB photodegradation using all of the photocatalysts are calculated and the results are presented in Fig. 2. The rate constant using the optimized CeO₂/CNS composite is 5 times greater than that of the CeO₂ but it is 3.8 times greater than that of the CNS. This finding shows that the coupling of the CeO₂ with the CNS could efficiently enhance the photocatalytic ability under the visible light irradiation.

From what are observed and analyzed above, four main conclusions are offered: (1) the bulk g-C₃N₄ without modification is inactive for the photodegradation of MB under the visible light irradiation, (2) introducing sulfur element into the g-C₃N₄ backbone tunes the optical as well as electronic propertices of the g-C₃N₄ and improves the photocatalytic activity under the visible light irradiation, as illustrated elsewhere [71], (3) the nanopouros morphology plays an important role for enhancing the photocatalytic activity, since it allows dye molecules to anchor onto the nanopores. What is important is that this nanoarchitecture increases the photoenergy efficiency by multiple reflections on the surface of the pores walls, and (4) one-pot combining CeO₂ with CNS to form heterojunction, prolongs recombination lifetime of electron-hole pair by the depletion layer region, leading to a superior photocatalytic activity.



Fig. 1. (a) Photocatalytic MB degradation in aqueous solution over bulk $g-C_3N_4$, CeO_2 , CNS and CeO_2/CNS photocatalysts with diffrent CeO_2 content. (b) Time-dependent UV-Vis absorption spectra for the catalytic degradation of MB over the $CeO_2(9.5)/CNS$ photocatalyst.



Fig. 2. Plot of $\ln(C_0/C)$ against reaction time for the catalytic degradation of MB using different photocatalysts.

Conclusions



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



The CeO₂(9.5)/CNS heterojunction nanocomposite photocatalyst displayed excellent stability for the photocatalytic activity under the optimized conditions including catalyst dosage 0.08 g, initial dye concentration 7 mg/L and irradiation time 150 min. The trapping experiments using isopropanol, benzoquinone and ethylenediaminetetraacetic as the •OH, •O₂⁻ and h⁺ scavengers, respectively, verified that the •OH and $•O_2^-$ as major species directly attacked onto the MB molecules while h⁺ showed a negligible role. Finally, it could be stated that simultaneous doping of both sulfur and CeO₂ within the g-C₃N₄ structure using a simple one-pot synthetic process produced very active photocatalysts illustrating their potential for practical applications in industrial water treatment purposes. This enhanced photocatalytic performance was originated from heterojunctions formed between CeO₂ and CNS that improved the effective charge transfer through interfacial interactions between both components.

References

[1] Y. Zhang, M. Park, H.Y. Kim, S.-J. Park, "Moderated surface defects of Ni particles encapsulated with NiO nanofibers as supercapacitor with high capacitance and energy density", J. Colloid Interf. Sci. 500 (2017) 155-163.

[2] D.A. Keane, K.G. McGuigan, P.F. Ibáñez, M.I. Polo-López, J.A. Byrne, P.S. Dunlop, K. O'Shea, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, "Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design", Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 1211-1226.

[3] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibañez, I. Di Somma, "Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and preindustrialized applications. А comprehensive approach", Appl. Catal. B Environ. 170-171 (2015) 90-123.

[4] R.J. Braham, A.T. Harris, "Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors", Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 8890-8905.

[5] X. Chen, S.S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications", Chem. Rev. 107 (2007) 2891-2959.

[6] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", Water Res. 44 (2010) 2997-3027.

[7] Y. Zhang, M. Park, H.-Y. Kim, M. El-Newehy, K.Y. Rhee, S.-J. Park, "Effect of TiO₂ on photocatalytic activity of polyvinylpyrrolidone fabricated via electrospinning", Composit. B Eng. 80 (2015) 355-360.

[8] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen

production from water under visible light", Nature Mater. 8 (2009) 76-80.

[9] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y.H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, "Graphitic Carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?", Chem. Rev. 116 (2016) 7159-7329.





Application of plasma-catalytic system in methanation process

Rohollah Johnny ^{*}^a, Azam Mokhtari ^b, Asma Eghtenaie ^c Corresponding Author E-mail: johnnyemail007@gmail.com ^a Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran ^b Department of Chemical Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran

^b Department of Chemical Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran ^b Department of Applied Chemistry, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

Abstract: Researchers in recent years have proposed a plasma-catalytic system as an interesting alternative to converting CO_2 gas into useful products. This synergistic role between catalyst and plasma allows conversion operations at very low temperatures, which is beneficial in terms of chemical equilibrium and catalyst stability. CO_2 methane generation has been investigated using a plasma-catalytic system with various catalysts. The behavior of different metal-based catalysts under discharge conditions for CO_2 methane generation in a plasma-catalytic system has been investigated. The DBD reactor can activate gas molecules for initial operation and parallel reactions, but the specific surface area of the active metal (Ni) is necessary to terminate the reaction in the selectivity path. According to research, the catalytic activity of these catalysts has a good stability based on the operating conditions of methane. CH_4 selectivity can be increased to 100% and CH_4 gas production efficiency compared to existing results.

Keywords: CO₂, plasma-catalytic, methanation

Introduction

The process of carbon dioxide methanation is one of the best commercial and environmental processes that, by reacting between carbon dioxide and hydrogen, has produced a valuable substance such as methane and has been highly regarded by researchers. Catalysts containing platinum, ruthenium, rhodium, nickel, cobalt, etc. can be mentioned as the types of catalysts in the methanation process. The methane production process is now used for new industrial processes, the synthesis of highly exothermic and clean fuels [1]. In fact, this process is the final stage of purification of synthesized gas for ammonia production, conversion to coal gasification and later to CO and CO₂ low concentrations[2,3]. In fact, the methane generation reaction is used to remove carbon dioxide and carbon monoxide (harmful gases) from the gas stream and convert them into stored and transportable gas such as methane. Excessive use of fossil fuels (such as natural gas, oil and coal) as primary energy sources leads to an increase in the amount of carbon dioxide released into the atmosphere. Emission of carbon dioxide into the atmosphere is a very serious problem for the environment because it is desirable to increase the effects of greenhouse gases. Therefore, many efforts have been made to prevent the release of this gas into the environment. For this purpose, various technologies have been used to protect the environment. In general, two solutions have been proposed to reduce the emission of this gas in the environment. The first solution is to store carbon dioxide in tanks and the second solution is to convert carbon dioxide into useful substances (methane, methanol and dimethyl ether) in the presence of a catalyst. The first solution has problems such as high

cost, difficulty in transporting carbon dioxide to the tanks, as well as the risk of emission of gas into the atmosphere. Therefore, the conversion of CO_2 to methane by the methane generation process is considered more. According to Sabatier (1902), which is an exothermic reaction [4], one mole of methane is obtained by the reaction between one mole of carbon dioxide and 4 mole of hydrogen.

Experimental Section

According to studies by Lee et al., The selectivity of a process product depends largely on the temperature of the plasma gas, often referred to as "plasma heat" [5]. According to research, the use of cold gliding arc plasma can improve energy conversion and efficiency by up to 35% compared to pulsed plasma with parallel electrodes, most likely due to the higher discharge distribution of the gas volume [6]. The results of CO₂ methane generation on Ni/zeolite catalyst are shown in Figure 1-2. In the case of the catalyst alone, the reaction temperature was increased to 360 ° C and a conversion efficiency of 96% was observed at 360 ° C. Equilibrium conversion efficiencies have been calculated to approach 100% at 180-360 ° C. In the presence of plasma with nickel / zeolite catalyst, CO₂ methane production increases with increasing temperature and reaches 96% at 260 ° C. CO₂ hydrogenation involves the decomposition of CO₂ to C\O and O at the active nickel/zeolite site [7].

Chang et al. [8] applied a zero-dimensional plasma chemistry model to a $N_2/NF_3/O_2/H_2$ mixture in a BaTiO₃-filled plasma reactor to predict by-products. The coefficient of increase of the electric field in the cavities between the ferroelectric pellets was simply inferred from the constant dielectric ratio of the pellets and the gas phase. Takaki et al. [9] developed a



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



simple 1D numerical plasma model with a simple mean time for N₂ based on solving the transport equations as well as the Poisson equation. They reported that all plasma parameters increased with increasing applied potential and dielectric constant of the packing nuts. Kang et al. [10] developed a twodimensional model of a DBD reactor with two ferroelectric nuts stacked inside, studying the diffusion of microtransactions during the first 20 nanoseconds. The behavior of electrons and ions is described by a set of fluid equations, but no plasma chemicals are considered. Discharges have been reported to develop in three stages: peak, current, and decay, and current discharges tend to stabilize due to the presence of dielectric material. Russ et al. [11] used a two-dimensional fluid model to simulate transient micro-discharges in a DBD reactor filled with dry exhaust gas, but focused only on short discharges (several tens of nanoseconds). Finally, although not applied directly to a filled bed reactor, it also has very interesting modeling results for the effect of dielectric spheres (dust particles) blocking a plasma flow using a two-dimensional liquid-in-air model. Wet showed [12]. The effect of particle size, shape and material properties of dust particles on the flow dynamics was investigated and it was found that small dielectric particles (less than tens of micrometers) are covered by the current, while larger particles can intercept the currents. And revive [12].

Results and Discussion

One of the effective parameters in the efficiency and selectivity of products in catalytic plasma reactors is the location of the catalyst. The location of the catalyst affects how the liquid is dispersed in the plasma medium, the residence time of the feed in the plasma medium, and the intensity and density of the electric field in the plasma medium. Residence time is one of the most important parameters in chemical reactions. According to various studies, three modes have been used to investigate the location of the catalyst, which is shown in the following figure:



Fig.1. Different modes of catalyst placement in the plasma reactor[13]

The range and potential of plasma processes for the use of CO_2 is enormous. These processes reduce the concentration of CO_2 in our atmosphere and allow the chemical storage of energy that can be transferred to

the system from renewable energy sources at peak times. In addition to fuel production, valuable chemicals can also be formed. Greater understanding of plasma chemistry, both through plasma modeling and coupling with other techniques such as catalysts, as well as further insights into the synthesis of catalysts that, when combined with plasma, will lead to synergy [14], lead to the development of this Will be the background. Further research into the conversion of CO₂ in edible gases mixed with other gases from industrial waste streams could also be useful for large-scale plasma processes for industrial applications [15].

Conclusions

The results of this research open a new window for researchers in the field of plasma technology to be able to identify the main challenges in this field and provide solutions to reduce carbon dioxide emissions from industry and greenhouse gases. Methane gas is used as feed in various fields such as petrochemical industries.

The design of a cold plasma generator with a rotating electrode is more energy efficient than conventional carbon dioxide conversion methods. It can greatly reduce carbon dioxide emissions, which are environmentally significant and have less operational volume. Direct, alternating, single-pole, and doublepole pulses can also be used to generate electrical discharge. Due to the ability of the modulator to provide pulsed current, we can use this mode, which can increase the efficiency of the plasma-catalytic reactor.

According to the evaluation obtained for the application of plasma-catalytic process to convert carbon dioxide to methane, it can be concluded that using cold-catalytic plasma reactor with the application of metal-based catalysts and suitable recovery capability can have very good performance. **References**

[1] W. Mi, Q. Su, J. Feng,Y. Dang, "Effect of Preparation Conditions on the Performance of CO Preferential Methanation Catalyst", Physics Procedia 2012, 25, 1285-1291.

[2] T.E. Madey, D.W. Goodman, R.D. Kelley, "Surface science and catalysis: The catalytic methanation reaction", Journal of Vacuum Science & Technology 1979, 16, 433-434.

[3] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, "High temperature methanation Sintering and structure sensitivity", Applied Catalysis A: General 2007, 330, 134-138.

[4] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, "Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors", Chemical Engineering Science 2007, 62, 1161-1170.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



[5] Lee, D. H., Song, Y. H., Kim, K. T., & Lee, J. O. (2013). Comparative study of methane activation process by different plasma sources. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33(4), 647-661.
[6] Bidgoli, A. M., Ghorbanzadeh, A., Lotfalipour, R., Roustaei, E., & Zakavi, M. (2017). Gliding spark plasma: Physical principles and performance in direct pyrolysis of methane. Energy, 125, 705-715.
[7] Jwa, E., et al. "Plasma-assisted catalytic

methanation of CO and CO_2 over Ni–zeolite catalysts." Fuel processing technology 108 (2013): 89-93.

[8] Chang, J. S., Kostov, K. G., Urashima, K., Yamamoto, T., Okayasu, Y., Kato, T., Iwaizumi, T., & Yoshimura, K. (2000). Removal of NF₃ from semiconductor-process flue gases by tandem packed-bed plasma and adsorbent hybrid systems. IEEE Transactions on Industry Applications, 36, 1251–1259.

[9] Takaki, K., Chang, J.-S., & Kostov, K. G. (2004). Atmospheric pressure of nitrogen plasmas in a ferroelectric packed bed barrier discharge reactor. Part I. Modeling. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 11, 481–490.

[10] Kang, W. S., Park, J. M., Kim, Y., & Hong, S. H. (2003). Numerical study on influences of barrier arrangements on dielectric barrier discharge characteristics. IEEE Transactions on Plasma Science, 31, 504–510.

[11] Russ, H., Neiger, M., & Lang, J. E. (1999). Simulation of micro discharges for the optimization of energy requirements for removal of NO_x from exhaust gases. IEEE Transactions on Plasma Science, 27, 38-39.

[12] Babaeva, N. Y., Bhoj, A. N., & Kushner, M. J. (2006). Streamer dynamics in gases containing dust particles. Plasma Sources Science and Technology, 15, 591–602.

[13] Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., Gonzalez-Aguilar, J., Metkemeijer, R., & Fulcheri, L. (2007). A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. International Journal of Hydrogen Energy, 32(14), 2848-2867.

[14] Snoeckx, R., Heijkers, S., Wesenbeeck, K., Lenaerts, S., & Bogaerts, A. (2016). CO_2 conversion in a dielectric barrier discharge plasma: N_2 in the mix as helping hand or problematic impurity? Energy & Environmental Science, 9, 999–1011.

[15] Chen, G., Georgieva, V., Godfriod, T., Snyders, R., & Delplancke-Ogletree, M. P. (2016). Plasma assisted catalytic decomposition of CO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 190, 115–124.





Amoxicillin Biophotocatalytic degradation over Ti/TiO₂/Fatty Acid/GOx/ZnO

Somayeh Sohrabi, Mostafa Keshavarz Moraveji*, Davood Iranshahi *Corresponding author's E-mail: moraveji@aut.ac.ir * Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Abstract:

For biophotocatalyst synthesis, the effects of GOx/ZnO ratio, the synthesis temperature and time are engineered. Moreover, the effect of fatty acid as synthesis medium on the process efficiency has been studied. XRD result confirms the presence lauric acid on the sructure of TiO_2 to facilitate gluocoe oxidase (GOx) cross-linking on the surface of TiO_2 nanowire.

Keywords: TiO₂, ZnO, biophotocatalyst, amoxicillin

Introduction

Recently, pharmaceuticals and personal care products are being more noticeably used. They are emerging pollutants that are hazardous at μ g/L level [1] and water treatment plants are not designed for themthat [2]. Approximately 80% of the used antibiotics may reach aqueous media after excretion [3]. The photocatalytic method is able to completely decompose biodegradable compounds [4].

Up to a certain level, the addition of hydrogen peroxide to a solution containing TiO₂ while being exposed to UV light can amplify the decomposition efficiency of contaminants [5]. In situ generation and consumption of H_2O_2 prevents its risk of storage and more importantly, the accumulation of H_2O_2 on the glucose oxidase (GOx) surface, which can damage enzyme structure and therefore, can have a negative impact on the enzyme activity [6].

The Zn^{2+} can react with e of TiO₂ nanowire conduction band and up to a certain level, its addition reduces the bandgap of TiO₂ [7].

In this research work, the effect of synthesis temperature, time, synthesis environment, and the ratio of ZnO/GOx have been studied on Amoxicillin has been selected as the target pollutant owing to its detection in the effluents of two water treatment plants in Tehran and its first rank for ecological risk among the antibiotics.

Experimental Section

Long-chain fatty acids have more latent heat, which is favorable in synthesis [8]. Time and temperature are synthesis variables.During synthesis 0.3 ml TiCl₃ is surrounded by 15 g of fatty acid acid. As the temperature increases, the local pressure beneath the sealing layer increases and as a result, selfhydrolysis, nucleation, crystallization, and growth take place. Afterward the autoclave has been cooled at ambient temperature. For the separation of the lauric acid, the system was heated at 70 °C and the melted lauric acid was separated. The samples have been washed with isopropyl alcohol and water. Finally, the samples have been dried at 70 °C for 4 h. For enzyme cross-linking, first Glutaraldehyde (25 wt%) has been dropped on TiO2 surface, then a mixture of ZnO and

glucose oxidase in phosphate-buffered saline solution with specified concentration and volume is added. Finally, samples are kept at 4 °C for 24 h before use to be sure of successful completing of cross-linking.

All the experiments were started at room temperature (22–27 °C), and ended at 30–36 °C. The temperature increase is a result of UV irradiation, and it is desired by GOx because of approaching its optimum operating temperature range [9]. Herein, the reactor operates in batch mode and mixed with recycling. The light source is operated with low power of 40 W black light E27 lamp. The aqueous solution is aerated by HAILEA air pump ACO-5504.

After the bio-photocatalysis, DR 3900 spectrophotometer of HACH CO. is used to determine amoxicillin degradation efficiency. The colorimetric method is adopted from [10] with modifications.

Results and Discussion

Peaks associated to TiO₂ which is synthesized at 150 °C which confirm the rutile phase (tetragonal structure) with peak positions in 2hrange of 27.5092° [1 1 0], 36.3687° [0 1 1], 41.4603° [1 1 1], 54.6759° [1 2 1], 56.8849° [2 2 0], 63.2572° [0 0 2], 70.2393° [1 1 2] can be seen in Fig. 1. Moreover, there are six peaks that are associated with lauric acid including 4.5542 Å, 5.4038 Å, 8.7650 Å, 23.7563 Å, and 24.7536 Å. The comparison over lauric acid crystalline structure and TiO₂ confirms that some residual fatty acid remains in the photocatalyst.

Accordingly, the highest intensities are associated with the [1 1 0] and [1 2 1] crystalline planes are the dominant growth direction.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. XRD spectrum of TiO2 and lauric acid

The effects of the Ti/TiO2 synthesis conditions in terms of time and temperature on the performance of Ti/TiO₂/GOx the amoxicillin degradation has been investigated over a temperature range of 120 °C-150 °C. According to Fig.2.a, amoxicillin degradation efficiency rises owing to increasing the synthesis temperature up to 140 °C. Furthermore, the impact of time is not as high as temperature (Fig.2.b) and synthesis time of 4.5 h can lead to a reasonable efficiency. Fig.2.c shows that synthesis environment consisting of a longer chain fatty acid is more successful in the production of TiO₂ nanowire with more efficiency toward the degradation of amoxicillin. Meanwhile, the DSC results can confirm that S/CO sample approaches its eutectic composition and better thermal behavior of the mixture would affect the performance of the TiO₂ nanowires[8]. According to Fig.2.d, the addition of ZnO has a bell shape trend in the investigated range.



Fig.2. The effects of variables ob amoxicillin degradation Conclusions

Fingerprints of fatty acids, which are confirmed by XRD spectrum can act as a bridging agent between organic–inorganic materials assisting the GOx immobilization. The best synthesis condition is temperature of 140 °C and synthesis time of 4.5 h can lead to a reasonable efficiency.

References

[1] F.S. Freyria, F. Geobaldo, B. Bonelli, Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater, Appl. Sci. 8 (2) (2018).

[2] K. Balakrishna et al., A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies, Ecotoxicol. Environ. Saf. 137 (2017) 113–120.

[3] G. Lofrano et al., Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects, Ecotoxicol. Environ. Saf. 123 (2016) 65–71.

[4] M. Farzadkia et al., Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO2 nanoparticles, J. Environ. Health Sci. Eng. 13 (2015) 35.

[5] Thind, P.S., D. Kumari, and S. John, TiO2/H2O2 mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(3): p. 3602-3609.

[6] Wong, C.M., K.H. Wong, and X.D. Chen, Glucose oxidase: natural occurrence, function, properties and industrial applications. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. **78**(6): p. 927-938.

[7] Sakee, U. and R. Wanchanthuek, Catalytic activity of bimetallic Zn/TiO2 catalyst for degradation of herbicide paraquat: synthesis and characterization. Materials Research Express, 2017. 4(11): p. 115504.
[8] Somayeh Sohrabi, Mostafa Keshavarz Moraveji, Davood Iranshahi, A low temperature synthesis of Ti/TiO2/Fatty Acid/GOx/ZnO and its evaluation for amoxicillin bio-photo-catalytic degradation, Journal of

Molecular Liquids 343 (2021) 116979. [9] S. Shoaebargh, A. Karimi, RSM modeling and optimization of glucose oxidase immobilization on TiO2/polyurethane: Feasibility study of AO7 decolorization, J. Environ. Chem. Eng. 2 (3) (2014) 1741–1747.

[10] Q. Li, Z. Yang, Study of Spectrophotometric Determination of Amoxicillin Using Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-Sulfonate as the Chemical Derivative Chromogenic Reagent, Anal. Lett. 39 (4) (2006) 763–775.





Application of Ag/Cu@C₃N₄ Nanocomposite as Efficient Catalyst for the Catalytic Reduction of Inorganic Pollutants

Samira Mardevani-rik ^a, Zeinab Moradi-shoeili ^{a*} Corresponding author's E-mail: zmoradi@guilan.ac.ir ^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: The recyclable heterogeneous Ag/Cu@ C₃N₄ nanocomposite as inorganic–organic hybrid material was prepared using the loading of Ag and Cu nanoparticles on to the C₃N₄ nano sheets. The prepared Ag/Cu@C₃N₄ nanocomposite were thoroughly characterized by different methods such as UV-vis spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). The synergistic effect between C₃N₄ and bimetallic Ag-Cu nanoparticles enhanced the catalytic performance of the nanostructured Ag/Cu@ C₃N₄ in K₃[Fe(CN)₆] reduction reaction. The effective catalytic performance of Ag/Cu@ C₃N₄ towards the reduction of inorganic pollutants can be used for numerous scientific, industrial and environmental remediation applications.

Keywords: Catalytic activity, Ag, Cu, C₃N₄, Bimetallic, Nanocomposite

Introduction

Environmental pollution caused by the industrial revolution, human activities and rapid development, is one of the major issues that threat the human health and ecosystem due to its toxicity and harmful effect [1]. Inorganic contamination like potassium hexacyanoferrate (III), (K₃[Fe(CN)₆]), considered as one of the most common pollutants, that found in contaminated air, water, and soil [2] . It can accumulates easily inside humans, animals and aquatic organisms through food chains, and has been proved to cause acute toxicity and carcinogenicity, even in a trace level [3]. Various methods have been used to remove toxic pollutants from environmental samples such as; electrolytic treatment, filtration, membranes separation, adsorption, extraction and catalyst ion exchange. Development the new and effective catalyst showing good activity and selectivity in transformation of toxic organic and inorganic contaminations found in aqueous environment into less or non-toxic materials has received significant attentions [4]. Herein, we report a new and green method for the synthesis of a recyclable heterogeneous Ag/Cu@ C₃N₄ nanocctalyst. The synthesized Ag/Cu@ C₃N₄ nanocatalyst was characterized by different techniques and used for the reduction of (K₃[Fe(CN)₆]) in the presence of sodium borohydride (NaBH₄) as a model reaction.

Experimental Section

Materialsand methods

All materials were obtained from commercial sources and used as received without further purification. The time dependent UV-vis electronic absorption spectra were recorded on an Analytic Jena SPEKOL1300 UV-vis spectrophotometer. A Philips PW1730 X-ray diffractometer was used with a copper anode (Cu-K α X-radiation, λ = 1.5406 Å) to characterize the synthesized materials. FESEM images were obtained using a TESCAN model Mira II field emission scanning electron microscope.

Preparation of Ag/Cu@ C₃N₄ nanocomposite

C₃N₄ was synthesized using a previous reported method with slight modifications . 10 mg of C₃N₄, (50 μ L, 0.1 M) CuSO₄ and (50 μ L, 0.1 M) sodium citrate were added to 20 ml of water (solution A). Then 38 mg, of NaBH₄ was added to the first solution, then After 30 minutes of mixing, 50 μ L AgNO₃(solution B, 0.1 M) was added. After 30 minutes of mixing, Ag/Cu@ C₃N₄ nanocomposite was synthesized.

Catalytic Reduction of (K₃[Fe(CN)₆]) using Ag/Cu@ C₃N₄nanocomposite

In a typical reaction, 2.5 ml of $(K_3[Fe(CN)_6])$ (50 ml, 0.01 M) was mixed with 5 mg C₃N₄ (UV-vis) was recorded over time. In a typical reaction, 2.5 ml of $(K_3[Fe(CN)_6])$ (50 ml, 0.01 M) was mixed with 10 mg of Ag/Cu@ C₃N₄ nanocomposite. It added the absorption spectrum (UV-vis) was recorded over time. Ag /Cu@C₃N₄ nanocomposites showed good catalytic activity to catalytically reduce (K₃[Fe(CN)₆]) . the absorbance values at 420 nm for (K₃[Fe(CN)₆]) were recorded using a UV-vis spectrometer The reduction reactions of K₃[Fe(CN)₁) were done to

reduction reactions of $K_3[Fe(CN)_6]$) were done to observe the effect of catalyst content, initial concentration of NaBH₄, and initial concentration of (K₃[Fe(CN)₆]).

Results and Discussion

Powder XRD patterns of Cu-Ag@C₃N₄ composite is shown in Fig.1 C₃N₄ presented an intense peak at 20 of 28° that is known to correspond to the (002) plane. The diffraction pattern for the bimetallic nanoparticles was dominated by the Ag nanoparticles peaks. Nonetheless, there was a peak shift toward the lower values which can be due to aggregation/overlapping of the Cu nanoparticles peaks and those of Ag nanoparticles peaks as observed in the SEM images in Fig.2.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. (a) XRD pattern of Cu-Ag@ C₃N₄ The surface morphology of Cu-Ag@C₃N₄ nanocomposite was clarified by examining FESEM images as shown in Fig.2. The bimetallic Ag-Cu were deposited onto C₃N₄ sheets. Increased agglomeration was observed, resulting in twinning or fusing of Ag and Cu nanoparticles which led to an increase in particle size.



Fig.2. FESEM images of Cu-Ag@C₃N₄ nanocomposite Evaluation of catalytic reduction activity of synthesized nanostructures

The catalytic activity of Ag/Cu@ C₃N₄ nanocomposite beads has been tested for the reduction of K₃[Fe(CN)₆], in the present of NaBH₄ as a reducing agent. First, the reduction of K₃ [Fe(CN)₆] was tested in the absence of either NaBH₄ or of Ag/Cu@ C₃N₄ catalyst and found that no reduction occur and no change has been notice on the concentration of $K_3[Fe(CN)_6]$. Therefore, the combination of the both Ag/Cu@ C₃N₄ beads and NaBH₄ is required for the catalytic reduction. The mechanism of the reduction for K₃[Fe(CN)₆ is essentially based on electron transfer process and the kinetic reduction can be monitored by UV-vis spectrophotometry. Under the same conditions, the C_3N_4 catalyst (5 mg) was also tested for the reduction of [Fe(CN)₆]⁴⁻ in the presence of NaBH₄, and it consumed longer time than Ag/Cu@C₃N₄ catalyst. Data indicating that the C₃N₄ catalyst was less active, when compare it with nanocomposite beads.



Fig.3. (a) Catalytic reduction of $(0.5 \text{ mM}) \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ using Ag-Cu@C₃N₄ (5 mg). (b) catalytic reduction of (0.5 mM) K₃[Fe(CN)_6] using of C₃N₄ (5mg).

Table 1: summarised the catalytic performances of the nanocomposite Ag/Cu@C₃N₄ and C₃N₄ nanoparticles. Based on the obtained results, in the the catalysts, Ag/Cu@C₃N₄ absence of nanocomposite and C₃N₄ nanoparticles and also NaBH₄, no reaction and significant color change were observed (Table 1, entry 1, 2 and 4). It is important to mention that the NaBH₄ alone showed no significant decrease in the absorbance. In addition, it can be clearly seen that Ag/Cu@C₃N₄ nanocomposites was an efficient catalyst and more active than C₃N₄ nanoparticles. Table 1. Optimization of the K₃[Fe(CN)₆] reduction by NABH₄ and Ag/Cu@ C₃N₄ and Ag/Cu nano-catalysts.

Table 1. Optimization of the K₃Fe(CN)₆ reduction by

NABH	l₄, Ag	I/Cu@	⊉ C₃N	V ₄ and	C_3N_4	⊧ catalyst	S

	., 0 0 .	<u> </u>	
Entry	Catalyst(mg)	NABH ₄	Time
1	0	0.001	No-reaction
2	Ag/Cu@ C ₃ N ₄	0	No-reaction
3	Ag/Cu@ C ₃ N ₄	0.001	4 min
4	C ₃ N ₄	0	No-reaction
5	C_3N_4	0.005	47 min

Conclusions

In summary, we reported a facile, easy and ecofriendly method for synthesis of Ag/Cu@C₃N₄ nanocomposite using sodium citrate as a protective agent and NaBH₄ as a reducing agent. The structure and chemical composition of Ag/Cu@C₃N₄ nanocomposition were confirmed by UV-vis, XRD and SEM methods. The as-prepared Ag/Cu@C₃N₄ nanocomposite exhibited higher catalytic activity



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



toward $K_3Fe(CN)_6$ reduction compared with C_3N_4 which might be mainly due to synergistic effects between Ag/Cu and C_3N_4 .

References

[1] Li .S, T. Wei, Tang .M, Chai .F, Qu .F, Wang. C, "Facile synthesis of bimetallic Ag-Cu nanoparticles for colorimetric detection of mercury ion and catalysis, Sensors and Actuators", Chemical, 255 (2018) 1471-1481.

[2] Feizi. Mohazzaba, Jaleha. Behnaz, Nasrollahzadeh. Babak, Nasrollahzadeh.Mahmoud Issaabadib. Zahra, Varma.Rajender S," Laser ablation-assisted synthesisofGO/TiO2/Au nanocomposite:Applications in K_3 [Fe(CN)₆] and Nigrosin reduction", Molecular Catalysis ,473 (2019) 110401.

[3] Maslaman. Nujud, Bahadar Khan. Sher, Danish. Ekram Y, M. Bakhsh. Esraa, Zakeeruddin. Shaik M, M,"Carboxymethyl Asiri .Abdullah cellulose nanocomposite beads as super-efficientcatalyst for catalytic reduction of organic the and inorganicpollutants", International Journal of Biological Macromolecules ,(2018)141-8130.

[4] Ismail .Muhammad, Khan . M. I, Ali Khan . Shahid, Qayum.Mughal, Ali Khan. Murad, Anwar.Yasir, Akhtar.Kalsoom, Asiri. Abdullah M, Bahadar Khan. Sher, "Green synthesis of antibacterial bimetallic Ag–Cu nanoparticlesFor catalytic reduction of persistent organic pollutants", Journal of Molecular Liquids, 260 (2018)78.





Polyoxometalate loaded on lonic Liquid into Metal–Organic Framework Effective Oxidative Desulfurization Catalyst

Pouria Akbari ^{*a,b}, Nader Rahemi ^{a,b}, Somaiyeh Allahyari ^{a,b}, Aylar Abdinejad ^{a,b} Corresponding author's E-mail: p_akbari99@sut.ac.ir ^a Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran. ^b Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Abstract: Polyoxometalate (POM) have attracted attention as catalysts. Properties such as strong acidity, fast and reversible multi-electron redox properties, adjustable redox properties as well as thermal, hydrolytic and oxidative properties have been proven, although it has a small specific surface area. POMs on MOFs in the presence of ionic liquids can increase its catalytic properties.

Keywords: Oxidative Desulfurization, Metal-Organic Framework, Ionic liquid, Polyoxometalate

Introduction

The oxidative desulfurization (ODS) process is a promising method with high selectivity, low cost, mild reaction conditions, and high efficiency. The ODS process involves two steps: oxidation, followed by separation. Oxidants, catalysts, and operating conditions play an important role in the ODS process. Oxidants donate an oxygen atom to the sulfur compounds in BT, DBT, and their derivatives to form sulfones or sulfoxides under mild conditions, among different oxidants, H₂O₂ has shown the best performance because it is inexpensive, environment friendly, commercial available, and contains the highest percentage of active oxygen. Various types of catalysts have been studied, among all themes, Polyoxometalates have attracted much attention because of their tenability of composition, size, shape, acid-base properties, and redox potential. Especially, the reaction of polyoxometalate with H₂O₂. MOFs with advantages such as: high specific surface areas and pore volumes, various spatial topologies, and flexible regulation of the structural properties and surface functional groups by changingthe metal ions and ligands. ILs are a novel class of organic salts that entirely consist of organic cations and organic or inorganic anions, and are known as "green solvents". ILs are good solvents for a complete range of organic and inorganic materials. polyoxometalate based ionic liquids and metalorganic framework catalysts have been extended to improve the performance of oxidative desulfurization. previous research works on oxidative The desulfurization using POM-ILs@MOFs are reported in the table below.

Conclusions

Using POM in the presence of ionic liquids and loaded on MOFs have excellent results. According to this study, it can be claimed that POMs/ILs@MOFs as a catalyst for the ODS process can be effective in removing sulfur compounds and also has great potential for use in the desulfurization industry in the future.

References

[1] Qi, Z., et al., In situ bridging encapsulation of a carboxyl-functionalized phosphotungstic acid ionic liquid in UiO-66: A remarkable catalyst for oxidative desulfurization. Chemical Engineering Science, 2020. **225**: p. 115818.

[2] Ma, Y., et al., Preparation of HPW@ UiO-66 catalyst with defects and its application in oxidative desulfurization. Chemical Engineering Journal, 2021. **404**: p. 127062.

[3]Viana, A.M., et al., Straightforward activation of metal-organic framework UiO-66 for oxidative desulfurization processes. Catalysis Today, 2021. **362**: p. 28-34.

[4] Ye, G., et al., Synthesis of polyoxometalate encapsulated in UiO-66 (Zr) with hierarchical porosity and double active sites for oxidation desulfurization of fuel oil at room temperature. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(37): p. 19396-19404.

[5] Li, S.-W., et al., Template method for a hybrid catalyst material POM@ MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen. Fuel, 2016. **184**: p. 18-27.

S-Compounds	Oil	Oxidant	Catalyst	Time (min)	Temperature	O/S ratio	Removal (%)	Ref
DBT	n-octane	H_2O_2	[mim(CH2)coo]Pw@UiO-66	60	70 °C	5	100	[1]
DBT, BT, 4,6- DMDBT	n-octane	$\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	HPW@UiO-66	60	60 °C	7	98	[2]
DBT	n-octane	H_2O_2	UiO-66(Zr)	240	50 °C	6	91	[3]
DBT	n-octane	H_2O_2	PW/UiO-66(Zr)-green	25	25 °C	6	99	[4]
DBT	n-octane	O ₂	PMo ₆ W ₆ O ₄₀ @MOF-199	180	85 °C	-	61	[5]




A Simple Iron-Based Metal-Organic Framework as an Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction

Mojtaba Hajilo ^a, Farshad Mirzaee Valadi ^a, Davood Taherinia^{*a} Corresponding Author E-mail: taherinia@sharif.edu ^a Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Abstract: Porous crystalline materials with tailorable structure and ultrahigh surface area like metal-organic frameworks (MOFs) are regarded as ideal candidates for electrocatalysis applications. In particular, their use in catalytic water splitting has attracted much interest. Herein, the synthesis and electrocatalytic properties of MIL88-B toward the oxygen evolution reaction (OER) have been reported.

Keywords: Metal-organic frameworks, Electrocatalysts, Oxygen evolution reaction (OER)

Introduction

Since the global energy demand and consumption are constantly growing, electrocatalytic water splitting has become a promising candidate for providing continuous and sustainable energy resources [1]. Water electrolysis comprises two half-reactions: H₂ liberation at the cathode or hydrogen evolution reaction (HER); and O₂ gas discharge at the anode or oxygen evolution reaction (OER) [2]. OER mainly consists of three main steps; (1) adsorption of H_2O/OH^- on the electrocatalyst surface, (2) reaction intermediates formation, and (3) release of O2 molecule. Because of its sluggish kinetics, the anodic half-reaction (OER) plays a pivotal role in electrocatalytic water splitting [2]. Noble metal oxides such as RuO₂ and IrO₂ exhibit excellent catalytic activity toward OER [3]. However, low abundance, high cost, and limited stability have severely hindered their applications on the industrial scale. As a result, non-precious transition metal-based materials are under extensive investigation as alternative electrocatalysts for OER. However, designing electrocatalysts that could meet the rigorous requirements for industrial applications has remained challenging. Metal-organic frameworks (MOFs) have recently been exploited as ideal candidates for electrocatalysis applications due to their unique features such as high porosity, tailorable pore size, and large surface area [3]. In particular, Fe-based MOFs are attracting much more interest among various MOFs owing to the abundant resource and low toxicity of Fe [1, 3]. In this work, a Fe-based MOF (MIL88-B) was synthesized via a facile hydrothermal method. The as-prepared MOF exhibited a good electrocatalytic activity toward OER in 1 M KOH solution, with an overpotential of 420 mV (at the current density of 10 mA cm⁻²) and a Tafel slope of 67 mV decade⁻¹.

Experimental Section

All chemicals were purchased from Merck and were used as received. To prepare the Fe MIL-88B, 270 mg (1 mmol) of FeCl₃.6H₂O and 116 mg (1 mmol) of 1,4-benzenedicarboxylic acid (BDC) were dissolved in a solution of 5 mL of dimethylformamide (DMF) and

0.4 mL of 2 M NaOH [4, 5]. The mixture was then placed in a Teflon-lined autoclave (25 mL) and kept at 100 °C for 12 h. After cooling down at room temperature, the resulting precipitate was collected by centrifugation, washed consecutively with deionized water and methanol three times, and dried at 60 °C overnight to get an orange powder (Fig.1).



Fig. 1. Schematic illustration of the synthetic process of MIL-88B electrocatalyst.

The morphology of the as-prepared MOF was examined by a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, MIRA3TESCAN-XMU). The working electrode was fabricated as follows. First, 5 mg of the as-synthesized MOFs was added to absolute ethanol (180 µL) and Nafion (20 µL of 5% solution in ethanol) and ultrasonically dispersed for 30 min to form a uniform ink. Then, 70 µL of the obtained suspension was deposited on the surface of the nickel foam (NF) by the drop-casting method (with a catalyst loading of 4 mg/cm²). Electrochemical measurements were performed on PARSTAT 273 electrochemical workstation (Princeton Applied Research, USA) with a gastight H-type cell. The electrocatalyst-coated NF was used as the working electrode, a Pt mesh was used as the counter electrode, and the cell was referenced to Ag/AgCI electrode. All potentials were converted to the reversible hydrogen electrode (RHE) scale.

Results and Discussion

As depicted in the SEM image (Fig. 2), the assynthesized MIL88-B exhibited a rod-like structure with a length of ~1.5-2.0 μ m and a width of ~0.5 μ m.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 2. SEM image of MIL88-B.

The electrocatalytic performance of the as-prepared MOF toward OER was investigated by linear sweep voltammetry (LSV). According to Fig. 2a, MIL88-B required an overpotential of 420 mV to achieve 10 mA $\rm cm^{-2}$ current density.

To examine the OER kinetics, the Tafel slope was calculated from the linear region of the Tafel plot (Fig. 3b). As one can see, the MOF showed a Tafel slope of 67 mV dec⁻¹ from the linear part of Tafel plots (Fig.3). A smaller Tafel slope means that the electrocatalyst requires a lower overpotential to derive a higher current from the reaction, and hence it shows a better catalytic performance.



Fig.3. (a) LSV curves for OER of MIL88-B and Ni foam (b) and Tafel plots of MIL88-B and Ni foam contents obtained in1.0 M KOH solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹.

Conclusions

In summary, we have successfully synthesized MIL88-B MOF via a facile hydrothermal route and

examined its catalytic performance toward OER in alkaline solution. It was found that the as-prepared MOF exhibited an overpotential of 420 mV at the current density of 10 mA cm⁻² and a Tafel slope of 67 mV dec⁻¹. Our findings reveal the great potential of MIL88-B as an efficient and inexpensive electrocatalyst for OER.

References

[1] H. Luo et al., "Recent progress on metal-organic frameworks based-and derived-photocatalysts for water splitting", Chemical Engineering Journal, 383 (2020) 123196.

[2] L. Yaqoob, T. Noor, N. Iqbal, H. Nasir, N. Zaman, K. Talha, "Electrochemical synergies of Fe–Ni bimetallic MOF CNTs catalyst for OER in water splitting", Journal of Alloys and Compounds, 850 (2021) 156583.

[3] M. Yang, Y. N. Zhou, Y. N. Cao, Z. Tong, B. Dong, Y. M. Chai, "Advances and challenges of Fe-MOFs based materials as electrocatalysts for water splitting", Applied Materials Today, 20 (2020) 100692.

[4] B An, K. Cheng, C. Wang, Y. Wang, W. Lin, "Pyrolysis of metal–organic frameworks to Fe3O4@ Fe5C2 core–shell nanoparticles for Fischer–Tropsch synthesis", ACS Catalysis, 6 (2016) 3610-3618.

[5] P. Horcajada et al., "How linker's modification controls swelling properties of highly flexible iron (III) dicarboxylates MIL-88", Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 17839-17847.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Catalytic degradation studies of phytosynthesized silver/silver chloride nanoparticles against Rhodamine B

Atefeh Ebrahimi ^a, Fayezeh Samari ^{*a,b}

Corresponding Author E-mail : fsamari@hormozgan.ac.ir ^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran ^b Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials Research Center, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

Abstract: In this study, the green synthesized Ag@AgCI NPs by Syzygium cumini seed extract were used as a homogenous catalyst in the reduction of Rhodamine B (RhB). The as-synthesized nanoparticles were characterized by UV-Vis spectrophotometry, XRD, and TEM. The prepared catalyst showed a high activity in the catalytic reduction of RhB by NaBH₄.

Keywords: Silver/silver chloride nanoparticles, Syzygium cumini seed extract, Rhodamine B.

Introduction

Over the last few years, organic dyes and pigments have had potential applications in a broad range of industries such as textile, cosmetic, plastic, paper, food, printing, and pharmaceutical industries. These dye pollutants may create numerous problems like skin irritation, and liver and kidney damage, also poisoning the central nervous system of humans and animals. Environmental pollutants due to dyes are carcinogenic, mutagenic, highly toxic. nonbiodegradable, and resistant to degradation on exposure to water, light, and also to various chemicals [1]. Also, the color of dyes is highly visible in aquatic environments and affects water transparency, esthetics, and also solubility of gases in water bodies [2]. Thus, different biological, physical, and chemical treatment methods have been employed for the elimination of dye effluents from the agueous environment. These conventional methods are slow and non-destructive. Therefore, an efficient and environmentally friendly method is needed for the removal of these substances [2, 3].

The reduction process in the presence of nanoparticles (NPs) and sodium borohydride (NaBH₄) is a new and rapid technique for the removal of pollutants from water [3]. The reactivity of NPs is more than the particulate other counterparts because of their small sizes and large surface areas. Among NPs, silver/silver chloride nanoparticles (Ag@AgCl NPs) have attained particular attention due to their stability, high catalytic, antibacterial, biologically friendly, anti-viral, and antifungal activities.

Recently, the development of new methods for the synthesis of NPs by plant extract has continued to increase dramatically. Plants are capable of generating a wide variety of stable nanoparticles, wherein plant phytochemicals mediate the safest, less expensive, and large-scale production of biocompatible NPs. In the plant-mediated synthesis of NPs, phytochemicals like polyphenols, terpenoids, and biomolecules such as proteins, amino acids, vitamins, and polysaccharides, act as both reducing as well as stabilizing agents [1, 4].

In this regard, we have synthesized of Ag@AgCI NPs from seed extract of Syzygium cumini. After characterization of synthesized NPs by UV-Vis spectrophotometry, XRD, and TEM, the catalytic activity of the green synthesized Ag@AgCI NPs on the reduction of RhB in the presence of NaBH₄ was investigated. Rhodamine B (RhB) is one of the extensively used xanthene dyes in industries and therefore, it was selected as a model pollutant in this study [5].

Experimental Section

Preparation of seed extract: 10.0 g of seed powdered was added to 150 mL double distilled water and well mixed. The preparation of extract was done by using a magnetic heating stirrer at 80 °C for 30 min. After cooling and filtering, the obtained extract was stored in the refrigerator for further experiments.

Biosynthesis synthesis of Ag@AgCI NPs: Biosynthesis of the Ag@AgCI NPs was initiated by adding 2.0 mL of freshly prepared seed extract, as a reducer and stabilizer agent, to 25 mL of 2.0 mM aqueous solution of AgNO₃ with pH of 5.0 at room temperature and the obtained solution was stirred for 120 min. The color change of the mixture solution from light yellow to brown qualitatively confirmed the production of Ag@AgCI NPs and has been followed up quantitatively using UV–Vis spectra. Also, the characteristics of the synthesized NPs were studied using TEM and XRD analysis.

Homogenous Catalytic activity of Ag@AgCI NPs: To test the catalytic activity of biosynthesized Ag@AgCI NPs, 3.0 mL of NaBH₄ aqueous solution (0.05 M) was added to 25 mL of 20 μ M RhB aqueous solution with pH=3 under vigorous stirring for 1 min. Then 150 μ L of Ag@AgCI colloidal solution is added to it. The reaction is monitored using UV–Vis spectrophotometer at regular intervals of time. At the end of the reduction reactions, the dye solution



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



became colorless. The degradation efficiency (R) was calculated using the equation [6].

$$\mathsf{R} = \left(\frac{\mathsf{A}_0 - \mathsf{A}_t}{\mathsf{A}_0}\right) \times 100$$

where A_0 and A_t are the absorbance at the 0th and tth minutes at 554 nm for RhB.

Results and Discussion

The synthesized Ag@AgCl NPs were characterized by means of UV-Vis, XRD, and TEM. an intense and sharp SPR peak at around 426 nm confirmed the formation of Ag@AgCl NPs (Fig. 1). The crystalline structure of the synthesized nanoparticles was identified using an XRD study and the obtained pattern is shown in Fig. 2. The obtained diffraction peaks are identical to the peaks of cubic silver chloride NPs and the face-centered cubic (FCC) structure of silver [7]. The TEM study was conducted to investigate the size, morphological features, and dispersion of the produced Ag@AgCl NPs, and the corresponding image is shown in Fig. 3. TEM images revealed that the formed Ag@AgCl NPs were almost spherical with an average size of 27 nm.











Fig.3. TEM image of the as-synthesized Ag@AgCl NPs The catalytic activity of synthesized Ag@AgCl NPs was tested for the reduction reaction of RhB and monitored by a UV-Vis spectrophotometer. the results are shown in Fig. 4. After the addition of a colloidal solution of synthesized Ag@AgCl NPs to the mixture solution containing dye and NaBH₄, the absorption peak of dye decreases promptly with increasing the time and the intensity of the peak reaches almost zero after 30 s. Blank tests were also carried out (without a catalyst), there was no significant degradation observed, which showed the degradation of dye solution does not happen without a catalyst.



Fig.4. (a) Schematic illustration of the catalytic reduction of RhB with NaBH₄ in the presence of green synthesized Ag@AgCl NPs. (b) UV-Vis absorption spectra of RhB during the reduction catalyzed by Ag@AgCl NPs.

Conclusions

In the present study, Ag@AgCl NPs were synthesized via a one-step, simple, eco-friendly, and economical route by seed extract of Syzygium cumini without taking recourse to any surfactant and halide source. The aqueous extract of the seed was used as



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



a reducing and stabilizing agent. The prepared Ag@AgCl NPs were almost spherical in shape, crystalline in nature, and with an average diameter of 27 nm. Furthermore, the as-prepared Ag@AgCl NPs exhibited excellent catalytic activity for RhB dye degradation in the presence of NaBH₄. From the obtained results, the green synthesized Ag@agCl NPs rendered excellent catalytic activity, which possibly will play a prominent role in the development of catalysts for the removal of organic pollutants from wastewater.

References

[1] C. Umamaheswari, A. Lakshmanan, and N. S. Nagarajan, "Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against congo red and methyl orange.," J. Photochem. Photobiol. B., vol. 178, pp. 33–39, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2017.10.017.

[2] M. Ismail, M. I. Khan, S. B. Khan, M. A. Khan, K. Akhtar, and A. M. Asiri, "Green synthesis of plant supported Cu Ag and Cu Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment," J. Mol. Liq., vol. 260, pp. 78–91, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.058.

[3] L. Sun, J. He, S. An, J. Zhang, J. Zheng, and D. Ren, "Recyclable Fe3O4@SiO2-Ag magnetic nanospheres for the rapid decolorizing of dye pollutants," Chinese J. Catal., vol. 34, no. 7, pp. 1378–1385, Jul. 2013, doi: 10.1016/S1872-2067(12)60605-6.

[4] T. Bhuyan, K. Mishra, M. Khanuja, R. Prasad, and A. Varma, "Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from Azadirachta indica for antibacterial and photocatalytic applications," Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 32, pp. 55–61, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.MSSP.2014.12.053.

[5] T. Varadavenkatesan, E. Lyubchik, S. Pai, A. Pugazhendhi, R. Vinayagam, and R. Selvaraj, "Photocatalytic degradation of Rhodamine B by zinc oxide nanoparticles synthesized using the leaf extract of Cyanometra ramiflora," J. Photochem. Photobiol. B Biol., vol. 199, p. 111621, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JPHOTOBIOL.2019.111621.

[6] N. Sreeju., A. Rufus, and D. Philip, "Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications," J. Mol. Liq., vol. 221, pp. 1008–1021, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.06.080.

[7] A. Ebrahimi, F. Samari, E. Eftekhar, and S. Yousefinejad, "Rapid and efficient colorimetric sensing of clindamycin and Fe3+ using controllable phyto-synthesized silver/silver chloride nanoparticles by Syzygium cumini fruit extract," J. Anal. Sci. Technol., vol. 13, no. 1, p. 10, Dec. 2022, doi: 10.1186/s40543-022-00318-5.





Molecular study of metronidazole removal from wastewater by Chlorella vulgaris

Parisa Amani^a, Salma Karamad Yazdanabad^b, Razieh Habibpour^a

Corresponding Author E-mail: amani.parisa@gmail.com

^a Department of Chemical Technology, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran

3313193685, Iran Department of Chemistry

^b Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Abstract: Medicine contamination known as critical environmental issue to ecosystems and human health. Microalgae-based removal approach is a great eco-friendly alternative to conventional wastewater treatment. This study investigated the cellular interaction of the most investigated eukaryotic algae species in wastewater treatment (Chlorella vulgaris) and metronidazole as a water polutant.

Keywords: Photocatalytic / Biocatalytic approach, Chlorella vulgaris, Metronidazole, Molecular docking

Introduction

The excess utilization of pharmaceuticals particularly antibiotics and their improper disposal may risk the evironment and also public health [1]. Antibiotics and their derivatives even at low concentrations could cause adverse effects on human health, natural waters, and ecosystems [2]. Various antibiotics and their metabolites enter into the environment mainly wastewater treatment plants through and pharmaceutical industries [3]. To date, several physical, chemical, and biological treatment techniques have been developed for antibiotics removal [4]. In this regard, microalgae-based approaches has gained increasing attention as effective photocatalytic / biocatalytic remediations for antibiotics and related medicines [5]. Previous studies categorized the main antibiotics removal mechanisms into bioadsorption, bioaccumulation, and biodegradation [3, 5] (Figure 1).



Fig.1. Main mechanisms towards antibiotics removal by microalgae [3].

Metronidazole as a first-generation product of 5nitromidazole is an effective drug for treating infectious diseases caused by bacteria and protozoa in humans and farm animals [6]. Nevertheless, it is a toxic drug which is highly persistent in nature owing to high solubility besides low biodegradibility [7]. Chlorella sp. belongs to chlorophyta has been widely used for antibiotics removal [8]. In the recent studies, researchers have employed Chlorella vulgaris to remove metronidazole from aqueous media namely wastewaters [9, 10].

METHODOLOY

Molecular docking simulations were carried out to identify the main poses of Chlorella vulgaris structure engaged in contacts with metronidazole. The 3D structures of Chlorella vulgaris (5a72) [11] were taken from the Protein Data Bank (PDB) and prepared for docking by adding polar hydrogen atoms and Kollman charges using the AutoDock Tools (ADT) script, resulting in structure files in PDBQ format.

The docking calculations were done with AutoDock Vina (v1.1) [12] using grid box sizes for the interaction site (126,126,126). The configuration exhaustiveness parameter was set to 8.

Results and Discussion

The 9 best interacting poses were determined based on binding affinity. The mentioned structures were analyized to determine the main microalgae residues interacting with metronidazole. The map of noncovalent interactions and the corresponding binding affinities (kcal/mol) are shown in Table 1.

Conclusions

The main Interacting Residues of Chlorella vulgaris with metronidazole Based are as follows: CYS 25, ASN 27, ARG 33, THR 36, GLN 41, ARG 43, SER 45, THR 47, ASP 60, CYS 81, GLY 85, ASN 100, LEU 116, LEU 137, LYS 142, LYS 143, ARG 144, THR 145, ILE 146, LEY 147.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





 Table 1: The 9 best interacting poses of Chlorella vulgaris with metronidazole



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



References

[1] B. Yang, J.-e. Zuo, P. Li, K. Wang, M. Zhang, Effective ultrasound electrochemical degradation of biological toxicity and refractory cephalosporin pharmaceutical wastewater, Chemical Engineering Journal, 287 (2015).

[2] A. Hom-Diaz, Z.N. Norvill, P. Blánquez, T. Vicent, B. Guieysse, Ciprofloxacin removal during secondary domestic wastewater treatment in high rate algal ponds, Chemosphere, 180 (2017) 33-41.

[3] Q. Xiong, L.-X. Hu, Y.-S. Liu, J.-L. Zhao, L.-Y. He, G.-G. Ying, Microalgae-based technology for antibiotics removal: From mechanisms to application of innovational hybrid systems, Environment International, 155 (2021) 106594.

[4] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, N.S. Thomaidis, J. Xu, Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review, Journal of Hazardous Materials, 323 (2017) 274-298.

[5] L. Leng, L. Wei, Q. Xiong, S. Xu, W. Li, S. Lv, Q. Lu, L. Wan, Z. Wen, W. Zhou, Use of microalgae based technology for the removal of antibiotics from wastewater: A review, Chemosphere, 238 (2020) 124680.

[6] M. Sakamoto, K. Takeba, T. Sasamoto, T. Kusano, H. Hayashi, S. Kanai, M. Kanda, T. Nagayama, Determination of Dimetridazole, Metronidazole and Ronidazole in Salmon and Honey by Liquid Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry, Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi), 52 (2011) 51-58.

[7] S.M. Magalhães, C.M. Brêtas, J.M. Brêtas, G.A. Pianetti, M.W. Franco, F.A. Barbosa, Toxic concentrations of metronidazole to Microcystis protocystis, Brazilian journal of biology = Revista brasleira de biologia, 74 (2014) S120-124.

[8] J.-Q. Xiong, M.B. Kurade, B.-H. Jeon, Biodegradation of levofloxacin by an acclimated freshwater microalga, Chlorella vulgaris, Chemical Engineering Journal, 313 (2017) 1251-1257.

[9] X. Zhang, J. Sun, M. Zhao, Enhanced metronidazole removal by binary-species photoelectrogenic biofilm of microaglae and anoxygenic phototrophic bacteria, Journal of Environmental Sciences, 115 (2022) 25-36.

[10] S. Hena, L. Gutierrez, J.-P. Croué, Removal of metronidazole from aqueous media by C. vulgaris, Journal of Hazardous Materials, 384 (2020) 121400.
[11] R. Molina, P. Redondo , B. López-Méndez, M. Villate, N. Merino, F.J. Blanco, J. Valton, S. Grizot, P. Duchateau, J. Prieto and G. Montoya, Crystal Structure of the Homing Endonuclease I-Cvul Provides a New Template for Genome Modification, Journal of Biological Chemistry, 290 (48), pp.28727-28736 (2015).

[12] O. Trott and A. J. Olson, AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. J. Comput. Chem. 31, (2009), 455–461.





A facile green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles as an efficient homogeneous catalyst for the reduction of methylene blue

Atefeh Ebrahimi ^a, Fayezeh Samari^{*a,b}

Corresponding Author E-mail: İsamari@hormozgan.ac.ir ^a Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran ^b Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials Research Center, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

Abstract: In this paper, the extract of the seed extract of Syzygium cumini was used for the preparation of Ag@AgCI NPs with a green approach. UV-Vis spectroscopy, TEM, and XRD were used to characterize synthesized NPs. The catalytic activity of the as-prepared Ag@AgCI NPs was tested for the reduction of Methylene blue at room temperature. Ag@AgCI NPs were found to be a highly active catalyst.

Keywords: silver/silver chloride nanoparticles (Ag@AgCl NPs), Syzygium cumini seed extract, methylene blue (MB).

Introduction

Lately, diverse inorganic nanoparticles such as metals, metal chlorides, and metal oxides have been prepared by different methods. Among them, silverbased nanomaterials have been extensively used due to their wide physical, chemical, biological, and biomedical properties [1–3]. One of the most important silver-based materials is silver chloride because of its usage in antimicrobial agents, wound healing products, deodorants, and as a long-term preservative of drinking water [3].

Nanomaterials have been produced by chemical, physical, or biological routes. The physical and chemical techniques suffer many drawbacks such as employing harmful chemicals and flammable organic solvents, inserting a huge amount of waste into environments, high energy usage, costly and require expensive and sophisticated instruments. Hence, there is a growing request for cheaper, simpler, clean, non-toxic, and ecologically friendly protocols with the aid of utilizing available and renewable resources [2-5]. The biosynthesis methods highlight the utility of natural organisms. Among natural organisms, plants are the best candidate because are easy and simple to sample, cost-effective, safe to handle, have a broad range of biomolecules contents, are easily scaled up, a faster rate without using high energy, pressure, or toxic chemicals[6, 7] .Toxic Chemicals and dyes in the environment are a growing concern. These pollutants may cause serious health effects. The dyes used in various industries are often highly toxic to aquatic organisms. Because of dves' toxicity and carcinogenic properties, the development of a highly efficient and cost-effective catalyst employed technique for the elimination of these pollutants from the environment is essential. Recently, numbers of nanoparticles have been extensively exploited for the degradation of dyes due to their large specific surface area, high physical, chemical, and thermal stabilities, strong

electron transfer abilities, and high activity and efficiency [8].

In the present work, we report the synthesis of Ag@AgCI NPs using Syzygium cumini seed extract at room temperature. The formation of biosynthesized Ag@AgCI NPs is confirmed by UV-Vis spectroscopy and was viewed by TEM. Also, the crystallinity of the synthesized Ag@AgCl NPs was studied by XRD. Furthermore, the catalytic activity of the as-prepared Ag@AgCI NPs was investigated for the reduction of methylene blue (MB) from wastewater in the presence of NaBH₄. To obtain information about the optimal catalytic performance, the effects of reaction pH, catalyst quantity, NaBH4 concentration, and the concentration of MB, were tested.

Experimental Section

Preparation of the Ag@AgCl NPs using seed extract: firstly to obtain seed extract, about 10.0 g of seed powdered was mixed with 150 mL double distilled water and stirred at 80 °C for 30 min. After cooling the filtration was done and the extract was obtained. To green synthesize NPs, 3.0 mL of the extract was mixed with 25 mL of AgNO₃ solution (2.0 mM) under magnetic stirring at room temperature and pH=5, until the color of the mixture changed from yellowish to brown.

of catalytic activity of the Investigation synthesized NPs: The degradation reactions of MB in the presence of NaBH4 was performed to investigate the catalytic activity of Ag@AgCl NPs in an aqueous solution at room temperature. Firstly, A total of 10.0 mL of MB solution was mixed with an appropriate aliquot of fresh NaBH₄ solution (with a concentration of 0.05 M). Subsequently, an appropriate aliquot of the catalyst colloidal solution was added to the above solution under stirring. The was monitored using UV-Vis reaction spectrophotometer at regular intervals of time. The concentration of MB was determined by the



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



absorption peaks at 664 nm, and the MB degradation efficiency was determined using the equation:

$$\mathsf{R} = \left(\frac{\mathsf{A}_0 - \mathsf{A}_t}{\mathsf{A}_0}\right) \times 100$$

where A_0 and A_t are the absorbance at the 0th and tth minutes at 664 nm.

Results and Discussion

The addition of the aqueous seed extract to the silver ions solution caused a color change of the mixture from yellow to brown that confirmed the production of Ag@AgCI NPs. The UV/Vis spectrum of the colloidal solution showed maximum SPR at 427 nm (Fig. 1) which reveals the formation of NPs [9]



Fig.1. SPR spectrum of the synthesized Ag@AgCl NPs using seed extract of Syzygium cumini.

The investigation of diffraction peaks in the XRD analysis (Fig. 2) showed that the presented peaks are corresponding to cubic silver chloride NPs and the face-centered cubic (FCC) structure of silver[9], suggesting that crystalline Ag@AgCl NPs were successfully prepared.



Fig.2. XRD pattern of the green synthesized Ag@AgCI. The morphology and size of the Ag@AgCI NPs were analyzed using TEM. Fig. 3 shows typical TEM images of the synthesized Ag@AgCI NPs. TEM images indicate they are almost spherical with an average size of 27 nm. Also, the image reveals the presence of secondary material capping that may be assigned to bioconstituents from the Syzygium cumini seed extract, which is responsible for the enhanced stability of as-synthesized Ag@AgCI NPs.



Fig. 3. TEM image of the synthesized Ag@AgCI NPs.

The catalytic properties of the synthesized NPs were investigated in the presence of NaBH₄ using MB as the typical organic pollutant target at room temperature. The effect of the pH of the reaction mixture, MB concentration, the quantity of NaBH₄, and the quantity of the catalyst on the degradation of MB was studied and the results are shown in Fig. 4. At the optimum conditions (reaction pH of 3.0, dye concentration of 30 μ M, 2.5 mL NaBH₄ with a concentration of 0.05 M, and 0.3 mL of colloidal solution of Ag@AgCl NPs), the intensity of the absorbance band at 664 nm gradually decreased and nearly disappeared at 2 min, indicating that the degradation of MB is nearly 100%.



Fig.4. Effect of (a) the pH of the reaction mixture, (b) MB concentration, (c) the quantity of NaBH₄, and (d) the quantity of the catalyst on the degradation of MB.

Conclusions

In summary, Ag@AgCI NPs were successfully prepared by a green process using aqueous seed extract of Syzygium cumini. This procedure has the advantages of very mild reaction conditions, clean reaction, elimination of toxic and dangerous reagents and organic solvent, and operational simplicity, which make it useful and attractive for the preparation of Ag@AgCI NPs. Furthermore, the as-prepared Ag@AgCI NPs exhibited excellent catalytic activity for MB dye degradation in the presence of NaBH₄ in



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



water at room temperature. The MB dye completely was degraded instantly, signifying the usefulness of the synthesized Ag@AgCl NPs in effluent treatment (dye degradation) of pharmaceutical, cosmetics, paints, plastics, paper, textiles, and other chemical industries.

References

[1] M. Villanueva-Ibáñez, M.G. Yañez-Cruz, R. Álvarez-García, M.A. Hernández-Pérez, M.A. Flores-González, Aqueous corn husk extract – mediated green synthesis of AgCl and Ag nanoparticles, Mater. Lett. 152 (2015) 166–169.

[2] V. Gopinath, S. Priyadarshini, N. Meera Priyadharsshini, K. Pandian, P. Velusamy, Biogenic synthesis of antibacterial silver chloride nanoparticles using leaf extracts of Cissus quadrangularis Linn, Mater. Lett. 91 (2013) 224–227.

[3] T. Stalin Dhas, V. Ganesh Kumar, V. Karthick, K. Jini Angel, K. Govindaraju, Facile synthesis of silver chloride nanoparticles using marine alga and its antibacterial efficacy, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 120 (2014) 416–420.

[4] M. Eugenio, N. Müller, S. Frasés, R. Almeida-Paes, L.M.T.R. Lima, L. Lemgruber, M. Farina, W. de Souza, C. Sant'Anna, Yeast-derived biosynthesis of silver/silver chloride nanoparticles and their antiproliferative activity against bacteria, RSC Adv. 6 (2016) 9893–9904.

[5] A.A. Kulkarni, B.M. Bhanage, Ag@AgCl Nanomaterial Synthesis Using Sugar Cane Juice and Its Application in Degradation of Azo Dyes, ACS Sustain. Chem. Eng. 2 (2014) 1007–1013.

[6] F. Samari, L. Baluchi, H. Salehipoor, and S. Yousefinejad, "Controllable phyto-synthesis of cupric oxide nanoparticles by aqueous extract of Capparis spinosa (caper) leaves and application in iron sensing," Microchem. J, 150 (2019) 104158.

[7] M. Kamali, F. Samari, and F. Sedaghati, "Low-temperature phyto-synthesis of copper oxide nanosheets: Its catalytic effect and application for colorimetric sensing" Mater. Sci. Eng. C, 103 (2019) 109744.

[8] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, B. Jaleh, and M. Gandomirouzbahani, "In situ green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO2 nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, congo red and methylene blue," Ceram. Int, 42 (2016) 8587–8596.

[9] A. Ebrahimi, F. Samari, E. Eftekhar, and S. Yousefinejad, "Rapid and efficient colorimetric sensing of clindamycin and Fe3+ using controllable phyto-synthesized silver/silver chloride nanoparticles by Syzygium cumini fruit extract," J. Anal. Sci. Technol, 13 (2022) 10.





Effect of La /Ce rare earth elements in perovskite oxide supports as catalyst washcoat: A Review

Hanieh Zarin Toranj^a, Razieh Habibpour^{*a}, Eslam Kashi^a

Corresponding Author E-mail : Habibpour@irost.org

^a Department of Chemical Technology, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST),

Tehran

Abstract: Now a day, the increasing awareness people about the standards of living for pollution air, and environmental protection, pollution from exhaust has become a major and extremely Seriously environmental problem, that sets forward higher provisions for filtration, of catalyst converter. Rare earths like Lanthanum and Cerium have been widely applied in catalyst converters because of well catalytic performance. There have been excellent oxygen storage and high hydrothermal stability, so can been a suitable alternative to platinum group metals.

Keywords:, Catalyst Converter, Rare earth, Perovskite, Lanthanum, Cerium

Introduction

In the recently, with the fast expansion production of vehicles in the world, and also with the increasing awareness people about the standards of living for pollution air and environmental protection, the pollution from exhaust has become a major and extremely Seriously environmental problem, that has get people's attention. The major pollutants of vehicle exhaust are carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NOx) like No or No2, unborn hydrocarbons (HC) and particulate matter (PM) and amount sulfur dioxide (SO₂), and other toxic material [1], [2]. this of the pollutants are harmful to humans that be created some sicknesses like asthma, bronchitis and cancer and are also harmful to the environment, causing photochemical smog and acid rain. To reducing pollution of the exhaust, modern automobiles are equipped with a device that enables conversion of toxic emissions into non-harmful species, which called a catalytic converter [3]. Catalyst converter can reduce emissions of CO, NOx and HC with the following Eas: [4]

$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$	(1)
$2CO+2NO\rightarrow 2CO_2+N_2$	(2)
$HC+O_2 \rightarrow 2CO_2+H_2O$	(3)
$HC+NO \rightarrow CO_2+H_2O+N_2$	(4)

Observed that exhaust gases from combustion engines can reach temperatures until to 1000 °C or upper than, so the choice of material and the best method for synthesis become important. r-Al₂O₃ due to its large specific surface area and advantages in porosity, is the most common material that used in support. When the toxic gases adsorb on the catalyst surface, stop the reaction and cause to catalyst lose their catalyst activity, while some substance like rare earth elements has properties that can increase the sulfur insistence of the catalyst [5].

structures and design of the metal oxide catalyst have been known as very important functional materials in the fields of catalysis. As you are aware perovskite catalysts are externally used in catalytic filtration of vehicle exhaust for its high thermal stability, low cost and because of it features has good redox property, and exhibit great CO oxidation performance [6], [7]. for oxidation reactivity of perovskites be observed that for soot combustion has been related with the plenty of superficial oxygen weakly chemisorbed on the surface and able to richen. typical formula of Perovskite follows a ABO₃ [8]. Fig 1. Display the Structured of catalyst converter in perovskite type.

Experimental Section

To prepare this type of perovskite, sol-gel methods are usually used, for example Higo et al.[9] takta using this method. They are dissolved metal nitrate in water, then added citric acid and ethylene glycol to the solution, after that evaporated at ca. 353 K for 16 h. finally was calcined at 1123 K for 10 h. Pacella et al.[10] synthesized there provskite with the conventional citrate method. Added citric acid to to the aqueous solution of the cations, then mixed oxides, La_2O_3 and CoO under stirring.solution heated at 80 °C untill obtain a wet-gel, then treated at 400 °C for 2 h in air, after that calcined at 650 °C for 6 h.

Results and Discussion

a mong the rare earths lanthanum (La) and cerium (Ce)are more observed than the others rare earths in catalytic purification of automobile exhausts, because lanthanum has demonstrated higher reactivity in an oxidation process when there are in perovskite structure, also Ce has excellent oxygen storage capacity.[1]

La properties in catalyst converter

it was reported in 1971 that perovskite of lanthanum oxide was proposed an economic replacement for noble metals in exhaust catalyst. as we know exhaust motor gas has high temperature that causes the crystal conversion of the scattering layer with high porosity, so decreases the specific surface area, Adding lanthanum oxide can enhance the temperature of phase transformation and preserve the specific surface area stable [11].



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Ce properties in catalyst converter

the special advantages of the Ce can to point oxygen storage capacity, anti-poisoning ability of catalyst and well catalytic activity. Addition Ce cause to prevent the stability of SO₂ and loosen the adsorption of sulfate on catalyst surface. Based on the reports on Ce-based doping catalysts, the performance of additives in various catalysts is variant and they are universally distributed into two types. One support the reaction between soot and CeO2 catalysts for oxidation, without direct intervention. Another is the interaction by CeO₂ and direct participation in the soot oxidation reaction. The former promotes the effect by producing reactive oxygen species or enhancing contact among the catalysts and the soot, and the second react with the soot by CeO2.Also reported that CeO₂ grain growth can be effectively repressed by the formation of solid solutions, so the modified Ce can display modified catalytic activity cause to the ceria since thermal inactivation[12].

Applications of Ce, La with the Combination of others element for the catalytic converter of automobile exhaust or soot particles in article have been reported in this section:

Wu et al. [13] precipitated platinum synthesized on La2O3 nanorods by membrane bubble decline method. Pt / La2O3-R catalysts showed catalytic activity and high redox capacity due to the morphology of La₂O₃-R rods and the firm interaction amongst Pt and La₂O₃. Abundant surface oxygen species were useful for NO-NO2 oxidation, which can oxidize soot to CO₂. Hernandez et al. [8] prepared a collection of perovskite oxide catalysts La_{0.6}Sr_{0.4}BO₃ (B = Fe, Mn, Ti). The attributes of the B-site cation can alter the charge recovery mechanism, morphology, structural symmetry, and redox properties of the catalysts. Perovskite catalysts doped with iron and manganese displayed the same catalytic behavior, that was better to Ti-doped catalysts. This was due to the vacancy of oxygen and Mn4+ cations in iron-doped perovskite and manganese-doped. Feng et al. [14] studied perovskite-type La_{1-x}K_xFeO_{3-δ} nanotubes, which were successfully made via an ordinary electrospinning technique after calcination at 700 ° C and used as a catalyst to remove soot. The structure of macro / mesoporous nanotubes can improve the transport capacity of soot particles and enhancement the chance of contact for the soot catalyst. To formation the structure, defined amount of K+ was adding into LaFeO₃₋₅, which can prevent the growth of crystallite at high temperatures. The temperature of 10%, 50% and 90% reactant conversion of rare earth catalysts reported on table 1.





Table 1: The temper	ature of reactant	conversion of rare
earth catalys	sts in the catalys	converter

Catalyst	T 10	T50	Т90	Reference	
La _{0.9} Ca _{0.1} FeO ₃	307	404	439	[16]	
La _{0.7} Ca _{0.3} FeO ₃	262	404	446	[10]	
Ce _{0.6} Zr _{0.3} Pr _{0.1} O ₂	354	403	439	[17]	
La ₂ O ₃	334	430	479	[10]	
Pt/La ₂ O ₃	266	369	417	[10]	

Conclusions

In recent years, by the fast development of automobile production or all the motor vehicles all over the world the pollutions from exhaust has become a prominent and extremely Seriously environmental problem. Therefore, the decline and deletion of vehicle exhaust pollutants is a main task for catalytic converter of vehicle exhaust. Today using of rare earth elements is commonly for the exhaust automobile catalyst. There have some properties such as high hydrothermal stability, oxygen storage and release capacity, high active catalyst and anti-poisoning ability. Among the rare earth elements La and Ce are applicate in the catalyst convertors. when there are in perovskite structure with transition metal element and others promoter display a good performance and can be a suitable alternative to platinum group metals.

References

- L. Wang, X. Yu, Y. Wei, J. Liu, and Z. Zhao, "Research Advances of Rare Earth Catalysts for the Catalytic Purification of Vehicle Exhausts," J. Rare Earths, 2021.
- [2] R. Manojkumar, S. Haranethra, M. Muralidharan, and A. Ramaprabhu, "IC Engine emission reduction using catalytic converter by



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



replacing the noble catalyst and using copper oxide as the catalyst," Mater. Today Proc., vol. 45, pp. 769–773, 2021.

- [3] A. H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang, and Z. Zhu, "Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors," Catal. Rev. - Sci. Eng., vol. 63, no. 1, pp. 1–67, 2021, doi: 10.1080/01614940.2020.1743420.
- [4] S. Rood, S. Eslava, A. Manigrasso, and C. Bannister, "Recent advances in gasoline three-way catalyst formulation: A review," Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng., vol. 234, no. 4, pp. 936–949, 2020.
- [5] L. Tang, Z. Zhao, Y. Wei, J. Liu, Y. Peng, and K. Li, "Study on the Coating of Nano-particle and 3DOM LaCoO 3 Perovskite-type Complex Oxide on Cordierite Monolith and the Catalytic Performances for Soot Oxidation : The Effect of Washcoat Materials of Alumina, Silica and Titania," Catal. Today, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.06.016.
- [6] T. Higo et al., "Perovskite lattice oxygen contributes to low-temperature catalysis for exhaust gas cleaning," RSC Adv., vol. 9, no. 39, pp. 22721–22728, 2019.
- [7] S. Dey and G. C. Dhal, "Controlling carbon monoxide emissions from automobile vehicle exhaust using copper oxide catalysts in a catalytic converter," Mater. Today Chem., vol. 17, p. 100282, 2020.
- [8] W. Y. Hernández, M. N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, and P. Vernoux, "La/Srbased perovskites as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters," Catal. Today, vol. 258, pp. 525–534, 2015.
- [9] T. Higo et al., "Perovskite lattice oxygen contributes to low-temperature catalysis for exhaust gas cleaning," RSC Adv., vol. 9, no. 39, pp. 22721–22728, 2019, doi: 10.1039/c9ra03050f.
- [10] M. Pacella et al., "Applied Catalysis B: Environmental PGM-free CuO / LaCoO 3 nanocomposites: New opportunities for TWC application," vol. 227, no. January, pp. 446–458, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.053.
- [11] C. Tian et al., "Toward the Design of a Hierarchical Perovskite Support: Ultra-Sintering-Resistant Gold Nanocatalysts for CO Oxidation," 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b00483.
- [12] L. I. U. Shuang, W. U. Xiaodong, W. Duan, and R. A. N. Rui, "Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review," J. Rare Earths, vol. 33, no. 6, pp. 567–590, 2015.
- [13] Q. Wu et al., "Efficient Catalysts of La2O3 Nanorod-Supported Pt Nanoparticles for Soot

Oxidation: The Role of La2O3-{110} Facets," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 58, no. 17, pp. 7074– 7084, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01018.

- [14] F. Fang et al., "Fabrication of perovskite-type macro/mesoporous La1-xKxFeO3-Δ nanotubes as an efficient catalyst for soot combustion," Appl. Catal. B Environ., vol. 236, no. 2010, pp. 184–194, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.030.
- [15] S. Keav, S. K. Matam, D. Ferri, and A. Weidenkaff, "Structured perovskite-based catalysts and their application as three-way catalytic converters—a review," Catalysts, vol. 4, no. 3, pp. 226–255, 2014.
- [16] M. Zhao et al., "Fabrication of La1-xCaxFeO3 perovskite-type oxides with macro-mesoporous structure via a dual-template method for highly efficient soot combustion," J. Rare Earths, vol. 38, no. 4, pp. 369–375, 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.06.009.
- [17] R. Schmitt et al., "A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions," Chem. Soc. Rev., vol. 49, no. 2, pp. 554–592, 2020, doi: 10.1039/c9cs00588a.
- [18] Q. Wu et al., "Efficient catalysts of La2O3 nanorod-supported Pt nanoparticles for soot oxidation: the role of La2O3-{110} facets," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 58, no. 17, pp. 7074– 7084, 2019.





Enzyme mimic design based upon periodic mesoporous organosilica material

 Sedigheh Abedanzadeh *a, Babak Karimi ^b, Ali A. Moosavi-Movahedi ^c Corresponding Author E-mail: abedanzadeh@gmail.com
 ^a Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran 15719-14911, Iran
 ^b Department of Chemistry and Research Center for Basic Sciences & Modern Technologies (RBST), Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137- 66731, Iran
 ^c Institute of Biochemistry and Biophysics (IBB), University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract: In the present study, a periodic mesoporous organosilica (PMO) framework was prepared with further modificatons and used as a support to incorporate the iron protoporphyrin IX hemin as an excellent biocatalyst with intrinsic peroxidase-like activity.

Keywords: Nanozyme, Biomimetic, Mesoporous materials

Introduction

Since artificial enzymes are alternatives to natural enzymes, they can be extensively applied in industrial and medical fields.[1] The ultimate goal in artificial enzyme research is to introduce a synthetic model to diminish the drawbacks of natural enzymes. Although natural enzymes have high substrate specificity along with high catalytic efficiency, they suffer from chemical and thermal instability in harsh reaction conditions along with high costs of preparation, purification and storage. [2] A promising type of ordered mesoporous silica materials known as PMOs (periodic mesoporous organosilica) were extensively explored due to their unique properties including high thermal stability, permanent porosity, and huge surface area which make them be widely used specifically in biological applications. [3]

Experimental Section

To a mixture of modified PMO in dry THF, [4] hemin was added. The reaction mixture was stirred vigorously for 24 hours at ambient temperature under inert atmosphere. The final product was filtered and washed with water and acetone and then dried to give the final nanomaterial.

Results and Discussion

The peroxidase-like nanomaterial was designed, synthesized and fully characterized using several techniques such as N2 adsorption-desorption analysis, thermal gravimetric analysis (TGA), infrared Fourier transform (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Peroxidase-like activity of the current nanomaterial was evaluated using 2,2'-Azinobis [3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid]-diammonium salt (ABTS) in the presence of H₂O₂ in neutral pH condition. Michaeilis-Menten kinetic parameters indicated enhanced affinity toward substrate.



Conclusions

Relying on the biomimetic approach, a peroxidase mimic nanozyme was successfully fabricated based on a promising type of ordered mesoporous silica materials known as PMOs. Hemin, as an excellent biocatalyst with intrinsic peroxidase-like activity, was successfully immobilized into the modified PMO pores. To determine the peroxidase-like activity of synthetic nanomaterial, a colorimetric method was developed in the presence of hydrogen peroxide by monitoring the absorbance of produced oxidized ABTS from ABTS at 414 nm. Compared with natural HRP, this artificial enzyme is economical, recyclable, thermally and chemically stable, easily prepared and stored.

References

[1] Z. Thompson and J. A. Cowan, Small, 2020, 16, 2000392.

[2] H. Wang, K. Wan and X. Shi, Advanced Materials, 2019, 31, 1805368.

[3] B. Karimi, M. Khorasani, H. Vali, C. Vargas and R. Luque, ACS Catalysis, 2015, 5, 4189-4200.

[4] B. Karimi, D. Elhamifar, O. Yari, M. Khorasani, H. Vali, J. H. Clark and A. J. Hunt, Chemistry–A European Journal, 2012, 18, 13520-13530.





Comparison of three methods for ZnO Synthesis

Somayeh Sohrabi, Mina Mokhtari, Mostafa Keshavarz Moraveji* *Corresponding author's email: moraveji@aut.ac.ir ^a Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Abstract:

In this research work, three methods have been proposed for ZnO synthesis. The first two methods have been taken place at 100 °C, while the third method is a room temperature synthesis whivh utilizes glycerol as size contorling agent. The XRD and FTIR spectrums of ZnO nanoparticles have been compared. **Keywords:** ZnO, biophotocatalyst, amoxicillin

Introduction

Advanced oxidation methods are excellent choices for the decomposition of many organic pollutants, including pharmaceuticals [1]. one-step simultaneous synthesis and immobilization of Zn/ZnO nanowires have been reported in [2]. After 90 min, an efficiency of 88.5% has been achieved for degradation of ciprofloxacin, in which after 5 sequential cycles, a slight reduction in efficiency is observed. ZnO has shown β -lactam degradation [3].

In this research work, the functional groups and crsytall strusture zno with synthesis methods are investigated.

Experimental Section

The first method, a solution of 1.5 M zinc chloride has been added with a flowrate of 1.1 ml/min to 2.5 M NaOH. After mixing the solution for 2h at 100 °C, the nanoparticles have been rinsed 5 times with isopropyl alcohol and water. Followed by sonication for 10 min, centrifuging for 15 min, at 5000 rpm, through drying in an oven at 80 °C, the ZnO nanoparticles were obtained. In the second method, all steps are identical to the first, but the hydroxyl source is 2.5M KOH. The third method focuses upon room temperature synthesis in which, a polyol substance (glycerol) was added to ZnCl₂ aqueous solutions with a certain mole ratio of glycerol to Zn²⁺ in order to have roles in the size and shape control of the forming ZnO nanoparticles. Then as a result of room temperature mixing of an alkaline solution with a high concentration ZnCl₂ solution containing glycerol, a white emulsions is generated which is washed twice with water and ethanol, respectively, and centrifuged (6000 rpm, 10 min). After drying in an oven at 80 °C, the ZnO nanoparticles are ready to use.

The characterization tests includes XRD and FTIR. FTIR is collected using a Perkin-Elmer Spectrum, Frontier model, Version 10.03.06 (Perkin-Elmer Instruments, Norwalk, CT, USA) in the range of 400– 4000 cm⁻¹. The XRD patterns of ZnO nanoparticles were collected from 30 to 80°in 2e at a scan rate of 0.032°/s. The crystallite size was calculated from peak broadening using the Sherrer formula. The phase of samples has been detected by means of XPert HighScore Plus software.

Results and Discussion

The FTIR analysis (Fig.1.c) is performed for ZnO nanoparticles which are attained by the three methods. Stretching Zn-O peaks are evident in the range of 402-668 cm⁻¹ for all the methods [4]. Peaks around 870-1000 cm⁻¹ denote Zn-OH. For 2nd method, these peaks are more highlighted with respect the two other methods in terms of intensity and quantity. Peaks in the range of 1200-1500 cm⁻¹ can be attributed to the C-OH bond, the OH group of isopropyl alcohol, which is used for washing ZnO nanoparticles. These peaks signify the in-plane bending vibration of the -OH group [5,6]. For the third sample, the latter peak has more intensity which may be originated from OH groups due to glycerol. In addition, there are peaks due to C-O peaks around 1100-1200 cm⁻¹ wavenumbers [7]. Around 1700 cm⁻¹ ¹, the associated peak is the C=O of the carboxylic group [8,9], A sharp H-O-H stretching peak at 2000 cm-1 has also been detected for the third sample[6]. The absorption of atmospheric CO₂ on the metallic cations can be identified by the peak at 2300 cm⁻¹[10]. The peaks near 2800-2900 cm⁻¹ represent the asymmetric and symmetric -CH stretching modes of -CH₂ groups, which are sharper for the 3rd sample, and they are not visible. Peaks attributed to the stretching vibration of the OH group have been detected for wavenumbers above 3600 cm⁻¹. The existence of O-H stretching and hydrogen bonding due to alcohol or water molecules can be found associated with the peak at 3400 or 3300 cm⁻¹ [11,12].



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.1. FTIR spectrum of ZnO with different synthesis procedures

In the XRD patterns (Fig.1.a) of ZnO synthesis via the first method, there are ten peaks that are associated with ZnO including $31.8921^{\circ}(100)$, $34.5469^{\circ}(002)$, $36.3699^{\circ}(101)$, $47.6643^{\circ}(102)$, $56.7293^{\circ}(110)$, $62.8549^{\circ}(103)$, $68.0238^{\circ}(122)$, $69.1805^{\circ}(201)$ 72.7766° (004) and 76.9797° (202) [8].

The second, method represents all the peaks, but the third one has the first five peaks and the peak (102) and (002), is shifted towards lower diffraction angle.

Moredetailed crystal study of ZnO nanoparticles reveal that the d-spacing of 1, 2, and 3 samples is equal to 2.47 Å, 2.47 Å, 1,99 Å and the crystallite size of them is 26.44 nm, 28.23 nm, 62.63 nm. However, its reduced d-spacing and increased crystallite size may refer to the existence of glycerol in the third sample causing the particles to be more compact. The value of I(002)/I(100) ratio represents c-axis growth with respect to its normal direction for ZnO synthesis via the three approaches are 1.02, 1.12, and 1.10 [13].



Fig.2. XRD spectrum of ZnO with different synthesis procedures

The first two methods utilize heat and hydroxide form of zinc that is $Zn(OH)_2$. However, in the 3rd method glycerol acts as not only catalyst but also a steric hindrance. So, a more uniform nucleus in terms of shape and size is expected. The reproduced glycerol during ZnO synthesis, can assist the avoidance of agglomeration of this product. All the methods lead to ≥ 2 hydroxyl groups surrounding Zn molecules. In addition to the number of OH radicals, the release rate of OH ⁻ ions is influential on synthesis [14].

Conclusions

The FTIR of all samples Zn-O, ZnOH, C-O, C=O, and OH vibrations.

The XRD results show that all samples are crystalline. Moreover, the d-spacing of ZnO sample of the third method is the smallest. Glycerol content in this sample is responsible for the more compact structure. I(002)/I(100) ratio of the three samples, which indicates c-axis growth with respect to its normal direction is very near for sample 2 and 3.

The results show that room-temperature ZnO synthesis is also possible.

References

[1] M. Farzadkia et al., Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO_2 nanoparticles, J. Environ. Health Sci. Eng. 13 (2015) 35.

[2] M. Mirzai, F. Akhlaghian, F. Rahmani, Photodegradation of ciprofloxacin in

water using photocatalyst of zinc oxide nanowires doped with copper and cerium oxides, Water Environ. J. 34 (3) (2020) 420-431.

[3] Deshpande, A.D., K.G. Baheti, and N.R. Chatterjee, Degradation of β -lactam antibiotics. Current Science, 2004. **87**(12): p. 1684-1695.

[4] Senthilkumar, N., et al., Synthesis of ZnO nanoparticles using leaf extract of Tectona grandis (L.) and their anti-bacterial, antiarthritic, anti-oxidant and in vitro cytotoxicity activities. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(18): p. 10347-10356.

[5] Sharma, R.K., P. Ganesan, and V.V. Tyagi, Long-term thermal and chemical reliability study of different organic phase change materials for thermal energy storage applications. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016. **124**(3): p. 1357-1366.

[6] Doan Thi, T.U., et al., Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. RSC Advances, 2020. **10**(40): p. 23899-23907.

[7] Mohamad Sukri, S.N.A., et al., Cytotoxicity and antibacterial activities of plant-mediated synthesized zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Punica granatum (pomegranate) fruit peels extract. Journal of Molecular Structure, 2019. **1189**: p. 57-65.

[8] Jafarirad, S., et al., Biofabrication of zinc oxide nanoparticles using fruit extract of Rosa canina and their toxic potential against bacteria: A mechanistic approach. Materials Science and Engineering: C, 2016. **59**: p. 296-302.

[9] Haroun, A.A. and A.M. Youssef, Synthesis and electrical conductivity evaluation of novel hybrid poly (methyl methacrylate)/titanium dioxide nanowires. Synthetic Metals, 2011. **161**(19): p. 2063-2069.

[10] Al-Shabib, N.A., et al., Biogenic synthesis of Zinc oxide nanostructures from Nigella sativa seed: Prospective role as food packaging material inhibiting broad-spectrum quorum sensing and biofilm. Scientific Reports, 2016. **6**(1): p. 36761.

[11] Agrawal, N., et al., Superhydrophobic palmitic acid modified ZnO nanoparticles. Ceramics International, 2017. **43**(16): p. 14271-14276.

[12] Thakur, A., et al., Microwave-assisted polycondensation for screening of organically-modified TiO2/SiO2 catalysts. Applied Catalysis A: General, 2020. **595**: p. 117508.

[13] Lee, S., et al., ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. Superlattices and Microstructures, 2008. **43**(4): p. 330-339.

[14] Mahamuni, P.P., et al., Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity. Biochemistry and Biophysics Reports, 2019. **17**: p. 71-80.





Bismuth-decorated copper oxide crystals; an efficient design for photocatalytic removal of antibiotics from water

Zeynab Khazaee *a, Alireza Mahjoub *a

Corresponding Author E-mail: z.khazaee@modares.ac.ir, mahjouba@modares.ac.ir ^a Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract: A low-cost composite of CuO nanoneedles and bismuth nanocrystals has been fabricated by a facile reduction route. The designed photocatalyst has been investigated through various techniques, i.e. XRD, SEM, TEM, and UV-vis diffuse reflectance. SEM and TEM images confirmed the growth of hexagonal prisms of metallic bismuth nanocrystalson the CuO nanoneedles. The results from UV-Vis DRS showed that the Bimodified CuO samples have a wider visible light response and smaller band gap compared to the pure phase CuO. The visible light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics was dramatically enhanced on the CuO/Bi composites during 90 min reaction time which is ~2 times that of the pristine CuO. The synergistic effects of light absorption of Bi crystals and the contact between the two components at the interface of CuO and Bihave led to high photocatalytic performance of the nanocomposite. **Keywords:** Photocatalysis, Copper Oxide, Bismuth crystal, Ciprofloxacin, Ofloxacin.

Introduction

Copper-based oxides efficient known as photocatalysts have received wide attention due to their fascinating photonic and electronic properties. CuO with a band gap of ~ 2.4 eV known as a potential photocatalyst which is activated under visible light irradiation [1]. However, the fast recombination rate of photogenerated charge carriers may greatly hinder its practical applications. One way to overcome this issue is to load metal element doping. Recently, many studies have investigated the low-cost plasmonic Bi nanocrystals to improve the charge transfer and extend light response of the host semiconductors. The chemical reduction of bismuth ion (Bi³⁺) to its metallic form (Bi⁰) can lead to a small energy overlap between the CB and VB and strong resonant optical absorption [2]. Herein, we explore the effects of decoration of bismuth nanocrystals on CuO semiconductor. We utilized а facile ultrasonication method to obtain copper oxide nanocrystals and chemical reduction route for Bi crystal growth using NaBH₄ as a reductant agent. The as-synthesized CuO and Bi-decorated CuO photocatalysts are characterized by powder X-ray infrared diffraction (XRD), Fourier-transform spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic activity of the products is tested in degradation of four antibiotics including ciprofloxacin (Cip) and ofloxacin (Ofl), under visible light illumination, further confirmed by UV-Vis absorption spectra.

Experimental Section

Synthesis of CuO and Bi/CuO

CuO was prepared by a hydrothermal method. Copper (II) acetate $Cu(OAC)_2.H_2O$, bismuth nitrate $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, sodium hydroxide NaOH, and sodium borohydride NaBH₄ were purchased from Sigma-Aldrich. All the chemicals used without further purification and aqueous solutions were prepared with de-ionized (DI) water. In a typical procedure, 10 mmol $Cu(OAC)_2$.H₂O was dissolved in 40 mL DI water to form a transparent blue solution. The solution was stirred for 15 min, and then transferred to ultrasonication bath for 20 min at room temperature.

Bi(NO₃)₃.5H₂O (with the molar ratio of Bi to Cu at 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20 respectively) was added to the above solution and stirred for 30 min. Then, NaBH₄ solution with the molar ratio to Bi was added into the above mixture. The suspension ultrasonicated for 30 min. The resulting black solid was collected by centrifugation and washed with EtOH and distilled water, and finally dried at 70 °C to give the target product. The catalysts were labeled as Bi_x/CuO (X=0.05, 0.10, 0.15, 0.20), where X denoted as the molar fraction of Bi.

Characterization of samples

The crystalline phase of the product was studied by X-ray diffraction (XRD) using Cu/K α (λ =1.54060 Å) irradiation in the 20 range of 3 to 80° with a 0.026° (°2Theta) step size. The morphology of the samples was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM, XL30 Philips) and transmission electron microscopy (TEM) (Philips-CM30 instrument). Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Shimadzu-8400S spectrometer in the range of 400–4000 cm⁻¹ using KBr pellets. The UV/Vis absorption spectra were Shimadzu-UV-2550-8030 recorded usina spectrophotometer in the range of 200-800 nm.

Results and Discussion

structure

XRD patterns were investigated to study the crystal structure. **Figure 1** indicated the monoclinic CuO phase with JCPDS card No. 89-5896. The pattern of



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



CuO shows the characteristic diffraction peaks at 2θ = 32.6°, 35.6°, 38.8°, 48.8°, 61.6° and 66.4.4°, corresponded to the (110), (002), (111), (202), (113), and (311) planes, respectively [3]. XRD pattern of the Bi-modified sample (CB_{0.15}) shows intense peaks at 2θ = 11.1°, 18.0°, 19.5°, 21.1°, 28.2°, and 37.2° which are corresponded to the crystal planes of metallic Bi nanoparticles [4].



Fig. 1. XRD patterns of the pure phase CuO and CB_{0.15} sample.

The effect of Bi loading on Cu-O binds was investigated via Fourier transform infrared (FTIR) absorption. **Figure 2** depicted main stretching and bending vibrations of the as-synthesized catalysts at 450-620 cm⁻¹, 1325, and 1381 cm⁻¹ related to Cu-O-Bi and Bi-OH bonds, and NO_3^{-1} ions, respectively, The obtained results confirm the existence of Bi nanoparticles on CuO crystals in the composite.



Fig. 2. FT-IR spectra of the as-synthesized samples. SEM images were prepared to study the morphology of the materials. As shown in **Figure 3a**, the pure phase CuO has ball-like distribution of nanoneedles with average height of 90 nm and diameter of 10 nm. **Figure 3b** illustrates SEM image of CB_{0.15} sample, indicating hexagonal prisms of metallic bismuth nanocrystals. Moreover, TEM image of CB_{0.15} catalyst in the **Figure 3c** confirms the formation of a desirable junction at the interface of CuO nanoneedles and Bi nanocrystals, which is in favor of the charge transfer in the composite.



Fig. 3. SEM images of (a) the pure phase CuO, (b) CB_{0.15}, (c)TEM image of CB_{0.15} composite.

The optical properties of the pure phase CuO and Bimodified samples was investigated by UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS). As shown in **Figure 4**, the absorption edge of the pristine CuO is located 710 nm, while the absorption bands for CB_x catalysts red shifted to about 770 nm. Based on the results from UV-Vis absorption and using Kubelka-Munk function, the calculated band gaps for CuO, CB_{0.05}, CB_{0.10}, CB_{0.15}, and CB_{0.20} are 2.38, 2.38, 2.37, 2.13 and 2.10 eV, respectively. The results clearly shows that by increasing of Bi content, the visible light absorption of the composite could enhance. This phenomenon can be due to the role of bismuth crystals as individual light absorption centers.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 4. (a) UV–Vis diffuse reflectance and (b) The obtained band gaps from the curves of (ahv)² versus hv. **Photocatalytic Degradation of antibiotics**

The photocatalytic activity of the as-prepared samples was investigated by the degradation of two antibiotics: Ciprofloxacin (Cip) and Ofloxacin (Ofl). The photocatalytic process was carried out under visible light irradiation. Figure 6a and 6b depicted the adsorption after 30 min and photocatalytic removal of Cip and Ofl antibiotics after 90 min degradation process. As can be seen, the change of concentrations during adsorption-desorption equilibrium in the absence of light was not considerable. As seen, the CB_{0.15} sample showed the highest photocatalytic degradation activity for the removal of both antibiotics, and 41%, 68%, 88%, 96%, and 96% of degradation efficiencies for Cip and 45%, 72%, 83%, 95%, and 95% for Ofl were obtained over the CuO, CB0.05, CB0.10, CB0.15, and CB0.20 under visible light irradiation, respectively. The obtained results show the ability of the Bi-modified CuO photocatalysts to rapidly degrade the antibiotics under visible light.





Conclusions

In summary, this work reports synthesis of bismuth nanocrystals on CuO nanoneedles via reduction of Bi ions in the presence of NaBH₄, as reductant agent. The photocatalytic activity of the designed composite was evaluated by degradation of ciprofoxacin and ofloxacin antibiotics. The results from UV-Vis DRS showed that the Bi-modified CuO samples have a wider visible light response and smaller band gap compared to the pure phase CuO.

The highest photocatalytic degradation rates of Cip and Ofl observed over the $CB_{0.15}$ sample at 90 min reaction time which is ~2 times that of the pristine CuO. The synergistic effects of light absorption of Bi crystals and the contact between the two components at the interface of CuO and Bi lead to high photocatalytic performance of the nanocomposite.

References

[1] H. Li, Z. Su, S. Hu, Y. Yan, Free-standing and flexible Cu/Cu2O/CuO heterojunction net: a novel material as cost-effective and easily recycled visiblelight photocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 207 (2017) 134-142.

[2] S. Wu, Z. Xu, J. Zhang, M. Zhu, Recent Progress on Metallic Bismuth-Based Photocatalysts: Synthesis, Construction, and Application in Water

Purification, Solar RRL, 5 (2021) 2100668. [3] D. Zhu, L. Wang, W. Yu, H. Xie, Intriguingly high thermal conductivity increment for CuO nanowires contained nanofluids with low viscosity, scientific reports, 8 (2018) 1-12.

[4] Z. Wang, C. Jiang, R. Huang, H. Peng, X. Tang, Investigation of optical and photocatalytic properties of bismuth nanospheres prepared by a facile thermolysis method, The Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 1155-1160.





Photoelectrocatalytic enzymeless glucose oxidation using dandelion-like CoOx nanostructures decorated with CdS nanoparticles

Maysam Ashrafi ^a, Abdollah Salimi ^{*a,b}

Corresponding Author E-mail: absalimi@uok.ac.ir

^a Department of Chemistry, University of Kurdistan, 66177-15175, Sanandaj, Iran

^b Research Center for Nanotechnology, University of Kurdistan, 66177-15175, Sanandaj, Iran

Abstract: Photoelectrochemical sensing is a new strategy for the development of clinical and environmental monitoring. Here, we present a new nanocomposite of cadmium sulfide decorated on cobalt oxide nano dandelion (CoOx NDs/CdS NPs) aimed at glucose monitoring. Furthermore, photoelectrocatalytic activity of the nanocomposite toward oxidation of glucose under visible light irradiation is investigated.

Keywords: CdS Quantum Dots, Dandelion Cobalt oxide nanostructure, Photoelectrocatalytic, Enzymeless glucose detection.

Introduction

Non-enzymatic catalysts used for glucose oxidation in biosensor fabrication and energy conversion are of great interest. Various metal nanoparticles can appropriately improve the performance of nonenzymatic electrochemical glucose biosensors. Here, CoOx has been applied as a cost-effective material with interesting properties such as fast response time, non-toxicity, appropriate selectivity, proper conductivity, and high electrocatalytic activity for electrooxidation of glucose [1]. Quantum dot semiconductors with excellent optical properties combined with nanomaterials for improving of photoelectrocatalytic activity. It has been indicated that CdS QD as one of the most popular semiconductor materials which can be activated through visible light irradiation to incrase the photocelectrocatalytic activity [2].

Experimental Section

The CoOx NDs/CdS NPs were fabricated in two steps by the hydrothermal method. cobalt chloride and urea were dissolved in the separate plates . In the next step, CoOx nano dandelions was dispersed

. Then, Cd (CH3COO)2•2H2O and thiourea (CH4N2S) was added to that mixture.

Results and Discussion

Figure 1a shows the typical SEM images of CoOxNDs after CdS deposition Figure 1b shows the electrocatalytic activity of GC/CoOx NDs modified electrode toward glucose oxidation in the dark and under visible light irradiation.



Fig.1. (a) TEM images CoOx NDs/CdS NPs (b) CV responses of GCE/CoOx NDs/CdS NPs 1 mM glucose in dark and under visible light irradiation in 0.05 M NaOH

Conclusions

The CoOx NDs/CdS NPs nanocomposite exhibited outstanding electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity toward glucose oxidation in both alkaline and physiological pH solution(7.4). The proposed fabricated system have been used for micromolar detection of glucose in real sample.

References

- [1] H. Okabe, J. Akimitsu,et al, "Low-temperature magnetoresistance of layered cobalt oxides Nax CoO2," Physica B: Condensed Matter, vol. 378– 380, no. SPEC. ISS., pp. 863–864, 2006.
- [2] T. Maiyalagan, K. a Jarvis, et al, "Spinel-type lithium cobalt oxide as a bifunctional electrocatalyst for the oxygen evolution and oxygen reduction reactions.," Nature communications, vol. 5, no. May, p. 3949, 2014.





Development of Ag-modified Zeolite as HC-Trap in automotive cold-start emission control

Morteza Taghavi a, Peyman Taghavi a, Moslem Azizi a, Bahareh Fahimirad a , Ladan Kamalzadeh a*, Nasrin Ebrahimabadi a, Mina Asiabi a Corresponding Author E-mail: Kamalzadeh@irandelco.com

^a Iran Delco company, Tehran, Iran.

Abstract: In this work, modified zeolite was successfully synthesized with different percentages of Ag (0.7%, 2%, 4%) by a cation exchange method. Then to identify the structures formed, characterization of Ag-ZSM-5 was done by XRD, FE-SEM, and BET. After confirming the synthesized structures, the impact of ions of Ag on the zeolite framework (ZSM-5) investigated. The results shown that the modification of zeolites with Ag 2% has a better performance compared to other percentages of Ag. Also, the experimental results indicated that Ag-ZSM-5 can adsorb Toluene in cold-start step in both dry and wet conditions. Keywords: Toluene-TPD, Ag-ZSM-5, cold-start

Introduction

To remove of hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), and nitrogen oxides (NOx) from the exhausts use from the three-way-catalyst (TWC), but these catalysts active after the so called "light -off" temperature (temperature up to 200 oC). As a result none of them can degrade hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), and nitrogen oxides (NOx) from the exhausts when temperature of exhaust gas is below 200 °C [1].

Absorbents are materials that used to trap hydrocarbons, which include: Palygorskite, organic metals, activated carbon and etc.Currently, between types of adsorbents, zeolite preferred as a HC-Trap due to special structures, thermal stability and heterogeneity affect [2].

Among type of zeolites, H-ZSM-5 indicated a better performance in trapping Toluene (C7H8) and Decane (C10H22). Specifically, the results show that H-ZSM-5 zeolite has a total HC-Trap efficiency (62%) that is higher than HBEA (36%), HMOR (56%) and HY (32%) zeolites. As a result in this work, ZSM-5 was used as adsorbent to trapping of HCs [3].

In order to enhance the properties of zeolite and overall effectiveness in hydrocarbon trapping as an adsorbent in HC-trap process, the study on the acidity of the zeolite, nature of the promotors used, and tolerance of zeolite towards water vapors are considered as key parameters [4].

In addition, research has shown that modification of zeolites with metal ions lead to enhance the efficiency of adsorption of aromatic components, specially unsaturated hydrocarbons. Recently, metals such as Fe, Mo, Cu, Pt, Gd, Ni, Ag, Zn, Ga and La have been used to improved performance of the framework of zeolite. Also, researches has shown that Agexchange ZSM-5 increase HC-trap performance for toluene and propene [5].

Therefore, in the present work, an adsorptive approach for trapping toluene has been followed by Ag-ZSM-5. It is noteworthy that in this work,

percentages of Ag were loaded on the Zeolite. Eventually, the best percentages of loaded Ag in framwork of Zeolite was used as HC-Trap in automotive cold-start emission control.

Experimental Section

To increasing trapping ability of Zeolite, first NH₄-form was converted to H-form Zeolite. For this purpose. 100 gr of NH₄-ZSM-5 was transferred to furnace and calcined for 6 h.

In next step, to modify H-ZSM-5 by Ag, 10 gr of H-ZSM-5 with different concentrations of Ag solutions were prepared to achieve various loading of ions (0.7, 2 and 4 wt%). Ion-exchange process for all the samples was carried in a water solution at 80 C° for 6 h. After 6 h, the samples were filtered and then dried at 114 C° for 15 h. Finally, Ag/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 powders were calcined at 550 C° for 6 h.

The actual Ag loading of the samples were analyzed by ICP-OES, also, to determine of crystal size, particle size, surface area and morphologies of the absorbents, synthesized the samples were characterized with X-ray FE-SEM and BET.

Also, Toluene-TPD analysis was performed using a fixed bed reactor. The concentration of exhaust gases from the reactor was continuously monitored using a signal gas analyzer (FID Detector). The experiments were performed in both dry and wet forms. Nitrogen was used as the carrier gas. In the Toluene TPD wet test, water vapor was also injected into the reactor through a nitrogen-carrying gas and temperature and pressure adjustment to a humidity of 10%.

In order to perform the Toluene-TPD test, 1.25 g of catalyst was loaded in the reactor. Catalyst temperature was measured using a K-type thermocouple. Prior to each test, the catalyst was pre-treated at 600 °C for 15 min under the air flow. The adsorption process was performed at 100 °C for 45 min, the concentration of toluene was adjusted to 500 ppm, and the total flow rate was set at 8 lit.min⁻¹. After the adsorption step, the desorption process of



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



species was performed at 100 °C with nitrogen gas for 35 min. Then, desorption process (chemically absorbed species) was performed up to 600 °C with a ramp rate of 20 °C/min.

Results and Discussion

The results of ICP-OES shown that by increasing precursors of Ag, percentages of 0.7, 2 and 4 of Ag were loaded in the framework Zeolite. Also, to determine crystal phases and crystal sizes of the synthesized samples, XRD analysis was taken from the samples. Fig. 1 shows XRD pattern of synthesized samples. The XRD patterns of ZSM-5 are in good agreement with ZSM-5 from JCPDS card No. 44-0002 and in addition, according to Fig.1, by increasing percentage of Ag, the intensity of peaks decrease that it can be probably due to i) higher absorption coefficient of loading metals or ii) adding of metals during synthesis and a partial collapse of framework of ZSM-5 in the present of Ag.

In addition, according to Fig.1 and focus on the area 2Theta = 22 to 25, it shows that by increasing loading of Ag or Cu from 0.7 to 4% in structure of ZSM-5, the peaks have slightly shifted for all samples. These results indicate that by increasing loading metals, the unite cell of the ZSM-5 is contracted It is important that these results have previously been observed for zeolites modified with other elements.



FE-SEM images indicate the information such as surface properties, morphology, size, and the dispersion. The structures of HZ, AZ and CZ were shown in Fig. 2. According to the Fig. 2 it see that after modification of zeolite structure with Ag that no change was observed in the structure of zeolite. All images show approximately cubic structure and sharp-edged multi-dimensional



Fig.2. FE-SEM imag

The BET surface area and pore volume of the samples are listed in Table 1. According to Table 1, comparison of different percentages of Ag metals for loading into the zeolites by BET analysis show that by increasing metals content into the structure of, surface area and pore volume Ag-ZSM-5 were reduced. This decrease can probably be due to the large size of Ag ions compare with H ion in structure of ZSM-5.

Table 1. BET	results for	the pre	enared	samples
	TCSUILS IOI	uic pro	sparcu	Sampies

Adsorption site	S _a (m ² g ⁻¹)	V _{total} ^b (cm ³ g ⁻¹)
H-ZSM-5	401.57	0.1838
Ag(0.7%)-ZSM-5	399.01	0.1831
Ag(2%)-ZSM-5	398.82	0.1828
Aa(1%) 7SM 5	370.07	0 1818

Table 2: The results of TPD-Toluene

DRY				
COMPONENT	80-200	200-400	400-600	80-600
HZ	30734	21831	16816	69381
AZ. (0.7)	28561	29771	16513	74845
AZ. (2)	42654	38834	19778	101266
AZ. (4)	47215	40818	16249	104282
WET				
HZ	1659	11030	18887	31577
AZ. (0.7)	1564	14493	9846	25903
AZ. (2)	2942	17714	16242	36899
AZ. (4)	2250	16512	16745	35506

Tabel. 2 indicate total adsorption/desorption (weakly and strongly bonded) in the TPD-toluene experiment. According to the results by increasing amount of Ag loading total content of toluene that desorbed increased until Ag loading reached %4 that no significant difference between the content of toluene desorbed with %2. According to studies, HC trap is appropriate that trap hydrocarbons at temperatures below the light of and repel them at above that temperatures. in the catalytic convertors this temperature is 200 C. according to the table content



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



of toluene desorbed 200-400 C in the 2% are about equal 4% then according to economical parameter 2% is optimal.

According to the Table 2, it is clear that the above description is also true for the wet toluene TPD, but in the wet state due to the presence of water and competition between water and toluene to be absorbed on the surface, the amount of absorption is different from the dry state.

Conclusions

We carried out toluene adsorption capacity over Ag-ZSM-5 with various Ag content. The amount of 2% Ag was optimized for the Toluene TPD process and shows an acceptable percentage of toluene adsorption in the three way catalytic converter at cold-start conditions.

References

[1] Zhu J, Zhang P, Wang Y, Wen K, Su X, Zhu R, et al. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors. Appl Clay Sci 2018;159:60–7.

[2] Vellingiri K, Kumar P, Deep A, Kim KH. Metalorganic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. Chem Eng J 2017;307:1116–26.

[3] Han, D., Jiaqiang, E., Deng, Y., Chen, J., Leng, E., Liao, G., Zhao, X., Feng, C. and Zhang, F., 2021. A review of studies using hydrocarbon adsorption material for reducing hydrocarbon emissions from cold start of gasoline engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *135*, p.110079.

[4] Ji C, Xu P, Wang S, Feng Y, Su T, Yu M, et al. Reducing HC emissions from a gasoline engine at the starting conditions through activated carbon adsorption. Appl Therm Eng 2017;112:124–32.

[5] Zhu J, Zhang P, Wang Y, Wen K, Su X, Zhu R, et al. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors. Appl Clay Sci 2018;159:60–7.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



The effect of temperature on the synthesis and application of TiO₂ photocatalyst for Amoxicillin Degradation

Mina Mokhtari, Somayeh Sohrabi, Mostafa Keshavarz Moraveji* *Corresponding author's email: moraveji@aut.ac.ir ^a Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Abstract:

In this research work, the effects of the synthesis temperature is studied on the synthesis and performance of TiO_2 . TEM analysis confirm TiO_2 is nanowire and its single crystalline nature is resulted from SAED. **Keywords:** TiO_2 , biophotocatalyst, amoxicillin

Introduction

Recently, pharmaceuticals and personal care products are being more noticeably used. They are emerging pollutants that are hazardous at μ g/L level [1] and water treatment plants are not designed for themthat [2]. Approximately 80% of the used antibiotics may reach aqueous media after excretion [3]. The photocatalytic method is able to completely decompose biodegradable compounds [4].

In this research work, biocatalyst that conjugates with photocatalyst. Amoxicillin has been selected as the target pollutant owing to its detection in the effluents of two water treatment plants in Tehran and its first rank for ecological risk among the antibiotics.

Experimental Section

Time and temerture are synthesis variables.During synthesis 0.3 ml TiCl₃ is surrounded by 15 g of lauric acid. As the temperature increases, the local pressure beneath the sealing layer increases and as a result, self-hydrolysis, nucleation, crystallization, and growth take place. Afterward the autoclave has been cooled at ambient temperature. For the separation of the lauric acid, the system was heated at 70 °C and the melted lauric acid was separated. The samples have been washed with isopropyl alcohol and water. Finally, the samples have been dried at 70 °C for 4 h.

The characterization tests includes TEM and SAED. All the experiments were started at room temperature (22–27 °C), and ended at 30–36 °C. The temperature increase is a result of UV irradiation, and it is desired by GOx because of approaching its optimum operating temperature range [4]. Herein, the reactor operates in batch mode and mixed with recycling. The light source is operated with low power of 40 W black light E27 lamp. The aqueous solution is aerated by HAILEA air pump ACO-5504.

After the bio-photocatalysis, DR 3900 spectrophotometer of HACH CO. is used to determine amoxicillin degradation efficiency. The colorimetric method is adopted from [5] with modifications. The details and steps are presented in Fig.1.



Fig.1. Colorimetric method for amoxicillin concentration detection

Results and Discussion

TEM and SAED results associating with the synthesis time of 6 and 12 h are given in Fig.2. Accordingly, the nanowire structure is evident. Moreover, the selected area electron diffraction (SAED) pattern, which can also be taken by the transmission electron microscope, provides valuable information for crystallographic studies. SAED patterns of TiO₂ nanowires enunciate in Fig.2 indicate that they have a single crystalline structure, which is in complete agreement with [2].



Fig.2. TEM and SAED patters of TiO₂ nanowires synthesized at 180°C, synthesis time: a) 6 h, b) 12h.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



According to Table.1, increasing the synthesis temperature does have a positive effect on the photocatalyst performance of amoxicillin decomposition.

Table1: The effect of temperature on TiO2/LA/GOx

activity			
Synthesis	Synthesis	Amox Degradation	
Time (h)	Temperature (°C)	(%)	
18	120	59.756	
18	130	70.732	
18	150	87.805	

Conclusions

Baed on TEM and SAED results, TiO₂ is single crystalline and nanowire structure.

As temperature increases, the yield of amoxicillin degradation improves. The optimum synthesis condition is of 150 °C ,18 h, which has degradated more 88% of amoxicillin (50 ppm) at 2 h.

References

[1] F.S. Freyria, F. Geobaldo, B. Bonelli, Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater, Appl. Sci. 8 (2) (2018).

[2] K. Balakrishna et al., A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies, Ecotoxicol. Environ. Saf. 137 (2017) 113–120.

[3] G. Lofrano et al., Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects, Ecotoxicol. Environ. Saf. 123 (2016) 65–71.

[4] S. Shoaebargh, A. Karimi, RSM modeling and optimization of glucose oxidase immobilization on TiO2/polyurethane: Feasibility study of AO7 decolorization, J. Environ. Chem. Eng. 2 (3) (2014) 1741–1747.

[5] Q. Li, Z. Yang, Study of Spectrophotometric Determination of Amoxicillin Using

Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-Sulfonate as the Chemical Derivative Chromogenic Reagent, Anal. Lett. 39 (4) (2006) 763–775.





Modification of interface of Cd and Bi sulfides by surfactant for photocatalytic removal of antibiotics

Mohaddese Fereydouni ^a, Alireza Mahjoub^{*a}, Zeynab Khazaee ^a

Corresponding Author E-mail: mahjouba@modares.ac.ir

^a Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract: Due to unique electron transport properties, nanostructured catalysts with certain morphology, such as nanotube, nanosheet and nanorods, have shown outstanding photocatalytic performance. The visible light photocatalytic ability of Bi₂S₃/CdS composites are investigated by photocatalytic removal of Levofloxacin. The results of photocatalysis indicate that removal efficiency of Levofloxacin over Bi₂S₃/CdS composite is higher than those of pure CdS and Bi₂S₃. The enhanced photocatalytic performance of Bi₂S₃/CdS nanocomposite can be attributed to the improved visible light response and efficient charge separation and transfer. This work provides new insights into building of the efficient and novel heterogeneous photocatalysts.

Keywords: Photocatalyst, Bismuth sulfide, Cadmium sulfide, Wastewater treatment, pharmaceutical pollutants.

Introduction

The intensive production and utilization of antibiotics worldwide has inevitably led to releases of very large amounts of these medicines into the environment, and numerous strategies have recently been developed to eliminate antibiotic pollution [1]. In recent years, antibiotics have been frequently detected in natural water, sewage effluent, soils and sediments because of their overusing. According to some previous studies, the concentration of antibiotics in the environment is ng L⁻¹ level to µg L⁻¹ level generally. However, sometimes the concentration of antibiotics can reach to mg L⁻¹ level in effluents. These emerging micropollutants can cause harm to environmental and human due to their possible role in the development of antibioticresistant bacteria. Therefore, it is necessary to employ an effective method to eliminate antibiotic pollution. Compared to some traditional methods, recently, the semiconductor photocatalysis technique has gained great interest in the photodegradation of organic pollutants due to their low cost, efficient, and environmentally friendly. To date, numerous semiconductor materials have shown the potential for the practical applications. They could be divided into two categories based on the ingredients, including metal-based photocatalysts (TiO₂, ZnO, WO₃, BiVO₄, Ag₃PO₄, Bi_2S_3 , CdS, etc.) and metal-free photocatalysts (carbon nitride, polyaniline, phosphorus, etc.) [2]. Bi₂S₃ is an important bismuthbased semiconductor with a very narrow Eg of about 1.3 eV. Moreover, the Bi₂S₃ exhibits photosensitization in the visible light region, which contributes to improve the visible light response of other materials after forming heterojunction. Furthermore, many studies reported that the photocorrosion of some semiconductor such as CdS, Ag₂CO₃, Ag₃PO₄ could be distinctively suppressed by combining with the Bi₂S₃. Levofloxacin (LEV) is a more recently developed antibiotic belonging to the fluoroquinolones (FQs) which are synthetic broad spectrum antibiotics [3]. Yearly intake of FQs has

been calculated to be over 44 million worldwide owing to their application against bacterial infections [4]. Ciprofloxacin belonging to the 2nd generation was the mostly prescribed quinolone in Europe in 2003. Currently the prescription trend is shifting towards levofloxacin and moxifloxacin both of which are 3rd generation quinolones [3].Levofloxacin (LEV) is used in pharmaceuticals to treat bacterial infections, but is rarely metabolized by the human body, and hence, largely excreted. This leads to its accumulation in sewage, posing hazards to human health and the environment [5]. These antibiotics enter into the water cycle via body excretion of the living beings, residue from pharmaceutical industry and end up in surface waters mostly in their active form [4]. In this work, the crystal structure, morphology, and optical characteristics of the asprepared samples were investigated by XRD, FT-IR, UV-Vis, PL, etc. techniques. The photocatalytic performance of the obtained samples was assessed towards Levofloxacin antibiotic degradation under visible light illumination. It is hoped that this photocatalyst can be an ideal candidate for eliminating environmental pollutants and environmental remediation.

Experimental Section

Materials Synthesis

Bi(NO₃)₃•5H₂O, thiourea (TU), Cd(NO₃)₂.4H₂O, Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and ethylene glycol (EG) were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were analytical grade and were used without further purification.

Synthesis of CdS

0.01 mol of Cd(NO₃)₂.4H₂O was added to 40ml of ethyleneglycol (EG) and mixed with a magnetic stirrer for 30 minutes. Then, 0.033 mol of thiourea added to the above solution and mixed for 60 min. The resulting solution was transferred to an autoclave and placed in an oven at 160°C for 24 hours. After the reaction and cooling of the solution, the resulting precipitate was washed 3 times with distilled water and once with ethanol and dried in an oven at 60°C





for 12 hours. The resulting yellow solid powder was CdS.



Fig.1. Synthesis of CdS. Synthesis of CdS/Bi₂S₃ composite

In a typical experimental procedure, 0.00138 mol CdS was dissolved in 40 ml of ethylene glycol (EG) under 15 min stirring and sonication, respectively. Then, 0.000345 mol of Bi(NO₃)₃.5H₂O, 0.001035 mol of thiourea and 0.0084 g of KCI were added to the above mixture and stirred for 1 hour. The resulting solution was transferred to an autoclave and placed in an oven at 60°C for 24 hours. Finally, the sample was collected and washed 3 times with distilled water and once with ethanol, and then dried at 60°C for 12 hours in an oven. The brown precipitate was labelled as the CdS/Bi₂S₃ composite.





All reaction conditions are the same as before, except that 0.027 g of Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a surfactant is added to the solution in addition to other substances. The obtained product was in the form of a dark brown solid powder named C-CdS/Bi₂S₃.

Characterization

XRD characterization was performed on X'Pert MPD Philips diffractometer equipped with Cu Ka radiation (λ: 1.54056 Å), Step Size: 0.02°/s, Voltage: 40 kV, Current: 40 mA. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were measured by the KBr pellet method using a Shimadzu-8400S spectrometer in the range of 400 - 4000 cm⁻¹. The UV-Visible spectroscopy was monitored using a Shimadzu-UV-2550 spectrophotometer and Photoluminescence (PL) spectra were obtained on RF6000 Shimadzu fluorescence an spectrophotometer.

Results and Discussion XRD

The X-ray powder diffraction (XRD) patterns were performed to explore the crystal texture and composition of the obtained samples. Fig.3 shows the XRD patterns of CdS, Bi_2S_3 , CdS/Bi_2S_3 composite and C-CdS/ Bi_2S_3 composite. All the diffraction peaks of the CdS and Bi_2S_3 correspond to the hexagonal CdS and orthorhombic Bi_2S_3 respectively.

FT-IR

The FT-IR spectra of the CdS, Bi_2S_3 , CdS/Bi_2S_3 , C-CdS/ Bi_2S_3 are presented in Fig.4. A broad band around 3429.5 cm⁻¹ may be attributed to the stretching vibration of H₂O. The peak cantered approximately about 1625 cm⁻¹ belongs to the C=O stretching mode of the absorbed CO₂. Revealed band at 1118.2 cm⁻¹ which correspond to sulfide compounds. The absorption band found at 1634.5 cm⁻¹ is due to the OH bending vibration of water molecule. Normally Cd–S stretching frequency has been found in the lower wave number region, i.e. below 700 cm⁻¹.

Photoluminescence (PL)

The photoluminescence (PL) is a very effective technique to study the transfer and recombination process of photogenerated carriers. As we all know, the PL intensity is closely correlated with the recombination of photoexcited electrons and holes, and lower PL intensity means weaker recombination of electron-hole. Fig.5 shows the photoluminescence (PL) spectra of CdS, Bi₂S₃, CdS/Bi₂S₃ and C-CdS/Bi₂S₃. The photoluminescence spectra of all the products have been recorded at excitation wavelength of 240 nm. Due to the PL spectrum, the emission intensity of the CdS/Bi₂S₃ composite has decreased compared to the pure CdS, which indicate reduction in the electron-hole recombination and an improvement in the photocatalytic properties of the synthesized composite.

UV-Vis

Photocatalytic properties

The assessment of the photocatalytic properties of the products was carried out through the photocatalytic removal of Levofloxacin antibiotic under visible light irradiation. The photocatalytic process was tracked by UV–Vis absorbance spectroscopy. For comparison, the pure Bi₂S₃ and pure CdS were also tested under the same conditions. It can be seen that the removal efficiencies of Levofloxacin by CdS/Bi₂S₃ composites are higher than that of the pure Bi₂S₃ and CdS. These results indicate that constructing of CdS/Bi₂S₃ composite can greatly improve the photocatalytic activity.



Fig.3. XRD spectra of the CdS, $Bi_2S_3,\,CdS/Bi_2S_3$ and $C-CdS/Bi_2S_3$



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig.4. FT-IR spectra of the CdS, Bi₂S₃, CdS/Bi₂S₃ and C-CdS/Bi₂S₃



Fig.5. The photoluminescence spectra of the CdS, Bi₂S₃, CdS/Bi₂S₃ and C-CdS/Bi₂S₃.



Fig.6. The photocatalytic activities of as-prepared samples for LEV degradation under visible light.

Conclusions

Herein, the novel visible light photocatalyst CdS/Bi_2S_3 were prepared by a facile solvothermal method. The photocatalytic activity of CdS/Bi_2S_3 composite is more superior than that of pure CdS and Bi_2S_3 in the photocatalytic removal of Levofloxacin under visible light irradiation. This study provides a new idea for the construction of novel and efficient heterogeneous photocatalysts, which benefits the practical application in environmental remediation.

References

[1] Kena Qin, Qingliang Zhao, Hang Yu, Xinhui Xia, Jianju Li, Shufei He, Liangliang Wei, Taicheng An. 2021. A review of bismuth-based photocatalysts for antibiotic degradation: Insight into the photocatalytic degradation performance, pathways and relevant mechanisms. Environmental Research 199 (2021) 111360.

[2] Binbin Shaoa, Xiaojuan Liub, Zhifeng Liua, Guangming Zenga, Qinghua Lianga, Chao Lianga, Ying Chenga, Wei Zhangb, Yang Liua, Shanxi Gongc. 2019. A novel double Z-scheme photocatalyst Ag3PO4/Bi2S3/Bi2O3 with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation. Chemical Engineering Journal 368 (2019) 730–745.

[3] Deniz Nasuhoglu, Angela Rodayan, Dimitrios Berk, Viviane Yargeau. 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO2 photocatalysis. Chemical Engineering Journal 189–190 (2012) 41–48.

[4] Amandeep Kaur, Sushil Kumar Kansal. 2016. Bi2WO6 nanocuboids: An efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase. Chemical Engineering Journal (2016).

[5] Jie Zhou, Jun Liu, Peng Pan, Tong Li, Zhengchun Yang, Jun Wei, Peng Li, Guanying Liu, Haodong Shen, Xiaodong Zhang. 2022. Electrochemical determination of levofloxacin with a Cu–metal– organic framework derivative electrode. J. Mater. Sci. Mater. Electron.





Green Hierarchical W-doped Graphene based on Arabic Gum as the Visible-Light-Driven Photocatalyst for Degradation of Acetaminophene

Pasha Kheiry ^a, Maryam Afsharpour ^{*a}

Corresponding Author E-mail: afsharpour@ccerci.ac.ir

^a Department of Inorganic Chemistry, Chemistry and chemical Engineering Research Center of Iran

Abstract: In this study, we described the green synthesis of bio-graphene and its W-doped structure by using Arabic gum as a carbon source and soft template. The potential application of synthesized graphenes as the high performance photocatalysts for removal of drugs was investigated here under visible light. The resulting doped catalyst shows the enhanced photocatalytic activities compared to corresponding non-doped graphene. The enhanced photocatalytic activity of doped garphene structures could be explained in terms of higher surface area, more defects for better absorption, lower band gap, and the tungstene active sites to the better formation of oxygenated radicals for degradation of drugs.

Keywords: Bio-graphen, W-doped, Photocatalyst, Acetaminophene

Introduction

The environmental impact of industrial wastewaters is a serious concern all around the world [1,2]. The contaminants available in the wastewaters are frequently complicated and non-biodegradable, which require treatments using special removal methods. Different technologies, such as chemical coagulation, adsorption, filtration, reverse osmosis, and catalytic or photocatalytic treatment have been used to remove chemical contaminants [3-5]. In recent years, advanced oxidation processes (AOPs) utilizing catalysts have been applied as efficient methods to eliminate organic pollutants by degrading them into harmless substances via electron-hole generation under light irradiation or in the presence of oxidants [6].

Graphene possessed a large interest in photocatalytic applications due to its excellent electronic properties, high specific surface area, high conductivity, and good electron mobility [1]. Recently, graphene used along with other semiconductors to enhance the photocatalytic properties. The reports demonstrate that the graphene act as a conductive material to transfer electron efficiently and reinforce the photocatalytic activities of other semiconductors [7,8].

Among the semiconductors used in AOPs, the attractive properties of tungsten oxide have been shown by researchers [9]. Doping and combining metal oxides with graphenes can improve photocatalytic activity by increasing the separation of charge and lowering the recombination rate [7,8].

In this study, bio-graphene and its W-doped structure were synthesized by using Arabic gum as a carbon source and soft template. The synthesized structures were characterized by XPS, SEM, TEM, FT-IR, EDX, XRD, and Raman analysis. The synthesized doped graphene was applied for the photocatalytic degradation of acetaminophene and the optimum conditions for maximum removal were evaluated.

Experimental Section

W-doped bio-graphene was synthesized using a Arabic gum as a natural precursor to obtain the porous biomorphic structure. Graphenic layers was obtained by the carbonization of the Arabic gum at 700 °C for 1 h under N₂ atmosphere with a heating rate of 5 °C/min. For doping tungstene species, 1 g of sodium tungstate was adde to the solution of Arabic gum (5 g) and the carbinization was proceed according the above procedure. As surface area is one of the main parameters in catalytic performance, the porosity of synthesized graphene was increased through KOH activation. For this purpose, 20 g of KOH was dissolved in 100 mL of distilled water. Then, 10 g of synthesized graphene was added to this solution, and the mixture was stirred at 50 °C for 4 h. The obtained product was dried at 80 °C and then treated at 700 °C for 1 h under N2 atmosphere (5 °C/min).

The photocatalytic activity of the synthesized Wdoped graphene was evaluated by degradation of acetaminophene under visible-light irradiation. Before irradiation, the adsorption percentage of the analytes was measured in the dark condition. Then, certain amount of synthesized photocatalyst was dispersed in 10 mL of pollutants solution under stirring (120 rpm) at visible light irradiation. Photocatalytic experiments were carried out in a glass reactor under air bubbling to saturate the solution with oxygen during the reaction. A Xenon lamp was used as the visible light source with a light flux of 30 W/cm². Samples aliquots were collected every 10 min from the reaction mixture to determine the concentrations of pollutant. After centrifugation and filtration of photocatalyst, samples were UV-Vis spectra, Perkin-Elmer bv analvzed spectrophotometer (Lambda-35) at 246 nm to measure the concentrations of acetaminophen.

Results and Discussion

Fig. 1a shows the FT-IR spectra of synthesized graphene and W-doped graphene. The absorption



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



peaks at around 1097, 1646, and 1722 cm⁻¹ indicate the stretching vibrations of C-O, C=C, and C=O groups, respectively. The symmetric and asymmetric vibrations of C-H are observed at around 2849 and 2928 cm⁻¹. In addition, the wide peak at around 3432 cm⁻¹ corresponds to O- vibration. In the spectrum of W-doped graphen, the new peak that is detected at 847 cm⁻¹ is associated with W=O vibration on tungsten oxide, which confirms the successful doping of tungstene species on the structure of graphen.

Raman spectra of synthesized graphene and Wdoped graphene are shown in Fig. 1b. In both samples, two specific peaks of graphene are shown at around 1332 cm-1 and 1581 cm⁻¹ that are related to D and G bonds, respectively. In W-doped graphene, these peaks show a little shift to higher frequencies and higher ID/IG was observed due to the higher defects.

The XRD patterns of synthesized graphene and Wdoped graphene are depicted in Fig. 1c. XRD pattern of graphen shows two diffraction peaks at $2\theta = 25.4^{\circ}$ and 43.1° that are assigned to (002) and (100) planes of carbon phase in graphene, respectively. The XRD pattern of W-doped graphene shows the appearance of diffraction peaks of orthorhombic WO₃.

Fig. 1d shows the bandgaps of W-doped graphene calculated 2.11 eV from UV-Vis drift reflectance spectra using the Tauc plot. The results show a decrease in bandgap from 2.85 eV (band gap of tungstene oxide) to 2.11 eV owing to the intercalation of tungsten oxide in the graphenic structure.



Fig. 1. FT-IR spectra (a), Raman spectra (b), XRD patterns (c), and UV bandgap (d) of synthesized graphene and W-doped graphene

The schematic of photocatalytic mechanism of the synthesized W-doped graphene was displayed in Fig. 2. Under visible light irradiation, the electron-hole pairs in tungsten oxide are generated by the transfer of the generated electrons from the valance bond (VB) to the conduction bond (CB) of the photocatalyst. Then, the excited electrons on the CB are scavenged by graphene that can reduce the

recombination rate of the electron-hole pairs. The electrons react with oxygen to form superoxide radicals, and 'OH radicals formation is taken place by reacting holes with H_2O . The generation of the oxygenated radicals decomposes the organic pollutants into harmless products.



Fig. 2. Schematic of photocatalytic mechanism of pollutant degradation by W-dope graphen

The photocatalytic activities of the synthesized Wdoped graphen was displayed in Fig. 3. The adsorption of acetaminophene on the surface of the synthesized material is recorded in the dark condition (dash lines) and show the removal of the drug even in the dark. Graphene is an effective adsorbent due to its high surface area and unique electronic properties. The electrostatic forces and π - π stacking in the graphene structure could be responsible for enhancing the adsorption capacity. In addition, the oxygenated functional groups could be effective in potential adsorption. Also, in W-doped graphene, incorporation of tungsten oxide on the strucre of graphene can change the surface charge which increases the surface adsorption via the terminal oxygen of tungsten oxide.





condition (---) and visible light (-). As can be seen in Fig. 3, light irradiation can activate the catalyst and enhance the drug removal via the photocatalytic mechanism. As the results show, graphene plays an important role in photocatalytic activity. Tungsten oxide is a semiconductor with an appropriate band gap (2.85 eV). The synergic effect between graphene and WO₃ decreases the bandgap



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



and the recombination rate in W-doped graphene sample and improves the photocatalytic activity. On the other hand, the graphene structure can increase electron transfer and reduce the recombination rate. This is the reason for the difference between the photocatalytic properties of commercial WO₃ and W-doped graphene.

Conclusions

In this research, W-doped graphene with an excellent photocatalytic activity was synthesized by adding the tunstene source in the graphene synthesis procedure by using Arabic gum as a natural source and soft template. Tungsten oxide is a visible-light-driven semiconductor that exhibits low photocatalytic performance due to its poor charge separation efficacy. The synergetic effect between graphene and WO₃ decreases the bandgap and the recombination rate in W-doped graphene sample and improves the photocatalytic activity. The bandgap of WO3 was 2.85 eV, while its value for W-doped graphene was 2.11 eV. As compared with blank WO₃, a significant increase in photocatalytic activity was seen using W-dope graphenedue to the decreasing the electron-hole recombination rate. The results of reusability studies showed that after using W-doped graphen in five cycles, the change in the removal percentage of the drug was negligible, confirming that it can be used as a reusable photocatalyst for the successful degradation of organic pollutants. References

- [1] D.A. Yaseen, M. Scholz, "Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review", Int. J. Environ. Sci.
- Technol. 16 (2019) 1193–1226.
 [2] P. Pattnaik, G.S. Dangayach, A.K. Bhardwaj, "A review on the sustainability of textile industries wastewater with and without treatment methodologies", Rev. Environ. Health 33 (2018) 163-203.
- [3] C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.P. Shak, T.Y. Wu, "Recent Advancement of Coagulation– Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment", Ind. Eng. Chem. Res. 55 (2016) 4363–4389.
- [4] S. Verma, A. Daverey, A. Sharma, "Slow sand filtration for water and wastewater treatment – a review", Environmental Technology Reviews. 6 (2017) 47-58.
- [5] S. Hube, M. Eskafi, K. Hrafnkelsdóttir, B. Bjarnadóttir, M.A. Bjarnadóttir, S. Axelsdóttir, B. Wu, "Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review", Sci. Total Environ. 710 (2020) 136375.
- [6] M. Vourch, B. Balannec, B. Chaufer, G. Dorange, "Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse", Desalination 219 (2008) 190-202.

- [7] J.J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P.F. Ibanez, M. Sillanpa, "A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters", J. Cleaner Product. 258 (2020) 120694.
- [8] J. Albero, D. Mateo, H. García, "Graphene-Based Materials as Efficient Photocatalysts for Water Splitting", Molecule. 24 (2016) 906.
- [9] T.M. Salama, M. Morsy, R.M. Abou Shahba, S.H. Mohamed, M.M. Mohamed, "Synthesis of Graphene Oxide Interspersed in Hexagonal WO3 Nanorods for High-Efficiency Visible-Light Driven Photocatalysis and NH3 Gas Sensing", Front. Chem. 7 (2019) 722.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



A new Gadolinium (III) coordination complex as an efficient photosensitizer for enhancing the visible-light driven photocatalytic activity of a TiO₂/rGO nanocomposite for the degradation of acetaminophen

Amir Hossein Cheshme Khavar Corresponding Author E-mail: Department of Chemistry, Farhangian University, Tehran, Iran

Abstract

Narrow solar-light response range and rapid charges recombination are the main technical barriers in TiO₂ photocatalysis technology. To overcome these restrictions, this work synthesized a novel binuclear Gadolinium (III) coordination complex, [Gd₂(DPDB)₆(DMF)₆(H₂O)₂], which was used as an inorganic sensitizer for boosting the visible light-harvesting and quantum efficiency of TiO₂ supported-reduced graphene oxide (rGO) nanocomposite. The prepared nanohybrid (Gd-CMP/TG) revealed significantly enhanced visible-light-induced photocatalytic activity for degradation of acetaminophen (ACT). The complete removal of 10 mg/L ACT was achieved over Gd-CMP/TG, and the corresponding rate constant of ACT degradation of nanohybrid was 40–fold higher than that of bare TiO₂. In prepared ternary nanohybrid, metal-coordination sensitizer (Gd-CMP) acted as an electron donor, and at the same time, rGO served as an electron acceptor, and the synergistic effect between them efficiently enhanced charges separation and inhibited e/h pair recombination in the hybridized species.

Keywords: Gadolinium, Coordination complex, Sensitizer, Photocatalytic, Light-harvesting

Introduction

TiO₂ is known as the most promising semiconductor in photocatalysis due to its high chemical and photochemical stability, non-toxicity, and low cost ¹. However, its practical applications in photocatalysis have been restricted due to the relatively narrow light response range ³. The wide band gap energy of TiO_2 (anatase, ~3.2 eV) causes its requirements to the UV irradiation for photocatalytic activation. Furthermore, TiO₂ suffers from the rapid electron-hole pair recombination which leads to low quantum efficiency. Photosensitization is a simple and efficient technique to improve the visible light response of TiO₂. This strategy uses a sensitizer with narrow band gaps to extend the light response range of the semiconductor and suppress the electron-hole recombination. Among the various photosensitizers, coordination complexes have received much more attention due to their photophysical and photochemical characteristics, high thermal and chemical stability, long-lived charge-separated excited states, and high absorption capability to absorb a wide range of incident lights. When a metal complex-sensitized TiO₂ is illuminated with visible photons, these photons are absorbed by narrow band gap photosensitizer, resulting in excitation electrons from the ground state (HOMO) to the excited state (LUMO) of sensitizer. The photogenerated electrons can be transferred from the LUMO to the conduction band (CB) of the semiconductor if the CB level is lower than the LUMO. This electron transportation could efficiently improve photogenerated charge separation and photocatalytic efficiency.

Motivated by the above idea, herein, a novel binuclear Gadolinium (III) coordination complex, $[Gd_2(DPDB)_6(DMF)_6(H_2O)_2]$ (DPDB = [(4dimethylamino)phenyldiazenyl] benzenesulfonate) was synthesized and used as an inorganic sensitizer for the titana nanoparticles supported on the rGO under visible light illumination. We designed a trivalent lanthanide complex sensitizer with a 4f structure. Several spectroscopic and electrochemical techniques were used to characterize the [Gd2(DPDB)6(DMF)6(H2O)2]/TiO2/rGO (Gd-CMP/TG) nanohybrid.

Results

The results indicated the complex crystallizes in the triclinic crystal system and Pī space group with Z = 1. Fig. 1 reveals the molecular structure and crystal packing diagrams of the prepared metal-coordination sensitizer. As seen, each Gd central metal is eight-coordinated, in which six DPDB ligands coordinate to two Gd atoms, where four DPDB ligands coordinate in a monodentate mode and two other DPDB ligands coordinate in a bidentate mode and link to two Gd atoms as a bridge.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Fig. 1. ORTEP diagram of the optimized structure of [Gd₂(DPDB)₆(DMF)₆(H₂O)₂].

The results of PCO experiments show that introducing the Gd-CMP as a photosensitizer leads to a great enhancement in the photocatalytic performance of catalyst under visible light. When Gd-CMP was introduced, the catalyst showed an enhanced absorption in the visible region, resulting in a significant improvement in the light-harvesting. This confirms the Gd-CMP with a widespread visible light absorption could act as an effective photosensitizer for the TiO₂. In the Gd-CMP/TiO₂ system, the LUMO edge potential of Gd-CMP (-0.55 eV) is more negative in comparison with CB of anatase TiO₂ (-0.41 eV); thus, photogenerated electrons are efficiently injected from the LUMO of Gd-CMP to CB of TiO2. The electrons in CB of TiO₂ react with dissolved oxygen molecules to produce $0_2^{-\bullet}$ species, which are active enough to remove ACT. Furthermore, rGO with a π -conjugated system can act as an electron trap and the excited electrons from TiO₂ can be transferred to the rGO surface and then react with dissolved oxygen and OH^- to yield more $O_2^{-\bullet}$ and OH. Finally, the reactive species degrade the ACT molecules to CO₂, H₂O and mineral acids. In this way, the photon is efficiently harvested and utilized and an effective charge separation occurs and the recombination of electron-hole pairs is inhibited.



Fig. 2. Mechanism of Gd-CMP/TG for the visible-light activity photocatalyst.

References:

[1] Kavinkumar V, Jaihindh DP, Verma A, Jothivenkatachalam K, Fu YP. Influence of cobalt substitution on the crystal structure, band edges and photocatalytic properties of hierarchical Bi2WO6 microspheres. New J Chem. 2019;43(23):9170-9182. doi:10.1039/c9nj00170k

- Hoseini AA, Farhadi S, Zabardasti A, Siadatnasab F. A novel n-type CdS nanorods/ptype LaFeO3 heterojunction nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic performance. RSC Adv. 2019;9(42):24489-24504. doi:10.1039/c9ra04265b
- [3] Li B, Zhang Y, Duanmu F, Shen Y, Shen Z, Zhong S. Eosin y sensitized BiPO4 nanorods for bi-functionally enhanced visible-light-driven photocatalysis. Photochem Photobiol Sci. 2019;18(6):1408-1418. doi:10.1039/c8pp00387d

TALYST



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

Ga,S co-doped TiO₂/RGO as a supreme photocatalyst for the selective oxidation of benzyl alcohol under visible light irradiation

Amir Hossein Cheshme Khavar Department of Chemistry, Farhangian University, Tehran, Iran.

Abstract

In this study, Ga, S co-doped TiO₂/reduced graphene oxide (Ga_xS_y@TRG) nanocomposite was synthesized by an innovative surfactant-free ultrasonic-assisted solvothermal method and used to catalyze the selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol under visible light irradiation. The prepared nanocomposites were examined for their ability in artificial photocatalysis and displayed remarkable catalytic activity for the selective oxidation of alcohols into benzaldehyde. The co-doped catalysts showed significantly enhanced photocatalytic ability, due to improved photogenerated electrons transfer, enhanced charge carriers separation and extended optical absorption to the visible light range. The high conversion rate of 85% was obtained over the Ga_{5.0}S_{10.0}@TRG photocatalyst after 110 min under visible light irradiation. The results from density functional theory (DFT) calculations revealed that the hybridization of Ga 4s and S 3p orbitals with valance band can remarkably affect the decreasing of band gap energy.

Keywords: Ga, S co-doped TiO₂/rGO, Photocatalyst, Benzyl alcohol, Oxidation.

Introduction

The selective oxidation of alcohols to corresponding carbonyl compounds is one of the most important issues in modern chemistry, especially in the fine chemicals and pharmaceutical industries. The application of heterogeneous photocatalysis to oxidation reactions offers a green alternative to traditional, toxic chemical oxidants. Photooxidation provides an important way to produce oxygenated products that are useful as platform commodities and specialty chemicals. Up to now, among the various semiconductors, anatase TiO₂ as an oxidation photocatalyst is the most reliable material, due to its high photostability, high stability, non-toxicity and low cost. However, despite the unique properties of TiO₂ as photocatalytic material, two major challenges have restricted its applications. TiO₂ is only active in the UV region and thus its efficiency is low in the visible area. Moreover, the photogenerated electrons are quickly recombined with the holes in this semiconductor. The modification of the electronic structure of titana in order to narrowing its band gap energy and efficient charge carrier separation is the resolution way for the above restrictions. In this study, two strategies have been used to overcome these limitations: the composition of TiO₂ with reduced graphene oxide (RGO) and co-doping with gallium and sulfur.

Results and discussion

The results of total and partial electronic density of states (PDOS) for TiO_2 anatase and Ga,S-modified structure are presented in Fig. 1. The slab model which was used for calculations is shown in Fig. 1a. Fig. 1 shows that the valance band of TiO_2 is composed of O 2p state, while the conduction band is primarily of Ti 3d. As can be seen in Fig. 8c, after

the co-doping of Ga and S, the obvious band gap of TiO_2 noticeably decreases from $E_g = 2.23$ eV to $E_g = 1.22$ eV. The results of PDOS in the magnified plot (Fig. 1d) indicate that the S 3p and Ga 4s orbitals play important roles in the composition of the new VB by hybridization with O 2p state, suggesting a higher energy level for the valance band of TiO_2 and a lower energy level for CB. Therefore, the prediction of a more oxidative conduction band aligns well with the experimental results of UV-Vis absorption.





17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)







Fig. 1. The slab model of theoretical calculations (a), the calculated partial density of states (PDOS) for (b) TiO2 and (c) Ga,S@TiO₂, magnified PDOS of Ga,S@TiO₂ (d). The improvement of the nanocomposite photocatalytic activity after doping with Ga and S can be explained by the enhanced light-harvesting and effective photogenerated electrons-hole pair separation. The doping of gallium sulfur ions causes new electronic states below the CB of TiO2. These mid-gap energy levels decrease the band gap energy and serve as an active site to trap the photogenerated electrons, resulting in improving carrier separation and inhibiting the electron-hole recombination ¹. In this regard, the photogenerated electrons are trapped at the surface state energy level while the photogenerated holes remain at the VB of the doped TiO₂. Therefore, an improved charge carriers separation is occurred, resulting in reducing the electron-hole and enhancing visible light photocatalytic activity. Furthermore, comparing ionic radii of Ti⁴⁺ and Ga³⁺ (Ga³⁺ =0.76 A^o and Ti⁴⁺ = 0.74 A°) reveals that Ga3+ can substitute with Ti4+ in anatase lattice ¹. Consequently, doping of TiO₂ with gallium at low doping levels could lead to the replacement of some $\rm Ti^{4+}$ sites with $\rm Ga^{3+}$ and create oxygen vacancies that compensate for the extra charge². The oxygen vacancies as surface defects could trap the electrons and improve charge separation and lifetime of carriers ^{1,2}. In addition, the two-dimensional π-conjugated structure of GO makes it a powerful electron sink. It can increase quantum efficiency and thereby catalytic activity through providing the channels for transportation of

electrons from the CB of TiO₂. This electron transfer efficiently improves charge carriers separation and decreases their recombination.



Fig. 2. The proposed mechanism for the photocatalytic process over Ga,S co-doped TiO₂/RGO

References:

- [1] Umare SS, Charanpahari A, Sasikala R. Enhanced visible light photocatalytic activity of Ga, N and S codoped TiO₂ for degradation of azo dye. Mater Chem Phys. 2013;140(2-3):529-534. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.04.001
- [2] Song S, Wang C, Hong F, He Z, Cai Q, Chen J. Gallium- and iodine-co-doped titanium dioxide for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in aqueous solution: Role of gallium. Appl Surf Sci. 2011;257(8):3427-3432. doi:10.1016/j.apsusc.2010.11.040




A narrative and proficient Catalyst of Palladium nanoparticles-decorated β-Cyclodexterine functionalized UiO-66-NH₂, towards the Suzuki Miyaura coupling reaction under ambient conditions

Leila Mohammadi *a, M. M. Heravi b

Corresponding Author E-mail: I. mohammadi80@yahoo.com

^a Department of Chemistry, School of Physics and Chemistry, Alzahra University, P. O.Box 1993891176,

Vanak, Tehran, Iran.

^b Department of Chemistry, Department of Chemistry, School of Physics and Chemistry, Alzahra University, P. O.Box 1993891176, Vanak, Tehran, Iran.

Abstract:

This research is motivated by very good and excellent results, tried to evaluate and ability to fully measure and identify the newly synthesized catalyst UiO-66-NH₂@1-Chloro-2,3-epoxypropane @ β-Cyclodexterine @ Pd(OAc)₂ using UiO-66-NH₂ by cross-linking of epichlorohydrin (ECH) and beta-cyclodextrin β -CD and stabilization of Palladium Nanoparticles On the above substrate to form and form a highly efficient and new green catalyst (UiO-66-NH2@1-Chloro-2,3-epoxypropane @ β-Cyclodexterine@Pd(OAc)2) as a heterogeneous catalyst for use in Suzuki pairing reactions have been used. The new synthesized heterogeneous catalyst was studied, identified and investigated using the analysis of various analyzes including XRD, FT-IR, TEM, FE-SEM, EDS-Mapping and ICP.

Keywords: MOF-Zr, Uio-66-NH₂, β-CD, 1-Chloro-2,3-epoxypropane, Pd-nanoparticles, Suzuki Miyaura coupling reaction

Introduction

Organo-metallic Frameworks (MOFs) or porous coordination polymers (PCPs) are a new and attractive new class of porous crystal lattices, consisting of metal ions and multifactorial organic ligands [1]. They are also readily made with complex metals such as various metal cations through polycomplex bonds including carboxylates, phosphonates, sulfonates, and imidazolates. In recent years, organic-metal frameworks (MOFs) have received much attention in the scientific community due to their many advantages such as porosity, adjustable pores, flexibility, size, high specific cross-section, high performance and activity, excellent stability and the ability to design structures [2]. Especially among material scientists has been due to the interest in creating nanometer spaces and its new phenomena [3]. In recent years, Pd metal nanoparticles have been successfully bonded to organic-metal (MOF) frameworks to synthesize new catalyst systems by stabilizing metal complexes or nanoparticles within MOFs to achieve the purpose of using a new homogeneous heterogeneous reactive catalyst [4]. Miura has been examined. Palladiumcatalyzed Suzuki-Miura (SMC) cross-coupling reactions are one of the most effective tools for carbon-carbon (C-C) bond formation from the perspective of the scientific and industrial communities. To date, various homogeneous or heterogeneous Pd catalysts have been used for catalytic activity in Suzuki-Miura (SMC) crosscoupling reactions [5].

Experimental Section

General method of synthesis of catalyst structure UiO-66-NH₂@ECH@β-CD@Pd-NPs UiO-66-NH2@1-Chloro-2,3-Synthesis of epoxypropane@β-Cyclodexterine@ Pd(OAc)₂. A certain amount (0.04g) of palladium acetate (Pd(OAc)₂) in acetonitrile (50 ml) was stirred in a flask until the solution of palladium acetate in acetonitrile was completely clear. Then add the mixture prepared in the previous step UiO-66-NH2@1-Chloro-2,3epoxypropane@β-Cyclodexterine (0.2g) to a balloon containing a clear amber solution of palladium acetate in acetonitrile and Stirred for 8 hours at (45-45 ° C). In the final step, the temperature was brought down to ambient temperature and from the freshly prepared solution of hydrazine hydrate (in 3 separate drops of hydrazine hydrate in 3 ml of deionized water completely homogeneous) (0.3 ml) was added to the reaction mixture. Stir at room temperature for 24 hours. At the end of the reaction, the reaction mixture was separated by spinning at 9000 rpm and washed once with acetonitrile and dried in an oven (Figure 1).





17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Results and Discussion

Catalyst identification UiO-66-NH2@1-Chloro-2,3epoxypropane @ β-Cyclodexterine @ Pd-NPs New catalyst, UiO-66-NH2@1-Chloro-2,3epoxypropane@β-Cyclodexterine@Pd-NPs by various field scanning electron microscopy analyzes (FE-SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), induction coupled plasma (ICP), FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy were approved.









-β-Cyclodexterin

Conclusions

In this study, the new, efficient and stable structure of UiO-66-NH₂@ECH@β-Cyclodexterine@Pd-NPs reported as a heterogeneous catalyst for the Suzuki coupling reaction process under mild conditions. Reaction products were obtained with a high yield percentage. In this study, it is logical that the



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



electrostatic interaction of Pd with the junctions (Base, hydroxy and carboxy groups) is strong enough to hold metal ions, so palladium is effectively stabilized with high stability. Thus, depending on the higher affinity of Pd with the base and carboxy groups, it was able to hold Pd more tightly by covalent bonding. In addition, metal hydroxy groups bonded together. Finally, this three-factor palladium complex, it can effectively prevent the leaching of palladium, which is attributed to the three existing joints (base groups, hydroxy and carboxy).

Also, ICP analysis of the recycled catalyst was performed after each reuse cycle to evaluate the amount of Pd leaching, only a very small amount of Pd leached. In addition, the Pd elution determined by ICP analysis after 7 recycles was negligible.

References

[1] A. U. Czaja, N. Trukhan & U. Müller, Chem. Soc. Rev., 38 (2009), 1284-1293.

[2] S. L. James, Chem. Soc. Rev., 32 (2003), 276-288.

[3] J. S. Lee & A. L. Cooper, Chem. Rev., 120 (2020), 2171-2214.

[5] N. Narayan, A. Meiyazhagan & R. Vajtai, Materials. 40 (2011), 4973-4985.

[4] L. Chen, H. Chen & Y. Li, Chem. Commun., 50 (2014), 14752-14755.





Synthesis and Characterization of Aminated Nano Zeolite; As Green Heterogeneous Nano Catalyst for the Synthesis of Valuable Organic Compounds

Fatemeh Najafi, Khadijeh Rabiei *

Corresponding Author E-mail rabiei@qut.ac.ir

Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Qom University of Technology, Qom, Iran, 37195,

Abstract: In this research, Initially, natural zeolite convert to nano zeolite using ball mill. Then, functionalized nanozeolite obtained through the reaction of nano zeolite and chloropropyltrimethoxysilane. In continuation, aminated nano zeolite synthesized through the reaction of the NCP@SiO₃PrCl and HMTA under reflux conditions. The structure of synthesized NCP@SiO₃Pr(CH₂)₆N₄ was characterized using various techniques including XRD, SEM, TEM, EDS, TG and FT-IR analyses. Also, catalytic activity of NCP@SiO₃Pr(CH₂)₆N₄ surveyed for the synthesis of 5-AryImethylidene-1,3-diazinane-2,4,6-trione compounds.

Keywords: NCP@SiO₃Pr(CH₂)₆N₄, Catalyst, Green, 5-Arylmethylidene-1,3-diazinane-2,4,6-trione

Introduction

Catalytic approaches are considered green due to the specific chemical conversion in a short time with the addition of very few catalysts and also significantly reduce production costs health and environmental risks [1]. Catalysts composed of nanomaterials, in addition to following the principles of green chemistry as prominent heterogeneous catalysts, are widely used to accelerate catalytic processes. Also, separation and recycling of heterogeneous nanomaterials are easier than bulk samples, especially Which also retain their catalytic reactivity. For this purpose, the use of natural and heterogeneous catalysts can be useful [2, 3]. Recently, different solid supports such as clay, zeolite, metal oxide and other mesoporous materials are used. Natural zeolite clinoptilolite is safe, inexpensive and have been found widespread applications as molecular sieves, cation/ionexchangers, adsorbents, detergent builders, gas purifiers and effective material in industrial processes [4, 5]. The use of zeolites as heterogeneous catalysts or ideal supports for homogeneous catalysts have been offered as an effective and green medium for organic reactions [6]. According to the reported research, many synthetic drugs are bearing barbituric acid core. For this reason, a variety of methods using various catalysts are used for the synthesis of these compounds in literature [7].

From the viewpoint of importance of green chemistry, it is crucial to design and develop efficient catalyst for green synthetic of valuable 1,3-diazinane-2,4,6-trione compounds. Herein, initially, aminated nano zeolite was synthesized and then its catalytic activity studied for synthesis of 1,3-diazinane-2,4,6-trione derivatives.

Experimental Section

Materials and Apparatus

The desired materials were purchased from the Merck Company and used without any purification. Melting points were determined using an Electrothermal MK3 apparatus. ¹H NMR and ¹³C

NMR were recorded on a Bruker DRX-400 spectrometer in DMSO solvent and tetramethylsilane as the internal reference. FT-IR spectra were determined using a Perkin-Elmer FT-IR 550 Spectrometer. TEM image obtained using TEM Philips EM 208S instrument. The XRD patterns were obtained by an XPertHigh Score (PW1800) instrument with 1.54 A⁰. The and EDS and SEM images of nanocatalysts were recorded on FE-SEM MIRA3 TESCA instrument. The TG analysis were recorded for the samples using the STA 503 model in 25-900 °C range with a temperature rise of 10 °C min⁻¹. Also, the purity of the substrates and reaction progress were checked by TLC on silica-gel Polygram SILG/UV 254 plates.

Synthesis of functionalized nanoclinoptilolite NCP@SiO₃Pr(CH2)4N4

Firstly, 6gr of zeolite clinoptilolite was poured in to ball mill for 50 minutes' due to convert to nano clinoptilolite. Then, 3g of NCP was poured in to round bottom flask equipped with a magnetic stirrer and dry CH2Cl2 (10mL) was added and stirred for dispersion of NCP in CH2Cl₂. In the next step, 3chloropropyltrimethoxysilane (3mL) was added to reaction mixture and stirred for 5 hours under room temperature. Then, reaction mixture was filtered and washed with CH2Cl₂ (4×5mL) and dried in Oven under 80°C. In continuation, NCP@SiO₃PrCl (2 gr) was poured into a round bottom flask and CHCl₃ added and stirred. (5mL) was Then hexamethylenetetramine (HMTA) (2 gr) was dissolved in CHCl₃ (2mL), added to the reaction mixture and stirred under reflux conditions for 4 hours. After the completion desire reaction, the mixture (NCP@SiO₃Pr(CH2)4N4) was filtered and washed with CHCl₃ (3×5 mL) and dried in oven under 80°C.

General synthesis of 5-Arylidene-1,3-diazinane-2,4,6-trione

For this mind, in 25 mL bottomed round flask, the mixture of barbituric acid (1 mmol) and aromatic aldehyde (1 mmol) were poured and synthetic



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



NCP@SiO₃Pr(CH2)4N4 (0.012) was added to the mixture and stirred for appropriate times $(3-1)^{1}$ minutes) at 70 °C. The progress of the reaction was followed by TLC. After the completion of the reaction reaction mixture was filtered and washed with CHCl₃ (5 mL) two times for the removal of the catalyst, which can be used in next reaction. The filtrate was concentrated, and the crude product was finally purified by recrystallization from EtOH. The α , β -unsaturated compounds obtained with excellent yields after short reaction using green and aminated catalyst.

Results and Discussion

As can be seen in Scheme 1, the general pathway for modifying of nano clinoptilolite surface to synthesize a low-cost, non-toxic, reusable, aminated heterogeneous nanocatalyst. in agreement with green chemistry rules via the three-step process has been shown.



In the first step, nano clinoptilolite was obtained from bulk zeolite clinoptilolite through a green mechanical method using a ball mill. In the second step, the reaction of nano clinoptilolite and 3-chloropropyl trimethoxysilane, for the synthesis of desired functionalized NCP@SiO₃PrCl was investigated. In continuation of NCP modifying process, the nano aminated clinoptilolite prepared through the nucleophilic substituted reaction of Cl atom on NCP surface, with the nitrogen of hexamethylenetetramine (HMTA) under reflux conditions.The structure of the synthetic NCP@SiO₃PrHMTA is characterized using various analytical techniques such as; FT-IR, XRD, FE-SEM, EDS, TEM and TG analyses.



Fig. 1. The FT-IR spectra of NCP and aminated NCP



Fig. 2. The EDS analysis of aminated NCP



Fig. 3. The SEM spectra of NCP and aminated NCP As can be seen in these analysis, attachment of desired functional groups carried out and aminated nano zeolite clinoptilolite synthesized. In FT-IR and EDS analyses the existence of functional groups and (C, N) elements on nano zeolite was confirmed.



Fig. 4. The XRD pattern of aminated NCP Also, as shown in Figures 3 and 4, average particles size of aminated nano zeolite clinoptilolite is about 50 nm.

In continuation of this research catalytic activity of synthesized aminated NCP was studied for preparation of valuable organic compounds (Scheme 2).



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Scheme 2. Preparation of (3a-e) in the presence of aminated nano catalyst under mild conditions In the presence of this green and efficient nano catalyst, desired products were obtained in excellent yields and short reaction times. All of the results summarized in Table 1.

 Table. 1. Synthesis of (3a-e) using aminated nano catalyst under mild conditions

Entry	Substrate (2)	Product	Time (min.)	Yield ª(%)
1	benzaldehyde	3a	38	90
2	4-Cl- benzaldehyde	3b	35	95
3	4-methyl- benzaldehyde	3c	40	92
4	4- methoxybenzaldehyde	3d	45	93
5	4-NO2-benzaldehyde	3d	30	98
a) Isolated vields				

The structure of all products characterized using various spectroscopy data.

Conclusions

In conclusion, aminated nano zeolite clinoptilolite was easily prepared, fully characterized and used as a novel, green, efficient heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of valuable 5-Arylmethylidene-1,3diazinane-2,4,6-trione under mild conditions. By using this nano catalyst desired products obtained with excellent yield and short reaction times. The structure of nano catalyst confirmed by various techniques including FT-IR, EDS, SEM, TEM, TG and XRD analysis. Also, the structure of synthetic products was characterized by spectroscopy data.

References

[1] K. Hemalatha, G. Madhumitha, A. Kajbafvala, N. Anupama, R. Sompalle, S. Roopan," Function of Nanocatalyst in Chemistry of Organic Compounds Revolution: An Overview" Journal of Nanomaterials 23 (2013).

[2] P. Chacko, K. Shivashankar, ""Synthesis of aminomethylphenol derivatives via magnetic nano Fe3 O 4 catalyzed one pot Petasis borono-Mannich reaction," Journal of Chemical Science 130 (2018) 154-165.

[4] M. Kalhor and Z. Zarnegar, "Fe3O4/SO3H@zeolite-Y as a novel multi-functional and magnetic nanocatalyst for clean and soft synthesis of imidazole and perimidine derivatives", Royal Society Chemistry Advances 9 (2019) 19333-19347. [5] A. Nezamzadeh-Ejhieh, M. Khorsandi, "Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS–P zeolite as a heterogeneous catalyst, "Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 629-37.

[6] R. M. Kakhki, A. Karimian, H. Hasan-nejad and F. Ahsani, "Zinc oxide–nanoclinoptilolite as a superior catalyst for visible photo-oxidation of dyes and green synthesis of pyrazole derivatives", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 29 (2019) 1358-1367.

[7] M. R. Mahmoud, E. F. Awatef, M. S. Ebrahim, M. S. Abd El-Halim, Indian J. Heterocyclic Chem., 4 (1994) 131-136.

FERENCE





Synthesis of β -Hydroxy Ketones with Nickel Oxide Nanoparticles as an Efficient Catalyst

Elahe Keshavarz * Corresponding Author E-mail : keshavarz@cfu.ac.ir * Department of Basic Sciences, Farhangian University, Tehran, Iran

Keywords: Nanoparticles, Aldolization, Catalytic reaction

Finding an optimised methodology to synthesize chiral products has always been challenging in synthetic organic chemistry, particularly the formation of carbon-carbon bonds adhering to the existing stereochemistry [1]. Cross-aldol reaction has been considered one of the most powerful and efficient measures for the formation of C-C bond. The reaction has proven to be a powerful and general method for the stereocontrolled construction of β-hydroxy ketone derivatives [2] and has relevant application in the synthesis of carbohydrates, amino sugars, steroids, natural heteroatomic molecules, fine chemicals and pharmaceuticals [3]. There are several methods to synthesized aldol products. Metal oxide nanoparticles find excellent applications as catalysts for various organic transformations [4]. Despite these reports, it is still important to develop new efficient method for the cross aldol reactions in mild reaction conditions.

In this research, a diastereoselective cross aldol reaction between cycloalkanones and various heteroaromatic aldehydes in the presence of a catalytic amount of nickel oxide nanoparticles is described. The results show the efficient catalytic role of nickel oxide nanoparticles under ultrasonic irradiation (Fig. 1). The cross aldol reaction of various cycloalkanones with heteroaromatic aldehydes using catalytic amount of NiO NPs proceeded smoothly under ultrasonic irradiation to give the corresponding aldol adducts in moderate to good yields with complete diastereoselectivity.



[1] P. Bhamboo, S. Bera, D. Mondal, "TiCl₄-Promoted Asymmetric Aldol Reaction of Oxazolidinones and its Sulphur-Congeners for Natural Product Synthesis", Asian Journal of Organic Chemistry, 10 (11), (2021), 2763-2819.

[2] S. Alcoberro, A. Gómez-Palomino, R. Solà, P. Romea, F. Urpí, M. Font-Bardia, "Stereoselective titanium-mediated aldol reactions of a chiral lactate-

derived ethyl ketone with ketones", Org. Lett. 16(2), (2014), 584–587.

[3] A. Nazari, M.M. Heravi, V. Zadsirjan, "Oxazolidinones as chiral auxiliaries in asymmetric aldol reaction applied to natural products total synthesis", Journal of Organometallic Chemistry, 932, (2021), 121629.

[4] Y. Li, Y. Wang, H. Lu, X. Li, "Preparation of CoFe2O4eP4VP@Ag NPs as effective and recyclable catalysts for the degradation of organic pollutants with NaBH4 in water", International Journal of Hydrogen Energy, 45(32), (2020), 16080-16093.





Effective parameters in photocatalytic conversion of carbon dioxide

Fatemeh Mirzaee Bektashi ^a, Parvaneh Nakhostin Panahi ^{*b}, Razieh Habibpour ^c Corresponding Author E-mail : panahi@znu.ac.ir

^a Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Zanjan, Iran

^b Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Zanjan, Iran

^c Iranian Research Organization for Science and Technology

Abstract: Effective parameters in carbon dioxide conversion include; reaction medium, pH, wavelength, light intensity, catalyst dose, temperature, pressure and particle size. The correct selection of the optimal values of effective operating parameters is very important in determining product formation. In the present paper, the effect of effective parameters is discussed.

Keywords: Effective parameters, Photocatalytic reduction, carbon dioxide

Introduction

In recent years, due to the industrial revolution, human activities and deforestation, the concentration of carbon dioxide has increased significantly, while there is still a steady increase in the concentration of carbon dioxide.Carbon dioxide is a molecule that is thermodynamically stable and requires a lot of energy to convert to various hydrocarbons. Among carbon dioxide reduction methods, photocatalytic reduction of carbon dioxide due to environmentally friendly fuel production has been considered by researchers.

However, current photocatalytic systems are not efficient enough to reach the level of commercial production. Given the current development, the performance of a photocatalytic system is entirely dependent on photocatalysts, photoreactors and operating parameters. In the following, the effective parameters in the photocatalytic conversion of carbon dioxide are investigated[1].

Effect of operating parameters

Effect of temperature and pressure

Increasing the concentration and pressure of carbon dioxide in an aqueous medium improves the selectivity of the product in the aqueous medium. Product production will increase with increasing concentration of carbon dioxide, which can be achieved by increasing the pressure of carbon dioxide. Therefore, by increasing the carbon pressure, more carbon dioxide is absorbed on the surface of the catalyst and as a result more hydrocarbons will be produced. However, at the optimum pressure, the highest efficiency can be achieved[2].

Effect of pH

Aqueous solution pH affects the solubility of carbon dioxide as well as the formation of carbonate ion species. Carbonic acid species are mostly present in acidic pH, bicarbonate ions often in pH 7, and carbon dioxide often in the form of carbonate ions in alkaline pH 11. It should be noted that the reduction of carbonate and bicarbonate ions is more difficult than carbon dioxide. In addition, carbonate ions can lead to the cleaning of cavities and oxides.

Effects of intrinsic factors of the catalyst Reaction time

The photocatalytic reduction of carbon dioxide is greatly affected by the reaction time, leading to increased product yields. Nguyen et al. Performed an experimental reaction on the catalyst to investigate the effect of reaction time using different doping agents[3]. Based on the results of the mentioned experiment, with increasing the reaction time from 2 to 2.5 hours, the production speed of the product also increased. But they gradually observed that after 4 hours the production of the product decreased, which could be attributed to the deterioration of the catalyst or its inactivation during a long reaction time.

Catalyst concentration

The amount of photocatalyst is an important parameter for the optical conversion of carbon dioxide. Increasing the load on the catalyst increases the amount of photons absorbed on the surface of the catalyst and thus leads to an increase in the conversion rate. In contrast, high catalyst loading can reduce the penetration of light into the photoreactor by increasing the turbidity level; And reduce the conversion efficiency of carbon dioxide. Therefore, determining the optimal amount of photocatalyst is necessary and should be considered in research.

Effect of geometry of the catalyst

Particle size

Another important factor in the conversion of carbon dioxide is the particle size of the photocatalyst. Particle size greatly affects the amplitude of the energy gap. Smaller particle sizes have larger band gaps and change the values of redox potential and reduction potential, so they absorb more carbon dioxide with more surface area and more active sites with more photon absorption.

Role of photoreactors in CO2 reduction

Photoreactors are an essential part of any photocatalytic conversion system in which the catalyst is suspended in solution or attached to the substrate. Photoreactors help to increase the optical reduction efficiency of carbon dioxide by advancing the light picking process, minimizing photon loss,



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



increasing product separation, and the recombination the photocatalyst. The adva effect of carrier charges and the reactive surface of different photoreactors are s Table 1: Photoreactor system: Advantages and disadvantages[/]

the photocatalyst. The advantages and limitations of different photoreactors are summarized in Table 1. vantages and disadvantages[4].

Reactor	Benefits	Drawbacks
Fluidized bed and slurry reactor with multiphase	Elevated surface area to volume ratio of the photocatalyst Photocatalyst is recollected inside the reactor Low mass transfer limitations Simple construction and ease of design; therefore, scale-up to the large reactor is easy	Low penetration depth The slow destruction of the catalyst due to abrasion between the catalyst Low active surface on catalyst due to insufficient light
Fixed bed reactors	Continuous process High photon-catalyst interaction High mass transfer efficiency Large grain size catalyst can be used Low-pressure drop	Low conversion to fuel
Membrane reactors	No reverse reaction High selectivity towards desired product	Low efficiency due to mass transfer limitation

Light intensity and wavelength:

The efficiency of the product is greatly influenced by the wavelength of the light source. It is assumed that a smaller wavelength of light can activate the production of charge carriers and thus improve the efficiency of the catalyst. The conversion rate of carbon dioxide increases with increasing light source intensity. It should be noted that the speed of product formation at higher light intensities is an independent process. The number of optically active locations remains constant at higher light intensities. Hence, the product formation rate, even with increasing light source intensity, reaches only a certain level[4].

Conclusions

This study investigated the various parameters influencing the photocatalytic conversion of CO2 that could be applied for controlling emissions and developing an alternate renewable fuel. Parameters like the type of solvent, effect of temperature, pressure, catalyst concentration, and irradiation setting have been extensively studied for their influence on CO2 photoreduction. As a result, temperature variation has a direct impact on photocatalytic reduction, with an increase in temperature, the catalyst availability, and the rate constant increases. A decrease in temperature increases CO2 solubility and adsorption rate. CO2 pressure holds an essential role in product formation. As pressure increases, the reaction rate increases, which also increases solubility. This can be achieved by either decreasing temperature or increasing pressure. The effect of pH explains how pH variations can result in specific higher products. Methanol, formaldehyde, and formic acid are formed under acidic conditions. The formic acid formation is favoured at a neutral pH of 8. In acidic conditions, CO2 solubility is low, favouring water splitting. Catalyst concentration studies revealed that if the process is operated at a low temperature, more catalyst is required. In CO2 photocatalysis, the effect

of catalyst concentration is oftenmeasured in terms of catalyst surface area or active sites on the catalyst surface.

References

[1] Alonso, G., et al., 2021, Zeolite-encapsulated single-atom catalysts for efficient CO2 conversion, Journal of CO2 Utilization, Vol. 54: 101777,

[2] Lu, C., et al., 2021, Nanomaterials for adsorption and conversion of CO2 under gentle conditions, Materials Today, Vol. 50: 385-399,

[3] Variar, A.G., et al., 2021, Influence of various operational parameters in enhancing photocatalytic reduction efficiency of carbon dioxide in a photoreactor: A review, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 99: 19-47,

[4] Yang, Y., Li, F., 2021, Reactor design for electrochemical CO2 conversion toward largescale applications, Current Opinion in Green and

Sustainable Chemistry, Vol. 27: 1004





Adsorption of Cu(Terpy)Br₂ Complex On Carboxylic Acid Functionalized SWCNT Modified Glassy Carbon Electrode And Its Application As An Electrocalayst For H₂O₂ Dtermination

Vali Alizadeh a*

Corresponding Author E-mail : Valializadeh.chem@gmail.com ^a Department of Petroleum Engineering, University of Garmsar, Garmsar, Iran.

Abstract:The adsorption of Cu(terpy)Br₂ onto acid-functionalized singlewalled carbon nanotubees (CNT-COOH) modified glassy carbon, was investigated. The experiments demonstrated the strong affinity of Cu(terpy)Br₂ for CNT-COOH in acidic conditions. The modified electrode yiled well-defined surface confined redox peak. Superior electrocatalytic and sensing of H₂O₂ over its unmodified electrodes were noted. **Keywords:** Singlewalled Carbon Nanotube, Cu(terpy)Br₂ Complex, Electrocatalysis.

Introduction

Single-walled carbon nanotubes, when used as electrode modifying material, enhance electron transfer kinetics. These mateials are interesting class of nanomaterial offering high electrical conductivity, high surface area, and good electrochemical stabilities. In order to increase the sensitivity of the modified electrodes for the electrochemical determination, via the improvement of the kinetic adsorption or affinity binding of the positively charged electron mediatores, carboxylic acid functionalized single-walled carbon nanotubes seems to be an interesting alternative approach since these contain negative charge on their surfaces below pKa value which can adsorb positively charged mediatores via electrostatic interactions [1]. Another benefit of the carboxylic acid functionalized single-walled carbon nanotubes is the improvement of their dispersibility in the aqueous dispersion used to modify the electrode [2].In this work, we report the voltammetric determination of H2O2 on Cu(terpy)Br2/carboxylic acid-functionalized single-walled carbon nanotubecoated glassy carbon electrode. The electrochemical behavior of this modifed electrode was compared to that of bare glassy carbon electrode (GCE) and single-walled carbonnanotube-coated glassy carbon (SWCNT-GCE). The effects of scan rate, pH, and the amount of adsorbed Cu(terpy)Br2 mediator on the electrochemical reduction of H₂O₂ are studied. The Cu(terpy)Br₂/carboxylic acid-functionalized SWCNT-GCE was suggested as a promising tool for monitoring of H₂O₂ with simple and facile electrode preparation and rapid, sensitive, repeatable, and reproducible electrochemical responses.

Experimental Section

 H_2O_2 , single-walled carbon nanotubes, potassium ferricyanide K₃[Fe(CN)₆], potassium ferrocyanide K₄[Fe(CN)₆], potassium phosphate (monobasic and dibasic, > 99%), are purchased from Sigma-Aldrich. All reagents are of analytical grade and used as received. The Cu(terpy)Br₂ was synthesized, purified and characterized as reported [3]. Cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements are performed using a Autolab Model 30 (Utrecht, The Netherlands). The conventional three-electrode cell system consists of bare glassy carbon (GCE) or carboxyl functionalized single-walled carbon nanotube– coated glassy carbon working electrode, a platinum wire counter electrode, and an Ag/AgCl

reference electrode. Before each experiment, the bare glassy carbon is polished to a mirror with 1 µm alumina slurries and subsequently washed with distilled water. The interfacial charge-transfer resistance and double-layer capacitance are evaluated by electrochemical impedance spectroscopy at a formal potential of -0.35 V with the frequency range between 0.1 Hz and 100 kHz and amplitude of 10 mV. Electrochemical measurements were performed at different pH.

Results and Discussion

electrochemical of The property Cu(terpy)/Br₂/Functionalized SWCNT-GCE has been studied by cyclic voltammetry in 0.1 M phosphate buffer pH 7.2 (Fig.1). The cyclic voltammetric responses correspond to the one electron reduction of Cu(II)/ Cu(I) as reported earlier[3]. When the potential was scanned between -0.2 and -0.6 V, a redox couple was observed. The plot of cathodic and anodic peak currents as a function of potential scan rates, indicating that the copper complexe ihibits electrochemical responses which are characteristic of the redox species confined on the electrode surfaces. The ratio of anodic to cathodic peak currents is almost unity at various sweep rates. The cyclic voltammograms of modified electrode were recorded in the presence of 0.04 mM H₂O₂ at pH=7.2 value at scan rate of 50mV/s (Fig.2). The modified electrode shows excellent electrocatalytic activity toward the addition of H_2O_2 . The pH value has an effect on the kinetics of catalytic reaction and the optimum value is pH 4. The effect of H_2O_2 concentration to the electrochemical cell was investigated in the range $2x10^{-4} - 2x10^{-3}$ M H₂O₂.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Upon the addition of H₂O₂ the cathodic peak currents increased. Under the above conditions for an EC mechanism, the Saveant theoretical model can be used to calculate the catalytic rate constant. Based on this theory, a relation between the peak current and the concentration of substrate compound for the case of slow scan rates and large catalytic rate constant exists, $I_p = 0.446$ n. F. A. $D^{1/2}$. $(vF/RT)^{1/2}$.Cs. Where D and Cs are the diffusion coefficient and the bulk concentration of H₂O₂, respectively, and other symbols have their usual meanings. A low value of k_{cat} results in values of the coefficient lower than 0.496. For low scan rate (5- 20 mV/s), the average value of this coefficient was found to be 0.28 for a copper complex modified GCE and with a coverage of 3x10⁻¹⁰ mol.cm⁻² and a geometric area (A) of 0.0314 cm² in 65 mM H₂O₂ at pH 4. According to the approach of Saveant and using Figure 2, the average value of k_{cat} calculated to be 5.5(±0.2)x 10³ M⁻¹s⁻¹.



Fig.1. Cyclic voltammetry of Bare GCE (a), Functionalized SWCNT-GCE (b) and Cu(terpy)Br₂/SWCNT/GCE in 0.1 M phosphate buffer pH7.2 at scan rate of 50 mV/s.



Fig.2. Cyclic voltammetry of Cu(terpy)Br₂/SWCNT/GCE (a) in the presence of 0.04 (b) , 0.08 (c), 0.12 (d) mM H₂O₂ in 0.1 M phosphate buffer pH7.2 at scan rate of 50 mV/s

Conclusions

Functionalized SWCNT on GCE used for stable adsorbtion of cationic $Cu(terpy)Br_2$ due to electrostatic attraction. Adsorbed $Cu(terpy)Br_2$

complex shows well defined redox couple and high electrocatalytic activity toward H₂O₂ reduction. Results here reported demonstrated that the analytical determination of H_2O_2 , using the Cu(terpy)Br₂/functionalized-SWCNT-coated GCE, is simple, rapid, sensitive, repeatable, and reproducible. The Cu(terpy)Br₂/functionalized-SWCNT-coated GCE can also be successfully employed for the analytical determination of H₂O₂ in real samples.

References

[1] M. Sabeti, A.A. Ensafi, K.S. Mousaabadi, B. Rezaei, A selective electrochemical sensor based on a modified-glassy carbon electrode using f-MWCNTs-polydopamine for ciprofloxacin detection. IEEE Sens. J, 12 (2021) 19714–19721.

[2] R. Karthik, R. Sasikumar, S. M. Chen, J. V. kumar, A. Elangovan, V. Muthuraj, P. Muthukrishnan, F. M. A. Al-Hemaid, M. A. Ali, M. S. Elshikh, A highly sensitive and selective electrochemical determination of non-steroidal prostate anti-cancer drug nilutamide based on *f*-MWCNT in tablet and human blood serum sample. J. Colloid Interface Sci, 1095 (2018) 226–234.

[3] A. Salimi, V. Alizadeh, H. Hadadzadehb, Renewable Surface Sol-gel Derived Carbon Ceramic Electrode Modified with Copper Complex and Its Application as an Amperometric Sensor for Bromate Detection, Electroanalysis, 23 (2004) 1984-1991.





Removal of Malachite Green by effective absorbent: SBA-15-COOH, an isotherm and kinetic study

Nahid Monajjemi^a, Maryam Afsharpour^{*b}

Corresponding Author E-mail: afsharpour@ccerci.ac.ir

^{a b} Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, P.O. Box: 1496813151, Iran

Abstract: In this study, first the nanoporous silica compound SBA-15 was synthesized then the surface of this compound was first functionalized with an amine and finally with a carboxylic group agent. The final functionalized nanoporous compound is a suitable adsorbent for the removal of cationic dye malachite green. The dye adsorption process was performed in a batch system and the conditions were optimized to achieve the desired adsorption. The effect of temperature, time, initial dye concentration, adsorbent dose, pH on adsorption efficiency was investigated and reported. The adsorption kinetics were investigated and it was found that the laboratory data are in good agreement with the pseudo-second order kinetics. Also, the dye adsorption isotherm on the synthesized adsorbent was investigated and it showed the best agreement with Temkin isotherm.

Keywords: nanoporous, SBA-15, dye removal, amine, carboxylic, kinetics, adsorption

Introduction

Wastewaters with different properties are produced by several activities such as chemical, agricultural, industrial, etc. Textile effluent is a potent resource for water reclamation because of the production of voluminous wastewater [1]. The major issue related to these organic compounds in large quantities in wastewater is their chemical stability and low biodegradability in water systems, which is potentially harmful to the eco-environment [2]. The pollution of colored wastewater is a big challenge and concern due to the presence of toxic and poisonous organic pollutants [3].

Dyes in aquatic environment decrease the reoxygenation capacity of water and the biological activity of plants due to their toxic and hazardous nature. It is approximated more than 100,000 dyes are produced over 7 × 105 tons annually. More than 10,000 tons of dyes are consumed in textile industry per year in the world and 100 tones of them are discharged into the aquatic environment [4]. The above mentioned severe concerns cause the treatment of colored effluents using efficient methods and among these methods adsorption is receiving remarkable attention. In this study, SBA-COOH because of its large surface area and large tunable pore diameter was used as the adsorbent and malachite green dye was used as the contaminant.

Experimental Section

Synthesis and Functionalization of SBA-15

SBA-15 has been synthesized by using Pluronic P123 as nonionic surfactant and a structure directing agent as well as tetraethyl orthosilicate under acidic conditions. Post-synthesis grafting method was used for surface functionalization of SBA-15 in two sreps, at first functionalizing by amine groups then by carboxylic groups.

Characterization of materials

The prepared material was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with Energy Dispersive Analysis (SEM-EDS) and BET. The nitrogen adsorption /desorption isotherm at 77 K for SBA-15, SBA-COOH are shown in Figure1 and 3. The type of isotherms are IV, which indicates that the synthesized materials are mesoporous.



Fig. 1. SBA-15 nitrogen adsorption / desorption isotherm at 77 K temperature



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)













Fig. 4. SBA-15-COOH cavity size distribution by BJH method

 Table1. Parameters obtained from BET and BJH curves for SBA-15 and SBA-15-COOH

sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
SBA-15	690.79	2.3068	2.4149	6.18
SBA-15- COOH	262.71	0.7712	0.769	2.71

Based on the data of X-ray diffraction pattern and SEM presented in Figures 5 and 6, evidence of hexagonal phase formation for the synthesized nanoporous was obtained.



Fig. 5. SAXS image of the synthesized SBA-15 sample The SEM image shown in Figure 6 complements the porosity data obtained about the shape of the pores and synthesized nanoporous channels.



Fig. 6. SEM image of the synthesized SBA-15 sample

Absorption

In order to investigate the adsorption process, ultraviolet/ visible spectroscopy was used to remove malachite green.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)





Fig. 9. Calibration curve for the linear region As it can be seen in figure 10, with increasing temperature under the same conditions, the amount of dye absorbed increases. Of course, after a certain temperature, the rate of change remains almost constant.



Fig. 10. Investigation of the effect of temperature on dye adsorption

According to the figure 11, adsorption is very fast at first due to the availability of a large number of adsorbent surface sites and slows down after saturation. Also, as shown in the figure, the equilibrium time is independent of the initial concentration of malachite green and this time is reported to be 100 minutes.



Fig. 11. Investigation of the effect of concentration on dye adsorption

Investigation of the effect of absorbent dose Since the two parameters of removal efficiency and the amount of dye absorbed are important in optimizing the adsorbent dose, therefore, by simultaneously plotting the removal percentage and q_e according to the adsorbent dose, which is presented in Figure 16, the optimal adsorbent dose was equal to 0.58 g / l.

The low optimal dose indicates the effectiveness of the synthesized adsorbent with nanometer pores, which is effective in removing the cationic dye.



Fig. 12. Investigation of the effect of adsorbent dose on dye adsorption



Fig. 13. Investigation of the effect of pH on dye removal



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Kinetic results

In order to achieve equilibrium and know the adsorption kinetics of the adsorption process for maximum adsorption, the adsorption of malachite green on the SBA-15-COOH adsorbent has been studied as a function of contact time.







According to the results, the pseudo -second-order model is a model that shows the adsorption process of malachite green on the adsorbent synthesized in this study.

Conclusions

By studying the adsorption of malachite green on the nanoporous adsorbent SBA-15-COOH, the possibility of removing the dye from the aqueous solution was investigated and it was found that even at ambient temperature and with high removal efficiency, this contaminant can be separated from the aqueous solution. The synthesis of nanoporous SBA-15-COOH was successful and the use of this material as an adsorbent with a very low adsorbent dose (0.58 g / I) is considered effective.

The effect of temperature, adsorbent dose, dye concentration, pH and time on the adsorption process was investigated.

References

[1] Mahmoodi, N. M., Oveisi, M., & Asadi, E. 2019. "Synthesis of NENU metal-organic frameworkgraphene oxide nanocomposites and their pollutant removal ability from water using ultrasound". Journal of cleaner production, 211, 198-212.

[2] Fatimah, I., Wang, S., & Wulandari, D. 2011. "ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of Methylene Blue". Applied Clay Science, 53(4), 553-560.

[3] Bizani, É., Fytianos, K., Poulios, I., & Tsiridis, V. 2006. "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide". Journal of Hazardous Materials, 136(1), 85-94.

[4] Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. 2018. "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review". Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(4), 4676-4697.





Metal-Free Catalyst for Persulfate-Based Advanced Oxidation Process

Yasamin Bide*, Niloofar Naseri Jahromi Corresponding Author E-mail: y.bide@irost.ir ^a Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), P.O. Box: 15815-3538, Tehran, Iran.

Abstract: The replacement of metals in catalytic processes are highly demanded to improve sustainability and economic growth. The poor stability and metal leaching are the main drawbacks in metal-based catalytic reactions. This work represented the use of nitrogen and sulfur-dual doped mesoporous carbon material ((N, S)-MPC) as metal free catalyst for persulfate-based advanced oxidation process (AOP). Very low amount of (N, S)-MPC catalyst (wt%) exhibited superior performance for degradation of 4-nitrophenol at room temperature and unadjusted pH.

Keywords: dual doped; mesoporous carbon material; persulfate; advanced oxidation process

Introduction

4-nitrophenol (PNP) is a toxic and persistent contaminant of industrial effluents, soil and groundwater which is widely used in the synthesis of pesticides, herbicides, pharmaceuticals, and dyes [1, 2]. It has been considered as the priority pollutant in several countries resulting in potential risk to humans and ecosystem even at low concentrations [3, 4]. Thus, it is highly demanded to develop an efficient, cost-effective and rapid technique to improve PNP degradation in aqueous environments. An advanced oxidation process (AOP) is considered a feasible approach to the PNP removal (ref from journal).

Persulfate-based AOP establish a significant development in wastewater treatment and environmental remediation [5]. Owing to the low oxidative potential, the persulfate alone shows relatively slow reaction with pollutants [6]. Therefore, various activators such as thermal, ultrasound, radiation, alkaline, and metal activators have been employed to produce reactive radical and to achieve efficient pollutant removal [7]. The high energy consumption, highly pH-dependency, disposal of precipitates, metal agglomeration and leaching, resource scarcity, and toxicity of some metals are some drawbacks of common AOP activators. To overcome these problems, particularly the secondary contamination, metal-free catalysts has recently emerged as one of the fastest growing research fields [8, 9]. In 2015, Indrawirawan et al. reported the excellent catalytic activity of ordered mesoporous carbon material for persulfate activation due to the synergistic effect of 3D pore structure. On the other hand, introduction of heteroatoms is an operative approach to improve the performance of metal free carbonaceous materials for persulfate activation [10, 11]. Very recently, Liu et al. employed sulfur-doped ordered mesoporous carbons for persulfate-based PNP removal which showed improved activity due to the introduction of more strain and defects [12]. On the other hand, the nitrogen doping can affect the charge distribution of neighboring carbon atoms,

inducing Lewis acid character to graphitic carbons, structural defects, bond disorders and lattice distortion in conjugated carbon network [13]. The nitrogen and sulfur co-doping exhibits the synergistic effect and the enhanced electronic properties resulting in improved catalytic activity in various processes [14, 15]. Therefore, in this work, nitrogen and sulfur doped mesoporous carbon material has been employed as metal-free catalyst for persulfatebased AOP. Because of the synergistic effect of dual doping as well as the 3D mesoporous structure, (N, S)-MPC was expected to represent high efficiency.

Experimental Section

Sodium hypochlorite solution (5 % active chlorine) (NaOCI) was purchased from Sehat Industrial and Commercial Co. Acetic acid (glacial) 100%, 2aminothiazole (2-AT), sodium persulfate, 4nitrophenol (4-NP), sodium hydroxide, and potassium hydroxide were prepared from Merck Co. and used as received. The rest of the materials and solvents were obtained from Merck Co.

To prepare N and S- dual doped mesoporous carbon material, the hydrothermal carbonization of P(2-AT) was accomplished by a procedure described in our previous work [16], with some modifications. The polymerization of 2AT was simply accomplished using sodium hypochlorite as the oxidant and acetic acid as the dopant. A determined concentration of 2AT and acetic acid aqueous solution were rapidly mixed and then keep at refrigerator without shaking. After 24 h, the brown powder was collected, centrifuged and washed with 0.1 M KOH aqueous solution, acetonitrile and DI water to remove unreacted monomer and oligomers and the excess of reactants. Then, a specified concentration of P(2-AT) aqueous solution was prepared and moved to a 100 mL Teflon-lined stainless-steel autoclave. The hydrothermal carbonization of P(2-AT) was carried out at 180 °C for 24 h. The dark brown powder was washed with DI water and dried at a vacuum oven at 60 °C for 12 h.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



The persulfate-based AOP of 4-NP was examined using as-prepared (N, S)-MPC as the activating agent of sodium peroxydisulfate. In a typical procedure, 15 mL of 0.15 M aqueous solution of 4-NP. 0.015 g sodium peroxydisulfate, and 0.003 g (N. S)-MPC was mixed in a round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. The mixture was centrifuged for 3 min to disperse the catalyst in the solution and then allowed to react for 2.5 h at 25 °C at unadjusted pH (pH=6). After the completion of the reaction, the mixture was centrifuged to isolate the catalyst. The catalyst was washed with DI water and ethanol and then dried for recyclability tests. The amount of 50 µl of 0.1 M NaOH solution was added to 4 mL of remaining solution and then employed for UV-Vis measurements. Various tests were carried out to investigate the effect of different parameters such as pH, temperature, catalyst content, and sodium peroxydisulfate content.

Results and Discussion

At first, the polymerization of 2-aminothiazole was accomplished by the rapid mixing method using acetic acid as a dopant and sodium hypochlorite as an oxidant with the special ratios of 1 : 1 for monomer : dopant and 2 : 1 for monomer : oxidant. To confirm the successive synthesis of P(2-AT), various analyses have been used.

FT-IR spectra of P(2-AT) was given in Figure 1. The single broad band of N–H stretching at 3099 cm⁻¹ in the spectrum of P(2-AT) showed the formation of – N(H)– linkages, due to the reaction of –NH2 group during polymerization. The peak at 1615 cm⁻¹ in the spectrum of P(2-AT) is ascribed to the C=N stretching bands. The absorption band at 620 cm⁻¹ in the spectra of P(2-AT), is related to the C–S stretching vibration.



The morphology of the as-obtained poly(2aminothiazole) was investigated by SEM as shown in Figure 2. As can be seen in the SEM image, a special structure consisting of nanoparticles, was obtained.



Fig. 2. SEM images of P(2-AT) .

After the synthesis and characterization of P(2-AT), hydrothermal carbonization was employed for the synthesis of the nitrogen and sulfur co-doped porous carbon structure. The hydrothermal carbonization reaction was carried out at mild temperature (180 °C) and in pure water inside a sealed autoclave and under self-generated pressure. It has been shown that hydrothermal carbonization leads to more technical and structurally well-defined charring by a controlled chemical method, which justifies its extensive application produce to various carbonaceous materials with attractive structures



Fig. 3. SEM images of (N, S)-PCM. Morphological study of (N, S)-PCM was accomplished by SEM which is shown in Figure 4. The pumice-like morphology, including pores inside the pores, ranging from several nanometers to micrometers, can be observed in the SEM images of the synthesized material.

The elemental mappings analysis was used to establish the distribution of the elements through-out the porous carbon material. The EDS mapping images exhibited the existence of C, N, O, and S in the (N, S)-PCM. Also, the proper dispersion of elements in the sample is evident



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)

> mechanism insight, Journal of Alloys and Compounds, 858 (2021) 157739.

> [3] P.K. Arora, A. Srivastava, V.P. Singh, Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives, Journal of Hazardous Materials, 266 (2014) 42-59.

> [4] G. Eichenbaum, M. Johnson, D. Kirkland, P. O'neill, S. Stellar, J. Bielawne, R. DeWire, D. Areia, S. Bryant, S. Weiner, Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of pnitrophenol when it is present as an impurity in a drug product, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 55 (2009) 33-42.

> [5] I.A. Ike, K.G. Linden, J.D. Orbell, M. Duke, Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation

processes, Chemical Engineering Journal, 338 (2018) 651-669. [6] J. Yu, L. Tang, Y. Pang, G. Zeng, J. Wang, Y. Deng, Y. Liu, H. Feng, S. Chen, X. Ren, Magnetic nitrogen-doped sludge-derived biochar catalysts for persulfate activation: Internal electron transfer

mechanism, Chemical Engineering Journal, 364 (2019) 146-159. [7] S. Xiao, M. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Y. Liu, X. Yang, Q. Liang, Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: a review, Chemical Engineering Journal, 384 (2020) 123265.

[8] W. Huang, S. Xiao, H. Zhong, M. Yan, X. Yang, Activation of persulfate by carbonaceous materials: A review, Chemical Engineering Journal, (2021) 129297.

[9] X. Duan, H. Sun, S. Wang, Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions, Accounts of Chemical Research, 51 (2018) 678-687.

[10] S. Liu, C. Lai, B. Li, X. Liu, X. Zhou, C. Zhang, L. Qin, L. Li, M. Zhang, H. Yi, Heteroatom doping in metal-free carbonaceous materials for the enhancement of persulfate activation, Chemical Engineering Journal, 427 (2022) 131655.

[11] J. Yu, H. Feng, L. Tang, Y. Pang, G. Zeng, Y. Lu, H. Dong, J. Wang, Y. Liu, C. Feng, Metal-free carbon materials for persulfatebased advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring, Progress in Materials Science, 111 (2020) 100654.

[12] S. Liu, C. Lai, B. Li, C. Zhang, M. Zhang, D. Huang, L. Qin, H. Yi, X. Liu, F. Huang, Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of p-nitrophenol by sulfurdoped ordered mesoporous carbon, Chemical Engineering Journal, 384 (2020) 123304.

[13] W. Ren, G. Nie, P. Zhou, H. Zhang, X. Duan, S. Wang, The intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis, Environmental science & technology, 54 (2020) 6438-6447.

[14] X. Dong, S. Chao, F. Wan, Q. Guan, G. Wang, W. Li, Sulfur and nitrogen co-doped mesoporous carbon with enhanced performance for acetylene hydrochlorination, Journal of Catalysis, 359 (2018) 161-170.

[15] R. Cheng, M. Jiang, K. Li, M. Guo, J. Zhang, J. Ren, P. Meng, R. Li, C. Fu, Dimensional Engineering of Carbon Dots Derived Sulfur and Nitrogen Co-doped Carbon as Efficient Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Aluminum-air batteries, Chemical Engineering Journal, (2021) 130603.

[16] Y. Bide, M.R. Nabid, F. Dastar, Poly(2-aminothiazole) as a unique precursor for nitrogen and sulfur co-doped porous carbon: immobilization of very small gold nanoparticles and its catalytic application, RSC Advances, 5 (2015) 63421-63428.



Fig. 4. Elemental mapping of (N, S)-PCM.

To investigate the catalystic activity of (N, S)-PCM, the persulfate- based AOP was tested for degradation of 4-NP. The 4-NP degradation was monitored by UV-Vis analysis during the reaction. The various parameters such as temperature, pH, time, and the amount of catalyst were optimized. Very low amount of (N, S)-MPC catalyst exhibited superior performance for degradation of 4-nitrophenol within 3 h at room temperature and unadjusted pH.

Conclusions

In summary, (N, S)-PCM was syntheszied and characterized by various analyses such as SEM, elemental mapping, FT-IR and etc. The catalytic persulfate activation for 4-NP degraadtion was examined. The radical quenching experiment was accomplished to investigate the activation pathway of the catalytic degradation. The recyclability and stability of the catalyst have been evaluated for three runs. Owing to the obvious benefits such as high efficiency, metal free nature, and recyclability, the presented catalyst can improve the pollutant removal from aqueous media and practical environmental remediation.

References

[1] Q. Chen, C. Ma, W. Duan, D. Lang, B. Pan, Coupling adsorption and degradation in p-nitrophenol removal by biochars, Journal of Cleaner Production, 271 (2020) 122550.

[2] Z. Li, J. Kang, Y. Tang, C. Jin, H. Luo, S. Li, J. Liu, M. Wang, C. Lv, The enhanced P-nitrophenol degradation with Fe/Co3O4 mesoporous nanosheets via peroxymonosulfate activation and its





Methods for converting of carbon dioxide to hydrocarbons

Fatemeh Mirzaee Bektashi ^a, Parvaneh Nakhostin Panahi^{*b}, Razieh Habibpour ^c Corresponding Author E-mail : panahi@znu.ac.ir

- ^a Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Zanjan, Iran
- ^b Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Zanjan, Iran
 - ° Iranian Research Organization for Science and Technology

Abstract: The carbon dioxide as a valuable precursor is employed in the production of high value added materials due to high abundance, low cost and toxicity. However, this excessive use of fossil fuels has created many environmental problems. In this paper, various methods are described for converting the carbon dioxide.

Keywords: photocatalyst, Hydrocarbons, CO2 conversion

Introduction

Although, increasing the use of carbon-based or noncarbon energy sources can significantly reduce carbon dioxide emissions. But due to the growing population, greenhouse gas emissions are rising sharply[1]. However, it is required to use the new technologies of carbon dioxide capture and storage to control the rapid emission [2].Photocatalytic transformation of carbon dioxide to renewable chemical fuels mimics the natural photosynthesis reaction and is named as artificial photosynthesis. In the natural photosynthesis process, chlorophyll absorbs the photon energy and converts carbon dioxide to carbohydrates and oxygen with the assistance of a series of enzyme-mediated redox process steps. In artificial photosynthesis process, the photocatalyst is used to convert carbon dioxide into other chemicals including carbon monoxide, methane, formaldehyde, formic acid, and ethanol. However, both photocatalysis and photosynthesis processes can utilize solar energy (Fig.1). Generally, the photocatalytic efficiency depends on the intrinsic physicochemical traits of photocatalyst. Two important species that participate in the carbon dioxide photoconversion are hydrogen radical and carbon dioxide anion radical. [3]. Hence, in the current paper, various methods of converting carbon dioxide into high value-added materials are reviewed. In the literature [3], the optical conversion of carbon dioxide to chemicals is investigated reviewed in several studies. This method has the capability to reduce the the level of carbon dioxide in the atmosphere and hence, can lead to the production of valuable chemical fuels. Table 1 presents methods used for converting the carbon dioxide to compatible chemicals such as catalytic hydrogenation, mineralization, electrochemical,

thermochemical, plasma and enzymatic.



Fig 1. Comparison of the natural photosynthesis of CO2 to sugar in a plant and artificial photosynthesis of CO2 to hydrocarbons over a photocatalyst



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Table 1.	Description, comparison and	analysis of various me	ethods of reducing carb	on dioxide [4].
approach	Process expression	main products	Advantages	Disadvantages
Hydrogenation process	The hydrogenation process reduces carbon dioxide by hydrogen or hydrocarbons. Methane is the main reactant for this process	Carbon monoxide and methanol	High efficiency	Cost of hydrogen
Mineralization process	Mineralization of carbon dioxide to chemicals Mg + CO2 MgO + CO	Magnesium oxide, cal cium oxide, magnesium carbonate, sodium bicar bonate, and calcium carbonate	Environmental friendly and thermal stability of products (carbonates) are high	Low carbonization rate and cost of energy
Electrochemical	Reduction of carbon dioxide is achieved via externally applying an electrical bias	Carbon monoxide, meth ane, methanol, formic acid, formaldehyde, and ethanol	Direct conversion of car bon dioxide into liquid long-chain liquid fuels (long- chain molecule)	Cost of electricity, solu bility, and deactivation of electrodes
Thermochemical	Dissociation of carbon dioxide on a catalyst at high temperature	Carbon monoxide	High efficiency	Cost of energy (high temperature process)
Enzymatic conversion	Carbon dioxide conversion occurs using microbes and algae via photosynthetically (Cal vin cycle) or non- photosynthetically	Carbon monoxide, meth ane, methanol, formic acid, formaldehyde acetic acid, and sugar	Environmental friendly and high efficiency	Complicated and cum bersome biological processes
Plasma chemical	Dissociation of carbon dioxide using plasma (ionized gas)	Carbon monoxide, meth ane, methanol, ethanol, and syngas	High efficiency	Initial investment cost and system dependency (difficult to maintain the operation process parameters)
Photochemical conversion	Conversion of carbon dioxide using photon energy with the presence of photocatalyst	Carbon monoxide, meth ane, methanol, formic acid, formaldehyde, and ethanol	Environmental friendly and high efficiency	Stability and limited utili zation of visible light

Conclusions

In this paper, various methods were described for converting the carbon dioxide. Among the proposed methods for converting carbon dioxide to value-added materials, photocatalytic conversion were reported as an attractive strategy to reduce carbon dioxide emissions and meet energy demand. In addition, various surface modification techniques such as doping, sensitization and hybridization were proposed by the photocatalyst to increase the effective conversion efficiency of carbon dioxid. Furthermore, nanoscale structures provide more surface area for conversion. These nanocomposites have the advantages of better charge separation and improved catalysis.

References

[1] A. Akhundi, A. Habibi-Yangjeh, M. Abitorabi, S. Rahim Pouran, Catalysis Reviews, 61 (2019) 595-628.

[2] K.A. Adegoke, R.O. Adegoke, A.O. Ibrahim, S.A. Adegoke, O.S. Bello, Sustainable Materials and Technologies, 25 (2020) e00200.



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



Synthesis, characterization, and catalyst/adsorption application of zeolite imidazolate framework-8

Amir Khosravi^a, Maryam Ranjbar^{*a}, Raziyeh Habibpour^a Corresponding Author E-mail: marandjbar@irost.ir ^a Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, I. R. Iran

Abstract:

ZIFs with huge specific surface area, excellent pore structure and abundant surface functional groups show great potential in thermal/chemical stability that attractive for heterogeneous catalysis and metal adsorption. This study presents the current trends in synthesis, surface modification, characterization and catalytic reactions/adsorption of ZIF-8 which is a promising material for purpose.

Keywords: metal organic framework, imidazolate, adsorption, catalyst

Introduction

With the rapid growths of industry and agriculture, the environment has been heavily polluted by water contaminates and also for separation and catalysis. Metal organic frameworks as a new material in this purposed are crystalline materials constructed from metal ions or clusters and organic ligands that can be modified to have unique topological structures and properties, either by directly applying ligands (or linkers) with different functional groups, or by postsynthesizing with molecules or functional groups. MOFs have been applied in various fields, including gas storage, drug delivery, catalysis, optics, adsorption of hazardous contaminants and so on. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as a subfamily of metal organic frameworks, and are composed of transition metals, such as Zn or Co atoms, connected to different organic imidazolate linkers in a tetrahedral arrangement. Systematic variations of the linker substituents have yielded a range of structures with similar topologies to those found in zeolites [1-4]. ZIFs have attracted considerable interest in recent years because of their potential applications in adsorption/separation [2–11] and as heterogeneous catalyst for a range of organic transformations [12-17]. In recent years, metal organic frameworks have been employed extensively as a new adsorbent for the removal of heavy metal from aqueous solutions.as shown in fig1.The increasing number of papers recently published with regards to MOFs indicates that the potential of MOFs for various applications is remarkable.

In this study, the uptake efficiency of cadmium from aqueous solution by ZIF-8 under batch conditions and utilization of ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for future studies was investigated





Furthermore, the influences of interactions between parameters on the responses were well identified and by using an experimental design, the time and the number of tests were also optimized. High activity was observed and the ZIF-8 catalyst was easily isolated from the reaction mixture by simple filtration and reused without significant degradation in activity [19-21]

Experimental Section

Synthesis of ZIF-8

In this study, the ZIF-8 was synthesized by the solvothermal method of zinc nitrate hexahydrate $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ and 2-methylimidazole in N,N-dimethylformamide (DMF) according to a literature procedure [22]. A mixture containing of materials mentioned, in 15 mL of N,N-dimethylformamide (DMF), then sealed in a Teflon-lined autoclave and heated to 140 C for 24 h to give white crystals of ZIF-8 and then cooled at a rate of 0.4 C/min to room temperature.

Results and Discussion

Characterization of ZIF-8

The Scanning electron microscopy (SEM) is powerful instrument for investigation of materials' size and



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



reveals important information on the morphology surface[23-24].



Fig.2. SEM images of ZIF-8.

The FTIR spectra of ZIF-8 adsorbing ion heavy metal are shown in Fig.3. [25].





To investigate the crystalline structure and to assure the synthesis ZIF-8, X-ray diffraction analysis was taken. [26]





Energy-dispersive spectroscopy (EDX) analysis is a very useful tool for qualitative analysis of elements which has been used to elemental analysis and determines the elemental composition of individual points or map out the areal distribution of elements, using the scanning capability of the electron microscope. Energy Dispersive Spectroscopy (EDX) analysis of ZIF-8 is shown in fig.5.as can be seen, the presence of C, N and Zn elements in ZIF-8. Also, elemental mapping analysis confirms the EDX data and homogeneous dispersion of C, N and Zn elements in a near and at the surface of the adsorbent [26-27].





Fig.5. Energy dispersive spectra and elemental mapping of C, Zn, and N.

The optimum adsorption properties of ZIF-8 for cadmium ions were found using batch technique. The effects of effective parameters such as initial concentration, adsorbent dosage, pH and contact time on the adsorption of heavy metal ion have been investigated [28-29]



Fig 6. Response surface of full quadratic model between removal and variables in order to obtain optimized system for adsorption of Cd(II);

Optimum conditions were selected from the obtained models for further examinations in table1.

 Table 1. Optimum conditions obtained by response surface modeling for Cd adsorption

Variable name	Optim	num values	Selected values
F1 Concentration	on (ppm)	45-55	50
F2 pH		6.1-6.8	6.5
F3 Dosage of Z	IF-8 (g)	0.045-0.054	0.05
F4 Contact time	e(min)	56-110	60

As porous materials, ZIF-8 may prove to be very useful in catalysis. The ZIF-8 was used as an efficient heterogeneous acid catalyst for the Knoevenagel reaction. ZIFs are highly crystalline porous materials with high thermal and chemical stability. ZIF-8 contains Lewis acid Zn^{2+} and nitrogen base moieties, and the Bronsted base sites can be created through the functionalization of ZIF-8, which can act as the catalytic sites for various organic transformations,



17-18 May 2022 Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)



sites was desirable for high catalytic activity of this type of reaction.

Conclusions

The present work demonstrates a facile strategy to adsorption of cadmium ion from aqueous solutions using ZIF-8 as the porous adsorbent. ZIF-8 is synthesized with hydrothermal method and characterized using SEM, XRD, and FTIR techniques. The experimental design is performed using RSM and CCD to study of the influence of experimental factors. Using central composite design the optimum conditions are found and also the interaction between the effective parameters is studied accurately. The highest removal efficiency (96%) was achieved by applying the initial concentration of 50 mg/L, the contact time of 60minutes, the pH of 6.5, t and adsorbent dosage 0.05g/L.. In short, these features above indicate that ZIF-is excellent candidates for removal of heavy metal ions from wastewater. As porous materials, ZIF-8 may prove to be very useful in catalysis applications. In these MOFs, size- and shapeselective catalytic applications depend on porosity and the presence of catalytically active transitionmetal centers catalytic removal of heavy metals and organic pollutants stemming from the unusual light harvesting and electron transfer of ZIFs. The use of this adsorbent for size-, shape-, and enantioselective catalysis may become one of the most promising applications and used in homogenous catalysis and surface heterogeneous catalysis.

References

[1]. Park KS, Ni Z, Co^{*}te' AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, Chae HK, O'Keeffe M, Yaghi OM (2006) PNAS 103:10186

[2] Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi OM (2008) Science 319:939

[3] Wang B, Co^{te} AP, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi OM (2008) Nature 453:207

[4] Phan A, Doonan CJ, Uribe-Romo FJ, Knobler CB, O'Keeffe M, Yaghi OM (2010) Acc Chem Res 43:58
[5] Banerjee R, Furukawa H, Britt D, Knobler C, O'Keeffe M, Yaghi OM (2009) J Am Chem Soc 131:3875

[6] Hayashi H, Co^te[´] AP, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi OM (2007) Nat Mater 6:501

[7] Bux H, Liang F, Li Y, Cravillon J, Wiebcke M, Caro J (2009) J Am Chem Soc 131:16000

[8] Li YS, Liang FY, Bux H, Feldhoff A, Yang WS, Caro J (2010) Angew Chem Int Ed 49:548

[9] Fairen-Jimenez D, Moggach SA, Wharmby MT, Wright PA, Parsons S, Du[¬]ren T (2011) J Am Chem Soc 133:8900

[10] Huang XC, Lin YY, Zhang JP, Chen XM (2006) Angew Chem Int Ed 45:1557 [11] Chen R, Yao J, Gu Q, Smeets S, Baerlocher C, Gu H, Zhu D, Morris W, Yaghi OM, Wang H (2013) Chem Commun 49:9500

[12] Llabre´s i Xamena FX, Casanova O, Tailleur RG, Garcia H, Corma A (2008) J Catal 255:220

[13] Chizallet C, Lazare S, Bazer-Bachi D, Bonnier F, Lecocq V, Soyer E, Quoineaud AA, Bats N (2010) J Am Chem Soc 132:12365

[14] Esken D, Turner S, Lebedev OI, Tendeloo GV, Fischer RA (2010) Chem Mater 22:6393

[15] Miralda CM, Macias EE, Zhu M, Ratnasamy P, Carreon MA (2012) ACS Catal 2:180

[16] Cho HY, Kim J, Kim SN, Ahn WS (2013) Micropor Mesopor Mater 169:180

[17] Dang TT, Zhu Y, Ngiam JSY, Ghosh SC, Chen A, Seayad AM (2013) ACS Catal 3:1406

[18]Fe rey G (2008) Chem Soc Rev 37:191

[19] Wang Z, Cohen SM (2009) Chem Soc Rev 38:1315

[20]Czaja AU, Trukhan N, Mu[¨]ller U (2009) Chem Soc Rev 38:1284

[21] Lee JY, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen ST, Hupp JT (2009) Chem S Rev 38:1450 [22] Fang QR, Makal TA, Young MD, Zhou HC (2010)

Comments Inorg Chem 31:165

[23] Corma A, Garcı'a H, Xamena FXLI (2010) Chem Rev 110:4606

[24] Kim M, Cohen SM (2012) CrystEngComm 14:4096

[25] Stock N, Biswas S (2012) Chem Rev 112:933

[26] Song L, Zhang J, Sun L, Xu F, Li F, Zhang H, Si X, Jiao C, Li Z,

Liu S, Liu Y, Zhou H, Sun D, Du Y, Cao Z, Gabelica Z (2012) Energy Environ Sci 5:7508

[27] Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM (2013) Science 341:1230444

[28]Tetrahydrothiophene, T. Mechanisti. Prepr.

Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. (2003), 48: 693.

[29] Bhattacharya, A.; Naiya, T.; Mandal, S.; Das, S. Chem. Eng. J. (2008) 137, 529:541.





Electrochemical synthesis of polyaniline silver-palladium composite coated nickel foam as an electrocatalyst for the hydrogen production

Ali Ghaffarinejad ^{a,b*}, Hossein Khoshsang ^a

Corresponding Author E-mail: ghaffarinejad@iust.ac.ir

^a Research Laboratory of Real Samples Analysis, Faculty of Chemistry, Iran University of Science and

Technology, Tehran 1684613114, Iran

^b Electroanalytical Chemistry Research canter, Iran University of Science and Technology, Tehran

1684613114, Iran

Abstract: The development of electrocatalysts with good efficiency, stability, and low cost for hydrogen evolution reaction (HER) is significant for the energy future in the world. In the present study, Ag and Pd were electrodeposited on polyaniline (PANI) coated Ni foam and applied for HER in 0.1 M H₂SO₄. The morphology, structure, and chemical composition of the prepared electrodes were analyzed by field emission scanning electron microscopy equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (FESEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD). Electrochemical techniques including cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV), chronoamperometry (CA), and electrochemical impedance spectroscopy were used for nickel foam modification and investigation of HER. The obtained results showed that the Pd and AgPd in the presence of PANI deposited on Ni foam have a high current density of 162 and 143 mA. cm⁻², low η_{10} , -137 and -111 mV respectively, high stability, and low charge transfer resistance. According to these advantages, also according to rapid and easy electrode preparation, the proposed electrode can be used as a cathode electrode in the HER process

Keywords: Palladium-silver bi-metallic, Polyaniline, Electrodeposition, Hydrogen evolution

References

[1] Y.Tian, L.Yu, C. Zhuang, G. Zhang, S. Sun, S. "Fast synthesis of Pt single-atom catalyst with high intrinsic activity for hydrogen evolution reaction by plasma sputtering", Mater. Today. Energy, 22(2021) 100877.

[2] S. Y. S. Jaberi , A. Ghaffarinejad, "A graphite sheet modified with reduced graphene oxide-hyperbranched gold nanostructure as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", Int. J. Hydrog. Energy, 44(2019)29922-29932.





Pd nanoparticle immobilized on magnetic MIL(53)-Fe: An effective and recyclable catalyst for Suzuki coupling reaction

Zeynab Kefayati a, Masoume Malmir *a, Majid M. Heravi *a

^{*}Corresponding Authors E-mail: masi.malmir@yahoo.com and mmh1331@yahoo.com ^a Department of Chemistry, Faculty of Physics & Chemistry, AlZahra University, PO Box 1993891176, Tehran, Iran

Abstract: The outstanding features of hybrid magnetic nanoparticles, such as significant magnetic susceptibility and coercivity and high surface area [1] resulted in their growing applications in many research areas, including pharmaceutical activity and catalysis [2,3]. In the case of catalysis, magnetic compounds can result in formation of magnetically separable catalysts, which can be easily recovered by using an external magnet [2]. This can lead to the cleaner and economical protocols for the synthesis of chemicals. Among various magnetic nanoparticles, hollow magnetic nanoparticles benefit from excellent features such as high surface area and low densities. However, they tend to form aggregates. To circumvent this problem, surface functionalization has been suggested. The palladium-catalyzed reaction of aryl halide and boronic acid for the formation of C-C bonds so-called Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction has many applications in Modern Synthetic Organic Chemistry [4]. Recently, we emphasized the applications of the intramolecular Suzuki crosscoupling reaction in cyclization and heterocyclization [5,6]. The Suzuki coupling is a pioneering reaction in cross coupling, and has been thoroughly studied since. Therefore, development of a novel, efficient and heterogeneous catalyst for this process is a great idea. In continuation of our attempts [7-9], herein, we wish to disclose a novel efficient magnetic hybrid catalyst for promoting Suzuki coupling reaction under mild and green reaction conditions (70-97%), Scheme 1. For this purpose, core-shell h-Fe₂O₃@nano-hydroxyapatite was prepared and subsequently functionalized with 3-chloropropyltrimethoxy silane. Then, a heterogeneous metal organic framework system was achieved by hybridization of h-Fe₂O₃@nano-hydroxyapatite-CI with MIL(53)-Fe and Pd(OAc)₂. Furthermore, the catalytic recyclability of h-Fe₂O₃@n-HA/MIL(53)-Fe@Pd, was also examined. The catalyst could be successfully removed from the reaction mixture by using an external magnet and also recycled for several consecutive reaction times with loss of catalytic activity. Keywords: Suzuki cross-coupling reaction, Pd-catalyzed reactions, Heterogeneous catalyst, MOF.



Scheme 1. Suzuki cross-coupling reaction of phenylboronic acid and haloarenes.

References

[1] Zhang, X.; Niu, Y.; Yang, Y.; Li, Y.; Zhao, J., Preparation and magnetic properties of γ -Fe₂O₃@SiO₂ core shell ellipsoids with different aspect ratios. New Journal of Chemistry 2014, 38 (9), 4351-4356.

[2] Karimi, B.; Mansouri, F.; Mirzaei, H. M., Recent Applications of Magnetically Recoverable Nanocatalysts in C-C and C-X Coupling Reactions. ChemCatChem 2015, 7 (12), 1736-1789.

[3] Zare T, S. N. A., mini-review of magnetic nanoparticles: applications in biomedicine. Clin Cancer Res 2015;7(4):29–39.

[4] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A., The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. Synthetic Communications 1981, 11 (7), 513-519.

[5] Heravi, M. M.; Hashemi, E., Recent advances in application of intramolecular Suzuki cross-coupling in cyclization and heterocyclization. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 2012, 143 (6), 861-880.

[6] Heravi, M. M.; Malmir, M.; Moradi, R., Recent Advances in the Applications of the Intramolecular Suzuki Cross-coupling Reaction

in Cyclization and Heterocyclization. Current Organic Chemistry 2019, 23, 2469-2488.

[7] Mohajer, F.; Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Poormohammad, N., Copper-free Sonogashira cross-coupling reactions: an overview. RSC Advances 2021, 11 (12), 6885-6925.

[8] Sadjadi, S.; Heravi, M. M.; and Malmir, M., Pd(0) nanoparticle immobilized on cyclodextrin-nanosponge-decorated Fe₂O₃@SiO₂ core-shell hollow sphere: An efficient catalyst for CC coupling reactions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2018, 86, 240-251.

[9] Sadjadi, S.; Heravi, M. M.; and Malmir, M., Pd@HNTs-CDNSg-C₃N₄: A novel heterogeneous catalyst for promoting ligand and copper-free Sonogashira and Heck coupling reactions, benefits from halloysite and cyclodextrin chemistry and g-C₃N₄ contribution to suppress Pd leaching. Carbohydrate Polymers 2018, 186, 25-34.





Palladium incorporated on magnetic hybrid nano hydroxyapatite as an Effective heterogeneous catalyst for the Preparation of propargylamines via One-pot and three-component reaction in green Media

Zohreh Nouripour Sisakhti ^a, Masoume Malmir^{*}^a, Majid M. Heravi ^{*}^a

*Corresponding Authors E-mail: masi.malmir@yahoo.com and mmh1331@yahoo.com a Department of Chemistry, Faculty of Physics & Chemistry, AlZahra University, PO Box 1993891176, Tehran, Iran.

Abstract: Nano-hydroxyapatite (n-HA) with the chemical formula Ca10(PO4)6(OH)2 has established significant attention as an graft compounds because of its great biocompatibility in the health care industry. Importantly, mineral phases and chemicals of n-HA are similar to structure of bones that its application in the field of orthopedics and dentistry has been investigated. In recent years, n-HA have been extensively used as catalysts, biomaterials, ionic exchangers, luminescent materials and oxide ion conductors because of their unique properties [1]. Many synthetic methods have been developed to generate these compounds as catalysts in some organic transformations. However, the promotion of new methods for improving catalytic activity of hydroxyapatite with different structures is needed. Three-component reaction of terminal alkynes, amines and aldehydes, A³-coupling reaction, is wellestablished protocol for the synthesis of a class of key synthetic intermediates, propargylamines [2]. These chemicals have broad range of applications for the synthesis of various natural and biologically active chemicals [3]. A³-coupling reaction is a catalytic process and can be promoted by using various catalysts such as palladium, silver, copper, iron, gold, and nickel based catalysts [2]. The main drawbacks of these materials is that they are homogeneous and also difficult to recover. Hence, disclosing new an effective and recyclable catalysts has attracted intensive attention. In the following of our attempt to introduce heterogeneous and recoverable catalysts or promoting different organic reactions and developing eco-freindly methods for effective synthesis of chemicals, [4-6] herein we report the new method for the one-pot synthesis of propargylamines catalyzed by palladated magnetic nanohydroxyapatite as a heterogeneous catalyst. The magnetic Pd@n-Ha-ASAM was synthesized through multistep procedure. To this propose, n-HA was substituted with (3-aminopropyl) trimethoxysilan and subsequently treated with acrylamide and 5-sulfosalicylic acid. On the other hand, Fe₃O₄ NPs was prepared and functionalized with melamine and then hybridized with that of functionalized-n-Ha, which could serve as an effective support for immobilization of Pd species. Next, the catalytic activity of magnetic Pd@n-Ha-ASAM was evaluated in the synthesis of propargylamines via three-component reaction of amine, phenyl acetylene and aromatic aldehydes involving electron-withdrawing or -donating substituents in H_2O as solvent. The remarkable merits of this strategy are high yields (85-99%) of the expected products and easy workup procedure. Notably, the nanocatalyst was readily recovered, and reused several times without significant decrease in the yield of the product of model reaction.

Keywords: Heterogeneous Catalyst, Nano Hydroxyapatite, A³ -coupling reaction



Scheme 1. A³ -coupling reaction catalyzed by Pd@n-Ha-ASAM.

References

- [1] Fihri, A.; Len, C.; Varma, R. S.; Solhy, A., Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. Coord. Chem. Rev. 2017, 347, 48-76.
- [2] Peshkov, V. A.; Pereshivko, O. P.; Van der Eycken, E. V., A walk around the A³-coupling. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 3790-3807.
- [3] Albaladejo, M.; Dr, F.; Moglie, Y.; Yus, M., Three-Component Coupling of Aldehydes, Amines, and Alkynes Catalyzed by Oxidized Copper Nanoparticles on Titania. Eur. J. Org. 2012, 2012, 3093-3104.
- [4] Jahani, G., Malmir, M.; Heravi, M. M., Catalytic Oxidation of Alcohols over a Nitrogen- and Sulfur-Doped Graphitic

Carbon Dot-Modified Magnetic Nanocomposite. Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 2010-2022.

- [5] Amiri., Z.; Malmir., M.; Hosseinnejad., T.; Kafshdarzadeh., K.; Heravi., M. M., Combined experimental and computational study on Ag-NPs immobilized on rod-like hydroxyapatite for promoting Hantzsch reaction. Mol. Catal. 2022, 524, 112319-112335.
- [6] Sadjadi, S.; Malmir, M.; Lazzara, G.; Cavallaro, G.; Heravi, M. M., Preparation of palladated porous nitrogen-doped carbon using halloysite as porogen: disclosing its utility as a hydrogenation catalyst. Sci. Rep. 2020, 10, 2039-2048.





Palladium-incorporated on magnetic nanocatalysts based on carbon quantum dot and metal-organic frameworks for promoting Suzuki cross-coupling reaction

Elham Akbari ^a, Masoume Malmir ^{*a}, Majid M. Heravi^{*a}

^{*}Corresponding Authors E-mail: masi.malmir@yahoo.com and mmh1331@yahoo.com ^a Department of Chemistry, Faculty of Physics & Chemistry, AlZahra University, PO Box 1993891176, Tehran, Iran

Abstract: Heterogeneous catalysis plays an important role in industrial chemical production. They are preferred due to their robustness and lower operational cost, in particular through easier recovery separation from the products allowing chemical processes to be streamlined. Magnetic nanoparticles have attracted increasing attention because of their unique magnetic properties and easy separation from the reaction mixture by magnetic decantation rather than filtration or centrifugation. Palladium-catalyzed C-C coupling reactions, specially, Suzuki-Miyaura [1,2] have received considerable attentionfor the construction of C-C bond in organic synthesis. Classic methodologies for coupling reactions contained use of homogeneous Pd catalysts along with co-catalysts and ligands. Moreover, disclosing new catalysts, which didn't require use of co-catalyst and ligand and could promote the reactions in non-toxic solvents, has attracted intensive attention. In the following our study and research group [3,4], herein, we describe the synthesis of biphenyl derivatives by using MIL(53)Fe@CQDs@Pd catalyst. This catalyst was synthesized through multi-step procedure. First, the magnetic MIL(53)Fe was synthesized by hydrothermal method using FeCl_{3.6H2}O, FeCl_{2.4H2}O and NH₃.H₂O. On the other hand, carbon quantum dot was synthesized through carbonization of urea and p-amino sulfonic acid in a furnace at 450 ° C for 4 and a half hours. At the end, the final catalyst was achieved by incorporation of Pd(OAc)₂ on the surface of MIL(53)Fe@CQDs that it was prepared via physical reaction of MIL(53)Fe and carbon quantum dot in an autoclave. The MIL(53)Fe@CQDs@Pd catalyst was fully characterized by FT-IR, XRD, RAMAN, SEM, EDX, TEM, TGA, and ICP-AES analysis. The MIL(53)Fe@CQDs@Pd has been found to be an efficient and magnetically separable heterogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reaction at a low amount (0.03g of MIL(53)Fe@CQDs@Pd) under mild reaction conditions (75-100%), Scheme 1. The nanocatalyst could be easily recovered from the reaction mixture by using an external magnet and recycled up to five times without significant decrease in its catalytic activity. Keywords: Quantum carbon dots, Multicomponent reactions, Coupling reactions.



 $R = H, NO_2, CI, CH_3, OCH_3$

Scheme 1. Suzuki coupling reaction catalyzed by MIL(53)Fe@CQDs@Pd.

References

[1] A. Chakraborty, H. Acharya. "Magnetically separable Fe3O4 NPs/MIL-53(AI) nanocomposite catalyst for intrinsic OPD oxidation and colorimetric hydrogen peroxide detection". Elsevier (2021), 624, 126830.

[2] A. Anuradha, S. Kumari, S. Layek and D. D. Pathak ,"Palladium nanoparticles immobilized on a magnetic chitosan-anchored Schiff base: applications in Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki coupling reactions". New J. Chem., (2017),**41**, 5595-5604.

[3] P.T. Blanco, P. Hervés, J. P. Juste, "Supported Pd Nanoparticles for Carbon–Carbon Coupling Reactions". Top Catal (2013) 56:1154–1170.

[4] S. Sadjadi, M. Malmir, G. Lazzara, G. cavallaro,M. M. Heravi," preparation of palladated porous nitrogen-doped carbon usinghalloysite as porogen: disclosing its utility as a hydrogenation catalyst". Sci Rep (2020), 10, 2039.

[5] G. Lazzara, S. Sadjadi, M. Malmir, M. M. Heravi". Pd nanoparticles immobilized on the poly-dopamine decorated halloysite nanotubes hybridized with Ndoped porous carbon monolayer: A versatile catalyst for promoting Pd catalyzed reactions". *J.Cat* (2018), 366, 245-257.





Palladium nanoparticles doped on hybrid magnetic biochar: An efficient and heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reaction

Hamide Mohammadi ^a, Masoume Malmir *^a, Majid M. Heravi*^a

^{*}Corresponding Authors E-mail: masi.malmir@yahoo.com and mmh1331@yahoo.com ^a Department of Chemistry, Faculty of Physics & Chemistry, AlZahra University, PO Box 1993891176, Tehran, Iran

Abstract: Nowadays, catalysts play an important and crucial role in most modern processes in the pharmaceutical, agrochemical, food, petrochemical, and even automobile industries. However, some weaknesses such as the remarkable decrease in catalytic performance due to particle agglomeration, instability originating from high surface energy, and more importantly difficulties in separation and recycling severely limit practical and cost-effective applications of homogenous catalysts such as, Pd catalysts. On of the best way to control and stabilize the Pd nanoparticles is dispersing small-size Pd nanoparticles on appropriate supporting inorganic materials, such a carbon materials and magnetic nanoparticles. In particular, biochar is one of the best candidate for catalytic activity due to their unique properties such as high surface area [1]. Moreover, magnetic nanoparticles can lead to the formation of separable magnetic catalysts that can be easily recovered using an external magnet, making chemical synthesis cleaner and more economical. Among these, hollow sphere material is a good magnetic substrate for immobilizing palladium nanoparticles [2]. Mostly, to improve the recovery and the catalytic activity of both, it can hybridized together or with other materials. The results confirmed that hybridization of biochar and h-Fe₂O₃ can be considered as a solution for circumventing the drawbacks of these two carbon materials. The Suzuki coupling reaction is a type of coupling reaction in which a boronic acid and an aryl halide are coupled together in the presence of a palladium catalyst. Palladium (Pd)-based catalysts are essential to drive high-performance Suzuki coupling reactions [3]. Following the work of our research group [4,5], herein, the catalytic activity of palladium-containing hybrid

magnetic biochar catalyst was described. This palladated magnetic-hybrid system, h-Fe₂O₃@SiO₂-biochar@Pd, as a heterogeneous catalyst was synthesized through covalently hybridization of h-Fe₂O₃@SiO₂-NH₂ with biochar-Cl that prepared from wild eggplant followed by the incorporation of Pd NPs. The catalytic activity of h-Fe₂O₃@SiO₂-biochar@Pd was investigated for ligand and copper-free Suzuki coupling reaction,The nanocatalyst has been found to be an efficient and magnetically separable heterogeneous catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reaction at a low concentration (0.03g h-Fe₂O₃@SiO₂-biochar@Pd) under mild reaction conditions (75-100%), Scheme 1. Finally, the recyclability of this catalyst was also studied. The catalyst could be successfully removed from the reaction mixture by using an external magnet and also recycled for several consecutive reaction times with slight loss of the catalytic activity. **Keywords:** suzuki coupling, Magnetic Nanoparticle, Biochar



Scheme 1. Suzuki coupling reaction catalyzed by h-Fe₂O₃@SiO₂-biochar@Pd.

References

[1] Ramos, R.; Abdelkader-Fernández, V. K.; Matos, R.; Peixoto, A. F.; Fernandes, D. M., Catalysts **2022**, 12(2), 207.

[2] Sadjadi, S.; Heravi, M. M.; Malmir, M., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **2018**, 86, 240-251.

[3] Wei, H.; Li, X.; Deng, B.; Lang, J.; Huang, Y.; Hua, X.; Qiao, Y.; Ge, B.; Ge, J.; Wu, H., Chinese Journal of Catalysis **2022**, 43(4), 1058-1065.

[4] Heravi, M. M.; Malmir, M.; Moradi, R., Current Organic Chemistry **2019**, 23 (22), 2469-2488.
[5] Sadjadi, S.; Heravi, M. M.; Malmir, M., Carbohydrate Polymers **2018**, 186, 25-34.





Catalytic oxidation of alcohols by graphen-supported oxidovanadium complex

Mohammad Reza Aliniya ^a, Rahman Bikas^{*a}, Neda Heydari ^b

Corresponding Author E-mail : bikas@sci.ikiu.ac.ir

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, 34148-96818,

Qazvin, Iran

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran

Oxidation of alcohols is an important reaction in organic synthesis because it can give aldehyes/ketones as important organic intermediates. The selective oxidation of primary alcohols is very important matter in this transformation because carboxylic acids can be also obtained by over oxidation of aldehydes. Therefore, controlling oxidation of primary alcohols to obtain aldehydes is one of the challenges in this process [1]. Todays, many efforts have been made to design and synthesize efficient and selective heterogeneous catalysts for using in green oxidation of alcohols and developing green chemistry [2]. For this purpose, the use of solid substrates as the support (like graphene oxide, silica gel, alumina, etc.) for the synthesis of heterogeneous catalysts has considerably increased [3]. In this project, the NNO-donor ligand, (E)-4-amino-N'-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)benzohydrazide, was synthesized and characterized by elemental analysis and spectroscopic methods such as FT-IR, NMR, UV-Vis analyses. Ligand was used for preparing vanadium complex by the reaction of HL and NH₄VO₃ in methanol. The structure of vanadium complex was determined by single crystal X-ray analysis and characterized by FT-IR, NMR, UV-Vis, TGA, DRS and XRD analyses. Dinuclear vanadium complex was crystalized in the triclinic system. The molecular structure of dinuclear vanadium complex is shown in Fig. 1. The supported catalyst was synthesized by the reaction of graphene oxide and vanadium complex in distilled water at room temperature and dark brown precipitate was obtained. The supported catalyst was characterized by various methods such as FT-IR, TGA, DRS, XRD, EDX and SEM analyses. Heterogeneous catalyst was used in the oxidation of benzyl alcohol and the effect of various parameters (concentration of catalyst and oxidant, solvent and temperature) was investigated. The heterogeneous catalyst was recovered and characterized by FT-IR, XRD, EDX and SEM analyses. The results indicated that heterogeneous catalyst has high stability and activity in selective oxidation of alcohols.

Keywords: Vanadium complex, Graphene oxide, Heterogeneous catalyst, Benzyl alcohol oxidation



Fig. 1. Molecular structure of dinuclear vanadium complex with atom numbering scheme

References

[1] C.M. Crombie, R.J. Lewis, R.L. Taylor, D.J. Morgan, T.E. Davies, A. Folli, D.M. Murphy, J.K. Edwards, J. Qi, H. Jiang, C.J. Kiely, X. Liu, M.S. Skjøth-Rasmussen, G.J. Hutchings, "Enhanced Selective Oxidation of Benzyl Alcohol via In Situ H₂O₂ Production over Supported Pd-Based Catalysts", ACS Catal. 11 (2021) 2701-2714.

[2] Z. Guo, B. Liu, Q, Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, "Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry". Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 3480-3524.

[3] K. Motokura, S. Ding, K. Usui, Y. Kong, "Enhanced Catalysis Based on the Surface Environment of the Silica-Supported Metal Complex", ACS Catal., 11 (2021), 11985-12018.





Catalytic coupling of terminal alkynes by silica supported Cu(II) complex

Neda Heydari ^a, Rahman Bikas^{*b}

Corresponding Author E-mail : bikas@sci.ikiu.ac.ir

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, 34148-96818,

Qazvin, Iran

Abstract: Diacetylenes are important compounds in organic chemistry. This compounds have various applications in the fields of organic synthesis, material science, pharmaceuticals and medicine. Coupling of terminal alkynes is one of the important methods for the synthesis of diacetylenes [1]. There are several methods for coupling of terminal alkynes to prepare diacetylene and one of them is the use of copper catalysts and Cu(I) or Cu(II) salts [2]. In recent years, the use of recyclable, effective and green catalysts in the chemical industry has received much attention, the purpose of using a heterogeneous catalyst is the reuseability of the catalyst and this is one of the important issues in green chemistry. Although copper complexes are active in the coupling of terminal alkynes, these compounds mainly forms homogeneous systems. Neverthless, they can be heterogenised by using special synthetic strategies like supporting on the surface of silica gel. In this project, a new Cu(II) complex with general formula of [Cu(HL)(NO₃)(CH₃OH)]·CH₃OH, was synthesized by the reaction of (E)-4-amino-N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide (H₂L) with Cu(NO₃)₂·3H₂O in methanol. The ligand and copper complex were characterized by elemental analysis and spectroscopic methods. The structure of copper complex was determined by single crystal X-ray analysis and the results indicated that it has a free amine functionality. Therefore, the obtained complex was supported on silica gel by using its reaction with propionyl chloride-functionalized silica gel. The resulting heterogeneous catalyst was characterized by various methods including FT-IR, TGA, DRS, EPR, EDS, SEM, XRD, XPS analyses and was empolyed as a catalyst in carbon-carbon coupling reaction. The results indicated that this heterogeneous catalyst is an active catalytic system for coupling of terminal alkynes. The structure of the catalytic product was also determined by single crystal X-ray analysis which is shown in Fig. 1. The results showed that the heterogeneous supported catalyst has also high stability and can be used several times for catalytic C-C coupling reaction.

Keywords: Copper complex, Heterogeneous catalyst, C-C coupling reaction, Terminal alkynes



Fig. 1. Molecular structure of the catalytic C-C coupling product with atom numbering scheme.

References

[1] M.L. Hossain, J. Wang, "Cu(I)-Catalyzed Cross-Coupling of Diazo Compound with Terminal Alkynes: An Efficient Access to Allenes", Chem. Rec., 18 (2018) 1548-1559. [2] A. Sagadevan, V.P. Charpe, K.C. Hwang, "Coppe(I) chloride catalysed room temperature Csp– Csp homocoupling of terminal alkynes mediated by visible light", Catal. Sci. Technol., 6 (2016) 7688-7692.





Green oxidation of benzyl alcohol by heterogeneous dioxidotungsten(VI) complex

Neda Heydari ^a, Rahman Bikas^{*b}, Fatemeh Soltani^b Corresponding Author E-mail : bikas@sci.ikiu.ac.ir ^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, 34148-96818, Qazvin, Iran

Abstract: Oxidation of alcohols is one of the important reactions in organic synthesis and industrial chemistry [1]. There are many methods for oxidizing alcohols, but older methods (like used of potassium permanganate, potassium dichromate, periodate, etc.) are generally polluting methods that produce large amounts of hazardous and toxic substances [2]. Therefore, new methods have been developed for the oxidation of alcohols and in these methods much attention has been paid to the environmental issues and green chemistry standards. Due to many advantages of heterogeneous catalysts including high efficiency, great selectivity, ease of separation from the reaction mixture and reusability, the oxidation of alcohols in the presence of heterogeneous catalysts has been developed [3]. In this project, a new tungsten complex was synthesized by the reaction of ONO-donor Schiff base ligand with tungsten(VI) chloride in methanol under reflux condition. The structure of the red crystals of this complex was determined by single crystal X-ray analysis and the results indicated that the product is a mononuclear dioxidotungsten(VI) complex. The molecular structure of this complex is shown in Fig. 1. In order to obtain a heterogeneous catalyst, this complex was reacted with propionyl chloride-functionalized silica gel in dried acetonitrile. Heterogeneous catalyst was characterized by various analytical methods including XPS, XRD, EDX, SEM, DRS, TGA and FT-IR. All of these analyses confirmed the successful supporting of complex on silica gel. The resulting heterogeneous catalyst was used in the oxidation of benzyl alcohol and the effects of solvent, temperature and concentration of oxidant and catalyst have been investigated. The results indicated that this heterogeneous catalyst can oxidize benzyl alcohol to benzaldehyde and benzoic acid with high yield and its selectivity considerably depends on the reaction condition. Selectivity is considerably low in the presence of higher amounts of oxidant and also at higher temperatures. Nevertheless, the system is considerably selective toward benzaldehyde at low temperatures and controlled amounts of oxidant. The heterogeneous catalyst was recovered after the oxidation reaction and characterized by the same methods that used for supported catalyst. The result indicated that supported heterogeneous catalyst has high stability and the recovered catalyst can be used for oxidation reaction several times without significant loss in this activity.

Keywords: Tungsten complex, Supported catalyst, silica gel, Benzyl alcohol



Fig. 1. Molecular structure of tungsten complex with atom numbering scheme. Pink dashed line shows intermolecular O–H···O hydrogen bond interaction

References

[1] T. Mallat, A. Baiker, "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts", Chem. Rev., 104 (2004) 3037-3058.

[2] C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.-M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, "Review of different methods for developing nanoelectro-

catalysts for the oxidation of organic compounds", Electrochim. Acta 53 (2008) 6865-6880.

[3] Y. Xu, M. Cao, Q. Zhang, "Recent advances and perspective on heterogeneous catalysis using metals and oxide nanocrystals", Mater. Chem. Front., 5 (2021) 151-222.

نمایه نویسندگان

368	Hamide Mohammadi
170	Hanieh Khoshnevis Ansari
316	Hanieh Zarin Torani
167	Haccan Zawar Moucavi
107	
266	Homayoun FaroughiNiya
275	Homayoun Hatami
203, 206	Hooman Taherkhani
222	Hossein Khadir
364	Hossein Khoshsang
288	Hossein Rahmani
162	
102	Hossein Zonui Fasaei
198	Iman Khosravi
179, 229	Iman Rezaei
259	Jamshid Najafpourr
344	
282	Khosrow Jadidi
202	Ladan Kamalzadah
320	
270	Laleh Sharif
341	Leila Mohammadi
268, 341	M. M. Heravi
229	Maedeh Abbassi Kisomi
165	Mahdi Rahimi
202 206	Mahdiyah partavi
203, 200	
266	Mahla Sheikhveisi
158, 182	Mahnaz Ameli
228	Mahnaz Bakhtian
271, 272	Mahtab Moeinimehr
259	Maiid Kandi
265 266	267 269 Majid M Haravi
303, 300, 300, 300, 300, 300, 300, 300,	
271, 272	
258	Malihsa Tomzar
179	Manochehr Mamaghani
229	Manouchehr Mamaghani
334, 352	
266	Marvam Fatabour
212	Manyam Eavazi
213	
167, 262	
246, 255,	361 Maryam Ranjbar
157	Maryam tondkar
165	Masoud Mandouei
201	
365 366	367 368 Masoume Malmir
200, 000,	Massumahassadat Hassaini
202	
325	Maysam Ashrafi
187, 188	Mehrdad Hajian
198	Melika Eftekhar
273	Mevsam Habibi
291 293	Milad Jourshabani
326	Mina Asiabi
320	Mine Mekhteri
320, 329	
216	Modarres Dehghani
250	Moein Darabi Goudarzi
331	
182	Mohamad Rostami vasui
200 214	Mohammad Mahdi Zanganah
203,211	
224, 258	ivionammad iviognadam
369	Mohammad Reza Aliniya
187, 188,	280, 281 Mohammad Rostamizadeh

		Abdollah Salimi
222		Abolfazl Mohammadkhani
288		Afsaneh Zonouzi
196		Ahmad Jamali Moghadam
222		Akbar Heydari
209,	211.	Akram Zangeneh
319		Ali A. Moosavi-Movahedi
270		Ali Benvidi
209.	211.	Ali Dehnoee
364		Ali Ghaffarinejad
282		Ali Hossein Amini
254		Ali Maleki
203.	206	Ali Ramazani
322	331	Alireza Mahioub
288	0011	Alireza Rahmani
232		Amir Afarinandeh
219		Amir Fassih
337	330	Amir Hossein Cheshme Khavar
361	000.	Amir Khosravi
210		Amir Mobini
213		Amirbossein Dabiri
173		Arida Jabbari
206	•••••	Acmo Eghtopoio
290	 ວາວ	Atofoh Ehrohimi
307	313.	Avet (Armon) Tehernovir
2/1,	212.	Avat (Arman) Tanerpour
304	•••••	Aylar Abdinejad
296		
2/3		Aziz Habibi-Yangjeh
319		Babak Karimi
326		Bahareh Fahimirad
275		Darioush Bastani
176,	299,	300 Davood Iranshahi
275,	305.	Davood Taherinia
257		Dorsa Ebrahimi
165		Ehsan Salehi
347		
367		Elane Kesnavarz
007		Elane Keshavarz Elham Akbari
232		Elham Akbari Elham Karamian
232 280,	281.	Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli
232 280, 225	281.	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi
232 280, 225 316	281	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi
232 280, 225 316 251	281	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey
232 280, 225 316 251 225	281.	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh
232 280, 225 316 251 225 158,	281.	Elane Keshavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi
232 280, 225 316 251 225 158, 259	281. 182.	Elane Keshavarz Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275,	281 182 305	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279	281 182 305	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348.	281 182 305	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257	281 182 305 359	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohaier
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257 344	281 182 305 359	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Nohajer
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257 344 307	281 182 305 359	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Najafi
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257 344 307, 257	281 182 305 359	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Nojafi
232 280, 225 316 251 225 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165	281 182 305 359 313	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Nohajer Fatemeh Najafi Ghodsi Mohammadi Ziarani
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165 259	281 182 305 359 313	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Nohajer Fatemeh Nohajer Fatemeh Najafi Ghodsi Mohammadi Ziarani Golara Nikravesh
232 280, 225 316 251 225 158, 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165 259	281 182 305 359 313	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Eslam Kashi Fareze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Nohajer Fatemeh Nohajer Fatemeh Najafi Fayezeh Samari Golara Nikravesh Goldasteh Zarei
232 280, 225 316 251 225 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165 259 163	281 182 305 359 313	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Eslam Kashi Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Mohajer Fatemeh Najafi Fayezeh Samari Golara Nikravesh Goldasteh Zarei
232 280, 225 316 251 225 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165 259 163 157,	281 182 305 359 313	Elane Keshavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Mohajer Fatemeh Najafi Fayezeh Samari Goldasteh Zarei Gouhar Azadi 258
232 280, 225 316 251 225 259 275, 279 348, 257 344 307, 257 165 259 163 157, 162	281 182 305 359 313	Elane Kesnavarz Elham Akbari Elham Akbari Elham Karamian Elham Rasouli Elnaz Mohammadi Eslam Kashi Faeze Farrokhpey Farajollah Mohanazadeh Fariborz Seifollahi Farrokh Roya Nikmaram Farshad Mirzaee Valadi Fateme Parsapour Fatemeh Mirzaee Bektashi Fatemeh Mohajer Fatemeh Mohajer Fatemeh Najafi Golara Nikravesh Goldasteh Zarei Gouhar Azadi 258 Hadi Fallah Moafi Hamid moghaddam dymeh

350	Vali Alizadeh
282	Valid Taheri
189. 190	Yaqoub Mansoori
356	Yasamin Bide
193	Yunes Abbasi Tyula
166	Zahra rosťami
254	Zahra Sadat
242, 244	Zahra Sedqhi
291. 293	Zahra Shariatinia
207	Zahra Ziaee Halimejani
224	Zeinab Hooshmand
301	Zeinab Moradi-shoeili
251	Zeinab tahmasebi
365	Zevnab Kefavati
322 331	Zevnab Khazaee
366	Zohreh Nouripour Sisakhti

TALYST

<i></i>		Mohammadmehdi Namazi
209,	211.	Mohammad-Reza Delnavazi
173		
305		Mojtaba Hajilo
200		
279		Mortoza Tadbavi
320		Ivioriteza Tagriavi Moolom Azizi
320	 200	200 220 Mastafa Kashayarz Marayaji
170,	299	, 500, 520, Mostala Resilavaiz Molaveji 329 Markaran Zalari
162		Wozngan Zakeri Nadar Dahami
225		Nafico Modanlou, luibari
250	•••••	Nabid Monaijemi
326		Nasrin Ebrahimabadi
179		Navid Ghorbani Debshal
246		Neda Esfandiari
369	370	371 Neda Hevdari
257		Negar Rezaei Miandashti
228.	249.	250 Negin Khosroshahi
246	- ,	Nikta Alvandi
356		Niloofar Naseri Jahromi
201		Niloufar Akbarzadeh-T
266		Nourallah Hazeri
310		Parisa Amani
167,	173,	262Parisa Moradi
348,	359.	Parvaneh Nakhostin Panahi
334		Pasha Kheiry
326		Peyman Taghavi
304		Pouria Akbari
369,	370,	371Rahman Bikas
310,	316,	348, 359Razieh Habibpour
361		Raziyeh Habibpour
254		Reza Eivazzadeh-Keihan
296		Ronollah Johnny
251		Ronullan Kashanaki
207,	209,	211Roozben Javad Kalbasi
200		
201		Rouzben Agnael Hakkak
277		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi
277 257		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh
277 257 201		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare
277 257 201 246		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima
277 257 201 246 259		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati
277 257 201 246 259 288		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani
277 257 201 246 259 288 310		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad
277 257 201 246 259 288 310 239		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samahe Sadjadi
277 257 201 246 259 288 310 239 301		Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samahe Sadjadi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187,	188.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Rahimi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238	188.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 225	188. 244.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 242,	188. 244. 239.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270	188. 244. 239.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270 166	188. 244. 239.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Salma Karamad Yazdanabad Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270 166 291	188. 244. 239.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 319 270 166 291, 304	188. 244. 239. 293.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Salma Karamad Yazdanabad Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyyed-Reza Mousavinezhad
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270 166 291, 304 189	188. 244. 239. 293.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Salma Karamad Yazdanabad Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sara Beshkoofeh Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyyed-Reza Mousavinezhad Somaiyeh Allahyari
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 319 270 166 291, 304 189, 176.	188. 244. 239. 293. 190. 299.	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samahe Sadjadi Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Seyyed-Reza Mousavinezhad Somaiyeh Allahyari Somayeh Fekri 300, 320, 329
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270 166 291, 304 189, 176, 255	188. 244. 239. 293. 190. 299,	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Sajad Rahmani Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Somaiyeh Allahyari Somayeh Fekri 300, 320, 329 Somayeh Sohrabi
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 319 270 166 291, 304 189, 176, 255 172	188. 244. 239. 293. 190. 299,	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Rayati Salma Karamad Yazdanabad Salma Karamad Yazdanabad Samira Rahimi Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Somaiyeh Allahyari Somayeh Fekri 300, 320, 329 Somayeh Sohrabi Thomas Schleid
277 257 201 246 259 288 310 239 301 187, 238 242, 235, 319 270 166 291, 304 189, 176, 255 172 228,	188. 244. 239. 293. 190. 299, 249,	Rouzben Agnael Hakkak Ruhollah Khajavian Saba Ghasemi Sadaf Karamzadeh Saeed Ghanei Zare Saeed Ghanei Zare Saeed Karima Saeed Rayati Salma Karamad Yazdanabad Salma Karamad Yazdanabad Samira Mardevani-rik Samira Mardevani-rik Samira Rahimi Sana Yarahmadi Sara Beshkoofeh Sara Tarighi Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Abedanzadeh Sedigheh Zeinali Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Seyedeh Bahare Azimi Somaiyeh Allahyari Somayeh Fekri 300, 320, 329 Somayeh Sohrabi Thomas Schleid

١١٧	آتنا ادبی
۵۷	احمد مومنزاده
λΥ, ۱۶	آرزو ارغند
٧٩	اسماعیل ولی زادہ
۱۵۵	اشرف سادات شاه ولايتي
108, 28	اعظم اکبری
۵۷	اكرم السادات حسيني
٩٧	الهام صمدی
۴۰	امید مرادی
۶	امپرحسين رياضي
\$0.1	امیرحسین یوسف بیگی
١٣٨	امين جباري
۴	آبلا احمدی
TF. TT.	ایلناز معصومی راد
175	بادامعلى محمدنثاد
٧٩	بیردندی تا در بیرد
۴.	بهتن شيرردي الم
	ییه تربیدی
a ve	پرهام سيمي
, ,	
1.2	پيرور مرعسى
1ω)	حجت الله حاجی الدواری
VV C9	حسن بابایی
ΥΥ, / (حسن عربی
	حسن دریمی مله
	حسين أبراهيم
-11, 11	حسین انار دی ارد کانی
۵۸	حسین دهقانی
τω	حديجه ربيعي
γω	حليل عباسيان
)++	داوود رشتچیان
	ر. دل حسینی
117	رصا سلیمانی
F+	رصا فصائلی
•••	رضا مسیبی بهبهانی
177	رضوانه امراللهی بیو کی
76	زهرا اسماعیلی
۳۳, ۳۱, ۲۹	زهرا برادران
18., 1.0	زهرا صادقیان
119, 114	زهرا قبادی نژاد
۹۵	زهرا میرباقری
1.9, 1.7	زهرا نصری فرگی
1.9, 1.7	زينب زاهد احمد
177	زینب مرادی شوئیلی
174	سارا خادم پیر
۹۷	سپهر صديقى
۳۵	ستاره سلمليان

	1 7
181	سحر فنواتی
۴۲	سعيد رازفر
۱۵۵	سعید سوزنگر زاده
٧٧, ۶٩	سماحه السادات سجادی
119, 114	سهیلا یغمایی
87, 81	سید حمید اسماعیلی فرج
۶۰	سيد عبدالمجيد خاكسار
۱۳۵	سيد مهدي لطيفي
۱۳۰	سيد نظام الدين اشرفي زاده
178	سيدعياس حسيني رياري
١٨	ي : ن ي ي ي
١٨٨	
\	شبیم سسمانی
1ωω	سبیم علی بخسی
)**	شهناز قاسمی
۷۱	صبا مرادی
····	ضحی نصاری
۶	عباس پارسا
۴۶	عبدالجلیل سواری
179	عبدالمجيد لباب پور
147	عرفان قنبري
٧٧, ۶۹	عليرضا بيات
۶	علیرضا خاوندی
۸۵, ۳۳, ۳۱, ۲۹	عليرضا سدريوشان
141, 180	عليرضا صالحي راد
0	عليرضا محمد رضابه بيبيني
F Y	عير - المدر - يبي المدر
1.9 1.4	غبير صفادى
(v.c	غار محسین طهوری
)))	قاطمه سایانی
117, 117	فتحالله فرهادی
Λγ	فريبرز سيفاللهي
۵۲	كمال الدين حق بين
٨٩	لاله شیرازی
٧۴	لاوين صالحيان
۵۵	م. حسنی
٩٢	محدثه نظری
17	محسن قربانی
۲	محمد امینی
۴۰	محمد حسين قرباني
۶۵, ۳۶	محمد رحمانی
47	محمد سفيدموي آذر
10., 141, 7.	محمد عابدي
٩٧	
174 25	محمد حس پیروی
۱۵۳ ۱۸۳	محمدرصا امیدخوان
ιωι	محمدرصا طاهراصادنی
۸٦	محمدرضا فاسمی
۸۵	محمدنبی دهدشتی

مرضیه حمیدزاده ۹۲
مرضیه راستگو اروشکی ۱۲
مريم ايراندوست
مريم رنجبر
مریم موسوی فر۷۴، ۷۱
مریم نیکزاد
مسعود گیاهی سراوانی۴۰
مصطفی حسینزاده
مطهره زارع ۹۲
معصومه طاهری مهر
مهدی رشیدزاده۹۷
مهسا صيف پناه صومعه سرائی
مهسا گل بابایی ۵۲
مهناز عاملی

177	مونا وطن پور
۲۶	میترا جعفری نسب
۱۸, ۲	ناز چائی بخش
۸۳	نرجس کرامتی
۳۳, ۳۱, ۲۹	نسرين اروج زاده
۸۳	نسیم روغنی
۳۵	نصرت اله محمودی
۷۷, ۶۹	نعيمه بحرى لاله
۱۰۵	نيلوفر افشار
٨۵	هدی حقی
۳۶	وحيد دلاوري
۱۳۵	وحيد ذبيحي
۲۶	ياسمن موسوى

