

دسولفورده و حذف ترکیبات سولفورده و اورگانوفسفرده با استفاده از کاتالیست

کامپوزیتی MnO_2 Nanoparticles/Zeolite AgY

میثم صادقی*، محمد رضا شهدادی، حسین طولابی و میر حسن حسینی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۹۱/۳/۲۸

چکیده:

در این تحقیق، زئولیت NaY مولکولارسیو به روش هیدروترومال تهیه شد. سپس یون‌های نقره در زئولیت NaY با استفاده از نقره نترات و $AgNO_3$ و روش تبادل یونی برای تهیه زئولیت AgY جایگزین گردیدند. در مرحله بعدی، نانو ذرات منگنز دی اکسید (به عنوان مهمان) به میزان ۹/۳ و ۱۵/۸ درصد وزنی در زئولیت AgY (به عنوان میزبان) با استفاده از محلول‌های $Mn(NO_3)_2$ و $KMnO_4$ به روش سنتز فضای محدود (CSS) تهیه شدند. نمونه‌های سنتز شده با روش‌های $SEM/EDAX$ ، XRD و $FTIR$ مورد شناسایی قرار گرفتند. واکنش دسولفورده و حذف ترکیبات سولفورده کلرو اتیل اتیل سولفید (CEES)، کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS) و اورگانوفسفرده دمتون و دی متیل متیل فسفونات به وسیله کاتالیست کامپوزیتی AgY Nano MnO_2 /Zeolite 15.8 wt% با در نظر گرفتن اثرات پارامترهای مختلف مانند حلال و زمان به وسیله کروماتوگرافی گازی (GC) و ^{31}P NMR بررسی شده است. سپس محصولات حذفی و تخریبی واکنش‌ها به وسیله کروماتوگرافی گازی- طیف جرمی (GC-MS) شناسایی شدند. محصولات حاصل دارای سمیت کمتری نسبت به ترکیبات سولفورده و اورگانوفسفرده تحت واکنش می‌باشند.

واژگان کلیدی: کامپوزیت nano- MnO_2 /Zeolite AgY ، کلرو اتیل اتیل سولفید، کلرو اتیل فنیل سولفید، دمتون، دی متیل متیل فسفونات، دسولفورده.

مقدمه:

کلرو اتیل اتیل سولفید (CEES)، کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS)، دمتونⁱ و دی متیل متیل فسفونات (DMMP) به ترتیب جزء کلاس ترکیبات شامل مواد سولفورده و ارگانوفسفرده با سمیت بالا به حساب آمده که به عنوان آفت‌کش در سموم کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل ۱) [۴-۱]. در سال‌های اخیر تلاش‌های علمی گسترده‌ای به منظور یافتن راهی موثر و بدون خطر برای حذف این مواد سمی بدون آسیب رساندن به انسان و محیط زیست صورت گرفته است. روش‌های معمول برای حذف مواد آفت‌کش، شامل استفاده از محلول‌هایی مانند سدیم کربنات، بلیچ، DS_2 ⁱⁱ، H_2O_2 بود. این مواد به- علت عواملی چون خوردگی و محدودیت در ذخیره‌سازی دارای معایب هستند. یکی از مهم‌ترین روش‌های جذب و تخریب استفاده از موادی است که قابلیت هر دو جذب فیزیکی و شیمیایی را دارا می‌باشد. سیستم‌های الک مولکولی زئولیتی و نانو ذرات اکسید فلزی یکی از کارآمدترین جاذب‌ها برای این کار محسوب می‌شوند [۵]. این مواد به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی

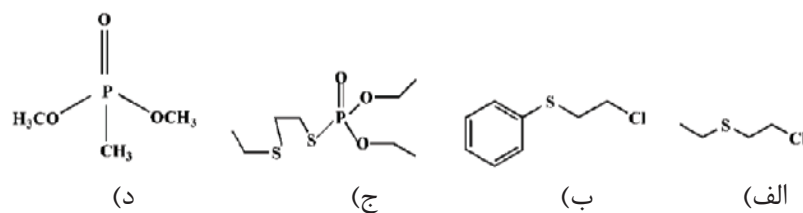
meysamsadeghi45@yahoo.com

* نویسنده مسوول: کارشناس ارشد شیمی گرایش معدنی

ⁱ Demeton

ⁱⁱ Decontaminated solution 2

منحصر به فرد در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌ها نه تنها قابلیت حذف مواد صنعتی سمی را دارند، بلکه آزمایش‌های مختلف حاکی از قابلیت فوق‌العاده آن‌ها در تخریب ترکیبات سولفور ه از طریق واکنش هیدرولیز می‌باشد [۶-۱۰]. زئولیت یک نوع پلیمر معدنی به شمار آمده و از آلومینو سیلیکات‌های فلزات فلزیایی و فلزیایی خاکی و در بعضی موارد از فلزات واسطه تشکیل شده‌اند. واحدهای تترا اکسید آلومینیوم و تترا اکسید سیلیسیم مهم‌ترین بنیان‌های تشکیل دهنده ساختار زئولیت به شمار می‌آیند. از کنار هم قرار گرفتن این واحدهای اولیه، واحدهای ثانویه و از تکرار این واحدها، واحدهای نهایی سودالیت، پنتاسیل و غیره تشکیل خواهد شد که ساختار اصلی زئولیت‌ها از آن‌ها ناشی می‌شود. فرمول کلی زئولیت‌ها بر اساس ساختمان سه بعدی آن‌ها به صورت $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ می‌باشد. در این فرمول، n ، y و w به ترتیب نشان دهنده ظرفیت کاتیون، تعداد اتم‌های سیلیسیم و تعداد مولکول‌های آب کوئوردینه شده می‌باشند. یکی از مهم‌ترین زئولیت‌ها، فوژاسیت^{iv} یا زئولیت نوع-Y است [۷]. این زئولیت از دو قسمت قفس کوچک بتا و سوپر قفس آلفا تشکیل شده است. قطر منافذ آن بیشتر از ۷/۴ آنگستروم و دارای حلقه‌ی ۱۲ عضوی اکسیژن می‌باشد. از طرفی دارای حجم کسری ۰/۴۸ با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم حدود ۲/۴۳ و در دمای ۷۹۳ درجه‌ی سانتی‌گراد آب موجود در منافذ خود را از دست می‌دهد [۸]. در این تحقیق سعی شده است با توجه به اهمیت ویژه‌ی زئولیت‌ها و نانوذرات اکسید فلزی در جذب و تخریب مواد سولفور و ارگانوفسفره، برای اولین بار از کامپوزیت نانو ذرات منگنز دی اکسید/زئولیت AgY به علت عملکرد و قدرت کاتالیستی بالا جهت دسولفور کردن و حذف کلرو اتیل اتیل سولفید، کلرو اتیل فنیل سولفید، دمتون و دی متیل متیل فسفونات استفاده شود. در این کار ما برای سنتز نانوذرات، از یک روش جدید به نام فضای محدود^v استفاده کرده و ذرات را در منافذ ساختاری زئولیت تهیه کردیم. مزیت‌های استفاده از این روش در دسترس بودن وسایل و مواد، کم هزینه بودن آن و کنترل اندازه ذرات سنتزی می‌باشد.



شکل ۱. ساختارهای مولکول‌های سولفور و ارگانوفسفره، الف) کلرو اتیل اتیل سولفید، ب) کلرو اتیل فنیل سولفید ج) دمتون و د) دی متیل متیل فسفونات

^{iv} Aluminosilicate

^{iv} Faujasite

^v Confined space synthesis(CSS)

بخش تجربی:

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها:

سدیم هیدروکسید، آلومینیوم تتراید، سدیم سیلیکات از شرکت مرک آلمان، منگنز نیترات شش آب $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ با درجه خلوص AR و نقره نیترات از شرکت Loba Chimie کشور هندوستان، کلرو اتیل اتیل سولفید و کلرو اتیل فنیل سولفید از شرکت Alfa Aesar، دمتون و دی متیل متیل فسفونات، تولوئن، هگزان و متانول، استونیتریل، دکان و اتانول و پنتان با خلوص ۹۸٪ و کلروفرم دوتره، فسفریک اسید با درصد خلوص ۸۵٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. دستگاه‌های مورد استفاده عبارتند از: دستگاه SEM/EDAX مدل 7353 (LEO 1455) که با بزرگنمایی‌های مختلف برای تصویر برداری و آنالیز عناصر به کار گرفته شد. XRD مدل Sheifert 3003 TT که منبع نور X-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده $Cu\ k\alpha$ و عمل خواندن در زاویه ۴-۹۰ درجه بود. دستگاه FTIR، IR مدل Spectrum 100 ساخت شرکت Perkin Elmer برای بررسی ساختارهای زئولیت‌ها و کامپوزیت به کار گرفته شد. از دستگاه GC ساخت شرکت Varian Star 3400 CX مجهز به دتکتور FID و ستون پر شده $OV-101\ CW\ HP\ 80/100\ 2m \times 1.8\ in$ برای بررسی واکنش دسولفور و حذف ترکیبات سولفور و اورگانوفسفره به وسیله کامپوزیت استفاده شد. دمای تزریق و دمای دتکتور $230^\circ C$ ، دمای ثابت اولیه $60^\circ C$ برای ستون به مدت ۶ دقیقه، تغییر دما از $60^\circ C$ به $220^\circ C$ با شیب $20^\circ C/min$ و ثابت ماندن دما در $220^\circ C$ برای ۱۳ دقیقه برنامه دمایی استفاده شده بود. برای شناسایی محصول حاصل از تخریب کلرو اتیل اتیل سولفید (CEES)، کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS) و دمتون^{vi} از دستگاه GC-MS ساخت شرکت Varian Star 3400 CX با منبع یونش الکترونی و ستون موئین DB 5 MS, 101 mic, 30 m \times 0.25 mm و جریان هلیوم با سرعت $10\ ml/min$ استفاده شد. دستگاه NMR مدل Bruker (250 MHz) برای بررسی واکنش جذب و حذف دی متیل متیل فسفونات توسط کامپوزیت و دستگاه سانتریفیوژ مدل CAT.NO.1004 ساخت شرکت Universal برای عمل جداسازی در واکنش جذب مورد استفاده قرار گرفت.

سنتر زئولیت NaY به روش هیدروترمال:

برای سنتر زئولیت NaY، ۱۰ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۰ گرم آب حل شد. سپس ۹/۷۵ گرم آلومینیوم تتراید هیدرات به محلول اضافه شد و تا دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط هم زده شد. در ادامه مخلوط در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس با ۲۰/۲۵ گرم آب مخلوط گردید. ۲۱/۹۷ گرم سدیم سیلیکات، ۶۱/۲ گرم آب و ۵/۹ گرم سدیم هیدروکسید با هم مخلوط شدند و سرانجام دو محلول خیلی سریع با هم مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند.

^{vi} Demeton

در ادامه سوسپانسیون به یک بطری پلی اتیلنی منتقل و در اتوکلاو به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس محصول جامد صاف و با آب مقطر در pH حدود ۸ شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره خشک شد [۵].

تهیه زئولیت نقره‌ای AgY به روش تبادل یونی:

ابتدا ۲ گرم از زئولیت NaY سنتز شده به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کلسینه شد. پس از کلسینه کردن، ۵۰ میلی‌لیتر 0.1 AgNO_3 مولار به آن اضافه شد. بعد مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. بعد از سنتز زئولیت AgY، صاف شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد. بعد از شستشو دادن، زئولیت سنتز شده به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. در آخر زئولیت AgY خشک شده به کوره‌ی گرمایی انتقال یافته تا به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کلسینه شود [۱۲].

سنتز کامپوزیت $\text{nano-MnO}_2/\text{Zeolite AgY}$:

برای سنتز کامپوزیت، ۰/۵ گرم زئولیت AgY به ۲۰ میلی‌لیتر از نیترات آبدار $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ اضافه و به مدت ۴ تا ۵ ساعت به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر پتاسیم پرمنگنات KMnO_4 به محلول در حال هم‌زدن اضافه گردید. در ادامه نمونه به مدت یک شبانه روز (۲۴ ساعت) در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا خشک شود. در انتها محصول در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد [۱۳-۱۵].

واکنش دسولفور و حذف کلرو اتیل اتیل سولفید، کلرو اتیل فنیل سولفید و دمتون به وسیله کامپوزیت nano-

$\text{MnO}_2/\text{Zeolite AgY}$ توسط GC و GC-MS:

در این مرحله مقدار ۱۰ میکرولیتر از کلرو اتیل اتیل سولفید (کلرو اتیل فنیل سولفید یا دمتون) در ۵ میلی‌لیتر حلال هگزان (متانول) یا اتانول (استونیتریل-آب-اتانول) حل گردیده و ۱۰ میکرولیتر استاندارد درونی تولوئن یا دکان به آن‌ها افزوده شد (علت استفاده از حلال این بود که باعث پخش یکنواخت ترکیبات سولفور و ارگانوفسفره بر روی کامپوزیت می‌شود بدون اینکه اثری منفی بر روی روند واکنش داشته باشد). در ادامه ۲۰۰ میلی‌گرم از کامپوزیت سنتز شده را در این محلول ریخته و به‌وسیله هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. پس از گذشت زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۴، ۸، ۱۲ ساعت به ترتیب برای کلرو اتیل اتیل سولفید و دمتون، به وسیله میکروسرنگ، ۱ میکرولیتر از محلول‌ها استخراج و به دستگاه‌های GC و GC-MS تزریق شدند.

واکنش حذف و جذب دی متیل متیل فسفونات به وسیله کامپوزیت AgY-Zeolite-MnO_2 با استفاده از تکنیک $^{31}\text{P-NMR}$:

برای تهیه محلول شاهد، از محلول 0.03 مولار اسید فسفریک استفاده شد. اسید فسفریک موجود 0.85% و چگالی آن 1.05 g/ml می باشد. برای تهیه 25 میلی لیتر از محلول 0.03 مولار اسید فسفریک، مقدار 0.05 میلی لیتر از اسید فسفریک 0.85% را توسط آب مقطر در داخل یک بالن ژوژه به حجم 25 میلی لیتر رساندیم. سپس آن را درون لوله موین ریخته و دو سر لوله را به وسیله حرارت بستیم. برای تهیه 10 میلی لیتر محلول مولار مادهی ارگانو فسفره دی متیل متیل فسفونات، مقدار 37 میکرولیتر از این ماده را با حلال هگزان در داخل بالن ژوژه 10 میلی لیتری به حجم رساندیم.

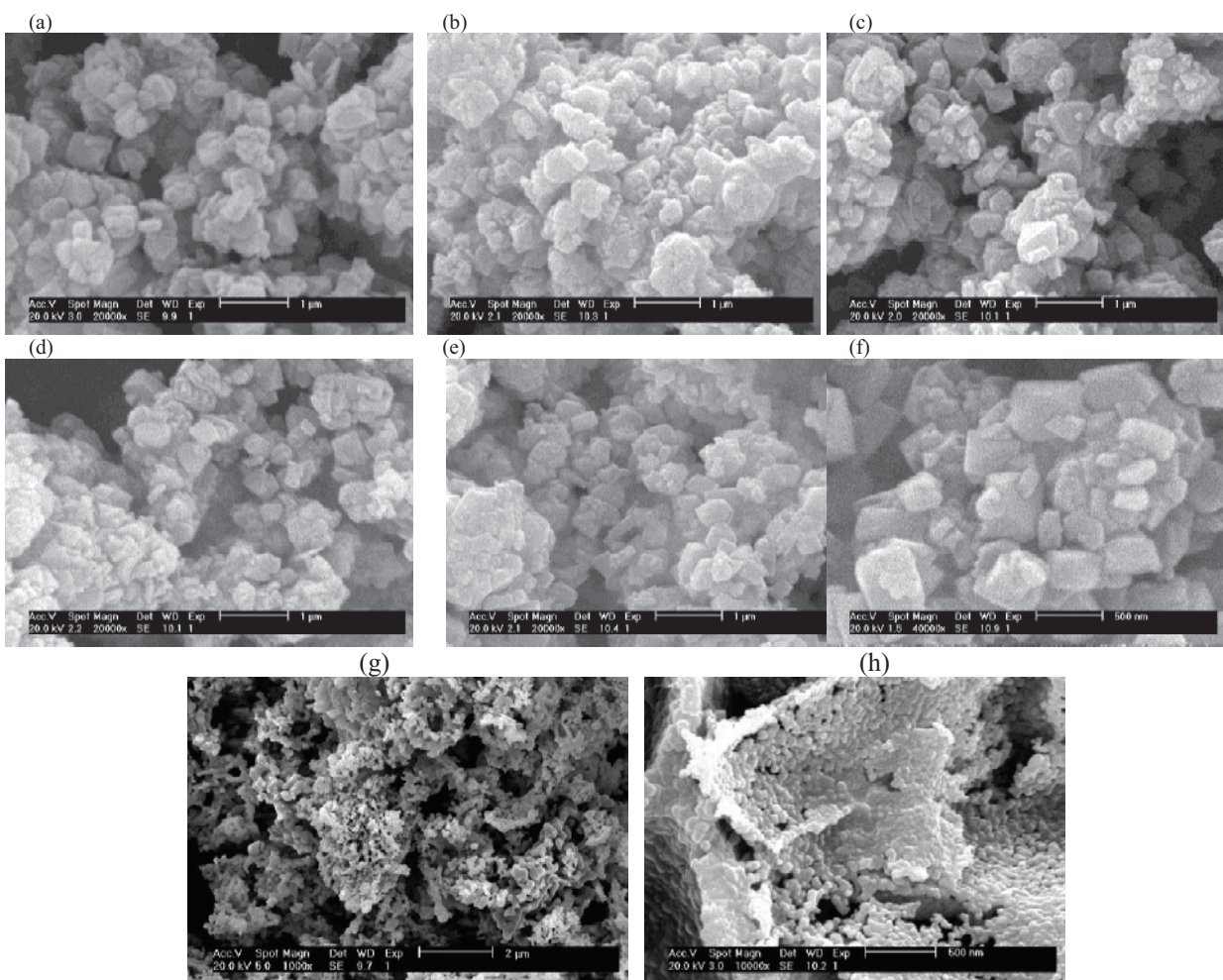
برای حذف و جذب دی متیل متیل فسفونات، ابتدا مقدار 10 میلی لیتر از آن را درون یک ارلن ریخته و آن را توسط یک مگنت با سرعت 500 rpm هم زدیم. سپس مقدار 0.48 گرم از کاتالیست کامپوزیت AgY-Zeolite-MnO_2 به محلول اضافه کرده و درب آن را محکم بسته تا از فرار حلال جلوگیری شود. سپس در زمانهای مختلف، توسط یک سرنگ میلی لیتری به اندازه یک میلی لیتر از محلول جدا کرده و درون لوله سانتریفیوژ ریخته و با سرعت 500 rpm به مدت 5 دقیقه عمل جداسازی را انجام دادیم. سپس برای آنالیز $^{31}\text{P-NMR}$ مقداری از محلول بالایی را درون تیوپ NMR ریخته و لوله موین را که در درون آن اسید فسفریک 0.03 مولار ریخته بودیم را در درون تیوپ انداخته و به آن کلروفرم دوتره اضافه نموده و آن را به حجم 0.4 میلی لیتر رساندیم.

بحث و نتیجه گیری:

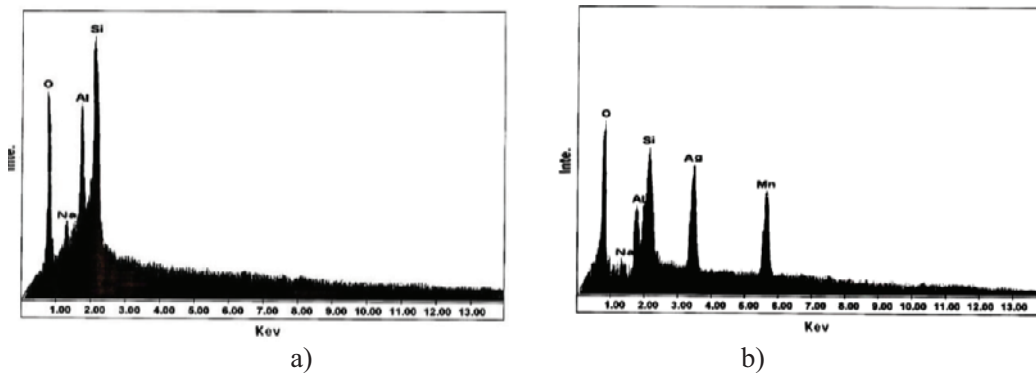
تبادل یونی تکنیکی است که در آن ترکیب در یک محلول آبی از یک نمک قابل انحلال قرار می گیرد. این واکنش شامل جایگزین شده یک یون به جای یون دیگر است. Ag^+ یک کاتیون تک ظرفیتی آزاد بوده که به صورت ذراتی تک هسته ای با پایداری بالا می باشد و به علت اثر قوی بر روی خواص جذب زئولیتها شناخته شده است. زئولیت سدیمی $\text{NaY}(\text{Si/Al} = 2-5)$ نسبت به زئولیت $\text{NaX}(\text{Si/Al} = 1-1/5)$ دارای مقدار آلومینیوم کمتری می باشد، به همین دلیل خاصیت کاتالیستی آن کاهش می یابد. لذا برای افزایش کارایی این ترکیب از روش تبادل یونی استفاده شده و در طی آن یون های نقره جایگزین یون های سدیم در منافذ داخلی و کانال های زئولیت شدند. در مرحله بعدی، نانو ذرات منگنز دی اکسید به روش فضای محدود در قفس های کوچک بتا و سوپر قفسه های آلفای زئولیت AgY به دام افتاده و از این طریق ذرات به صورت کنترل شده سنتز شدند (شکل ۱).

بررسی مورفولوژی، خواص ذره‌ای و ساختاری ترکیبات سنتز شده به وسیله SEM، EDAX، XRD و FTIR:

برای بررسی مورفولوژی زئولیت‌ها و کامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نمونه‌ها پس از ترکیب با اتانول به وسیله طلا پوشش داده و تحت پلازما قرار می‌دهیم تا خشک شوند، سپس از آن‌ها تصاویر SEM می‌گیریم (شکل ۲). در اثر جایگزین کردن عنصر نقره به جای سدیم، مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات مکعبی تشکیل دهنده زئولیت تغییر نخواهد کرد. وقتی نانوذرات منگنز دی اکسید در منافذ زئولیت نقره‌دار AgY سنتز شدند باز هم در مورفولوژی و اندازه‌ی ذرات مکعبی سازنده کامپوزیت تغییر مشاهده نخواهد شد که نشان دهنده‌ی این است که ساختار زئولیت در حین سنتز نانو ذرات در آن تغییر نکرده و به عبارت دیگر دچار تخریب نشده است. آنالیزهای عنصری زئولیت NaY و کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY به وسیله EDAX در شکل ۳ نشان داده شده است. عناصر سازنده‌ی کامپوزیت را با درصدهای ۲۲/۱۴ و ۱۵/۸ به ترتیب برای نقره و منگنز نشان می‌دهد.



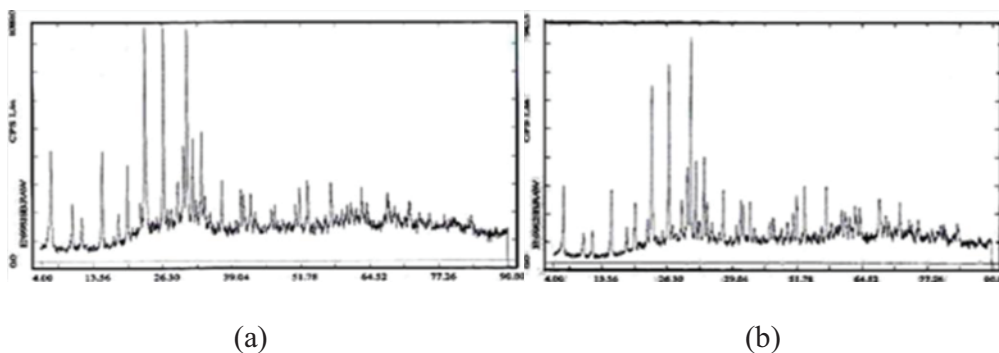
شکل ۲. تصاویر SEM (a) NaY (b) AgY(1) (c) AgY(2) (d) AgY(2) (e) 9.3 wt% MnO₂/ AgY(2) (f) Ps (g) MnO₂ (h) MnO₂



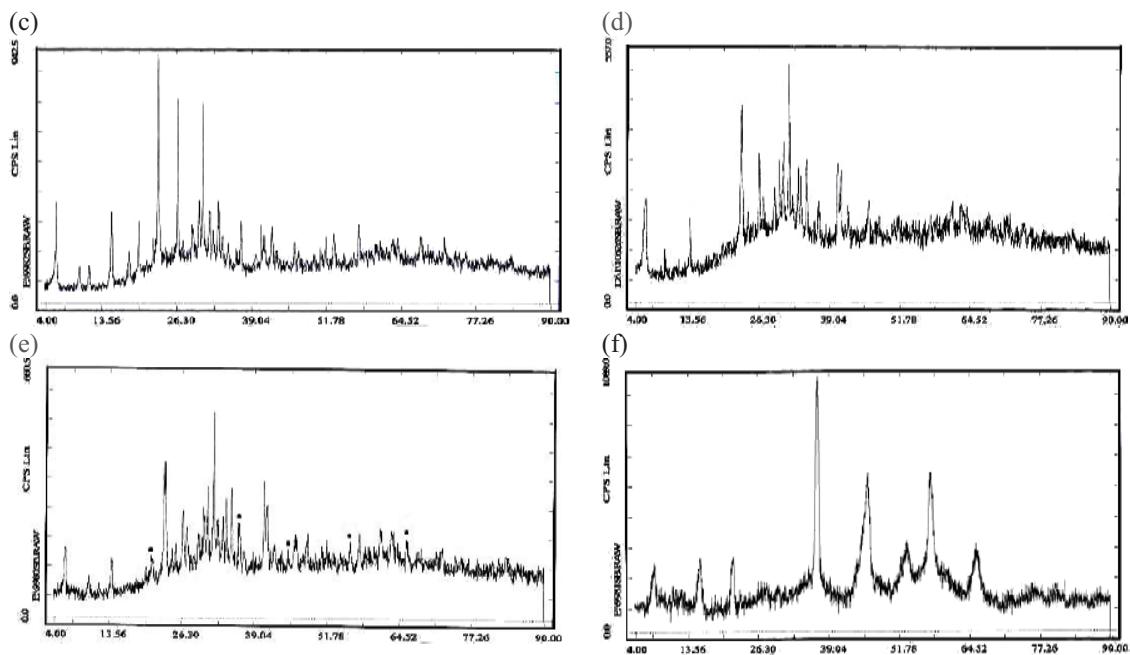
شکل ۳. الگوهای آنالیز EDAX (a) NaY (b) 15.8 wt% MnO₂/AgY(2)

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD):

از الگوی XRD برای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری ژئولیت‌ها و کامپوزیت‌های سنتزی استفاده شده است. از مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس ژئولیت‌های NaY و AgY می‌توان گفت که با جایگزین شدن عنصر نقره به جای سدیم در ساختار ژئولیت NaY به جزء کاهش جزئی در شدت پیک‌های ژئولیت AgY هیچ‌گونه تغییر دیگری مشاهده نمی‌شود و این خود دلیلی بر این ادعاست که ساختار ژئولیت در حین تبادل یونی تخریب نشده است. همچنین از مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس ژئولیت AgY با کامپوزیت‌های nano-MnO₂/Zeolite AgY مشخص می‌شود که فقط شدت برخی پیک‌ها کاهش یافته و پیکی حذف نشده است. از طرف دیگر ظاهر شدن یک سری پیک جدید در الگوی پراش استنباط کرد که نانوذرات MnO₂ در ساختار ژئولیت AgY محدود شده‌اند (شکل ۴ و ۵). محاسبه اندازه‌ی کریستالی ذرات با استفاده از رابطه دباي شرر نشان می‌دهد که اندازه‌ی آن‌ها در حدود ۱۲ نانومتر می‌باشند. همچنین با استفاده از رابطه شرر اندازه‌ی نانوذرات منگنز دی‌اکسید ۴۶ نانومتر تعیین شد. در این معادله، λ طول موج اشعه X مورد استفاده در دستگاه که در اینجا معادل ۰/۱۵۴ نانومتر می‌باشد، θ زاویه پراش می‌باشد و β پهنای پیک در نصف ارتفاع آن می‌باشد که به صورت FWHM بیان می‌شود.



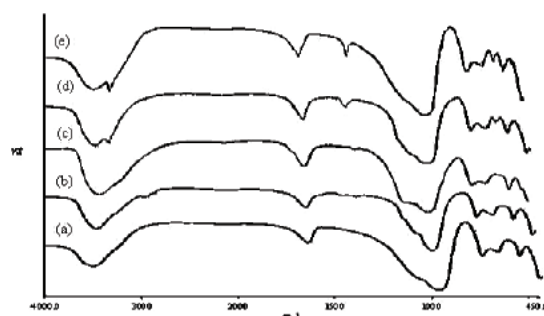
شکل ۴. الگوهای XRD (a) NaY (b) AgY(1)



شکل ۵. (c) AgY(2) (d) AgY(2) (e) 9.3 wt% MnO₂/AgY(2) (f) 15.8 wt% MnO₂/AgY(2) NPs

مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR):

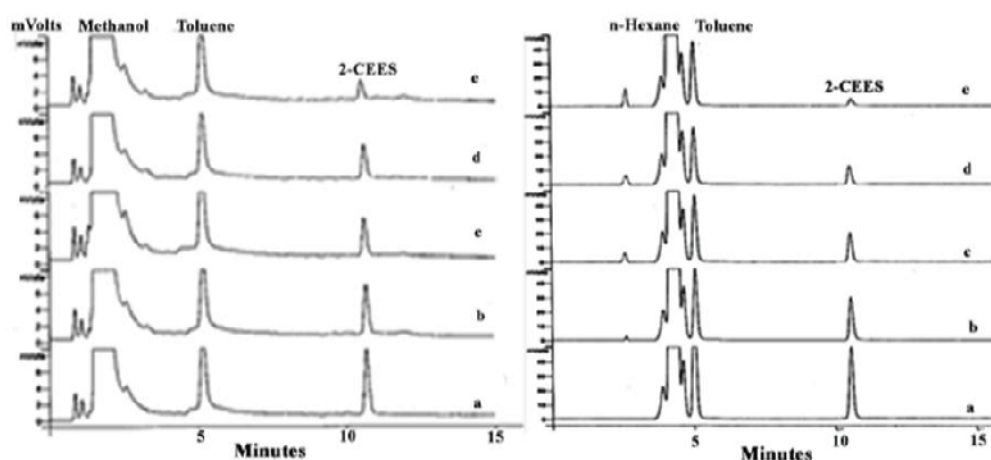
طیف‌های FTIR زئولیت‌های سنتز شده NaY، AgY و کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY در شکل (۶) نشان داده شده است. پیک‌های متعلق به H₂O جذبی تقریباً در حوالی عدد موجی ۳۴۷۹ و ۱۶۳۴ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند. پیک ظاهر شده در ناحیه ۳۴۷۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی O-H و پیک ۱۶۳۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H می‌باشد. پیک ظاهر شده در محدوده ۹۹۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T=Si, Al) و پیک‌های ظاهر شده در محدوده زیر ناحیه ۹۹۰ تا ۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O است. پیکی که در ۴۶۶ cm⁻¹ ظاهر شده مربوط به ارتعاش خمشی T-O می‌باشد. در طیف مادون قرمز کامپوزیت سنتزی nano-MnO₂/Zeolite AgY پیک‌های ظاهر شده در نواحی ۳۴۱۶ و ۱۴۳۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی O-H و H-O-H و پیک ۵۷۰ cm⁻¹ وجود پیوند Mn-O را تایید می‌کنند.



شکل ۶. طیف‌های IR زئولیت (a) NaY، (b) AgY(1)، (c) AgY(2)، (d) AgY(2) (e) 15.8 wt% MnO₂/Zeolite AgY(2)

بررسی میزان دسولفور (جذب و تخریب) ترکیبات سولفورهای کلرو اتیل اتیل سولفید و کلرو اتیل فنیل سولفید به وسیله کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY با روش های GC و GC-MS:

بررسی واکنش کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY در دمای محیط (25±1 °C) با ترکیب کلرو اتیل اتیل سولفید و کلرو اتیل فنیل سولفید با روش کروماتوگرافی گازی (GC) نشان می‌دهد که این جاذب قابلیت بالایی برای جذب و تخریب این ترکیبات سولفور را دارد، به طوری که پس از ۱۰ ساعت در حلال هگزان، ۹۱٪ از آن در تماس با کامپوزیت جذب/تخریب می‌شود در حالی که در حلال متانول در شرایط مشابه ۷۷٪ از آن را جذب/تخریب نمایند. برای واکنش کلرو اتیل فنیل سولفید بعد از ۱۲ ساعت، ۱۰۰ و ۷۳ درصد از ترکیب به ترتیب در حلال های پنتان و اتانول جذب و تخریب خواهد شد. از مقایسه آزمایش در حلال های متفاوت می‌توان نتیجه گرفت که هرچه حلال قطبی تر باشد به علت رقابت بر سر اشغال سایت های فعال کامپوزیت، اجازه کمتری به شبه عامل جهت واکنش با نانو ذرات داده می‌شود. بنابراین در این آزمایش متانول و اتانول که قطبیت بیشتری دارد نتایج ضعیف تری را به دنبال خواهد داشت در صورتی که بهترین نتیجه را حلال های هگزان و پنتان نشان می‌دهند. کروماتوگرامها در شکل های (۷) و (۸) و جدول های ۱ و ۲ نشان داده شده است



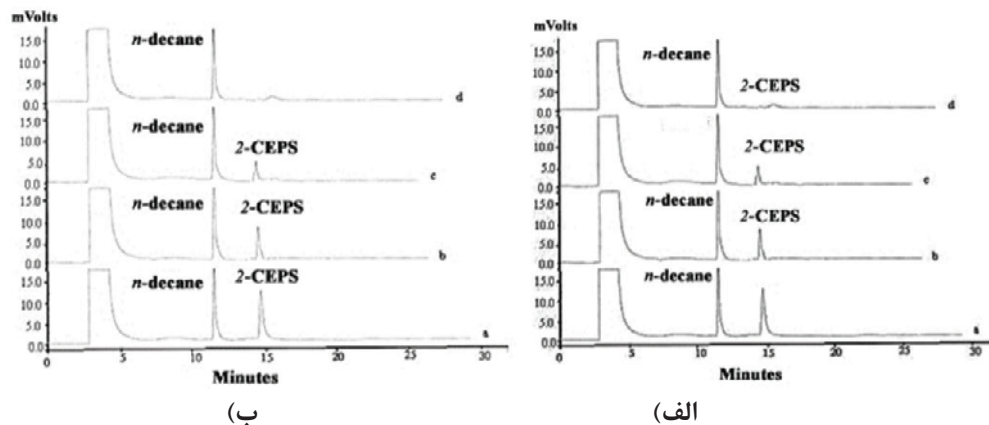
شکل ۷. کروماتوگرام های GC مخلوط واکنش CEES با کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY در حلال هگزان (شکل راست) و متانول (شکل چپ)

جدول ۱. داده های استخراج شده از کروماتوگرامها در حلال و در زمان های مختلف

% جذب/تخریب		زمان (ساعت)	نمونه
هگزان	متانول		
۱۰۰	۱۰۰	۰	a
۷۲/۱۷	۸۴/۴۷	۲	b
۵۶/۹۲	۶۱/۴۸	۴	c
۲۹/۳۹	۵۴/۱۶	۶	d
۹/۲۳	۲۳/۴۱	۱۰	e

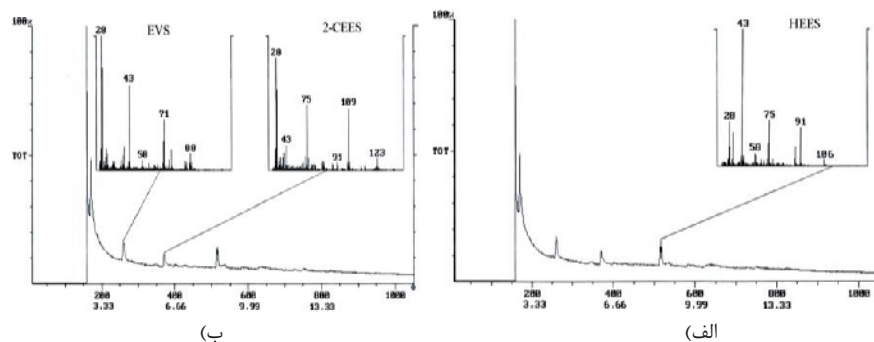
جدول ۲. داده‌های استخراج شده از کروماتوگرام‌ها در حلال و در زمان‌های مختلف

نمونه	زمان (ساعت)	اتانول	پنتان	% جذب/تخریب
a	۰	۱۰۰	۱۰۰	
b	۴	۸۱/۴۷	۷۰/۵۸	
c	۸	۶۴/۴۸	۵۳/۹۰	
d	۱۲	۲۶/۲۸	۰	



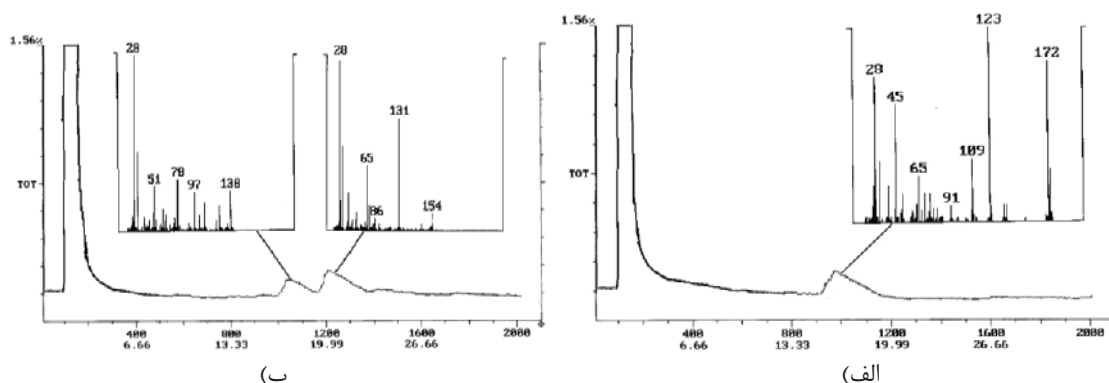
شکل ۸. کروماتوگرام‌های GC مخلوط واکنش کلرو اتیل فنیل سولفید با کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY (الف) در حلال اتانول (ب) در حلال پنتان

برای شناسایی محصولات حاصل از تخریب واکنش‌ها، از آن طیف کروماتوگرافی-طیف جرمی (GC-MS) گرفته شد. در شکل‌های (۹) و (۱۰) طیف‌های جرمی و الگوهای شکست آن‌ها آورده شده است. همان‌طور که در طیف مشاهده می‌شود پیک ظاهر شده در زمان‌های بازداری ۴/۳، ۶/۲ و ۸/۹ دقیقه به ترتیب مربوط به 2-CEES، اتیل وینیل سولفید (EVS) و هیدروکسی اتیل اتیل سولفید (HEES) هستند. با توجه به الگوهای شکست داده شده، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید با ($m/z=123$) و محصولات حذفی اتیل وینیل سولفید با ($m/z=88$) و هیدرولیز هیدروکسی اتیل اتیل سولفید با ($m/z=106$) شناسایی شدند.



شکل ۹. طیف‌های جرمی و الگوهای شکست ترکیبات کلرو اتیل اتیل سولفید، اتیل وینیل سولفید و هیدروکسی اتیل اتیل سولفید

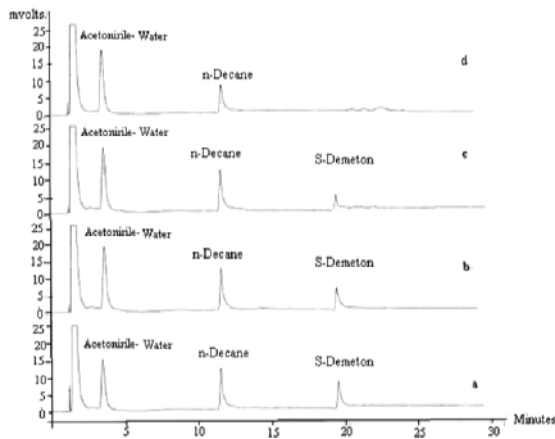
مطابق شکل (۱۰) اولین پیک ظاهر شده با زمان بازداری ۱۸ دقیقه مربوط به فنیل وینیل سولفید ($m/z=135$) و دومین پیک با زمان بازداری ۲۰ دقیقه متعلق به ۲-هیدروکسی اتیل فنیل سولفید ($m/z=154$) است.



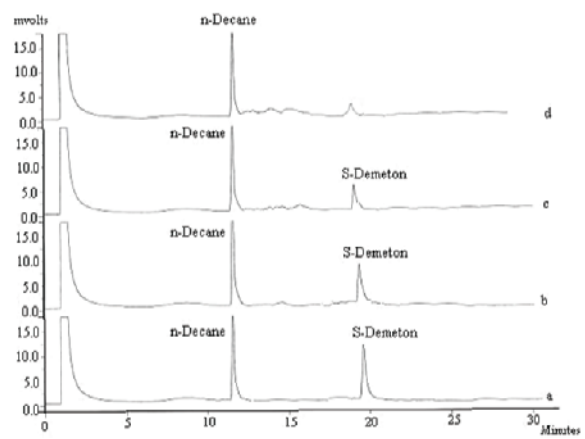
شکل ۱۰. طیف‌های جرمی و الگوی شکست ترکیبات (الف) کلرو اتیل فنیل سولفید قبل از آزمایش، (ب) فنیل وینیل سولفید و هیدروکسی اتیل فنیل سولفید بعد از آزمایش.

اندازه‌گیری میزان جذب و تخریب دمتون به وسیله کامپوزیت $nano-MnO_2/Zelite AgY$ با روش‌های GC و GC-MS:

کروماتوگرام‌ها مربوط به واکنش مولکول ارگانوفسفره دمتون در شکل‌های (۱۱) و جدول ۳- نشان داده شده است. همانطور که از کروماتوگرام‌ها مشخص است با افزایش زمان سطح زیر پیک دمتون نسبت به استاندارد درونی دکان کاهش می‌یابد. داده‌های حاصل در جدول آورده شده است. با مشاهده‌ی این نتایج روشن است که پس از مدت ۱۲ ساعت حدود ۶۵٪ از ترکیب ارگانوفسفره در حلال اتانول جذب/تخریب می‌شود. در صورتی که راندمان واکنش با افزودن حلال استونیتریل-آب به ۱۰۰٪ می‌رسد به طوری که بعد از ۱۲ ساعت تمام دمتون تخریب خواهد شد و پیک مربوط به آن حذف می‌شود. جهت شناسایی محصولات حاصل از تخریب از آن طیف GC-MS گرفته شد. مطابق این شکل اولین پیک ظاهر شده با زمان بازداری ۳ دقیقه مربوط به ترکیب سولفورده ی متیل اتان سولفینات (methyl ethane sulfenat) و دومین پیک با زمان بازداری ۵ دقیقه متعلق به ترکیب دیگر محصول حاصل از تخریب یعنی او-اتیل او-متیل اس وینیل فسفرو تیوات O-ethyl-O-merhyle Vinyl Phosphorothioate است، که الگوهای شکست این ترکیبات در شکل (۱۲) اثبات کننده حضور این اجزاء به عنوان محصولات احتمالی واکنش می باشند.



(ب)

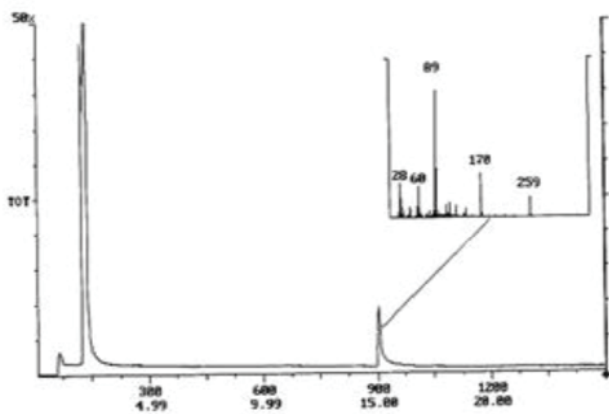


(الف)

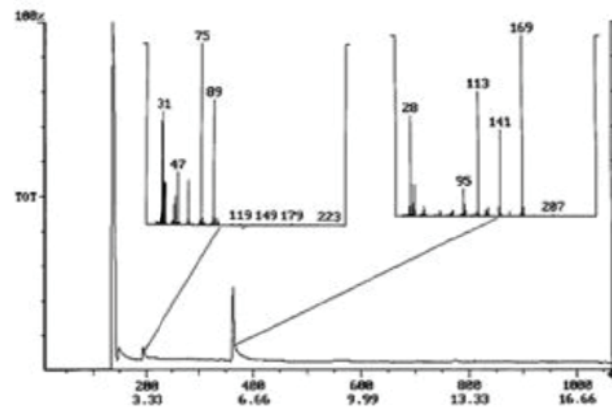
شکل ۱۱: کروماتوگرام‌های GC مخلوط واکنش Demeton با کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY (در حلال اتانول ب) در حلال‌های استونیتریل-آب-اتانول

جدول ۳. داده‌های استخراج شده از کروماتوگرام‌ها در حلال و در زمان‌های مختلف

% جذب/تخریب			
نمونه	زمان (ساعت)	استونیتریل، آب، اتانول، پنتان	اتانول
a	۰	۱۰۰	۱۰۰
b	۴	۶۴/۲۶	۷۵/۴۵
c	۸	۳۰/۹۳	۵۱/۷۳
d	۱۲	۰	۳۵/۱۹



(ب)

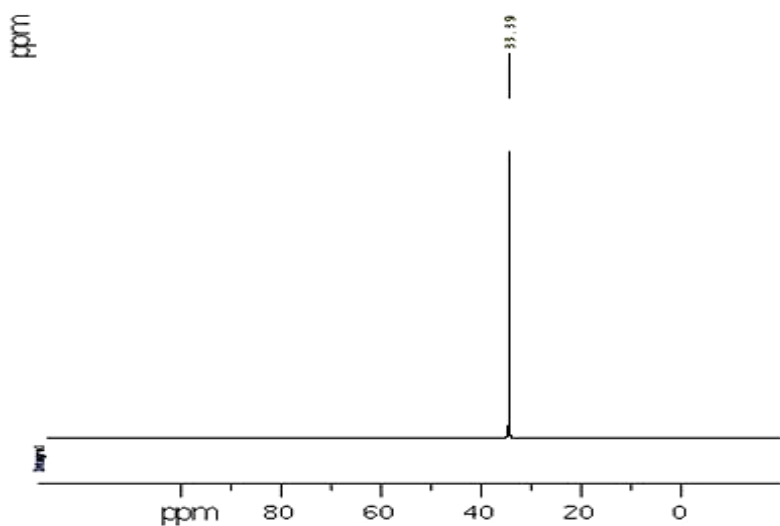


(الف)

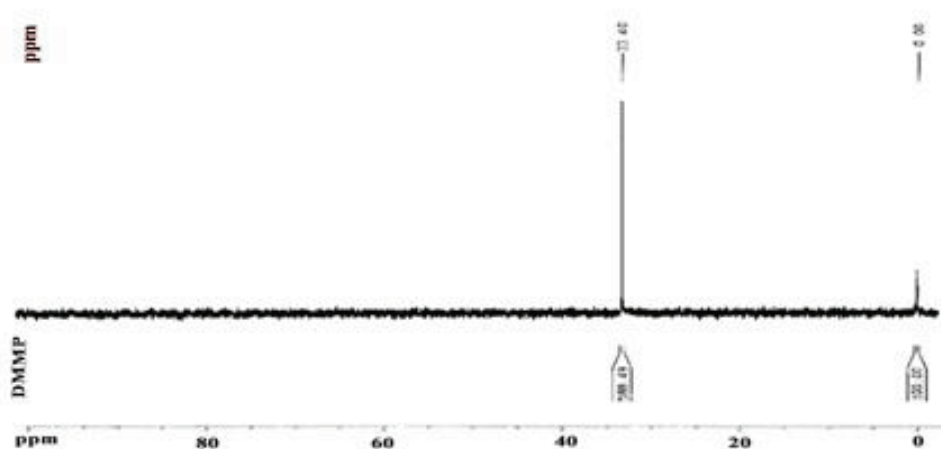
شکل ۱۲: طیف‌های جرمی و الگوی شکست ترکیب الف) دمتون قبل از واکنش، ب) متیل اتان سولفینات (methyl ethane sulfonate)، او - اتیل او - متیل اس وینیل فسفروتیوات (o-ethyl o-methyl s-vinyl phosphorothiate) بعد از واکنش

بررسی میزان جذب و حذف دی متیل متیل فسفونات با استفاده از روش ^{31}P NMR:

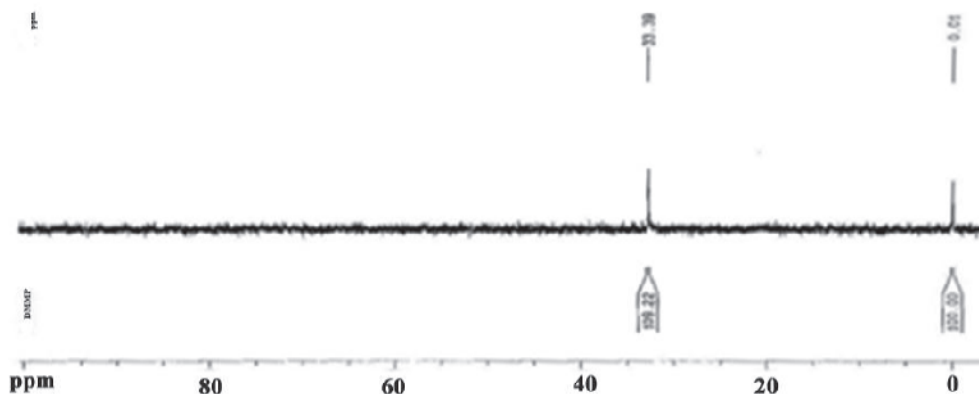
برای بررسی واکنش کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY با ترکیب اورگانوفسفره دی متیل متیل فسفونات (DMMP) از روش ^{31}P NMR استفاده گردید. با مقایسه شکل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ مشخص می‌شود. که پس از رقیق شدن در کلروفرم اتفاقی رخ نداده زیرا هیچ گونه جابجایی طیف نداریم و طیف در یک نقطه ظاهر شده است. پیک با جابجایی شیمیایی $\delta = 0$ ppm مربوط به شاهد فسفریک اسید و پیک ترکیب فسفره در $\delta = 33$ ppm نشان داده شده است. همان‌طور که از طیف‌ها مشخص است با افزایش زمان از شروع واکنش سطح زیر پیک DMMP از ۵۸۸/۴۹ به ۱۰۹/۲۲ نسبت به سطح زیر پیک شاهد فسفریک اسید کاهش یافته که نشان دهنده‌ی این است که DMMP به وسیله کامپوزیت جذب شده است. به طوری که بعد از ۱۰ ساعت از زمان شروع واکنش، ۸۲٪ آن در حلال هگزان توسط این کاتالیست جذب و حذف خواهد شد. در طیف هیچ پیک جدیدی که نشان دهنده‌ی تشکیل محصول یا محصولات واکنش باشد مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱۳. طیف ^{31}P NMR ماده ارگانو فسفره DMMP خالص مرجع



شکل ۱۴. طیف‌های ^{31}P NMR واکنش DMMP با کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY شروع واکنش



شکل ۱۵: طیف‌های ^{31}P NMR واکنش DMMP با کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY، بعد از ۱۰ ساعت

نتیجه‌گیری:

در این تحقیق کاتالیست زئولیت NaY با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. این ترکیب دارای توان بالایی برای دسولفوره کردن و حذف کلرو اتیل اتیل سولفید، کلرو اتیل فنیل سولفید، دمتون و دی متیل متیل فسفونات نمی‌باشد. لذا با استفاده از روش‌های تبادل یونی و فضای محدود به ترتیب با جایگزین شده یون‌های نقره و سنتز نانوذرات منگنز دی اکسید (به میزان ۹/۳ wt% MnO₂ و ۱۵/۸) در ساختار آن عملکرد کاتالیستی زئولیت ارتقاء داده شد. در ادامه، از کامپوزیت سنتزی دو جزئی nano-MnO₂/Zeolite AgY ۱۵/۸ wt% به دلیل دارا بودن مقادیر منگنز دی اکسید بیشتر برای جذب و تخریب کلرو اتیل اتیل سولفید، کلرو اتیل فنیل سولفید و دمتون انتخاب گردید. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که این کامپوزیت قادر است در دمای محیط بعد از ۱۰ ساعت در حلال هگزان، ۹۱ درصد از کلرو اتیل اتیل سولفید را جذب و به محصولات با سمیت کمتر یعنی اتیل وینیل سولفید و هیدروکسی اتیل اتیل سولفید تبدیل کند، در صورتی که در شرایط مشابه ولی در حلال متانول ۷۷٪ از ترکیب سولفوره جذب/تخریب گردید. کلرو اتیل فنیل سولفید به ترتیب در حلال‌های اتانول و پنتان به میزان ۷۴٪ و ۱۰۰٪ جذب و تخریب و به محصولات فنیل وینیل سولفید و هیدروکسی اتیل فنیل سولفید تبدیل شد. نتایج حاصل از واکنش کامپوزیت nano-MnO₂/Zeolite AgY ۱۵/۸ wt% با ترکیبات ارگانوفسفره‌ی دمتون و دی متیل متیل فسفونات مشخص نمود که این کاتالیست قادر است در زمان ۱۲ ساعت در حلال‌های اتانول و استونیتریل-آب-اتانول به ترتیب ۶۵٪ و ۱۰۰٪ از دمتون را جذب و تخریب و در مدت ۱۰ ساعت و در حلال هگزان ۸۲٪ از دی متیل متیل فسفونات را جذب نماید.

The Desulfurization and Removal of Sulfurous and Organo-phosphurous Compounds via Using MnO₂ Nanoparticles/Zeolite AgY Composite Catalyst

Meysam Sadeghi*, Mohammad Reza Shahdadi, Hussein Toolabi and Mir Hassan Hussein

Department of chemistry, Faculty of Basic Sciences, Imam Hussein Comprehensive University, Tehran, Iran

Received: 31 January 2012

Accepted: 17 June 2012

Abstract

In this research, zeolite NaY molecular sieve was prepared by a hydrothermal method. Then, silver ions were replaced in the zeolite NaY with silver nitrate (AgNO₃) solution via using ion exchange (IE) method for the preparation of zeolite AgY. In the next step, the Manganese dioxide (MnO₂) nanoparticles (9.3 and 15.8 wt %) as guest were deposited in the zeolite AgY (as host) structure with Mn(NO₃)₂ aqueous and KMnO₄ solutions via confined space synthesis (CSS) method. Synthesized samples were studied and characterized via SEM/EDAX, XRD and FTIR techniques. The desulfurization and removal reactions of sulfurous compounds of chloroethyl ethyl sulfide (CEES), chloroethyl phenyl sulfide (CEPS) and organo-phosphurous compounds of demeton and dimethyl methyl phosphonate (DMMP) have been investigated by 15.8 wt% Nano MnO₂/Zeolite AgY composite via the influences of various parameters such as solvent and time by using gas chromatography (GC) and ³¹P NMR. Then, products of the elimination and destruction reactions were identified via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). These products have less toxic to compare sulfurous and organo-phosphurous compounds under reaction.

Keywords: Nano MnO₂/Zeolite AgY, Chloroethyl ethyl sulfide, Chloroethyl phenyl sulfide, Demeton, Dimethyl methyl phosphonate, Desulfurization.

*. **Corresponding author:** Department of chemistry, Faculty of Basic Sciences, Imam Hussein Comprehensive University, E-mail address: meysamsadeghi45@yahoo.com

مراجع:

- [1] P. W. Bartram, G.W. Wagner, *US. Pat.* 537382, 2003.
- [2] Y. C. Yang, L. Szafraniec, W. T. Beudry and D. K. Rohrbaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6621.
- [3] D. K. Dubey, R. Nath and R. C. Malhotra, *Tetrahedron Lett.* **34** (1993) 7645.
- [4] P. K. Gutch, R. S. Avindra and J. Acharya, *J. Appl. Polym. Sc.* **121** (2011) 2250.
- [5] S. C. Stout, S. C. Larsen and V. H. Grassian, *Micropor. Mesopor. Mat.* **100** (2007) 77.
- [6] S. O. Kim, E.D. Park, E.Y. Ko, *US. Pat.* 0162557, 2006.
- [7] C. W. Kanyi, D. C. Doetschman and J. T. Schulte, *Micropor. Mesopor. Mat.* **124** (2009) 232.
- [8] C. H. Bärlocher, W. M. Meier and D. H. Olson, *Rev. Ed., Elsevier, Amsterdam*, 2001.
- [9] H. Ghobarkar, O. Schläf and U. Guth, *Prog. Solid. St. Chem.* **27** (1999) 29.
- [10] R. Milad, Y. Nakisa, C. Sahar and R. S. Mohammad, *Micropo. Mesopor. Mater.* **11** (2011) 045.
- [11] L. L. Ma, B. Shen, J. H. Zhu and J. R. Xia, *Chin. Chem. Lett.* **11** (2000) 649.
- [12] Lin. Ligang, Zhang. Yuzhong, Y. Hong and L. Fuwei, *J. Colloid Interf. Sci.* **360** (2011) 753.
- [13] Y. Zhong-Yong, R and Tie-Zhen, *Chem. Phys. Lett.* **389** (2009) 83.
- [14] M. Richter, H. Berndt, R. Eckelt, M. Schneider and R. Fricke, *Catal. Today* **54** (1999) 531.