



# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

- ۱

مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های سنتز و کاربردها  
 نهال مجدالدین، سحر بنی یعقوب، کامبیز تحویل‌داری و امیر وحید

۹۵
- ۲۱

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش در حضور کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده بر پایه گاما آلومینا  
 ندا چوداری میلانی، یحیی زمانی، سحر بنی یعقوب و علی نخعی‌پور

۳۵
- ۳۵

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی‌متیل سلولز و آلزینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو  
 سید جمال‌الدین پیغمبردوست، عباس مصطفایی، پریسا محمدزاده‌پاکدل و موسی محمدپورفرد

۵۲
- ۵۲

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس‌الکیل‌دارشدن تولوئن با آروماتیک  
 سیامک شهینی و سیدمصطفی طباطبایی قمشه

۶۴
- ۶۴

بررسی و امکان‌سنجی فرایند تولید گرافیت از پسمان‌های چوب صنوبر، تایر و کاه C9  
 آيسان فرجی بخشکندی، مرتضی قلی‌زاده، عزیز باباپور و حسن اقدسی‌نیا

۸۰
- ۸۰

نانوصفحه‌های میان-تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی نوری و فوتوکاتالیستی در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی توده‌ای  
 مرضیه خادم الرسول و علیرضا داودی یگانه

۹۵
- ۹۵

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین/پلی‌پیرول برای اندازه‌گیری سموم کشاورزی به وسیله سوانگاری گازی  
 عاطفه نورا، حمید احمر، مصطفی جعفری و سیدمحمدحسین بنی‌طبا

۹۵





# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

## (علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

صاحب امتیاز:  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

براساس نامه‌ی شماره‌ی ۳/۱۹۶۲۱۹ مورخ ۹۱/۱۰/۹ ارسال‌ی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، نشریه‌ی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی" از بهار سال ۹۰، دارای درجه‌ی علمی - پژوهشی است.

مدیر مسؤؤل: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

مسؤؤل دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه‌آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور، دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

پست الکترونیک: [jacr@iau-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iau-tnb.ac.ir)

وب‌گاه: [www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)



# JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی  
(علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

---

[SID.ir](http://SID.ir)

[ISC.gov.ir](http://ISC.gov.ir)

[Magiran.com](http://Magiran.com)

[Google scholar](https://scholar.google.com/)

[Linkedin](https://www.linkedin.com/)

---

## (اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر حمیدرضا آقابزرگ
استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر سعید تقوایی
استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی	دکتر محمدرضا جعفری نصر
استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مرتضی خسروی
دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر رضا زادمرد
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر محمودرضا سهرابی
استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر	دکتر علی اصغر کتاب
استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس	دکتر علیرضا محبوب
استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران	دکتر حسین مهدوی

## (مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

استاد دانشگاه شهید مدنی آذربایجان	دکتر عبدالرضا ابری
استاد پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر سید حمید احمدی
استادیار دانشگاه علوم پزشکی یاسوج	دکتر آرش اسفرم
استادیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر محمدمهدی اسکندری
استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی	دکتر غلامرضا اسلامپور
استاد دانشگاه تربیت مدرس	دکتر علی اسلامی منش
استادیار دانشگاه صنعتی ارومیه	دکتر احمد اعتمادی
استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان	دکتر یونس ایپکچی
استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر اکبر ایران‌دوخت
استادیار دانشگاه سمنان	دکتر زهره بهرامی
استادیار دانشگاه پیام نور	دکتر محمد بنی مهد کیوانی
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی شریف	دکتر هادی پرستار شهری
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان	دکتر حمیدرضا پوراعتدال
دانشیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر کامبیز تحویل‌داری
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر فریبا تدین
دانشیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر امیرحسین جلیلی
دانشیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود	دکتر بهزاد چهکندی
استادیار شیمی معدنی، دانشگاه الزهرا	دکتر حنانه حیدری
دانشیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	دکتر حسین علی خنکدار
استادیار دانشگاه زنجان	دکتر میر سعید سید دراجی
استاد مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر علیمراد رشیدی
دانشیار دانشگاه الزهرا	دکتر فاطمه رفیعی
استاد پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر رضا زادمرد
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر محمودرضا سهرابی
دانشیار شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر مرضیه شکرریز
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه خوارزمی	دکتر محسن شیدایی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر ماندانا صابر تهرانی
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت	دکتر صدیقه صادق حسنی
دانشیار دانشگاه تربیت مدرس	دکتر زهره طاهرخانی

دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران  
دانشیار دانشگاه صنعتی کرمانشاه  
استادیار شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردبیل  
استاد دانشگاه زنجان  
استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران  
دانشیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق  
استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شرق  
استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب  
استاد دانشگاه صنعتی شاهرود  
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال  
استادیار دانشگاه زنجان  
استاد دانشگاه محقق اردبیلی  
استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات  
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم

دکتر علی اکبر طرلانی  
دکتر بابک عاقل  
دکتر الهام عزت‌زاده  
دکتر مجید غنیمتی  
دکتر هومن فتوره چی  
دکتر سپیده کتابی  
دکتر رضا کیاکجوری  
دکتر بنفشه گرچی  
دکتر ناصر گودرزی  
دکتر مرصده ملک‌زاده  
دکتر پروانه نخستین پناهی  
دکتر علی نعمت‌اله‌زاده  
دکتر یونس ولدییگی  
دکتر مجتبی هادی بیداخویدی

- ۱ **مروری بر بودارکننده‌های مدرن گاز طبیعی: بررسی ساختاری، روش‌های سنتز و کاربردها**  
نهال مجدالدین، سحر بنی یعقوب، کامبیز تحویل‌داری و امیر وحید
- ۲۱ **مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فراورده با ارزش در حضور کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش-برنده بر پایه گاما آلومینا**  
ندا چوداری میلانی، یحیی زمانی، سحر بنی یعقوب و علی نخعی‌پور
- ۳۵ **کارایی هیدروژل نانوچندسازه‌ای کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو**  
سید جمال‌الدین پیغمبردوست، عباس مصطفایی، پریرسا محمدزاده پاکدل و موسی محمدپورفرد
- ۵۲ **تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس آلکیل‌دارشدن تولوئن با آروماتیک C<sub>9</sub>**  
سیامک شهنی و سیدمصطفی طباطبایی قمشه
- ۶۴ **بررسی و امکان‌سنجی فرایند تولید گرافیت از پسمان‌های چوب صنوبر، تایر و کاه**  
آیسان فرجی بخشکندی، مرتضی قلی‌زاده، عزیز باباپور و حسن اقدسی‌نیا
- ۸۰ **نانوصفحه‌های میان‌تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی نوری و فوتوکاتالیستی در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی توده‌ای**  
مرضیه خادم الرسول و علیرضا داودی یگانه
- ۹۵ **کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین/پلی‌پیرول برای اندازه‌گیری سموم کشاورزی به وسیله سوانگاری گازی**  
عاطفه نورا، حمید احمر، مصطفی جعفری و سیدمحمدحسین بنی‌طبا

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

نهال مجدالدین<sup>۱</sup>، سحر بنی یعقوب<sup>۲\*</sup>، کامبیز تحویل‌داری<sup>۳</sup> و امیر وحید<sup>۴</sup>


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

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

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

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

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

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

### چکیده

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

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

## مقدمه

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

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

### بودارکننده و بودارسازی

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

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

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

1. Coal gas

4. Additive

7. LEL

2. Julius Quaglio

5. Odorization

8. Tetrahydrothiophene (THT)

3. Water gas

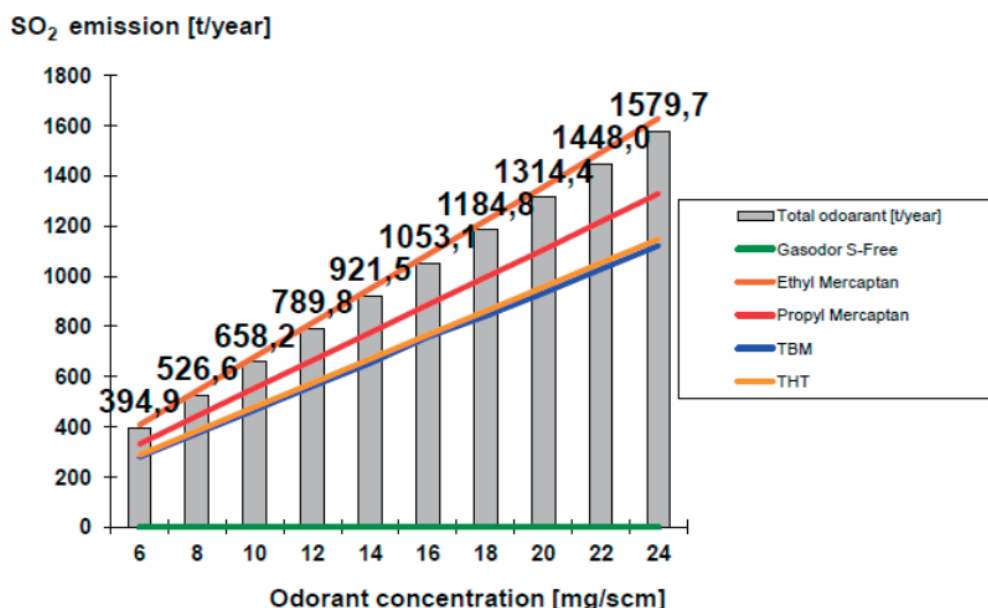
6. Risk managment

9. Tert-butyl mercaptan (TBM)



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

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



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

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

#### بودارکننده‌های کلاسیک

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

#### بودارکننده‌های مدرن

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

1. Ruhrgas AG

2. Haarmann & Reimer

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

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

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

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

جدول ۱ ترکیب درصد نخستین ماده بودارکننده غیرگوگردی

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

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

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

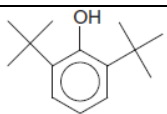
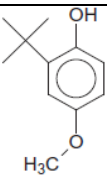
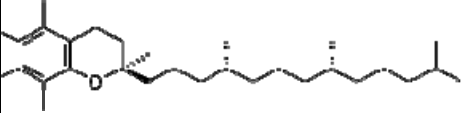
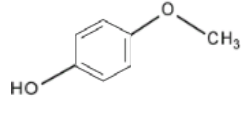
1. Norbornene Derivatives

2. Geosmin

3. Spotleak Z

4. Gasodor S-free

جدول ۳ پاداکسندهای گاز طبیعی

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

\*  $\alpha$ -Tocopherol

### الگوسازی نظری

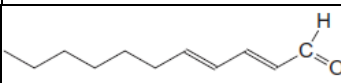
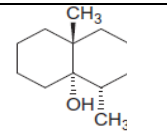

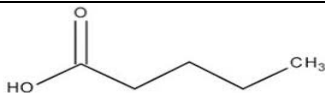
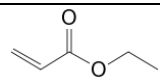
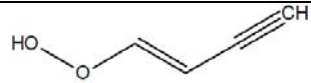
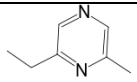
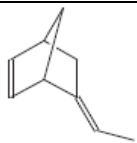
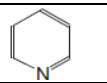
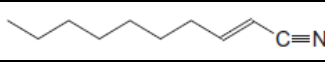
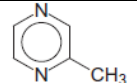
به طور کلی برتری ویژه‌ای بین استفاده از بودارکننده‌های گوگردی و غیرگوگردی وجود ندارد. این بودارکننده‌ها هرکدام ویژگی‌های ویژه‌ای دارند که کاربرد آن‌ها را در شرایط خاص، توجیه‌پذیر می‌کند. در ادامه مهم‌ترین ویژگی‌های بودارکننده‌ها بررسی می‌شود.

### انواع بودارکننده‌های مدرن و ویژگی‌های آن‌ها

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

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

جدول ۲ بودارکننده‌های غیرگوگردی

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

\* Geosmin

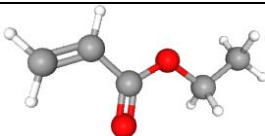
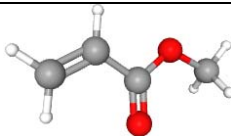


\*\* n-Valeric acid



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

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

جدول ۴ مشخصات متیل آکریلات و اتیل آکریلات

اتیل آکریلات (EA)		متیل آکریلات (MA)	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	فرمول شیمیایی	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	فرمول شیمیایی
	ساختار		ساختار
۱۰۰/۱۱۵	وزن مولکولی	۸۶/۰۸۹	وزن مولکولی
۱۴۰-۸۵-۵	شماره ثبت CAS	۹۶-۳۳-۳	شماره ثبت CAS
۰/۹۰۰	وزن مخصوص	۰/۹۵۳ - ۰/۹۵۷	وزن مخصوص
۹۹ - ۱۰۰ °C	نقطه جوش	۷۸ - ۸۱ °C	نقطه جوش
- ۷۲ °C	نقطه انجماد	- ۷۵ °C	نقطه انجماد
۸,۳°C	نقطه اشتعال	- ۳ °C	نقطه اشتعال
صفر	درصد وزنی گوگرد	صفر	درصد وزنی گوگرد
	لوزی خطر		لوزی خطر
۱۵	حلالیت در آب (mg/ml)	۴,۹۴ × ۱۰ <sup>+۴</sup>	حلالیت در آب (mg/l)
تند و نافذ و ترش	بو	گس و تند	بو

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

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

برتری‌های به‌کارگیری بودارکننده‌ها

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

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

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

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

#### محوشدن بو

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

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

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

#### نارسایی‌های بودارکننده‌ها

#### تأثیر بر پیل‌های سوختی

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

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cells

3. Hydrodesulfurization Process

5. Odor-fading

2. Desulfurization

4. Flame Propagation

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

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

#### خوردگی

ترکیب‌های حاوی گوگرد برپایه گروه عاملی‌شان به شش گروه اصلی هیدروژن سولفید، مولکول گوگرد (S<sub>8</sub>)، مرکاپتان‌ها (یا همان تیول‌ها)، سولفیدها (حلقوی و غیرحلقوی)، پلی‌سولفیدها (دی‌سولفیدها و تری‌سولفیدها) و تیوفن‌ها گروه‌بندی می‌شوند. در این شش گروه، چهار گروه اول واکنش‌پذیر و خورنده هستند [۳۶]. این ترکیب‌ها به راحتی با بوی تندی مشابه تخم‌مرغ گندیده قابل شناسایی‌اند. همه این ترکیب‌ها می‌توانند در برابر گرما و یا تنش گرمایی به H<sub>2</sub>S سمی تبدیل شوند. در میان بودارکننده‌های گوگردی، بودارکننده‌های حاوی تری‌توتیل مرکاپتان خورندگی خفیفی دارند ولی به شدت زیانبار هستند [۳۷]. وقوع خوردگی در سطح داخلی خطوط لوله، افزون بر خطرهای جبران‌ناپذیری که برای خطوط لوله گاز دارد و در

۱. اکسایش: تشکیل دی‌سولفیدها در حضور آهن اکسید و مقدار کمی از اکسیژن،  
۲. مواد لوله: امکان جذب سطحی بودارکننده با مواد تشکیل‌دهنده لوله‌های جدید در سطح لوله‌های پلاستیکی و  
۳. کیفیت گاز: کیفیت پایین گاز مصرفی می‌تواند موجب پوشش اثر بودارکننده شود.  
بودارکردن گاز خشک آسان‌تر است و امکان محوشدن بو در آن کمتر است، زیرا میعانات گازی موجود در خط لوله ممکن است موجب جذب ترکیب‌های بودارکننده شوند. افزون‌بر ناخالصی‌های موجود در گاز می‌توانند بوی تزریق‌شده به گاز را پوشش دهند و مانع از بروز آن شوند. چالش محوشدن بو در مخازن کربن استیلی که گاز LPG را در آن نگه‌داری می‌کنند نیز اتفاق می‌افتد که این امر به دلیل اثرهای کاتالیستی ظروف به وقوع می‌پیوندد. برای جلوگیری از این چالش، باید ویژگی کاتالیستی سطوح فولادی مخازن را پیش از اینکه در برابر گاز بودارنده قرار بگیرند، با یک عامل غیرفعال‌کننده از بین برد [۲۷]. نمونه‌ای از این مواد غیرفعال‌کننده ترکیب‌های آلی بنزوتریازول، تولیل‌تریازول، مرکاپتوبنزوتریازول، بنزوتریازیل دی‌سولفید و یا مخلوطی از این ترکیب‌ها است [۲۸]. افزون‌بر آن، پیشنهاد شده است که یک مدل ریاضی و یک نرم‌افزار مناسب برای پیش‌بینی نوع و مقدار محوشدگی بو، به کارگرفته شود [۲۹].

#### اثرات زیست‌محیطی و روش‌های اصلاحی

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

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

#### سنتز و تولید بودارکننده‌های مدرن

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

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



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

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

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

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

- آب‌زدایی: آب‌زدایی متیل لاکتات بر بستر زئولیتی و

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

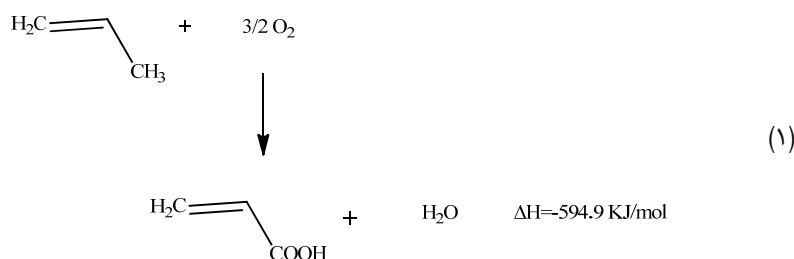
- روش سنتز یکجا: اکسایش فاز بخار پروپین یا ۲-پروپنال با اکسیژن در حضور متانول منجر به تولید متیل آکریلات می‌شود. در کل اکسایش پروپین شامل اکسایش کاتالیستی ناهمگن پروپین در فاز بخار با هوا و بخار است که منجر به تولید آکریلیک اسید می‌شود. این واکنش در حضور متانول به‌صورت تک مرحله‌ای منجر به تشکیل متیل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

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

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

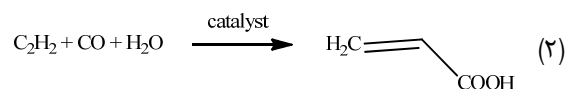
#### سنتز متیل آکریلات

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



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

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



نارسایی های این فرایند از جمله قیمت بالای استیلن و مشکل های ایمنی و کنترل آلودگی ناشی از نیکل کربونیل که در طول فرایند تشکیل می شود، موجب شده است روش

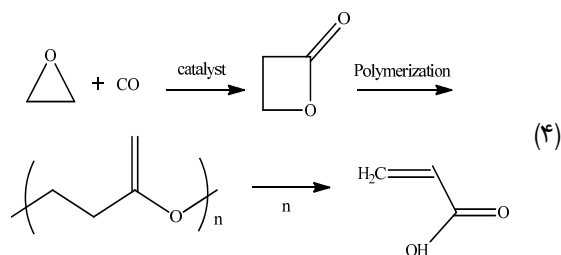
### سنتز اتیل آکریلات

بیشترین ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده بودارکننده های غیر گوگردی متعلق به اتیل آکریلات است که بالغ بر ۶۰ درصد مواد بودارکننده را به خود اختصاص می دهد. این ترکیب آلی که در واقع اتیل استر آکرلیک اسید است، با روش های متفاوتی سنتز می شود. افزون بر آن، اتیل آکریلات به طور طبیعی در آناناس و پنیر بوفور<sup>۱</sup> یافت می شود و همچنین، از ترکیب های ثانویه طعم وانیل است که از طریق استخراج گرمایی وانیل در مقدارهای بیشتر از ۱ ppm به دست می آید [۵۹].

- استری شدن: استری شدن کاتالیستی آکرلیک اسید

اگرچه که آکرلیک اسید می تواند در فاز بخار به استر تبدیل شود، ولی استری شدن آن در فاز مایع به لحاظ صنعتی اهمیت بیشتری دارد. در این روش، دو گونه کاتالیست اسیدی استفاده می شوند که شامل اسیدهای قوی مانند سولفوریک اسید و p-تولوئن سولفونیک اسید و اسیدهای جامد مانند رزین های تبادل کاتیونی هستند. اگرچه سولفوریک اسید از رزین های تبادل یونی قوی تر است، ولی استفاده از آن منجر به بروز مشکل های زیست محیطی برای پاکسازی پسماند تولید شده می شود. به طور کلی رزین های تبادل کاتیونی برای استریفیکاسیون در حضور الکل هایی مانند اتانول و متانول مناسب هستند. البته سولفوریک اسید برای استری شدن به اسیدهای بالاتری مانند پتتانول ها و اکتانول ها که سرعت

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



- فرایند اتیلن سیانوهدیدرین: اتیلن سیانوهدیدرین از راه افزودن هیدروژن سیانید به اتیلن اکسید تولید می‌شود. سپس، این ترکیب با سولفوریک اسید به صورت کاتالیستی آب‌زدوده و تبدیل به آکرلیک اسید می‌شود. این روش نیز به دلیل مشکل‌های مرتبط با تولید HCN و پسماند  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ممنوع شده است.

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

#### فرایند تولید آلکیل آکريلات‌های سبک

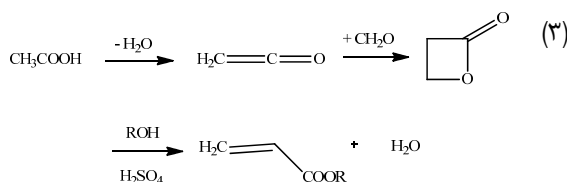
مطابق شکل ۲ آکرلیک اسید و مقدار کمی الکل (حدود ۱۰ تا ۳۰ درصد) به یک واکنشگاه بستر ثابت (a) که با رزین تبادل کاتیونی پر شده است، در دمای عملیاتی ۶۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس وارد می‌شوند. سپس، مایع واکنش به برج روت‌ساز<sup>۴</sup> (استریپر) استر (b) می‌رود که در آن استر مورد نظر، آب و الکل واکنش داده‌نشده با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

ارزان‌تری جایگزین آن شود که همان اکسایش مستقیم پروپین است.

- روش تولید تجاری: اتیل آکريلات تجاری سازی‌شده حاوی یک بازدارنده بسپارش<sup>۱</sup> مانند هیدروکینون، فنوتیازین و یا هیدروکینون اتیل اتر است که از بسپارش خودبه‌خودی تکپارها جلوگیری می‌کند.

- آب‌کافت آکریلونیتریل: این روش به دلیل بازدهی پایین فراورده و مقادیر بالای هدررفت  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  پرهزینه است، به‌گونه‌ای که این روش توسط تولیدکنندگان بزرگی مانند کولمان<sup>۲</sup> و پتروشیمی میتسوبیسی مطرود اعلام شده است، ولی هنوز در برخی شرکت‌ها به کار گرفته می‌شود.

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

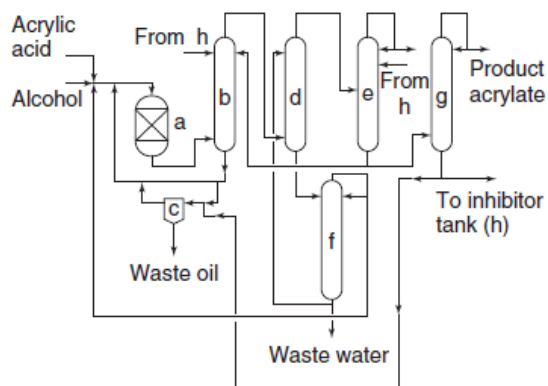


- وابسپارش گرمایی پلی‌پروپیولاکتون<sup>۳</sup> (PPL): PPL در شرایط متفاوتی پایدار است ولی می‌تواند با روش تجزیه گرمایی به آکرلیک اسید و یا استرهای آکريلات تبدیل شود. تولید آکرلیک اسید و استرهای آکريلات با این روش موجب می‌شود چالش‌های جابه‌جایی آکرلیک اسید گلاسیال و مشتق‌های آن برطرف شود و پیچیدگی‌های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

1. Polymerization Inhibitor  
4. Stripper

2. Kuhlmann  
3. Polypropiolactone (PPL)

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



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

شکل ۲ نمودار جریان فرایند تولید آلکیل آکریلات‌های سبک

### نتیجه‌ها و بحث

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

۲. چگونه در آزمایشگاه بو را شناسایی می‌کنند؟

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

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

1. Detection Threshold

2. Recognition Threshold

3. Adaptation

4. Habituation

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

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

## نتیجه‌گیری

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

## مراجع

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

- [11] Teymoury M, Samadi-M A, Vahid A, Miranbeigi A. Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel fuel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. *Fuel Processing Technology*. 2013;116:257-264. doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.009
- [12] Vahid A, Mazochi M, Baniyaghoob S. Deep desulfurization of naphtha using CMK containing nickel metal nanoparticles. *Farayandno*. 2022;67:31-41. [Persian]. doi: 20.1001.1.17356466.1398.14.67.3.4
- [13] Rezaei P, Baniyaghoob S, Hosseini Sadr M. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@AgO Nanocomposite: Synthesis, Characterization and investigation of its photocatalytic application. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48:3285-3296. doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007
- [14] Capelli L, Sironi S, Del Rosso R. Odour emission factors: fundamental tools for air quality management. *Chemical Engineering Transactions*. 2014;40:193-198. doi: 10.3303/CET1440033
- [15] Borup RL, Kusoglu A, Neyerlin KC, Mukundan R, Ahluwalia RK, Cullen DA. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current opinion in electrochemistry*. 2020;21:192-200. doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007
- [16] Liszka K, Laciak M, Oliinyk A. Analysis of new generation odorants applicability in the polish natural gas distribution network. *AGH Drilling, Oil & Gas*. 2014;31(1):59-71. doi: 10.7494/drill.2014.31.1.59
- [17] Schmeer F, Reimert R. *Gas-und Wasserfach. Gas-Erdgas*. 2003;144(1):52-58.
- [18] Mansfeld G, Eilers J, BerTEAM H-J, Wolf F, Kaesler H. Gas odorization using ketones. EOn Ruhrgas AG, Symrise AG.: European Patent EP1529092A1. 2007.
- [19] Mansfeld G, Rohde U, Henke F, Kaesler H. Odorizing of gas. Symrise AG and Open Grid Europe GmbH.: German Patent DE 000019837066A1. 1998.
- [20] Graf F, Kröger K, Reimert R. Sulfur-free odorization with gasodor S-free: A review of the accompanying research and development activities. *Energy & fuels*. 2007;21(6):3322-3333. doi: 10.1021/ef700406x
- [21] Brown S, Vanderveen MH, Arrhenius K, Downey L. Traceable reference gas mixtures for sulfur-free natural gas odorants. *Analytical Chemistry*. 2014;86(13):6695-6702. doi: 10.1021/ac501525d
- [22] Eslamimanesh A. Thermodynamic studies on semi-clathrate hydrates of TBAB + gases containing carbon dioxide. [PhD Dissertation]. [Paris]: MINES Paris Tech.; 2012.
- [23] Wagner T. *Gas-und Wasserfach. Gas-Erdgas*. 2005;146(10):560-563.
- [24] Ripley DL, Goetzinger JW, Whisman ML. Human response research evaluation of alternate odorants for LP-gas. *Gas Processors Association*. 1990;129:1-26.
- [25] Quaife R, Szarka J, Moynihan K, Moir M. Test-fluid composition and method for detecting leaks in pipelines and associated facilities. ExxonMobil Upstream Research Co.: US Patent 5049312. 1991.
- [26] Szarka J, Moynihan K, Moir M, Quaife R. Test-fluid composition and method for detecting leaks in pipelines and associated facilities. Individual.: CA Patent 2052242. 1993.
- [27] Kopasz JP. Fuel cells and odorants for hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(13):2527-2531. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.001
- [28] Singh Puri P. Leak site odorization for gas leak detection. Air Products and Chemicals Inc.: US Patent 7229831. 2007.
- [29] Dwight Nevers A. Odor-fading prevention from organosulfur-odorized liquefied petroleum gas. Arkema Inc.: CA patent 1274692. 1990.
- [30] Altpeter Jr LL. Research recommended to develop odorant-fade model. *Pipe Line & Gas Industry*. 1997;80(2):39-40.
- [31] Sasnanand S. Adsorption of tetrahydrothiophene in Porous media: An experimental approach [PhD dissertation].

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



- Scientia Iranica. 2017;24(6):3064-3073. doi: **10.24200/SCI.2017.4573**
- [48] Samadi-Maybodi A, Vahid A. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by means of a hydrogel. International Nano Letters. 2013;3:1-3. doi: **org/10.1186/2228-5326-3-39**
- [49] Sarrafi Y, Mehrasbi E, Vahid A, Tajbakhsh M. Well-Ordered mesoporous silica nanoparticles as a recoverable catalyst for one-pot multicomponent synthesis of 4H-Chromene derivatives. Chinese Journal of Catalysis. 2012;33:1486-1494. doi: **org/10.1016/S1872-2067(11)60423-3**
- [50] Rahbar-shamskar K, Rashidi A, Baniyaghoob S, Khodabakhshi S. In-situ catalytic fast pyrolysis of reed as a sustainable method for production of porous carbon as VOCs adsorbents. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022;164:105520. doi: **org/10.1016/j.jaap.2022.105520**
- [51] Moosa-Zadeh S, Shariati Sh, Yousefi M, Baniyaghoob S, Kefayati H. Using of steel slag and waste rusted iron shavings for biosynthesis of nano zero-valent iron nanoparticles with magnetite coating. Journal of Applied Research in Chemistry. 2022;15(4):52-61. [Persian]. doi: **10.30495/jacr.2022.688109**
- [52] Mehrasbi E, Sarrafi Y, Vahid A, Alinezhad H. Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica nanoparticles (SAMSNs): A recoverable heterogeneous acid catalyst for green synthesis of dicoumarols. Research on Chemical Intermediates. 2014;41:4929-4941. doi: **org/10.1007/s11164-014-1578-9**
- [53] Samadi-Maybodi A, Vahid A. High yield synthesis and characterization of well-ordered Mesoporous silica nanoparticles using sodium carboxy methyl cellulose. Journal of Non-Crystalline Solids. 2011;357:1827-1830. doi: **org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.037**
- [54] Zolfaghari M, Abromandazar P, Vahid A, Baniyaghoob S. Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica nanoparticles for the removal of sulfur from model fuel. Iranian Physical Chemistry Conference; 2016. Kish, Iran.
- [55] Rahbar-Shamskar K, Aberoomand Azar P, Rashidi A, Baniyaghoob S, Yousefi M. Synthesis of micro/mesoporous carbon adsorbents by in-situ fast pyrolysis of reed for recovering gasoline vapor. Journal of Cleaner Production. 2020;259:120832. doi: **org/10.1016/j.jclepro.2020.120832**
- [56] Samadi-Maybodi A, Vahid A, Baniyaghoob S. Study of the BZ oscillating system in the presence of silica nanoparticles containing NiO using a new approach. Scientia Iranica. 2016;23(6):2735-2741. doi: **org/10.1016/j.jclepro.2020.120832**
- [57] Samadi-Maybodi A, Vahid A. High yield synthesis and characterization of well-ordered Mesoporous silica nanoparticles using Sodium Carboxy Methyl Cellulose. Journal of Non-crystalline Solids. 2011;357(7):1827-1830. doi: **org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.037**
- [58] Hazrati N, Abdouss M, Vahid A, Miranbeigi A, Mohammadalizadeh A. Removal of H<sub>2</sub>S from crude oil via stripping followed by adsorption using ZnO/MCM-41 and optimization of parameters. International Journal of Environmental Science and Technology. 2014;11(4):997-1006. doi: **org/10.1007/s13762-013-0465-z**
- [59] IARC Working Group. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 71 (Re-Evaluation of Some Organic Chemicals Hydrazine and Hydrogen Peroxide). France: IARC (International Agency for Research on Cancer) Publication; 1999.
- [60] Ohara T, Sato T, Shimizu M, et al. ULMANN'S encyclopedia of industrial chemistry. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2020.
- [61] Bernhart M, Driesen E, Kaesler H, Mansfeld G. Sulfur free odorant for natural gas. In: Dolenc DA, editor. Proceedings of International Gas Research Conference. USA: Gas Research Institute; 1998.

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

## مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فراورده با ارزش در حضور کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده بر پایه گاما آلومینا

ندا چوداری میلانی<sup>۱</sup>، یحیی زمانی<sup>۱\*</sup>، سحر بنی یعقوب<sup>۳</sup> و علی نخعی پور<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکترا گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044843>

### چکیده

کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده در سنتز فیشر-تروپش با روش آغشته‌سازی تهیه شدند. این کاتالیست‌ها با توجه به نسبت وزنی به صورت  $20\%Fe/\gamma-Al_2O_3$  و  $20\%Fe/5\%Cu/3\%Zr/\gamma-Al_2O_3$  بودند. کاتالیست‌ها با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تجزیه عنصری با روش پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، کاهش برنامه‌ریزی شده گرمایی با هیدروژن ( $H_2$ -TPR) و روش BET، شناسایی شدند. فعالیت کاتالیست‌ها در یک واکنشگاه بستر ثابت و در فشار ۲۰ اتمسفر، نسبت  $H_2/CO$  برابر با ۱، دمای ۲۷۰، ۲۸۵ و ۳۰۰ درجه سلسیوس و GHSV برابر با ۲، ۴ و  $6 \text{ l.h}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$  مطالعه شدند. سپس، اثرهای دما، GHSV و پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم بر کارایی کاتالیست بررسی شدند. افزایش دما و GHSV موجب تغییر تبدیل CO و گزینش-پذیری کاتالیست‌ها نسبت به فراورده‌ها شد. کاتالیست‌های آهن با پیش‌برنده، گزینش‌پذیری نسبت به  $C_5^+$  بالاتری نسبت به کاتالیست بدون پیش‌برنده داشتند، درحالی‌که گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های  $C_2-C_4$  به دلیل استفاده هم‌زمان از مس و زیرکونیم برای پیش‌برندگی کاتالیست آهن، کاهش یافت. پیش‌برنده مس سرعت کاهش  $Fe_2O_3$  را با ایجاد مکان‌های تفکیک  $H_2$  افزایش داد. کارایی کاتالیست‌های با و بدون پیش‌برنده مورد آزمون واکنشگاهی قرار گرفتند که در آن کاتالیست حاوی پیش‌برنده کارایی مطلوبی را نشان داد.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژن‌دارشدن CO، کاتالیست آهن، پایه گاما آلومینا، شرایط عملیاتی، پیش‌برنده زیرکونیم، گزینش‌پذیری نسبت به  $C_5^+$ .

## مقدمه

در سطح جهانی، لازم است که وابستگی به سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی انرژی کاهش یابد. این نیاز منجر به گذار به سوی جایگزین‌های تجدیدپذیر و پایدار شده است. به همین دلیل، علاقه به روش شناخته‌شده سنتز فیشر-تروپش<sup>۱</sup> رو به افزایش است [۱ تا ۳]. سنتز فیشر-تروپش یک واکنش بسپارش است که کربن مونوکسید با هیدروژن دارشدن کاتالیستی به طیف گسترده‌ای از فراورده‌های هیدروکربنی تبدیل می‌شود [۴ تا ۶]. سنتز فیشر-تروپش به عنوان یک مسیر جایگزین سوخت‌های فسیلی، منجر به تولید پارافین‌ها، الفین‌ها، الکل‌ها و آلدئیدها از گاز سنتز (مخلوط CO و H<sub>2</sub>) که سازگار با محیط زیست است، می‌شود. کاتالیست نقش مهمی در واکنش سنتز فیشر-تروپش دارد [۷]. آهن، کبالت و روتنیم کاتالیست‌های معمول فیشر-تروپش هستند [۸ و ۹]. روتنیم فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی دارد، ولی به دلیل ذخایر محدود جهانی و هزینه بالا، به صورت تجاری استفاده نمی‌شود [۱۰]. آهن [۱۱] و کبالت [۱۲] به ترتیب برای تولید الفین‌هایی با وزن مولکولی پایین‌تر و پارافین با وزن مولکولی بالا ترجیح داده می‌شوند. فعالیت و گزینش‌پذیری، تفاوت اصلی بین این دو کاتالیست هستند. کاتالیست کبالت در مقایسه با کاتالیست آهن، برای گزینش‌پذیری بالا نسبت به C<sub>5</sub><sup>+</sup>، فعالیت جابه‌جایی آب-گاز<sup>۲</sup> کمتر و سرعت غیرفعال‌سازی کمتر، مناسب‌تر است. کاتالیست آهن به دلیل ارزانی [۱۳]، فعالیت بالا نسبت به الفین‌های سبک در واکنش سنتز فیشر-تروپش و فعالیت بالا در واکنش جابه‌جایی آب-گاز برای خوراک با نسبت پایین H<sub>2</sub>/CO، به‌طورگسترده مطالعه و تجاری شده است. اگرچه در این فرایند، CO را به CO<sub>2</sub> نامطلوب تبدیل می‌کند [۱۴ تا ۱۶].

پیش‌برنده‌هایی مانند پتاسیم، زیرکونیم، مس و منگنز به‌طور معمول برای کاتالیست‌های آهن استفاده می‌شوند و نشان داده شده است که تشکیل متان را کم می‌کنند [۱۷ و ۱۸]. مس

## زمانی و همکاران

کاهش گونه‌های آهن در دمای پایین‌تر را بهتر انجام می‌دهد [۱۹ و ۲۰]. از این رو، مس در هنگام فعال شدن، کاهش آهن را افزایش می‌دهد و موجب افزایش فعالیت می‌شود [۲۱]. همچنین، مس می‌تواند توزیع فراورده‌ها را به سوی هیدروکربن‌های سنگین تغییر دهد که ممکن است به دلیل اثر هم افزایی باشد [۲۲ و ۲۳]. افزون بر این، برخی از اکسیدهای فلزی واسطه (اکسیدهای Mn، V، Cr، و Zr) نیز به عنوان پیش‌برنده کاتالیست آهن برای واکنش‌های فیشر-تروپش شناخته شده‌اند [۲۴ تا ۲۷]. زیرکونیم به عنوان یک پیش‌برنده کاتالیست برای انواع سامانه‌های کاتالیستی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. اگرچه مطالعه‌های هدفمند برای زیرکونیم در کاتالیست‌های آهن بسیار محدود است. کینگ<sup>۳</sup> و همکارانش [۲۸] مجموعه‌ای از کاتالیست‌های Fe/SiO<sub>2</sub> با پیش‌برنده زیرکونیم را با روش آغشته‌سازی تهیه کردند و دریافتند که برهم‌کنش Fe-SiO<sub>2</sub> به‌طور موثر با ZrO<sub>2</sub> تضعیف می‌شود و در نتیجه کاهش کاتالیست را افزایش می‌دهد. در حال حاضر، اثر زیرکونیم بر کارایی کاتالیست مبهم است و مطالعه‌های هدفمند برای بررسی اثر پیش‌برنده زیرکونیم بر کاتالیست‌های آهن برای سنتز فیشر-تروپش هنوز محدود هستند [۲۹ و ۳۰]. روه<sup>۴</sup> و همکارانش [۳۱] گزارش کردند که افزودن زیرکونیم به آلومینا منجر به افزایش چشمگیری در فعالیت و گزینش‌پذیری می‌شود. گودوین<sup>۵</sup> و همکارانش [۳۲] اثر زیرکونیم را که پراکندگی گونه‌های آهن را افزایش می‌دهند، ولی کاهش کاتالیست و گزینش‌پذیری هیدروکربن را به‌طور چشمگیری تغییر نمی‌دهند، بررسی کردند.

در این پژوهش، کاتالیست‌های آهن با و بدون پیش‌برنده به روش آغشته‌سازی تهیه و اثر پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم بر تبدیل CO و گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها نسبت به فراورده‌ها (CH<sub>4</sub>، C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> و C<sub>5</sub><sup>+</sup>) بررسی شدند. همچنین، کارایی کاتالیست با پیش‌برنده در سه دما و سرعت فضایی متفاوت بررسی شد تا

1. Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)

4. Rohr F.

2. Water-Gas Shift

5. Goodinwin Jr. Jg.

3. Qing M.

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...

اثر آن‌ها بر توزیع فرآورده و تبدیل خوراک ارزیابی شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که کاتالیست منتخب سنتز شده می‌تواند در مقیاس پایلوت مورد ارزیابی قرار گیرد.

## بخش تجربی

### ساخت کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های آهن بر پایه گاما آلومینا با روش آغشته‌سازی تهیه شدند. برای تهیه کاتالیست 20% Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ۱/۳۳ گرم Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حل شد. این محلول در دو مرحله به پایه  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> افزوده شد. نمونه در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس در مدت ۲۴ ساعت خشک شد. کاتالیست در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس در مدت ۳ ساعت کلسینه شد. کاتالیست آهن با پیش‌برنده‌های مس و زیرکونیم (20% Fe/5% Cu/3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (نسبت وزنی)) نیز مشابه کاتالیست آهن تهیه شد. این کاتالیست با استفاده از ۱/۱۳ گرم Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد)، ۱/۳۳ گرم Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) و ۰/۵۳۲ گرم Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) که در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حل شدند، تهیه شد [۲].

### آزمون‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتز شده

اندازه‌گیری سطح، حجم و میانگین قطر حفره‌های کاتالیست‌ها با جذب فیزیکی N<sub>2</sub> و به‌کارگیری یک سامانه ASAP 3020 Micromeritics تعیین شد. ۰/۳ گرم نمونه در سامانه در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت گاززدایی شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست‌های سنتزی با پراش سنج پرتو ایکس PW1840 انجام شد. آزمون کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی با هیدروژن<sup>۱</sup> برای تعیین کاهش‌پذیری کاتالیست کلسینه شده انجام شد. کاتالیست تازه در یک لوله

کوارتز U شکل قرار داده شد و سپس با سرعت گرمایش ۱۰ °C min<sup>-1</sup> در اتمسفر H<sub>2</sub> رقیق، گرمادهی شد. نمودارهای کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست کلسینه شده با سامانه Micro Metrics TPD-TPR 290 ثبت شدند. این آزمون با پنجاه میلی‌گرم از هر نمونه در مخلوط گازی - (5% H<sub>2</sub> (95% Ar) انجام شد. نمونه‌ها از دمای ۵۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس با سرعت دمایی ۱۰ درجه سلسیوس در هر دقیقه گرمادهی شدند. برای تجزیه عنصری کاتالیست‌های تهیه شده با روش پلاسمای جفت شده القایی<sup>۲</sup>، یک تجزیه‌گر Perkin Elmer Optima DV 8000 به‌کار گرفته شد. ریخت‌شناسی نمونه‌های کاتالیست با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

### سامانه آزمون واکنشگاهی

ارزیابی فعالیت کاتالیست در واکنشگاه بستر ثابت با قطر داخلی ۰/۹۵ سانتی‌متر و طول ۷۵ سانتی‌متر در شرایط سنتز فیشر-تروپش انجام شد. طول بستر کاتالیست در هر بارگذاری حدود ۶/۲ سانتی‌متر و اندازه دانه‌های کاتالیست در گستره ۰/۰۶ تا ۰/۱۰۸۵ سانتی‌متر بود. شکل ۱ سامانه واکنشگاه آزمایشگاهی کاتالیست را نشان می‌دهد. یک کوره با سه ناحیه گرمایش که با واپایش‌کننده دما گرمای واکنش موردنیاز را واپایش می‌کرد. سرعت جریان گازهای ورودی و فشار واکنشگاه به‌ترتیب با واپایش‌کننده‌های جریان جرمی و فشار واپایش شد. ۲ گرم کاتالیست در واکنشگاه بارگذاری شد و در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، با جریان گازهای H<sub>2</sub> (20%) - N<sub>2</sub> (80%) در مدت ۲/۵ ساعت در فشار اتمسفری کاهش یافتند. پس از کاهش، در مرحله کاربید، آهن فلزی در حضور گازهای CO و H<sub>2</sub> با نسبت H<sub>2</sub> به CO برابر با ۱ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۷۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر به فاز فعال واکنش (Fe<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) تبدیل شد. پس از فرایند فعال سازی، دمای واکنشگاه به ۲۸۵ درجه سلسیوس افزایش یافت. واکنش در دمای (۲۷۰، ۲۸۵ و ۳۰۰

1. Hydrogen Temperature Programmed Reduction (H<sub>2</sub>-TPR)

2. Inductively Coupled Plasma (ICP)

جدول ۱ سطح، حجم و میانگین حفره‌های کاتالیست‌های سنتزی

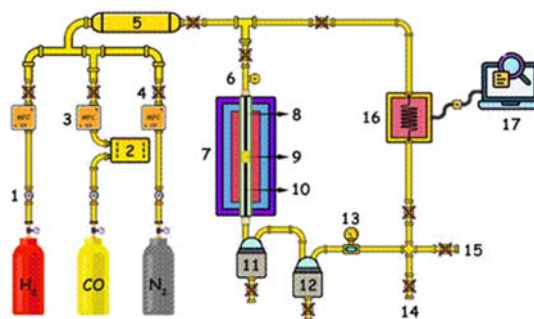
کاتالیست	سطح (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفره‌ها (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۰۱	۰٫۷۵	۱۲٫۸۱
Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۴۳	۰٫۵۳	۱۲٫۱۳
Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۴۹	۰٫۴۴	۱۱٫۹۳

## نتیجه‌ها و بحث

### اندازه‌گیری سطح

مساحت، حجم و میانگین قطر حفره‌های کاتالیست با جذب فیزیکی نیتروژن به روش BET تعیین شد. جدول ۱ سطح، حجم و اندازه حفره‌ها کاتالیست را نشان می‌دهد. فرض بر این است که حضور Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به افزایش مساحت کاتالیست‌های آهن منجر می‌شود [۳۵]. می‌توان مشاهده کرد که کاتالیست Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دارای مساحت بالایی است. افزودن زیرکونیم و مس یا ذره‌های ترکیبی آن‌ها به کاتالیست بدون پیش‌برنده موجب کاهش سطح BET و حجم حفره‌ها شد [۳۶ و ۳۷]. کاهش مقادیر سطح، حجم حفره‌ها به دلیل بارگذاری فلزها، نشان می‌دهد که این فلزها به‌طور موثر در ساختار متخلخل کاتالیست وارد شدند. این کاهش ممکن است به دلیل تشکیل بلورهای بزرگتر هماتیت باشد [۳۸]. توزیع قطر حفره‌ها در جدول ۱ نشان می‌دهد که میانگین قطر حفره‌های Fe/Cu/Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به قطر کوچکتری در مقایسه با کاتالیست بدون پیش‌برنده تغییر می‌کنند و این نشان می‌دهد که حفره‌های کوچک کاتالیست هنگام افزودن زیرکونیم و مس مسدود می‌شوند [۳۹ تا ۴۱]. همچنین، این پدیده می‌تواند موجب تجمع ذره‌های کاتالیست شود و حفره‌ها را مسدود کند. هم‌دماهای کاتالیست‌ها با اندازه‌گیری جذب و دفع N<sub>2</sub> تعیین شد. شکل ۲ هم‌دماهای نوع IV را برپایه گروه‌بندی Brunauer–Deming–Deming–Teller (BDDT) نشان می‌دهد. این نمودارهای هم‌دما مرتبط با مواد مزومتخلخل هستند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، برای همه هم‌دماها یک حلقه پسماند مشاهده می‌شود

درجه سلسیوس)، فشار ۲۰ بار، نسبت H<sub>2</sub> به CO برابر با ۱ و سرعت‌های فضایی ساعتی گاز متفاوت (۲، ۴ و ۶ l.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) انجام شد. کاتالیست با دستگاه پرس به صورت قرص درآمد و سپس با الک‌های ۲۰-۳۰ مش بندی شد.



شکل ۱ سامانه واکنشگاه آزمایشگاهی به کارگرفته شده

- 1: شیر، 2: تله کربونیل، 3: واپایش‌کننده جرمی، 4: شیر کنارگذر (Bypass)، 5: مخلوط‌کننده خوراک، 6: فشارسنج، 7: کوره لوله‌ای، 8: واکنشگاه، 9: کاتالیست، 10: کوارتز، 11: تله گرم، 12: تله سرد، 13: تنظیم‌کننده فشار، 14: خروجی، 15: فلومتر، 16: دستگاه سوانگاری، 17: کامپیوتر

گزینش‌پذیری نسبت به CO<sub>2</sub>، متان (CH<sub>4</sub>) و C<sub>5</sub><sup>+</sup> و میزان تبدیل CO با معادله‌های ۱ تا ۳ به‌دست آمدند [۳۳ و ۳۴].

$$X_{CO}(\%) = \frac{(\text{مول } CO \text{ خروجی}) - (\text{مول } CO \text{ ورودی})}{(\text{مول } CO \text{ خروجی})} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{CO_2}(\%) = \frac{(\text{مول } CO_2 \text{ خروجی})}{(\text{مول } CO \text{ خروجی}) - (\text{مول } CO \text{ ورودی})} \times 100 \quad (2)$$

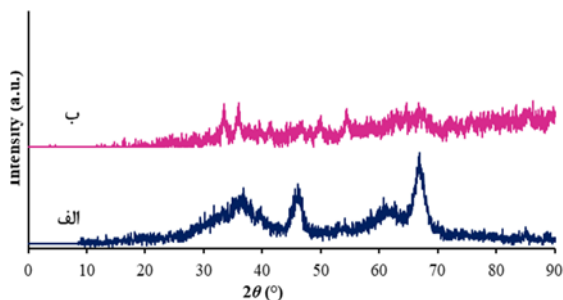
$$S_{C_n}(\%) = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \times 100 \quad (3)$$

که در آن‌ها  $X_{CO}$  درصد مولی تبدیل کربن مونوکسید،  $S_{CO_2}$  درصد گزینش‌پذیری نسبت به کربن دی‌اکسید،  $S_{C_n}$  درصد اتمی گزینش‌پذیری نسبت به  $C_n$  و  $n_i M_i$  تعداد اتم‌های کربن و درصد فرآورده  $i$  را نشان می‌دهند.



مطالعه هیدروژن‌ندار شدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...

که ناشی از رخ دادن میعان موئینگی در حفره‌های پایه آلومینا است [۴۲ و ۴۳].



شکل ۳ الگوهای XRD کاتالیست‌های تهیه‌شده Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ب)

پلاسمای جفت شده القا می‌شود

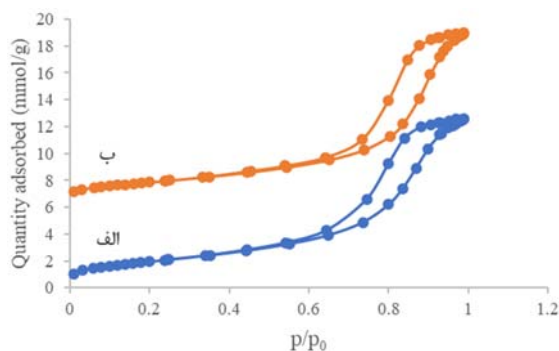
نتیجه تجزیه عنصری با روش ICP (جدول ۲) با مقادیرهای نظری همخوانی داشت که نشان می‌دهد نمک‌های پیش‌ساز کامل در فاز مایع فرایند کاهش یافته‌اند.

جدول ۲ نتیجه تجزیه عنصری (با روش ICP) کاتالیست‌های تهیه‌شده

Zr (wt%)	Cu (wt%)	Fe (wt%)	Al (wt%)	کاتالیست
۰	۰	۱۹٫۹۱	۳۷٫۸۱	Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲٫۹۴	۴٫۳۷	۱۸٫۰۸	۳۱٫۴۵	Fe/Cu/Zr/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

نمودار کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی

نمودارهای H<sub>2</sub>-TPR کاتالیست‌های تهیه‌شده در شکل ۴ نشان داده شده است. از این نمودار می‌توان دریافت که کاهش کاتالیست دارای دو قله مجزا است [۴۹]. پیش از این دو قله، یک قله کوچک در دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تجزیه گونه‌های نیترات باقی‌مانده از مرحله کلسینه‌شدن پدیدار می‌شود. قله‌های کاهش واقع در ۲۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به فرایند کاهش مس اکسید به مس فلزی (CuO و Cu<sub>2</sub>O) به مس) نسبت داد. مس همچنین، با پایین آوردن دمای کاهش، کلوخه‌سازی آهن را در طول فعال‌سازی به کمترین مقدار می‌رساند [۵۰]. کاتالیست آهن بدون پیش‌برنده (شکل ۴-الف) رفتار کاهش آهن اکسید معمولی را نشان می‌دهد، که در آن



شکل ۲ نمودارهای هم‌دمای Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ب)

الگوهای پراش پرتو ایکس

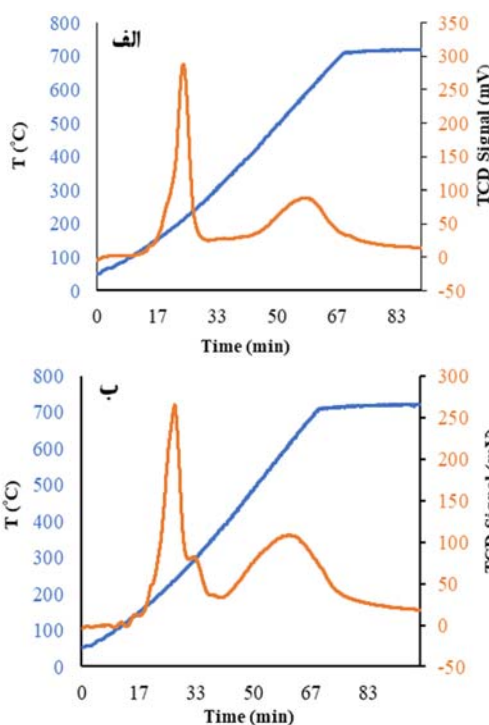
الگوهای XRD کاتالیست‌ها پس از کلسینه‌شدن در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. مقدار اندک زیرکونیم و پراکندگی مطلوب آن موجب شد هیچ قله‌ای از این پیش‌برنده در الگوهای XRD مشاهده نشود. برپایه پایگاه داده‌های JCPDS (با شماره ۸۱۰۴-۸۹ برای Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) کاتالیست ساختار بلوری هماتیت مکعبی را نشان داد [۴۴ و ۴۵]. همچنین، دو قله در ۴۶/۱ و ۶۶/۵ مرتب با پایه γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است [۴۶]. هیچ قله‌ای مربوط به آهن آلومینات در این الگوها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد مقدار آهن آلومینات اندک است، زیرا کاهش گونه‌های آهن دشوار است [۴۷]. بنابراین، آهن اکسید فاز اصلی بر سطح کاتالیست است که به دلیل روش تهیه کاتالیست‌ها و دمای مناسب کلسینه‌شدن آن‌ها است. قله‌های مربوط به فازهای بلوری آهن بسیار کوچک و به‌سختی قابل تشخیص هستند. با وجود تشکیل فازهای بلوری Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ولی به دلیل زیاده‌بودن مقدار γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مقدار اندک Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، قله‌های Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> مشاهده نمی‌شوند. همچنین، پراکندگی مطلوب فاز آهن اکسید می‌تواند دلیل دیگری برای این پدیده باشد [۴۸].

در کاتالیست آهن، میزان جذب  $H_2$  را افزایش می‌دهد و کاهش کاتالیست آهن را هر چه بیشتر تسهیل می‌کند [۵۲]. همچنین،  $Fe_2O_3$  را در دمای پایین‌تر، نسبت به کاتالیست بدون زیرکونیم و مس، کاهش می‌دهد. فرض بر این است که مس و زیرکونیم از اثر پراکندگی  $Fe_2O_3$  بهره می‌برند. افزایش پراکندگی فاز  $Fe_2O_3$  مصرف هیدروژن را افزایش می‌دهد و منجر به افزایش کاهش می‌شود [۵۳]. مصرف هیدروژن واکنش‌های  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$  برای هر دو کاتالیست با ارزیابی سطح زیر قله‌ها در جدول ۳ مقایسه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست  $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$  مصرف هیدروژن بالاتری نسبت به کاتالیست  $Fe/\gamma-Al_2O_3$  دارد. اعتقاد بر این است که این افزایش مصرف به دلیل اثر پراکندگی  $Fe_2O_3$  است که موجب افزایش مصرف هیدروژن می‌شود.

#### میکروسکوپ الکترون روبشی

ریخت‌شناسی کاتالیست در بزرگنمایی‌های متفاوت با  $Fe-SEM$  انجام شد. تصاویرهای مربوط در شکل ۵ نشان داده شده است. کاتالیست‌های  $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$  و  $Fe/\gamma-Al_2O_3$  دارای ذره‌هایی با شکل نامنظم هستند که با سطوحی ناهموار از طریق تجمع آومینای بلوری تشکیل می‌شوند. مقایسه شکل ۵-الف و شکل ۵-ب نشان می‌دهد که کاتالیست  $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$  دارای اندازه ذره کوچکتر و پراکندگی بالاتر در مقایسه با کاتالیست  $Fe/\gamma-Al_2O_3$  است. به بیان دیگر، افزودن پیش‌برنده منجر به اندازه ذره‌های کوچکتر شده است. با پردازش تصویر با نرم‌افزار ImageJ (فنون، هرتز، هلند)، ذره‌ها اندازه‌گیری و مشخص شد که وجود پیش‌برنده‌ها درصد پراکندگی آهن را افزایش می‌دهد. در مورد کاتالیست بدون پیش‌برنده (شکل ۵-الف)، بیشترین درصد اندازه ذره‌های کاتالیست در گستره ۱۵ تا ۵۰ نانومتر و در کاتالیست با پیش‌برنده (شکل ۵-ب)، در گستره ۳۰ تا ۴۰ نانومتر بود.

نخستین قله مربوط به تبدیل  $Fe_2O_3$  به  $Fe_3O_4$  است. قله دوم مربوط به تبدیل  $Fe_3O_4$  به  $FeO$  و  $FeO$  به  $Fe$  است، با این حال، تشکیل  $FeO$  مشاهده نشد. زیرا  $FeO$  یک فاز نیم‌پایدار زیر  $570^\circ C$  سلسیوس است [۵۱]. کاتالیست  $Fe/Zr$  (شکل ۴-ب) کاهش قله را در دمای بالاتر که به تبدیل هماتیت به  $Fe_3O_4$  نسبت داده می‌شود و قله دوم کاهش از ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد.

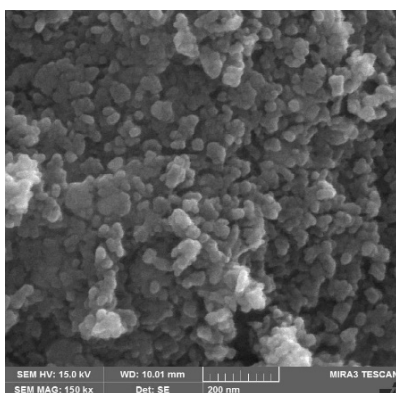


شکل ۴ نمودار کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی برای کاتالیست‌های سنتزی:  $Fe/\gamma-Al_2O_3$  (الف) و  $Fe/Cu/Zr/\gamma-Al_2O_3$  (ب)

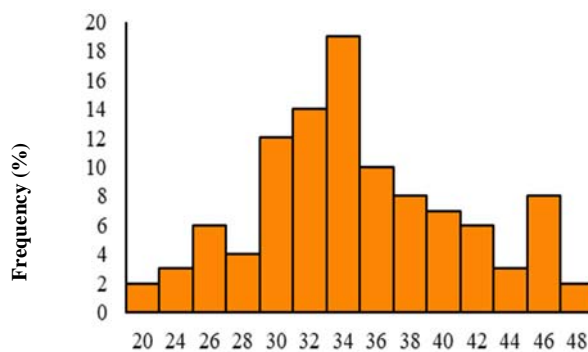
مقدارهای مصرف هیدروژن اندازه‌گیری شده با روش TPR، اطلاعاتی در مورد کاهش آهن فراهم می‌آورد. مقدارهای  $H_2$  مصرف شده، در جدول ۲ ارائه شده است. بیشترین میزان مصرف  $H_2$  در مورد کاتالیست زیرکونیم مشاهده شده است که نشان‌دهنده درجه بالاتر کاهش است. مطالعه‌های پیشین بر روی کاتالیست‌های آهن نیز نشان داده‌اند که ترکیب مس و زیرکونیم

جدول ۳ مصرف H<sub>2</sub> کاتالیست‌های سنتزی

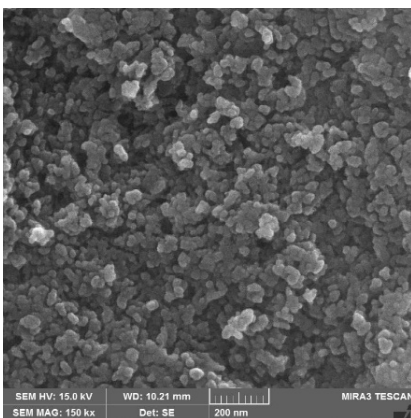
واکنش‌ها	مصرف H <sub>2</sub>		T (°C)	کاتالیست
	mmole (H <sub>2</sub> /g)	mmole (H <sub>2</sub> )		
3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> → 2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	۱,۷۶	۰,۰۶	۲۱۳	Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub> → 3 Fe + 4 H <sub>2</sub> O	۲,۶۴	۰,۰۹	۵۸۶	
3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> → 2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O CuO + H <sub>2</sub> → Cu + H <sub>2</sub> O	۲,۴۰	۰,۰۸	۲۳۵	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub> → 3 Fe + 4 H <sub>2</sub> O	۳,۵۹	۰,۱۲	۶۱۲	



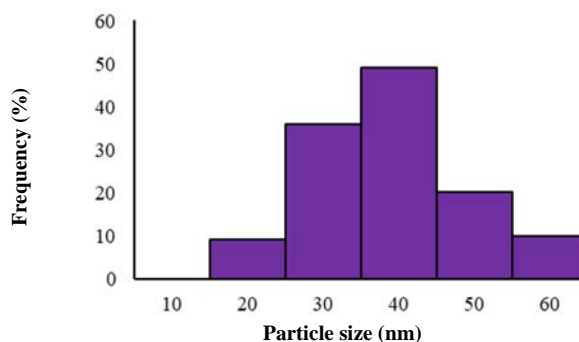
الف



Particle size (nm)



ب



Particle size (nm)

شکل ۵ تصویر FE-SEM و نمودار توزیع اندازه ذره‌ها برای کاتالیست‌های سنتز شده Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (الف) و Fe/Cu/Zr/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ب)

کاتالیست، دما باید ثابت نگه داشته شود. نوسان دما، سرعت تولید متان را افزایش می‌دهد و به‌طور معمول این یک اثر نامطلوب است. کربن مونوکسید و هیدروژن به‌عنوان گازهای واکنش استفاده شدند. مقدار ۲ گرم کاتالیست به یک واکنشگاه فولادی

فعالیت کاتالیست‌های سنتزی

سنتز فیشر-تروپش در یک واکنشگاه با بستر ثابت انجام شد. واکنش فیشر-تروپش گرمازا است که موجب می‌شود دمای فرایند مهم‌ترین متغیر باشد. برای جلوگیری از غیرفعال شدن

پادزنگ (طول ۷۰۰ میلی‌متر × قطر داخلی ۹ میلی‌متر) منتقل و بدون رقیق‌سازی روی پشم کوارتز قرار داده شد. پیش از واکنش، کاتالیست‌ها به مدت ۲ ساعت در جریان هیدروژن در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار داشتند. گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن پس از تکمیل واکنش محاسبه شد. در جدول ۴، گزینش‌پذیری نسبت به فراورده و تأثیر دمای واکنش بر توزیع فراورده‌های سنتز فیش-تروپش در مورد کاتالیست آهن آورده شده است. در ظاهر با افزایش دما از ۲۷۰ به ۳۰۰ درجه سلسیوس، هیدروکربن‌های سبک (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) و تبدیل CO افزایش می‌یابند، در حالی که

هیدروکربن‌های سنگین (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) کاهش می‌یابند [۵۴]. به نظر می‌رسد که کاتالیست Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دارای بالاترین گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های گازی (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> و CH<sub>4</sub>) و کمترین گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های سنگین C<sub>5</sub><sup>+</sup> است، در حالی که کاتالیست ارتقا یافته با زیرکونیم نتیجه‌های معکوس را نشان می‌دهد. در جدول ۴، کارایی برخی از کاتالیست‌های معمول تبدیل CO به هیدروکربن‌ها و مقادیر محاسبه شده با گزارش‌های برگرفته از مقاله‌ها، مقایسه شده است.

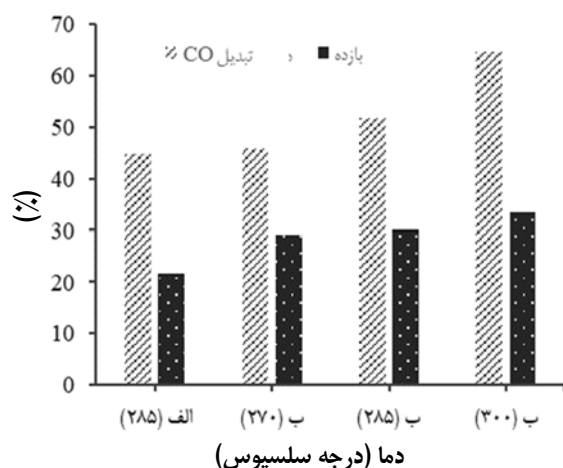
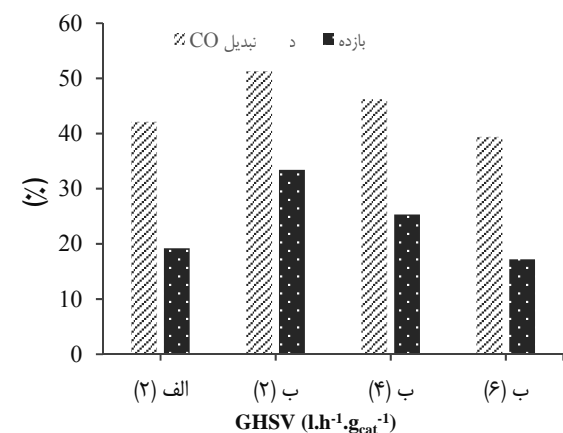
جدول ۴ مقایسه گزینش‌پذیری کاتالیست‌های پژوهش حاضر نسبت به فراورده‌ها با پژوهش‌های دیگر

مراجع	درصد گزینش‌پذیری				GHSV (l.h <sup>-1</sup> .gat <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> /CO	T (°C)	P (atm)	کاتالیست
	CO <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>					
[۵۴]	۴۶٫۱	۴۵٫۹	۵٫۱	۴٫۰	۲	۱	۲۶۵	۱۰	Fe/Cu/K
[۵۵]	۴۶٫۲	۷۲٫۷	۲۰٫۹	۶٫۳	۱	۱	۲۷۰	۱۵	Fe/Zr/k/SiO <sub>2</sub>
[۵۶]	۱۵٫۱	۶۲٫۲	۶٫۵	۵٫۴	۳	۲	۲۷۰	۲۰	Fe-NanoCat
[۵۷]	۳۱٫۰	۴۰٫۰	۲۰٫۰	۸٫۰	۱	۲	۲۷۰	۲۰	Fe/Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۱۹]	۳۰٫۵	۶۷٫۱	۲۴٫۹	۷٫۹	۱	۰٫۴	۲۷۰	۱۵	FeZr/SiO <sub>2</sub>
[۱۹]	۲۵٫۳	۲۱٫۰	۴۰٫۰	۱۴٫۰	۳	۱	۲۹۰	۱۷	Fe/Cu/K
[۱۹]	۴۲٫۷	۱۴٫۰	۴۵٫۰	۲۴٫۰	۳	۱	۳۱۰	۱۷	Fe/Cu/K
[۵۸]	۸٫۰	۶۸٫۰	۱۲٫۰	۱۰٫۰	۱٫۴	۲	۲۷۵	۲۰	Fe/Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۵۸]	۱۰٫۰	۶۰٫۰	۱۵٫۰	۱۲٫۰	۱٫۴	۲	۳۰۰	۲۰	Fe/Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۱۶٫۱	۴۶٫۵	۱۵٫۳	۲۲٫۱	۲	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۱۴٫۵	۶۴٫۸	۱۱٫۴	۹٫۳	۲	۱	۲۷۰	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۱۵٫۷	۶۱٫۶	۱۲٫۵	۱۰٫۲	۲	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۱۶٫۰	۵۹٫۸	۱۳٫۹	۱۱٫۰	۲	۱	۳۰۰	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۱۸٫۹	۵۴٫۳	۱۴٫۳	۱۲٫۵	۴	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
پژوهش حاضر	۲۲٫۵	۴۳٫۴	۱۶٫۹	۱۷٫۲	۶	۱	۲۸۵	۲۰	Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

افزایش دما منجر به تولید هیدروکربن‌های سبک‌تر می‌شود. در مورد کاتالیست بهبود یافته، تولید متان در دماهای بالا افزایش، ولی در دماهای پایین کاهش می‌یابد. تمام نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما، سرعت واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن

با توجه به آثار موجود، کاتالیست با پیش‌برنده کارایی مناسبی در پژوهش حاضر دارد. تغییر دما به‌عنوان یکی از عامل‌های عملیاتی می‌تواند فعالیت کاتالیست و گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌ها را تغییر دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که

مطالعه هیدروژندارشدن کربن مونوکسید به فرآورده با ارزش ...



شکل ۶ نمودارهای تاثیر دما و GHSV بر مقدار تبدیل کربن مونوکسید و بازده واکنش

### نتیجه گیری

در این پژوهش، دو کاتالیست حاوی آهن به روش تلقیح تهیه شدند. کاتالیست آهن با پیش برنده مس در دماها و GHSV متفاوت در واکنش سنتز فیشر-تروپش مطالعه شد. اثر دما و GHSV بر فعالیت و گزینش پذیری سنتز فیشر-تروپش در یک واکنشگاه بستر ثابت بررسی شد. افزایش دمای واکنش تا ۳۰۰ درجه سلسیوس، تبدیل کربن مونوکسید را تا ۶۴/۴۸ درصد افزایش داد و گزینش پذیری نسبت به  $C_5^+$  را تا ۵۲/۰۳ درصد کاهش داد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که دمای واکنش بالاتر، درصد تبدیل کربن مونوکسید را افزایش می‌دهد، ولی در مورد

افزایش می‌یابد. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که دمای واکنش بر فعالیت کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد و افزایش دما فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهد. دمای مطلوب برای شرایط واکنش کاتالیست مذکور ۲۸۵ درجه سلسیوس برآورد شده است. با این حال، اثر دما بر سنتز فیشر-تروپش پیچیده است. شکل ۶ تبدیل CO و بازده واکنش‌ها را در دماها و GHSV متفاوت نشان می‌دهد. از این نتیجه‌ها، در شکل ۶-الف می‌توان نتیجه گرفت که دمای واکنش بر فعالیت کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد. افزایش دما موجب بهبود تبدیل CO، بازده و فعالیت کاتالیست شد و گزینش پذیری فرآورده را تغییر داد. برپایه شکل ۶-ب، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش GHSV بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست آهن تأثیر می‌گذارد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش GHSV از ۲ به ۶، تبدیل CO کاهش یافته است. از سوی دیگر، گزینش پذیری نسبت به هیدروکربن‌های بالاتر با افزایش GHSV کاهش و در نتیجه، بازده از ۳۳/۶ به ۱۷/۱ درصد کاهش یافته است. در سال ۲۰۰۸، مقایسه‌ای بین کارایی کاتالیست‌های NANOCAT، BASF و کاتالیست صنعتی UCI (شرکت سازنده‌اش: United Catalyst, Inc) در یک واکنشگاه بستر ثابت انجام دادند [۵۹]. مقایسه مقادیر متان و  $C_5^+$  برای نانوکاتالیست به کاررفته و نانوکاتالیست‌های BASF، NANOCAT و کاتالیست صنعتی UCI نشان داد که کاتالیست آهن فعالیت بیشتری برای تولید هیدروکربن‌های سنگین از خود نشان داد.

جدول ۵ مقایسه گزینش پذیری و کارایی کاتالیست تهیه شده با کاتالیست‌های صنعتی [۵۹]

کاتالیست	درصد گزینش پذیری نسبت به		درصد تبدیل بازده
	متان	$C_5^+$	
Fe/Cu/Zr/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۶٫۹	۴۳٫۴	۲۲٫۴
NANOCAT	۱۲٫۸	۲۳٫۷	۱۰٫۲
BASF	۱۰٫۷	۲۸٫۲	۱۵٫۸
UCI	۷٫۰	۱۴٫۵	۹٫۵

گزینش پذیری نسبت به  $C_5^+$ ، دمای واکنش بالاتر موجب می شود زنجیره هیدروکربنی به سمت زنجیره کوتاه تر حرکت کند. افزایش GHSV تا  $6 \text{ hr}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$  موجب کاهش تبدیل کربن مونوکسید به  $39.5\%$  درصد و کاهش گزینش پذیری نسبت به  $C_5^+$  به  $43/4\%$  درصد شد. این نتیجه ها نشان می دهد که GHSV بالاتر تبدیل کربن مونوکسید و گزینش پذیری نسبت به  $C_5^+$  را کاهش می دهد. افزون بر این، دو نوع کاتالیست های آهن با مس و زیرکونیم مقایسه شد که  $20\% \text{Fe}/5\% \text{Cu}/3\% \text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  واکنش طولانی مدت، کاتالیست  $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  بهترین پایداری و فعالیت بالا را نشان داد.

پیش برنده، کاتالیست با پیش برنده کاهش بیشتر گزینش پذیری نسبت به  $CH_4$  و افزایش هیدروکربن های  $C_2-C_4$  را نشان داد. زيرکونيم تشکيل کاربيدهای آهن را ارتقا داد و فعالیت هیدروژن-دارشدن را با گستر سازی تفکیک و جذب  $H_2$  کاهش داد. در طی واکنش طولانی مدت، کاتالیست  $\text{Fe}/\text{Cu}/\text{Zr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  بهترین پایداری و فعالیت بالا را نشان داد.

## مراجع

- [1] Chen Z, Meng Y, Lu J, Zhou W, Yang Z, Zhou A. The effect of hydrophobically modified iron catalysts with hexadecyltrimethoxysilane on Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2023;8(6):e202202903. doi: [org/10.1002/slct.202202903](https://doi.org/10.1002/slct.202202903)
- [2] Saheli S, Reza Rezvani A, Moghaddami A, Dusek M, Samolova E. Production of light olefins and  $C_5^+$  hydrocarbons in the Fischer-Tropsch synthesis by using inorganic precursor. *ChemistrySelect*. 2022;7(29):e202201286. doi: [org/10.1002/slct.202201286](https://doi.org/10.1002/slct.202201286)
- [3] Bahar J, Lghazi Y, Youbi B, Himi MA, El Haimer C, Ezaier Y, et al. Electrochemical deposition and characterization of copper-cobalt oxide layers by electrodeposition. *Journal of the Indian Chemical Society*. 2023;100(2):100914. doi: [org/10.1016/j.jics.2023.100914](https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100914)
- [4] Claeys M, van Steen E. Basic studies. *Studies in surface science and catalysis*. 2004;152:601-80. doi: [org/10.1016/S0167-2991\(04\)80465-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80465-8)
- [5] Kababji AH, Kugler EL, Dadyburjor DB. Recent developments in cobalt-and iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Recent Patents on Catalysis*. 2012;1(2):97-106. doi: [org/10.2174/2211548X11201020097](https://doi.org/10.2174/2211548X11201020097)
- [6] Parhizkar J, Habibi MH. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Iron oxide nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion with ultrasonic irradiation. *Nanochemistry Research*. 2017;2(2):166-71. doi: [org/10.22036/NCR.2017.02.002](https://doi.org/10.22036/NCR.2017.02.002)
- [7] Guilera J, Díaz-López JA, Berenguer A, Biset-Peiró M, Andreu T. Fischer-Tropsch synthesis: Towards a highly-selective catalyst by lanthanide promotion under relevant  $CO_2$  syngas mixtures. *Applied Catalysis A: General*. 2022;629:118423. doi: [org/10.1016/j.apcata.2021.118423](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118423)
- [8] Vannice M. The catalytic synthesis of hydrocarbons from  $H_2CO$  mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*. 1975;37(3):449-61. doi: [org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)
- [9] Xiao H, Ming Q, Hong W, Xin Y, Hai-Yun S, Xian-Feng S, et al. Effect of  $Fe_3O_4$  content on the  $CO_2$  selectivity of iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2023;51(2):155-64. doi: [org/10.1016/S1872-5813\(22\)60018-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60018-5)
- [10] Khalighi R, Bahadoran F, Panjeshahi MH, Zamaniyan A, Tahouni N. Effects of nickel aluminate spinel ( $NiAl_2O_4$ ) as Catalyst Support and Promoters (Ru, Rh) in Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2020;5(26):7934-40. doi: [org/10.1002/slct.202000740](https://doi.org/10.1002/slct.202000740)
- [11] Ma L, Zhang Y, Gao X, Atchimarungsri T, Ma Q, Zhang J, et al. A Hydrophilic supported  $Fe_3O_4$  catalyst with enhanced light olefins



- selectivity in the Fischer-Tropsch synthesis. *ChemistrySelect*. 2021;6(34):9293-9. doi: [org/10.1002/slct.202102614](https://doi.org/10.1002/slct.202102614)
- [12] Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 1997;161(1-2):59-78. doi: [org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
- [13] Chou W, Wu P, Luo M, Li W, Li S. Effects of Al, Si, Ti, Zr promoters on catalytic performance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*. 2020;150:1993-2002. doi: [org/10.1007/s10562-020-03104-3](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03104-3)
- [14] Peregudova AS, Barrios AJ, Ordonsky VV, Borisova NE, Khodakov AY. The Fischer-Tropsch reaction in the aqueous phase over rhodium catalysts: A promising route to selective synthesis and separation of oxygenates and hydrocarbons. *Chemical Communications*. 2020;56(2):277-80. doi: [org/10.1039/C9CC09026F](https://doi.org/10.1039/C9CC09026F)
- [15] Han Z, Ying W, Zhang H, Ma H, Qian W. Role of SiO<sub>2</sub> in different iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis to light olefins. *Fuel*. 2023;338:127257. doi: [org/10.1016/j.fuel.2022.127257](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127257)
- [16] Yahyazadeh A, Dalai AK, Ma W, Zhang L. Fischer-Tropsch synthesis for light olefins from syngas: A review of catalyst development. *Reactions*. 2021;2(3):227-57. doi: [org/10.3390/reactions2030015](https://doi.org/10.3390/reactions2030015)
- [17] Graf B, Muhler M. The influence of the potassium promoter on the kinetics and thermodynamics of CO adsorption on a bulk iron catalyst applied in Fischer-Tropsch synthesis: A quantitative adsorption calorimetry, temperature-programmed desorption, and surface hydrogenation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(9):3701-10. doi: [org/10.1039/C0C01875A](https://doi.org/10.1039/C0C01875A)
- [18] Yang Y, Zhang H, Ma H, Qian W, Sun Q, Ying W. Effect of alkalis (Li, Na, and K) on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*. 2022;326:125090. doi: [org/10.1016/j.fuel.2022.125090](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125090)
- [19] Zamani Y, Mohajeri A, Bakavoli M, Rahimizadeh M, SEYEDI SM. The Effect of temperature on product distribution over Fe-Cu-K catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. 2016;6(1):46-52. doi: [org/10.22078/jpst.2016.567](https://doi.org/10.22078/jpst.2016.567)
- [20] Li H, Li W, Zhuang Z, Liu F, Li L, Lv Y, et al. Effect of reaction temperature and H<sub>2</sub>/CO ratio on deactivation behavior of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Catalysis Today*. 2022;405:277-84. doi: [org/10.1016/j.cattod.2022.04.025](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.04.025)
- [21] Pansanga K, Lohitharn N, Chien AC, Lotero E, Panpranot J, Praserttham P, et al. Copper-modified alumina as a support for iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007;332(1):130-7. doi: [org/10.1016/j.apcata.2007.08.006](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.006)
- [22] Zhang C-H, Yang Y, Teng B-T, Li T-Z, Zheng H-Y, Xiang H-W, et al. Study of an iron-manganese Fischer-Tropsch synthesis catalyst promoted with copper. *Journal of Catalysis*. 2006;237(2):405-15. doi: [org/10.1016/j.jcat.2005.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.004)
- [23] Liu X-L, Zhao W-T, Zhang J, Chen J-G. Effects of promoters on carburized fused iron catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2021;49(10):1504-12. doi: [org/10.1016/S1872-5813\(21\)60159-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60159-7)
- [24] Ding M. Syngas Conversion to Lower Olefins via Facet Regulating. *Progress in Chemistry*. 2017;29(1):5. doi: [org/10.1038/nature19786](https://doi.org/10.1038/nature19786)
- [25] Liu Y, Chen J-F, Bao J, Zhang Y. Manganese-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microsphere catalyst with effective active phase of forming light olefins from syngas. *ACS catalysis*. 2015;5(6):3905-9. doi: [org/10.1021/acscatal.5b00492](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00492)
- [26] Qian W, Zhang H, Sun Q, Liu Y, Ying W, Fang D. Effects of Zr and Ni promoters on the activation and deactivation of a precipitated iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2014;111:293-304. doi: [org/10.1007/s11144-013-0648-0](https://doi.org/10.1007/s11144-013-0648-0)
- [27] Zhang H-J, Ma H-F, Zhang H-T, Ying W-Y, Fang D-Y. Effect of incorporation manner of Zr promoter on precipitated iron-based catalysts

- for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Coal Science and Engineering*. 2012;18(2):182-7. doi: [org/10.1007/s12404-012-0213-x](https://doi.org/10.1007/s12404-012-0213-x)
- [28] Qing M, Yang Y, Wu B, Xu J, Zhang C, Gao P, et al. Modification of Fe-SiO<sub>2</sub> interaction with zirconia for iron-based Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*. 2011;279(1):111-22. doi: [org/10.1016/j.jcat.2011.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.005)
- [29] Zhang S, Li D, Liu Y, Zhang Y, Wu Q. Zirconium doped precipitated Fe-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis to light olefins at industrially relevant conditions. *Catalysis Letters*. 2019;149:1486-95. doi: [org/10.1007/s10562-019-02775-x](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02775-x)
- [30] Yang Y, Xiang H-W, Tian L, Wang H, Zhang C-H, Tao Z-C, et al. Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*. 2005;284(1-2):105-22. doi: [org/10.1016/j.apcata.2005.01.025](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.025)
- [31] Rohr F, Lindvåg O, Holmen A, Blekkan EA. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on zirconia-modified alumina. *Catalysis Today*. 2000;58(4):247-54. doi: [org/10.1016/S0920-5861\(00\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00258-3)
- [32] Lohitham N, Goodwin Jr JG. Impact of Cr, Mn and Zr addition on Fe Fischer-Tropsch synthesis catalysis: Investigation at the active site level using SSITKA. *Journal of Catalysis*. 2008;257(1):142-51. doi: [org/10.1016/j.jcat.2008.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.015)
- [33] Todic B, Ma W, Jacobs G, Davis BH, Bukur DB. Effect of process conditions on the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor. *Journal of catalysis*. 2014;311:325-38. doi: [org/10.1016/j.jcat.2013.12.009](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.009)
- [34] Liu Z, Jia G, Zhao C, Xing Y. Effective Fe/K Catalyst for Fischer-Tropsch to Light Alkenes. *Catalysis Letters*. 2023;1-11. doi: [org/10.1007/s10562-023-04296-0](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04296-0)
- [35] Pengnarapat S, Ai P, Reubroycharoen P, Vitidsant T, Yoneyama Y, Tsubaki N. Active Fischer-Tropsch synthesis Fe-Cu-K/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by autocombustion method without a reduction step. *Journal of energy chemistry*. 2018;27(2):432-8. doi: [org/10.1016/j.jechem.2017.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.029)
- [36] Li S, Li A, Krishnamoorthy S, Iglesia E. Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Letters*. 2001;77:197-205. doi: [org/10.1023/A:1013284217689](https://doi.org/10.1023/A:1013284217689)
- [37] Ghofran Pakdel M, Zohdi SH, Mirzaei AA. Deactivation of iron Fischer-Tropsch catalyst in the presence of different promoters: Model determination and parameter estimation using a hybrid ANN/GPLE technique. *Physical Chemistry Research*. 2023;11(4):761-70. doi: [org/10.22036/PCR.2022.338670.2084](https://doi.org/10.22036/PCR.2022.338670.2084)
- [38] Sudsakorn K, Goodwin JG, Jothimurugesan K, Adeyiga AA. Preparation of attrition-resistant spray-dried Fe Fischer-Tropsch catalysts using precipitated SiO<sub>2</sub>. *Industrial & engineering chemistry research*. 2001;40(22):4778-84. doi: [org/10.1021/ie0101442](https://doi.org/10.1021/ie0101442)
- [39] Yang Y, Qian W, Zhang H, Han Z, Ma H, Sun Q, et al. Effect of the Zr promoter on precipitated iron-based catalysts for high-temperature Fischer-Tropsch synthesis of light olefins. *Catalysis Science & Technology*. 2022;12(14):4624-36. doi: [org/10.1039/D2CY00146B](https://doi.org/10.1039/D2CY00146B)
- [40] Shojaei M. Effect of calcium promoter on nano structure iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2015;5(1):21. doi: [org/10.22078/jpst.2015.440](https://doi.org/10.22078/jpst.2015.440)
- [41] Hamid HH, Mohd Zabidi NA, Shaharun MS. Effects of promoters on the physicochemical properties of cobalt-Iron catalysts supported on multiwalled-carbon nanotubes. *Catalysis Letters*. 2023;1-14. doi: [org/10.1007/s10562-023-04294-2](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04294-2)
- [42] Yaghoobpour E, Zamani Y, Zarrinpashne S, Zamaniyan A. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of silica on hydrocarbon production over cobalt-based catalysts. *Chemical Papers*. 2019;73:205-14. doi: [org/10.1007/s11696-018-0565-9](https://doi.org/10.1007/s11696-018-0565-9)

- [43] Mierczyński P, Dawid B, Mierczynska-Vasilev A, Maniukiewicz W, Witońska I, Vasilev K, et al. Novel bimetallic 1% M-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2: 1) (M= Ru, Au, Pt, Pd) catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2022;172:106559. doi: [org/10.1016/j.catcom.2022.106559](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106559)
- [44] Pour AN, Shahri SMK, Bozorgzadeh HR, Zamani Y, Tavasoli A, Marvast MA. Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2008;348(2):201-8. doi: [org/10.1016/j.apcata.2008.06.045](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.045)
- [45] Peña D, Jensen L, Cognigni A, Myrstad R, Neumayer T, Van Beek W, et al. The Effect of copper loading on iron carbide formation and surface species in iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *ChemCatChem*. 2018;10(6):1300-12. doi: [org/10.1002/cctc.201701673](https://doi.org/10.1002/cctc.201701673)
- [46] Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin Jr JG. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*. 2001;204(1):98-109. doi: [org/10.1006/jcat.2001.3387](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3387)
- [47] Zeng S, Du Y, Su H, Zhang Y. Promotion effect of single or mixed rare earths on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*. 2011;13(1):6-9. doi: [org/10.1016/j.catcom.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.009)
- [48] Teimouri Z, Abatzoglou N, Dalai AK. Kinetics and selectivity study of Fischer-Tropsch synthesis to C<sub>5</sub>+ hydrocarbons: A review. *Catalysts*. 2021;11(3):330. doi: [org/10.3390/catal11030330](https://doi.org/10.3390/catal11030330)
- [49] Di Z, Feng X, Yang Z, Luo M. Effect of iron precursor on catalytic performance of precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis reaction. *Catalysis Letters*. 2020;150:2640-7. doi: [org/10.1007/s10562-020-03158-3](https://doi.org/10.1007/s10562-020-03158-3)
- [50] Makhura E, Rakereng J, Rapoo O, Danha G. Effect of the operation parameters on the Fischer Tropsch synthesis process using different reactors. *Procedia Manufacturing*. 2019;35:349-55. doi: [org/10.1016/j.promfg.2019.05.051](https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.051)
- [51] Ding M, Yang Y, Wu B, Li Y, Wang T, Ma L. Study on reduction and carburization behaviors of iron phases for iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Applied Energy*. 2015;160:982-9. doi: [org/10.1016/j.apenergy.2014.12.042](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.042)
- [52] Zhang C, Teng B, Yang Y, Tao Z, Hao Q, Wan H, et al. Effect of air-exposure on reduction behavior of a Fe-Mn-Cu-K/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch synthesis catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;239(1-2):15-21. doi: [org/10.1016/j.molcata.2005.05.036](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.036)
- [53] Todic B, Mandic M, Nikacevic N, Bukur DB. Effects of process and design parameters on heat management in fixed bed Fischer-Tropsch synthesis reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2018;35:875-89. doi: [org/10.1007/s11814-017-0335-3](https://doi.org/10.1007/s11814-017-0335-3)
- [54] Todic B, Nowicki L, Nikacevic N, Bukur DB. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catalysis Today*. 2016;261:28-39. doi: [org/10.1016/j.cattod.2015.09.005](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005)
- [55] Wan H, Wu B, Zhang C, Xiang H, Li Y. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008;283(1-2):33-42. doi: [org/10.1016/j.molcata.2007.12.013](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.12.013)
- [56] Zhang H, Ma H, Zhang H, Ying W, Fang D. Effects of Zr and K promoters on precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis letters*. 2012;142:131-7. doi: [org/10.1007/s10562-011-0739-3](https://doi.org/10.1007/s10562-011-0739-3)
- [57] Aluha J, Braidy N, Dalai A, Abatzoglou N. Low-temperature Fischer-Tropsch synthesis using plasma-synthesized nanometric Co/C and Fe/C catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;94(8):1504-15. doi: [org/10.1002/cjce.22537](https://doi.org/10.1002/cjce.22537)
- [58] AL-Zuhairi F, Kadhim W, editors. Effect of Ce-promotion on iron catalysts activity through the synthesis of liquid fuels by the Fischer-Tropsch process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Baghdad: IOP

Publishing; 2019. doi: [org/10.1088/1757-899X/579/1/012017](https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012017)  
[59] Tavakoli A, Sohrabi M, Kargari A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in

the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. Chemical Engineering Journal. 2008;136(2-3):358-63. doi: [org/10.1016/j.cej.2007.04.017](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.017)

## کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو

سید جمال‌الدین پیغمبردوست<sup>۱\*</sup>، عباس مصطفایی<sup>۲</sup>، پریسا محمدزاده‌پاکدل<sup>۳</sup> و موسی محمدپورفرد<sup>۴</sup>

۱. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. دانشجوی دکترا دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044871>

### چکیده

امروزه با گسترش صنایع و شهرنشینی آلودگی منابع و نیاز به آب سالم افزایش یافته است. هیدروژل‌ها جاذب‌هایی مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی هستند. در این پژوهش، از نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای بهبود حذف رنگزای متیلن بلو با هیدروژل کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات که زیست‌سازگار هستند، استفاده شده است. هیدروژل‌های نانوجندساز کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید کارایی خوبی در مقایسه با هیدروژل‌های سنتز شده با روش شیمیایی نشان دادند. جاذب‌های سنتز شده با تجزیه وزن سنجی گرمایی و میکروسکوپ الکترونی روبشی شناسایی شدند. درصدهای وزنی متفاوتی از گرافن اکسید (۰ تا ۱۰ درصد وزنی) بر بستر هیدروژل بارگذاری شد و مقدار بهینه آن ۶ درصد وزنی به دست آمد. بازده حذف در شرایط بهینه (غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی گرم بر لیتر، ۱/۵ گرم بر لیتر از جاذب، ۱۲۰ دقیقه زمان تماس و دمای ۲۵ درجه سلسیوس) برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب ۶۵/۳۷ و ۷۳/۱ درصد به دست آمد. بررسی داده‌های سنتزیکی نشان دادند که مدل شبه‌درجه دوم به ترتیب دارای ضریب تعیین ( $R^2$ ) برابر ۰/۹۸۶ و ۰/۹۸۳ برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO هستند. ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد که بهبود ظرفیت بر جذب با افزودن گرافن اکسید را نشان داد. بررسی ترمودینامیکی نشان داد فرایند بر جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده هیدروژل نانوجندساز بهینه می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگزای متیلن بلو به کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژل نانوکامپوزیتی، متیلن بلو، جاذب، گرافن اکسید، تصفیه سباب.

اسید ساخته شده است و ویژگی‌هایی مانند گرانروی بالا، ویژگی ژل شدن و پایداری بالا، آلزینات را به یک پلی‌ساکارید مهم صنعتی تبدیل کرده است [۹].

در سال‌های اخیر گرافن کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های متفاوت مانند الکترونیک، حسگرها و زیست‌پزشکی پیدا کرده است. ساختار دو بعدی ورقه‌ای و مساحت ویژه بالا مشخصه‌های مهم گرافن به‌عنوان جاذب هستند. ورقه‌های گرافن به‌دلیل برهم‌کنش  $\pi-\pi$  قوی تمایل به کلوخه‌شدن در محیط‌های آبی دارند. گرافن اکسید که از اکسایش ورقه‌های گرافن به‌دست می‌آید، از گروه‌های عاملی بسیاری مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی تشکیل شده است. به‌دلیل وجود این گروه‌های قطبی، صفحه‌های گرافن اکسید به آسانی در آب پخش می‌شوند. از آنجایی که گرافن اکسید گروه‌های عاملی بسیار و سطح ویژه بالا دارد، افزودن آن به ساختار بسیار زیستی منجر به بهبود ویژگی مکانیکی، گرمایی و کارایی بر جذب آلزینده آن‌ها می‌شود [۱۰].

ماخادو و همکارانش<sup>۱</sup>، هیدروژل نانوجندسازه پلی‌آکرلیک اسید پیوندی با زانتان گام حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته را برای حذف رنگزای متیلن بلو و متیل یولت سنتز کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که مدل شبه‌درجه دوم و لانگمویر مناسب‌ترین مدل‌ها برای برازش داده‌های سینتیکی و تعادلی است [۱۱]. میتال و همکارانش<sup>۲</sup>، هیدروژل نانوجندسازه کربوکسی‌متیل سلولز و کیتوسان شبکه‌دار شده با نانوصفحه‌های گرافن اکسید را برای حذف رنگزاهای متیلن بلو و متیل اورانژ سنتز کردند. بیشترین ظرفیت جذب تک‌لایه با جاذب سنتز شده برای رنگزاهای متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب ۶۵۵/۹۸ و ۴۰۴/۵۲ میلی گرم بر گرم گزارش شد. همچنین، گزارش کردند که بازده حذف جاذب سنتز شده طی ۱۲ چرخه جذب و واجذب به‌تقریب ثابت بود. به‌بیان‌دیگر، جاذب سنتز شده قابلیت بالایی در به‌کارگیری متوالی داشت [۱۲]. دومان و همکارانش<sup>۳</sup>، هیدروژل

رنگزاهای مواد خطرناکی هستند که از پساب کارخانه‌های نساجی، رنگرزی، چرم‌سازی و کاغذسازی وارد منابع آبی می‌شوند. حضور این مواد حتی در غلظت پایین نفوذ نور خورشید به آب را محدود و منجر به کاهش سرعت فرایند فتوسنتز می‌شوند [۱]. متیلن بلو یک رنگزای کاتیونی است که در صورت ورود به بدن انسان موجب سوزش چشم، افزایش ضربان قلب، بافت‌مردگی و آشفتگی ذهنی می‌شود [۲]. بنابراین، حذف این آلزینده از پساب‌های صنعتی پیش از ورود به منابع آبی لازم است. در این راستا، روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی برای حذف آلزینده‌ها مانند بر جذب [۳]، انعقاد [۴]، اکسایش [۵] و جداسازی غشایی [۶] گسترش یافته است. روش بر جذب یک روش شناخته شده مؤثر در زمینه حذف رنگزاهای فلزهای سنگین است. در سال‌های اخیر، بسپارهای زیستی به‌دلیل قیمت کم، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری به‌عنوان جاذب‌هایی کارآمد برای حذف آلزینده‌ها به‌کار برده شده‌اند [۷]. کیتوسان، سلولز، آلزینات و ژلاتین متداول‌ترین بسپارهای زیستی استفاده‌شده در زمینه تصفیه پساب هستند. کربوکسی‌متیل سلولز از پرکاربردترین مشتق‌های سلولز است که از جایگزینی گروه کربوکسی‌متیل به جای برخی از گروه‌های هیدروکسیل سلولز به‌دست می‌آید. این بسپار زیستی به دلیل توانایی تشکیل ژل، ویژگی حساس به pH و توانایی نگهداری آب، می‌تواند برای تهیه هیدروژل استفاده شود [۸]. کاتیون‌های فلزی سه‌ظرفیتی مانند  $Fe^{3+}$  و  $Al^{3+}$  می‌توانند برای شبکه‌دار کردن کربوکسی‌متیل سلولز به‌کار برده شوند، به‌طوری که این کاتیون‌ها با گروه کربوکسیل برهم‌کنش الکتروستاتیکی برقرار می‌کند و منجر به تشکیل شبکه سه‌بعدی می‌شوند. آلزینات یک پلی‌ساکارید آنیونی است که به‌طور عمده در جلبک‌های قهوه‌ای یافت می‌شود. آلزینات از دو هم‌بسپار، گولورونیک اسید و مانورونیک

1. Makhado et al.

2. Mittal et al.

3. Duman et al.

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولوز و ...

سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت سیگما - آلدریج تهیه شده‌اند. آب اکسیژنه نیز از شرکت دکتر مجلی تهیه شد.

#### سنتز گرافن اکسید

برای تهیه نانوصفحه‌های گرافن اکسید، روش هامر اصلاح شده به کار گرفته شد. ۰/۳ گرم گرافیت به ۷۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید (۹۸٪) در دمای اتاق افزوده و هم‌زده شد. سپس ۱/۵ گرم سدیم نیترات افزوده شد و محلول تا دمای صفر درجه سلسیوس خنک شد. ۹ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به محلول افزوده شد و به مدت نیم ساعت به یک حمام آب با دمای ۳۵ تا ۴۰ درجه سلسیوس منتقل شد. به خمیر ضخیم ایجاد شده ۱۴۰ میلی‌لیتر آب افزوده شد و محلول به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس، ۲۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به آرامی به تعلیق به دست آمده افزوده شد و رنگ آن از قهوه‌ای به زرد تغییر کرد. گرافن اکسید تشکیل شده با سانتریفیوژ جداسازی و با آن خشک شد [۱۴].

#### سنتز هیدروژل‌های نانوجندسازهای حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید

۰/۷ گرم کربوکسی متیل سلولوز و ۰/۳ گرم آلژینات به ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و تا حل شدن کامل هم‌زده شدند. محلول ژل به دست آمده با سرنگ داخل محلول ۰/۲ مولار آهن کلرید چکانده شد تا با یون‌های آهن موجود در محلول به مدت ۲۰ دقیقه برهم‌کنش الکترواستاتیکی داشته باشند. یون‌های  $Fe^{3+}$  با گروه‌های کربوکسیل آلژینات و کربوکسی متیل سلولوز جاذبه الکترواستاتیکی برقرار می‌کنند و پیوند عرضی تشکیل می‌دهند که منجر به ایجاد گرانول در این محلول می‌شود.

آگار و کاراگینان را با روش رادیکال آزاد با تری‌اتیل گلیکول شبکه‌دار برای حذف رنگزای متیلن بلو استفاده کردند. نتیجه‌های طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه نشان داد که حذف رنگزا با جاذب سنتز شده از راه سازوکارهای برهم‌کنش الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی انجام می‌گیرد [۱۳]. پاشایی فخری و همکارانش<sup>۱</sup>، هیدروژل نانوجندساز پلی‌آکریل آمید پیوندی با آلژینات حاوی نانو صفحه‌های گرافن اکسید را با روش اسپارش رادیکال آزاد برای حذف رنگزای بلور دیو لت سنتز کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید تا ۵ درصد وزنی منجر به بهبود بازده حذف ماده رنگزا می‌شود [۱۴].

در این پژوهش، هیدروژل نانوجندساز زیست‌سازگار کربوکسی متیل سلولوز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای حذف رنگزای متیلن بلو سنتز شد. ساختار و ویژگی هیدروژل نانوجندساز با روش‌های وزن‌سنجی گرمایی<sup>۲</sup> (TGA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شدند. در صدهای وزنی متفاوتی از گرافن اکسید در ساختار هیدروژل CMC/Alg بارگذاری و مقدار آن بهینه شد. اثر غلظت اولیه رنگزا، pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده به صورت ناپیوسته بررسی و بهینه شد. برای بررسی سازوکار بر جذب مدل‌های سینتیکی و هم‌دمای بر جذب بررسی شد.

#### بخش تجربی

مواد

پتاسیم پرمنگنات<sup>۳</sup>، سدیم نیترات، سولفوریک اسید، آهن کلرید<sup>۴</sup>، گرافیت، سدیم کلرید، کلسیم کلرید<sup>۵</sup> و متیلن بلو همگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. کربوکسی متیل سلولوز<sup>۶</sup> (CMC) با میانگین وزن مولکولی ۲۵۰۰۰۰، سدیم آلژینات<sup>۷</sup>،

1. Pashaei et al.

2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

3.  $KMnO_4$

4.  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

5.  $CaCl_2$

6. Carboxymethyl Cellulose, CMC

7. Sodium Alginate



### چگونگی آماده‌سازی نمونه آزمایشگاهی

در این پژوهش بر سی تأثیر غلظت اولیه رنگزا (۲۶ تا ۹۶ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۲ تا ۹)، مقدار جاذب (۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه) و دما (۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس) بر بازده حذف به صورت ناپیوسته انجام گرفت. بدین منظور مقدار معینی جاذب به ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت و pH مشخص افزوده و با سرعت ثابت ۱۴۰ دور بر دقیقه در دمای محیط با لرزاننده هم‌زده شد. برای تنظیم pH محلول رنگزا، از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال استفاده شد. پس از پایان فرایند بر جذب، جاذب با دستگاه گریزان با دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی و غلظت نهایی رنگزا با خواندن مقدار جذب اندازه‌گیری شده با دستگاه طیف سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتو در طول موج بیشینه جذب متیلن بلو ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ ) تعیین شد. ظرفیت بر جذب تعادلی جاذب ( $q_e$ ) و بازده حذف با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد [۱۵].

$$q_e (\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن‌ها،  $C_0$  (mg/l)،  $C_e$  (mg/l)،  $V$  (l) و  $m$  (g) به ترتیب غلظت اولیه رنگزا، غلظت تعادلی، حجم آلاینده و مقدار جاذب است.

### چگونگی آزمون قابلیت به‌کارگیری دوباره از جاذب‌ها

برای مطالعه جذب و وا جذب متیلن بلو با جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO، ۰/۱۵ گرم از هر جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی متیلن بلو با غلظت اولیه ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۲۰ دقیقه هم‌زده شدند. سپس جاذب‌ها از محلول جدا و به مدت ۲۴۰ دقیقه در محلول نیتریک اسید ۰/۱ مولار به منظور دفع رنگزای جذب شده هم‌زده شدند. جاذب‌های جدا شده دوباره در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی متیلن بلو با غلظت اولیه ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۲۰ دقیقه

گرانول‌های تشکیل شده با صافی جدا و با آب مقطر شسته شدند، تا آهن اضافی حذف شود.

هیدروژل‌های به‌دست‌آمده داخل آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس در مدت ۲۴ ساعت خشک و با آسیاب پودر و با الک مش‌بندی شدند. لازم به ذکر است که سنتز هیدروژل‌های نانوچندسازه‌ای مشابه این روش بود با این تفاوت مقدار معینی گرافن اکسید در آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه با حمام فراصوت پخش شد [۱۰]. سپس، بسپارهای یادشده به تعلیق به‌دست‌آمده افزوده شد. ترکیب هیدروژل‌های نانوچندسازه سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ ترکیب هیدروژل‌های نانوچندسازه‌ای سنتز شده

(CMC/Alg/GO)				
GO (wt. %)	FeCl <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O (mol/L)	Alg (g)	CMC (g)	هیدروژل نانوکامپوزیتی
۰	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۱
۲	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۲
۴	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۳
۶	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۴
۸	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۵
۱۰	۰/۲	۰/۳	۰/۷	نمونه ۶

### دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی هیدروژل و هیدروژل نانوچندسازه‌ای با میکرو سکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan کشور چک انجام شد. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی جاذب‌های سنتز شده با دستگاه وزن‌سنج گرمایی مدل Q600 ساخت شرکت TA کشور آمریکا انجام گرفت. نمونه‌ها در دمای ۲۵ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس با سرعت ۲۰ °C/min تحت اتمسفر گاز نیتروژن گرمادهی شدند. برای تعیین غلظت ماده رنگزا، دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مرئی تک‌پرتو مدل Specord 250 ساخت شرکت Analytik Jena آلمان به کار گرفته شد.

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولوز و ...

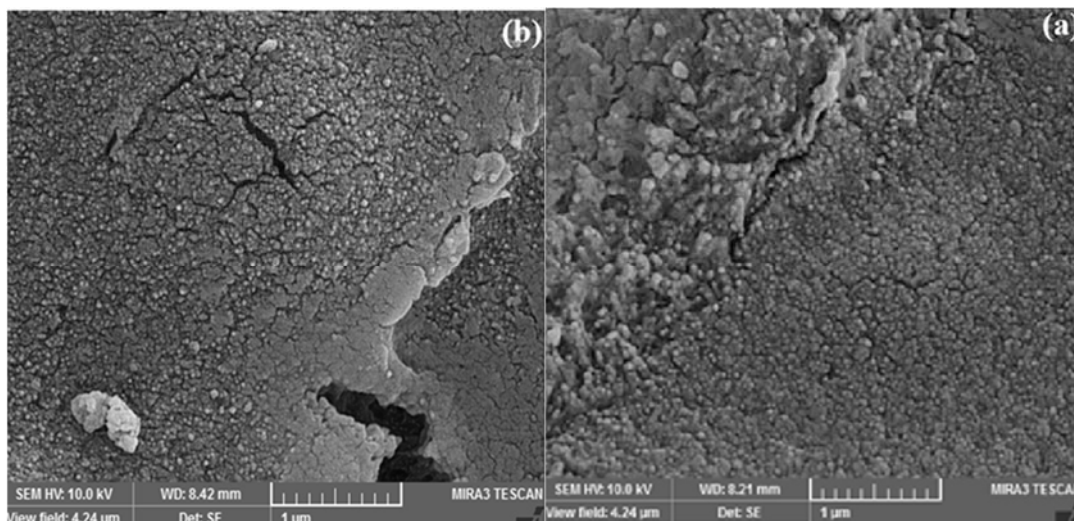
این پژوهش، برای بررسی ریزساختار جاذب‌های سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد. شکل ۱ تصویرهای هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید (CMC/Alg/GO) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیدروژل CMC/Alg سنتز شده، سطحی غیریکنواخت دارد. مقایسه تصویرهای الف و ب نشان می‌دهد که افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید به ساختار هیدروژل منجر به افزایش فاصله بین ذره‌های ژل شده است. در نتیجه امکان نفوذ مولکول‌های رنگزا به نمونه و برهم‌کنش آن‌ها با گروه‌های عاملی افزایش می‌یابد.

هم‌زده شدند و پس از جداسازی جاذب‌ها، غلظت رنگزای باقی‌مانده در محلول برای محاسبه بازده حذف اندازه‌گیری شد. این چرخه، ۱۰ بار تکرار شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نمونه‌ها

تخلخل و میانگین اندازه حفره‌ها از جمله عامل‌های مؤثر بر کارایی جاذب‌ها در حذف آلاینده‌ها است. بررسی این عامل‌ها بایستی از طریق شناسایی ریز ساختار جاذب‌ها انجام گیرد. در

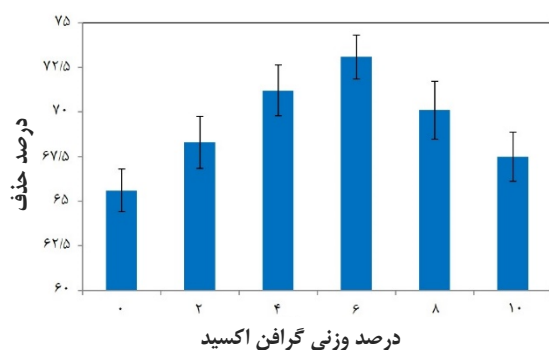


شکل ۱ تصویرهای SEM نمونه‌های CMC/Alg (a) و CMC/Alg/GO (b)

انجام شده است. تخریب گرمایی هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز CMC/Alg/GO نیز در سه مرحله انجام شد. مرحله اول مربوط به تبخیر رطوبت جذب شده است. مرحله دوم که به تقریب از دمای ۲۵۰ شروع و تا دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس ادامه دارد مربوط به واپسار زنجیره‌های اسپار و تخریب گرمایی اکسید گرافن است. در مرحله سوم تخریب، پیوندهای C-C شکسته و تجزیه کامل ترکیب‌های کربنی رخ می‌دهد [۱۰]. لازم به ذکر است که پایداری گرمایی هیدروژل

شکل ۲ منحنی TGA مربوط به کربوکسی متیل سلولوز، هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوجندساز حاوی ۶ درصد وزنی نانوذره‌های گرافن اکسید CMC/Alg/GO را نشان می‌دهد. تخریب گرمایی کربوکسی متیل سلولوز در سه مرحله صورت گرفته است که مرحله اول در بازه دمایی ۵۰ تا ۲۵۰ درجه سلسیوس مربوط به تبخیر رطوبت جذب شده است. مرحله دوم تخریب مربوط به کربوکسیل زدایی در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۲۹۰ درجه سلسیوس و در مرحله سوم تفکافت پیکره سلولوز

نانوصفحه‌ها، گروه‌های عاملی که به‌عنوان مکان‌های جذب عمل می‌کنند، افزایش می‌یابند. در نتیجه بازده افزایش پیدا می‌کند [۱۴]. با افزایش بیشتر مقدار نانوصفحه‌های گرافن اکسید از ۶ تا ۱۰ درصد وزنی، بازده حذف کاهش یافته است که ناشی از کلوخه شدن نانوصفحه‌های گرافن اکسید و انسداد حفره‌های جاذب با آن‌ها است. در ادامه پژوهش مقدار ۶ درصد وزنی نانو صفح‌های گرافن اکسید به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد [۱۵].

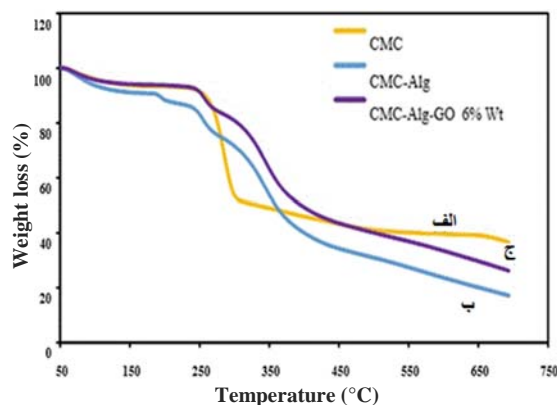


شکل ۳ اثر درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر درصد حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

#### اثر غلظت اولیه رنگزا

بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در بازه ۲۶ تا ۹۶ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۱/۵ گرم بر لیتر جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به این شکل، کاهش بازده حذف جاذب‌های سنتز شده تا غلظت ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر ناچیز بوده است که مربوط به وجود مکان‌های جذب کافی برای برهم‌کنش با مولکول‌های رنگزا است. در غلظت‌های بیشتر از ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر بازده حذف، به دلیل سیر شدن مکان‌های فعال جاذب از مولکول‌های متیلن بلو، کاهش یافته است [۱۶].

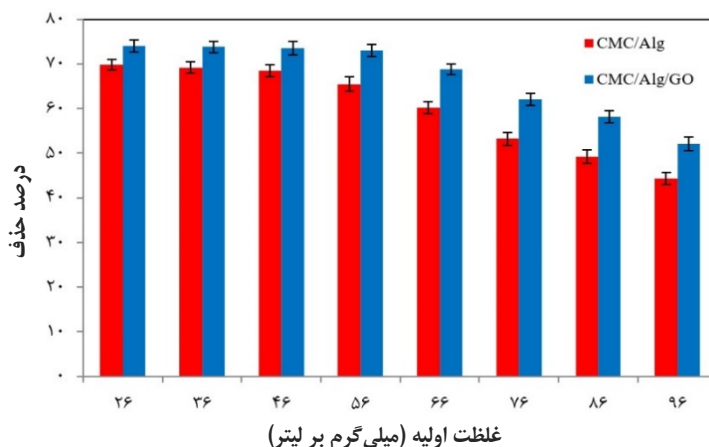
نانوچندسازه بیشتر از هیدروژل بود که مربوط به حضور نانوصفحه‌های گرافن اکسید و ایجاد پیوند هیدروژنی این صفحه‌ها با زمینه بسیار است. همچنین، درصد باقی‌مانده نهایی از هیدروژل و هیدروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب ۱۶/۷ و ۲۵/۷ درصد بود.



شکل ۲ نمودارهای TGA نمونه‌های CMC (الف)، CMC/Alg (ب) و CMC/Alg/GO (ج)

#### اثر درصد وزنی گرافن اکسید بر برجذب رنگزا

بررسی تأثیر درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر کارایی برجذب جاذب‌های سنتز شده در غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب برابر با ۱/۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید تا ۶ درصد وزنی، بازده حذف رنگزای متیلن بلو از ۶۵/۶ به ۷۳/۰۷ درصد افزایش یافته است. با مقایسه تصاویر SEM هیدروژل CMC/Alg و هیدروژل نانوچندسازه CMC/Alg/GO حاوی ۶ درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن اکسید مشاهده می‌شود که حضور این نانوصفحه‌ها منجر به افزایش تخلخل و اندازه حفره‌ها شده است. بنابراین، مولکول‌های رنگزا بیشتری به ساختار جاذب نفوذ کرده و با مکان‌های جذب بیشتری برهم‌کنش می‌دهند. همچنین، با افزایش مقدار



شکل ۴ اثر غلظت اولیه رنگزا بر درصد حذف

(pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

هیدروکسیل جاذب و مولکول‌های رنگزا است. با افزایش pH، سطح جاذب به دلیل یونش گروه‌های کربوکسیلیک اسید کربوکسی متیل سلولوز، آلزینات و گرافن اکسید به آنیون‌های کربوکسیل منفی می‌شود. بنابراین، افزون بر پیوند هیدروژنی، جاذبه الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و رنگزای کاتیونی در بهبود بازده حذف بسیار مؤثر است [۱۸]. همچنین، بهبود بازده حذف با افزایش pH را می‌توان مربوط به کاهش رقابت یون‌های  $H^+$  و مولکول‌های رنگزا برای تصاحب مکان‌های فعال جاذب دانست. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، بازده حذف متیلن بلو در pH برابر با ۷، بیشترین مقدار است.

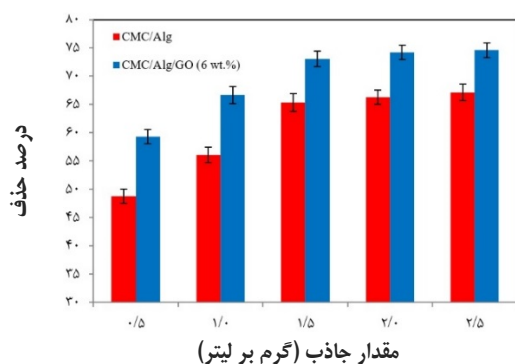
#### اثر مقدار جاذب

بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در بازه ۰/۵ تا ۲/۵ گرم بر لیتر در غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد (شکل ۶) که با افزایش مقدار جاذب تا ۱/۵ گرم بر لیتر، بازده حذف جاذب‌های سنتز شده به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های فعال و سطح تماس جاذب با مولکول‌های

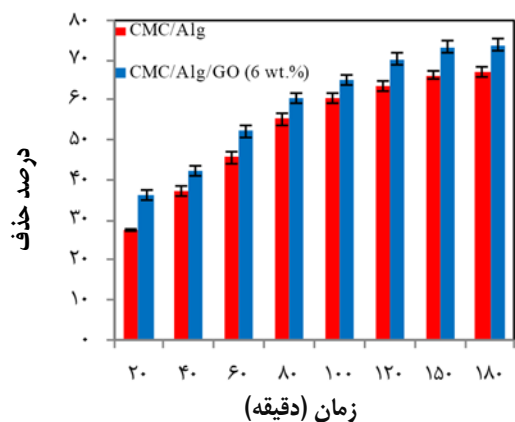
#### اثر pH

یکی از عامل‌های مهمی که بر کارایی جاذب‌ها تأثیر می‌گذارد، pH است. برای بررسی دقیق اثر pH بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده بایستی  $pH_{zpc}$  تعیین شود. در  $pH_{zpc}$  بار سطح جاذب به دلیل برابری بارهای گروه‌های عاملی مثبت و منفی، خنثی است. نمودار شکل ۵-الف،  $pH_{zpc}$  بر حسب  $pH_i$  را برای جاذب‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود  $pH_{zpc}$  جاذب‌های CMC/Alg/GO و CMC/Alg به ترتیب برابر با ۳/۱۲ و ۲/۵ است. در pH‌های بیشتر از مقدارهای یادشده بار سطحی جاذب‌ها منفی است. بنابراین، می‌تواند برهم‌کنش الکترواستاتیکی قوی با رنگزای کاتیونی برقرار کنند. شکل ۵-ب اثر pH بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. در  $pH < 3$  (شرایط اسیدی قوی)، بازده حذف پایین را می‌توان به بار مثبت سطحی جاذب‌ها و حضور یون‌های  $H^+$  در محلول رنگزا نسبت داد که با مولکول‌های متیلن بلو برای جذب به مکان‌های فعال هیدروژل نانوجندساز رقابت می‌کنند [۱۷]. مقدار برجذب کم متیلن بلو در شرایط اسیدی قوی به دلیل وقوع پیوند هیدروژنی بین گروه‌های

بررسی شد که نتیجه آن در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود بازده حذف با افزایش زمان تماس افزایش می یابد که ناشی از خالی بودن مکان های فعال جاذبها است که با گذر زمان پر می شود. مقدار بازده حذف پس از ۱۲۰ دقیقه به تعادل می رسد. افزایش بیشتر زمان تماس از ۱۲۰ دقیقه تاثیری بر بازده حذف ندارد که ناشی از سیر شدن مکان های فعال جاذب های سنتز شده است [۱۹].

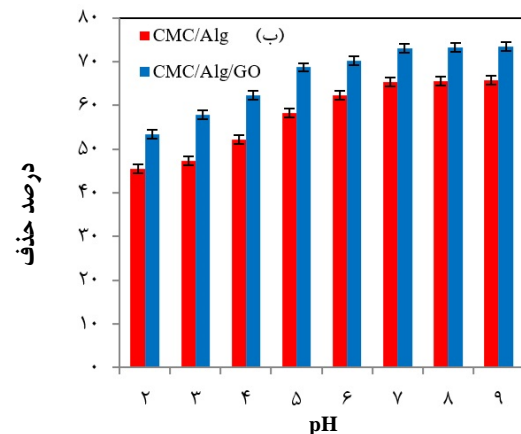
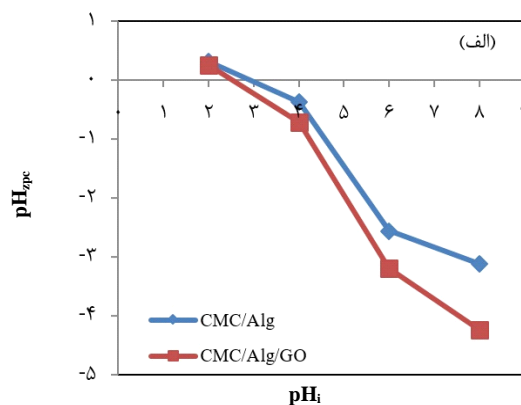


شکل ۶ اثر مقدار جاذب بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=7، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۷ اثر زمان تماس بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=7، مقدار جاذب: ۱٫۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

جذب شونده افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود، افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۱٫۵ گرم بر لیتر تاثیری بر بازده حذف جاذبها ندارد که این نتیجه را می توان به کلوخه شدن جاذبها که منجر به کاهش سطح تماس می شود، مربوط نسبت داد [۱۶].



شکل ۵ pH<sub>zpc</sub> جاذب های سنتز شده (الف) و اثر pH بر بازده حذف (ب) (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱٫۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)

#### اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر بازده حذف جاذب های سنتز شده در حضور ۱٫۵ گرم بر لیتر از جاذب، غلظت اولیه رنگزا برابر با ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷ و دمای ۲۵ درجه سلسیوس،

اثر دما

شکل ۸ اثر دما بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در شرایط عملیاتی مقدار جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه رنگزا ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ °C، بازده حذف جاذب‌های CMC/Alg و CMC/Alg/GO به ترتیب از ۶۵/۳۷٪ به ۷۹/۴۳٪ و از ۷۳/۱٪ به ۹۴/۳٪ افزایش یافته است. با افزایش دما، جنبش و تحرک مولکول‌های رنگزا افزایش می‌یابد که منجر به نفوذ بیشتر مولکول‌های رنگزا به ساختار جاذب‌های سنتز شده می‌شود [۱۱].

اثر قدرت یونی

نمک‌های متفاوتی در پساب‌های صنعتی وجود دارد که کارایی جاذب‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. اثر قدرت یونی بر بازده حذف جاذب‌های سنتز شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید بازده حذف به‌طور چشمگیری کاهش یافته است که مربوط به رقابت یون‌های فلزی با مولکول‌های رنگزا برای جذب به مکان‌های فعال جاذب‌ها است [۲۰].

بررسی سینتیک بر جذب

در این پژوهش برای بررسی سازوکار بر جذب رنگزای متیلن بلو با جاذب‌های سنتز شده، مدل‌های سینتیکی خطی شبه‌درجه اول (معادله ۳) و شبه‌درجه دوم (معادله ۴) به کار گرفته شد [۱۶].

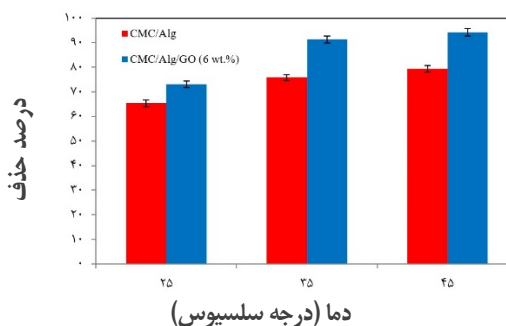
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

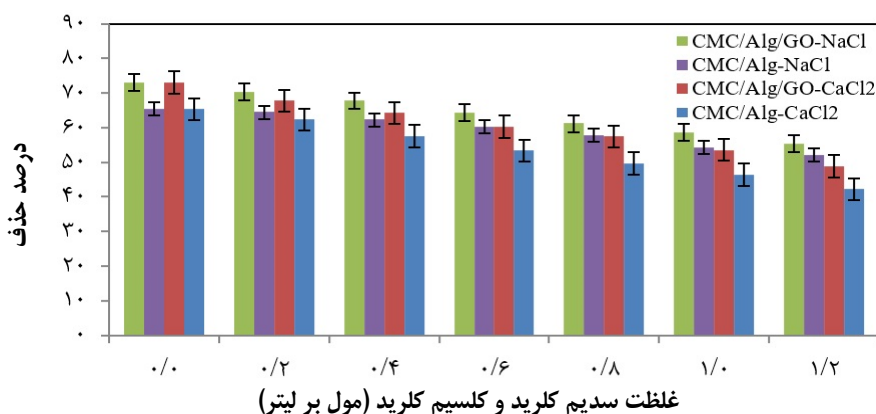
که در آن‌ها،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت بر جذب تعادلی و ظرفیت بر جذب در زمان معین و  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) و  $k_2$  ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ) به ترتیب ثابت سرعت مدل شبه‌درجه اول و دوم است. با توجه به نتیجه‌های ارائه شده در جدول ۲ و شکل ۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که مدل شبه‌درجه دوم مناسب‌ترین مدل برای برازش داده‌های سینتیکی است. چرا که ضریب تعیین ( $R^2$ ) بیشتری در مقایسه با مدل شبه‌درجه اول دارد. همخوانی داده‌های سینتیکی با مدل شبه‌درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی واپایش‌کننده فرایند بر جذب است [۱۵].

جدول ۲ ضرایب مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم

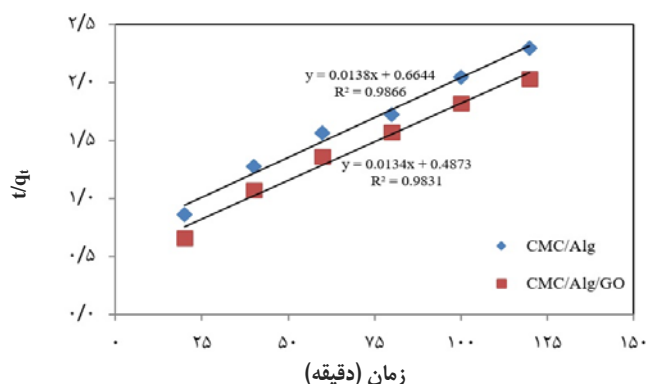
جاذب		مدل سینتیکی	
CMC/Alg/GO	CMC/Alg		
۷۴٫۶۳	۷۲٫۴۶	$q_{e,cal}$ (mg/g)	شبه درجه اول
۰٫۰۲۴۲	۰٫۰۲۲۶	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
۰٫۹۶۷	۰٫۹۵۵	$R^2$	
۶۱٫۵	۵۵٫۵	$q_{e,exp}$ (mg/g)	شبه درجه دوم
۶۲٫۹	۵۷٫۷	$q_{e,cal}$ (mg/g)	
۰٫۰۰۰۳۷	۰٫۰۰۰۲۹	$k_2$ (g/mg.min)	
۰٫۹۸۳	۰٫۹۸۶	$R^2$	



شکل ۸ اثر دما بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر)



شکل ۹ اثر قدرت یونی بر بازده حذف (غلظت اولیه رنگزا: ۵۶ میلی گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۱/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۵ درجه سلسیوس)



شکل ۱۰ نمودار مدل سینتیکی شبه درجه دوم

#### بررسی همدمای برجذب

که در آن ها،  $q_m$  و  $K_L$  (میلی گرم بر لیتر) به ترتیب بیشینه ظرفیت برجذب تک لایه و ثابت لانگمویر را نشان می دهند.  $n$  و  $K_F$  ( $\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{1/n}$ ) ثابت های فرندلیچ هستند. در مدل هم دما دوبینین-رادوشکویچ  $q_s$  ( $\text{mg/g}$ ) و  $\beta$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) و  $\epsilon$  ( $\text{J/mol}$ ) و  $E_a$  ( $\text{kJ/mol}$ ) به ترتیب ظرفیت برجذب سیر شده نظری، ثابت دوبینین-رادوشکویچ، پتانسیل پولانی و انرژی برجذب میانگین هستند.

برای درک بهتر سازوکار فرایند برجذب و محاسبه بیشترین مقدار ظرفیت جذب جاذب ها، مدل های هم دما به کار گرفته شد. مدل های هم دما اطلاعات مفیدی را در باره چگونگی توزیع مولکول های جذب شونده بین فاز های مایع و جامد و برهم کنش آن ها در دمای ثابت ارائه می دهند. در این پژوهش، داده های تعادلی با مدل های خطی لانگمویر (معادله ۵)، فرندلیچ (معادله ۶) و دوبینین-رادوشکویچ (معادله ۷) برازش شدند [۱۶].

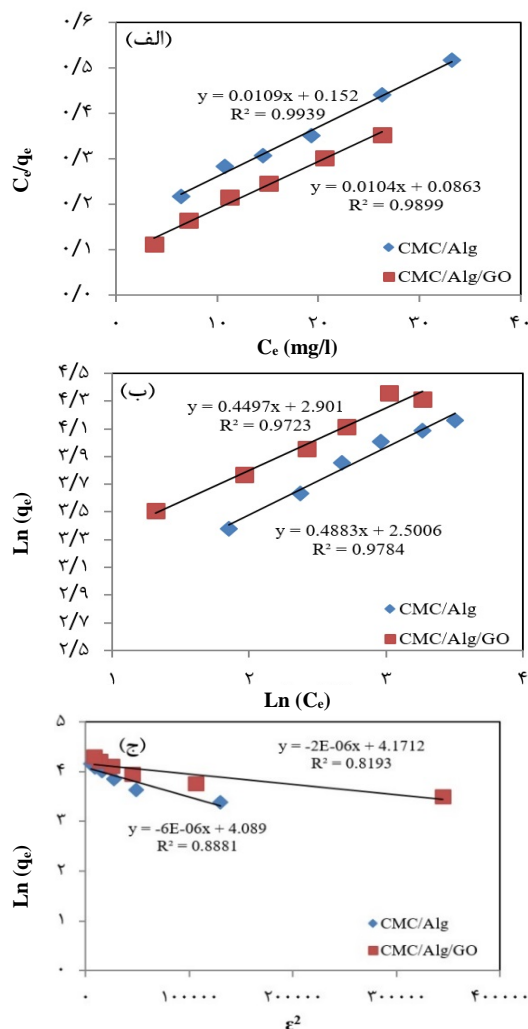


کارایی هیدروژل نانوجندسازه‌های کربوکسی‌متیل سلولوز و ...

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}) \quad (5)$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (6)$$

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - \beta \varepsilon^2 \quad (\varepsilon = R T \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad E_a = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}) \quad (7)$$



شکل ۱۱ نمودارهای هم‌دمای برجذب مدل‌های لانگمویر (الف)، فرندلیچ (ب) و دوینین-رادوشکویچ (ج) برای نمونه‌های سنتز شده

با توجه به داده‌های جدول ۳ و شکل ۱۱، مقدار ضریب تعیین مدل لانگمویر برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۰/۹۹۳ و ۰/۹۸۹ به‌دست آمد که در مقایسه با سایر مدل‌ها بیشترین مقدار نزدیک به یک را دارد. بنابراین، این مدل، بهترین مدل برای برازش داده‌های تعادلی هر دو نمونه است. بیشترین مقدار ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵۳ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد که بهبود بیشینه ظرفیت بر جذب تک‌لایه‌ای هیدروژل با افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان داد. بررسی ضریب جداسازی ( $R_L$ ) برای هیدروژل (در بازه ۰/۱۵۵ تا ۰/۳۵) و هیدروژل نانوجندسازه (در بازه ۰/۰۹۸ تا ۰/۲۴۱) نشان داد که فرایند بر جذب مطلوب است. مقدار ضریب  $n$  هم‌دمای فرندلیچ برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۲/۰۵ و ۲/۳۹ به‌دست آمد.

با توجه به این که مقدار این ضریب برای هر دو نمونه بیشتر از یک است، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند بر جذب، فیزیکی و مطلوب است [۲۱]. همچنین، مقدار ضریب  $K_F$  برای هیدروژل نانوجندسازه بیشتر از هیدروژل بود که پیوند قوی مولکول‌های جذب شونده با جاذب نانوجندسازه را نشان داد. بررسی هم‌دما دوینین-رادوشکویچ نشان داد که مقدار میانگین انرژی آزاد بر جذب  $E_a$  برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه کمتر از ۸ kJ/mol است که بیانگر فیزیکی بودن فرایند بر جذب است [۲۲].

جدول ۳ ضرایب هم‌دمای مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و

دوبینین-رادوشکوویچ

جاذب		مدل هم‌دما	
CMC/Alg/GO	CMC/Alg		
۹۶٫۱۵	۹۱٫۷۴	q <sub>m</sub> (mg/g)	لانگمویر
۰٫۱۲۱	۰٫۰۷۱۷	k <sub>1</sub> (l/mg)	
۰٫۹۸۹	۰٫۹۹۳	R <sup>2</sup>	
۶۴٫۷۹	۵۹٫۶۸	q <sub>s</sub> (mg/g)	دوبینین-رادوشکوویچ
۰٫۵۰۰	۰٫۲۸۹	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	
۰٫۸۱۹	۰٫۸۸۸	R <sup>2</sup>	
۲٫۳۹	۲٫۰۵	n	فروندلیچ
۱٫۵۲	۱٫۶۳	(mg/g.(l/mg) <sup>1/n</sup> ) K <sub>F</sub>	
۰٫۹۷۳	۰٫۹۷۸	R <sup>2</sup>	

مقایسه ظرفیت بر جذب هیدروژل‌های CMC/Alg و

CMC/Alg/GO با سایر جاذب‌ها

مقایسه ظرفیت بر جذب برای بررسی کارایی نمونه‌های

سنتز شده با سایر جاذب‌ها در بر جذب رنگزای متیلن بلو در جدول

۴ انجام شده است. با توجه به داده‌های این جدول، جاذب‌های

سنتز شده کارایی مناسبی در حذف رنگزای متیلن بلو دارند و می-

توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر در حذف رنگزا به کار برده شوند.

جدول ۴ مقایسه کارایی جاذب‌های سنتز شده با سایر جاذب‌ها در حذف متیلن بلو

مرجع	q <sub>max</sub> (میلی گرم بر گرم)	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)	جاذب
[۲۳]	۲۰٫۴	-	دانه نانوچندسازه‌ای کیتوسان مغناطیسی شبکه‌دار شده با سولفوریک اسید
[۲۴]	۲۲٫۸	۲۵-۱۰۰	بیوکامپوزیت آلژینات/مغز بادام زمینی
[۱۶]	۲۷٫۳	۱۰-۱۰۰	کربوکسی متیل سلولز پیوندی با پلی آکریل آمید/دوده
[۲۵]	۳۲٫۱	۵-۲۵	صمغ گوار پیوندی با هم‌پسپار آکرلیک اسید و آکریل آمید و آکریل آمیدوپروپانئیک اسید)
[۲۶]	۱۰٫۸	۱۰۰-۵۰۰	کربوکسی متیل سلولز/کاراگینان/مونت موریلونیت فعال شده
پژوهش حاضر	۹۱٫۷	۹۶-۲۶	CMC/Alg
پژوهش حاضر	۸۶٫۲	۹۶-۲۶	CMC/Alg/GO

۵۰ درجه سل سیوس به دست آمد که در جدول ۵ ارائه شده‌اند

بررسی ترمودینامیکی

[۸].

بررسی ترمودینامیکی فرایند بر جذب رنگزا با هیدروژل‌های

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۸)$$

CMC/Alg و نانوچند سازه CMC/Alg/GO در بازه دمایی ۲۵

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (۹)$$

تا ۵۰ درجه سل سیوس انجام شده است. مقدارهای عامل‌های

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D) \quad (۱۰)$$

ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی

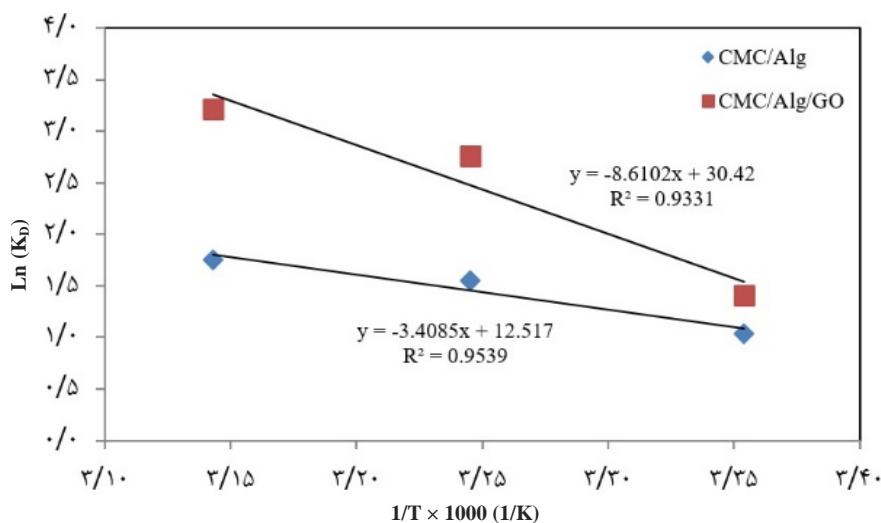
استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) با معادله‌های ۸ تا

۱۰ و رسم نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$  در بازه دمایی ۲۵ تا

کارایی هیدروژل نانوجندسازهای کربوکسی متیل سلولز و ...

هر دو نمونه بیانگر افزایش برهم کنش بین سطح مشترک جاذب و محلول رنگزا با افزایش دما است [۲۷]. با افزایش دما، انرژی آزاد گیبس کاهش یافته است، پس امکان پذیری فرایند بر جذب در دمای بالا بیشتر است [۲۸]. همچنین، فرایند بر جذب رنگزا با هیدروژل نانوجندساز امکان پذیرتر است، چرا که انرژی آزاد گیبس استاندارد هیدروژل نانوجندساز در مقایسه با هیدروژل کمتر است [۸].

در این معادله‌ها  $K_D$  (l/mg) ثابت تعادل،  $R$  ثابت جهانی گاز و  $T$  (K) دمای مطلق است.  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$  به دست می‌آید (شکل ۱۲). مقادیر  $R^2$  به دست آمده از رسم این نمودار برای جاذب‌های CMC/Alg/GO و CMC/Alg به ترتیب ۰٫۹۵ و ۰٫۹۳ است. مقادیر مثبت آنتالپی استاندارد و منفی انرژی آزاد گیبس استاندارد هر دو نمونه، به ترتیب گرماگیر و خودبه خود بودن فرایند بر جذب را بیان کرده و مثبت بودن تغییر آنتروپی استاندارد



شکل ۱۲ نمودار  $\ln(K_D)$  بر حسب  $1/T$

#### قابلیت به کارگیری دوباره جاذب

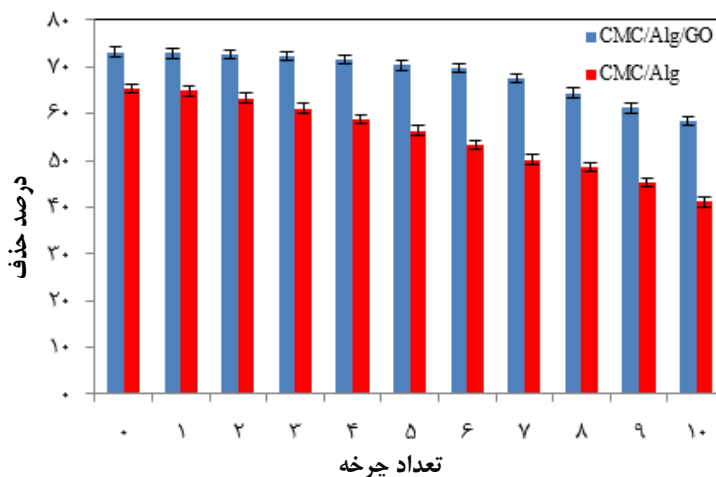
از دید اقتصادی، یک جاذب زمانی برای انجام فرایند بر جذب مناسب است که بتوان آن را چندین بار به کار گرفت کرد. در این پژوهش، برای واجد رنگزای جذب شده با جاذب‌ها از محلول نیتریک اسید ۰٫۱ مولار استفاده شد. برپایه شکل ۱۳ بازده حذف در طی شش چرخه برای هیدروژل نانوجندساز حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بیشتر از ۶۹ درصد و طی دو چرخه بیشتر از ۷۳ درصد بود. همچنین، بازده حذف برای هیدروژل بدون نانوصفحه‌های گرافن اکسید طی شش چرخه بیشتر از ۵۴ درصد و طی دو چرخه بیشتر از ۶۳ درصد بود.

جدول ۵ عامل‌های ترمودینامیکی بر جذب متیلن بلو بر جاذب‌های سنتز شده

جاذب	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)
CMC/Alg	۲۵	-۲٫۵۶	۲۸٫۳۳	-۰٫۱۰۴
	۳۵	-۳٫۹۴		
	۴۵	-۴٫۶۲		
CMC/Alg/GO	۲۵	-۳٫۴۶	۷۱٫۵۸	-۰٫۲۵۳
	۳۵	-۷٫۰۲		
	۴۵	-۸٫۴۳		

قابلیت به کارگیری چندباره از آن را نیز بهبود بخشیده است. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که هیدروژل نانوجندسازه نانوصفحه‌های گرافن اکسید، قابلیت بالایی برای کاربرد صنعتی دارد.

کاهش بازده حذف پس از چندین چرخه را می‌توان به مسدود شدن مکان‌های فعال و تغییر ریخت جاذب‌ها مربوط دانست [۲۹ و ۳۰]. با توجه به شکل ۱۳، افزودن نانوصفحه‌ها به ساختار هیدروژل نه تنها سبب افزایش بازده حذف شده، بلکه



شکل ۱۳ قابلیت به کارگیری دوباره جاذب‌ها

ظرفیت بر جذب تک‌لایه برای هیدروژل و هیدروژل نانوجندسازه به ترتیب ۹۱/۷۴ و ۹۶/۱۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که بهبود کارایی هیدروژل با افزودن نانوصفحه‌های گرافن اکسید را نشان داد. جاذب‌های زیست سازگار سنتز شده در مقایسه با هیدروژل‌های شیمیایی کارایی مناسبی در حذف رنگزا را نشان دادند. برر سی ترمودینامیکی فرایند بر جذب نشان داد که فرایند بر جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند که هیدروژل نانوجندسازه CMC/Alg/GO می‌تواند به‌عنوان جاذب مؤثر برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی ماده رنگزا به کار برده شود.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل نانوجندسازه کربوکسی‌متیل سلولز و آلژینات حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید برای نخستین بار برای حذف رنگزای متیلن بلو سنتز و استفاده شد. برای بهبود کارایی هیدروژل سنتز شده درصدهای متفاوتی از نانوصفحه‌های گرافن اکسید در بستر هیدروژل وارد شد و مقدار بهینه آن ۶ درصد وزنی به دست آمد. عامل‌های فرایند بر جذب شامل غلظت اولیه رنگزا، pH، مقدار جاذب، زمان تماس و دما بهینه شدند. همخوانی داده‌های سینتیکی با مدل شبه‌درجه دوم نشان داد که سازوکار فرایند بر جذب به صورت شیمیایی است.

### مراجع

[1] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. Journal of

Environmental Management. 2018;217:123-143. doi: [org/10.1016/j.jenvman.2018.03.076](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.076)

- [2] Makhado E, Pandey S, Nomngongo PN, Ramontja J. Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018;513:700-714. doi :**org/10.1016/j.jcis.2017.11.060**
- [3] Wang W, Wang A. Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022;187:541-548. doi :**org/10.1016/j.cherd.2022.09.006**
- [4] Zhang Y, Li M, Zhang G, Liu W, Xu J, Tian Y, Wang Y, Xie X, Peng Z, Li A, R. Zhang, D. Wu, X. Xie. Efficient treatment of the starch wastewater by enhanced flocculation-coagulation of environmentally benign materials. *Separation and Purification Technology*. 2023;307:122788. doi: **org/10.1016/j.seppur.2022.122788**
- [5] Saravanan A, Deivayanai VC, Kumar PS, Ranganamy G, Hemavathy RV, Harshana T, Gayathri N, Alagumalai K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*. 2022;308:136524. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524**
- [6] Yang C, Xu W ,Nan Y, Wang Y, Hu Y, Gao C, Chen X. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020;562:589-597. doi: **org/10.1016/j.jcis.2019.11.075**
- [7] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. *Carbohydrate Polymers*. 2018;201:264-279. doi: **org/10.1016/j.carbpol.2018.08.070**
- [8] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ, Foroutan R, Arsalani N, Aghdasinia H. Decontamination of Fuchsin dye by carboxymethyl cellulose-graft-poly(acrylic acid-co-itaconic acid)/carbon black nanocomposite hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;222:2083-2097. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.007**
- [9] Preman NK, Jain S, Sanjeeva SG, Johnson RP. Alginate derived nanoassemblies in drug delivery and tissue engineering. *Polysaccharide Nanoparticles*. 2022:247-280. doi: **org/10.1016/B978-0-12-822351-2.00011-5**
- [10] Allouss D, Essamlali Y, Chakir A, Khadhar S, Zahouily M. Effective removal of Cu(II) from aqueous solution over graphene oxide encapsulated carboxymethylcellulose-alginate hydrogel microspheres: towards real wastewater treatment plants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27(7):7476-7492. doi: **org/10.1007/s11356-019-06950-w**
- [11] Makhado E, Ramontja J. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-pol (acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;119:1546-557. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.104**
- [12] Mittal H, Al Alili A, Morajkar PP, Alhassan SM. GO crosslinked hydrogel nanocomposites of chitosan/carboxymethyl cellulose – A versatile adsorbent for the treatment of dyes contaminated wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;167:1248-1261. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.079**
- [13] Duman O, Polat TG, Diker CÖ, Tunç S. Agar/κ-carrageenan composite hydrogel adsorbent for the removal of methylene blue from water. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;160:823-835. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.191**
- [14] Pashaei-Fakhri S, Peighambardoust SJ, Foroutan R, Arsalani N, Ramavandi B. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere*. 2021;270:129419. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2020.129419**
- [15] Mohammadzadeh Pakdel P, Peighambardoust SJ, Arsalani N, Aghdasinia H. Safranin-O cationic dye removal from wastewater using carboxymethyl

- cellulose-grafted-poly(acrylic acid-co-itaconic acid) nanocomposite hydrogel. *Environmental Research*. 2022;212:113201. doi: [org/10.1016/j.envres.2022.113201](https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113201)
- [16] Peighambardoust SJ, Ghergherehchi E, Mohammadzadeh Pakdel P, Aghdasinia H. Facile removal of methylene blue using carboxymethyl cellulose grafted polyacrylamide/carbon black nanocomposite hydrogel. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022;31(3):939-953. doi: [org/10.1007/s10924-022-02660-6](https://doi.org/10.1007/s10924-022-02660-6)
- [17] Safarzadeh H, Peighambardoust SJ, Peighambardoust SH. Application of a novel sodium alginate-graft-poly(methacrylic acid-co-acrylamide)/montmorillonite nanocomposite hydrogel for removal of malachite green from wastewater". *Journal of Polymer Research*. 2023;30(4):1-12. doi: [org/10.1007/s10965-023-03531-x](https://doi.org/10.1007/s10965-023-03531-x)
- [18] Jana S, Ray J, Mondal B, Tripathy T. Efficient and selective removal of cationic organic dyes from their aqueous solutions by a nanocomposite hydrogel, katira gum-cl-poly(acrylic acid-co-N, N-dimethylacrylamide)@bentonite. *Applied Clay Science*. 2019;173:46-64. doi: [org/10.1016/j.clay.2019.03.009](https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.009)
- [19] Hosseini H, Zirakjou A, McClements DJ, Goodarzi V, Chen WH. Removal of methylene blue from wastewater using ternary nanocomposite aerogel systems: Carboxymethyl cellulose grafted by polyacrylic acid and decorated with graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;421:126752. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2021.126752](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126752)
- [20] Foroutan R, Mohammadi R, Ahmadi A, Bikhbar G, Babaei F, Ramavandi B. Impact of ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoscale on the methyl violet 2B removal efficiency of the activated carbon oak wood. *Chemosphere*. 2022;286:131632. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2021.131632](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131632)
- [21] Peighambardoust SJ, Foroutan R, Peighambardoust SH, Khatooni H, Ramavandi B. Decoration of Citrus limon wood carbon with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to enhanced Cd<sup>2+</sup> removal: A reclaimable and magnetic nanocomposite. *Chemosphere*. 2021;282:131088. doi: [doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131088](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131088)
- [22] Foroutan R, Mohammadi R, Peighambardoust SJ, Jalali S, Ramavandi B. Application of nano-silica particles generated from offshore white sandstone for cadmium ions elimination from aqueous media. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;19:101031. doi: [org/10.1016/j.eti.2020.101031](https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101031)
- [23] Rahmi, Ishmaturrehmi, Mustafa I. Methylene blue removal from water using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crosslinked magnetic chitosan nanocomposite beads. *Microchemical Journal*. 2019;144:397-402. doi: [org/10.1016/j.microc.2018.09.032](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032)
- [24] Hachi M, Chergui A, Selatnia A, Cabana H. Valorization of the spent biomass of pleurotus mutilus immobilized as calcium alginate biobeads for methylene blue biosorption. *Environmental Processes*. 2016;3(2):413-430. doi: [org/10.1016/j.microc.2018.09.032](https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.032)
- [25] Singha NR, Mahapatra M, Karmakar M, Dutta A, Mondal H, Chattopadhyay PK. Synthesis of guar gum-g-(acrylic acid-co-acrylamide-co-3-acrylamido propanoic acid) IPN via in situ attachment of acrylamido propanoic acid for analyzing superadsorption mechanism of Pb(II)/Cd(II)/Cu(II)/MB/MV. *Polymer Chemistry*. 2017;8(44):6750-6777. doi: [org/10.1039/C7PY01564J](https://doi.org/10.1039/C7PY01564J)
- [26] Liu C, Omer AM, Ouyang XK. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;106:823-833. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.084)
- [27] Foroutan R, Peighambardoust SJ, Esvandi Z, Khatooni H, Ramavandi B. Evaluation of two cationic dyes removal from aqueous environments using CNT/MgO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite powder: A comparative study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(2):104752. doi: [org/10.1016/j.jece.2020.104752](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104752)

- [28] Priya, Sharma AK, Kaith BS, Tanwar V, Bhatia JK, Sharma N, Bajaj S, Panchal S. RSM-CCD optimized sodium alginate/gelatin based ZnS-nanocomposite hydrogel for the effective removal of biebrich scarlet and crystal violet dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;129:214-226. **doi: org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.034**
- [29] Sharma G, Kumar A, Naushad M, Thakur B, Vo DVN, Gao B, Al-Kahtani AA, Stadler FJ. Adsorptional-photocatalytic removal of fast sulphon black dye by using chitin-cl-poly(itaconic acid-co-acrylamide) / zirconium tungstate nanocomposite hydrogel. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;416:125714. **doi: org/10.1016/j.jhazmat.2021.125714**
- [30] Chaudhary S, Sharma J, Kaith BS, Yadav S, Sharma AK, Goel A. Gum xanthan-psyllium-cl-poly(acrylic acid-co-itaconic acid) based adsorbent for effective removal of cationic and anionic dyes: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018;149:150-158. **doi: org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.030**

## تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس آلکیل دارشدن تولون با آروماتیک C<sub>9</sub>

سیامک شهنی<sup>۱</sup> و سیدمصطفی طباطبایی قمشه<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی دکترای گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

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



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044683>

### چکیده

در این مطالعه کاتالیست زئولیتی ZSM-5 با روش آب‌گرمایی تهیه و ویژگی‌های آن با نمونه صنعتی مقایسه شد. نمونه تهیه‌شده گروه‌های ZSM-5 داشت و اندازه بلورها درمقایسه با نمونه صنعتی کوچک‌تر بود. فعالیت کاتالیست تهیه‌شده در واکنش ترانس آلکیل-دارشدن تولون با آروماتیک C<sub>9</sub> بررسی شد. درصد تبدیل خوراک به بنزن و زایلن در حضور این کاتالیست با افزایش دما افزایش یافت، درحالی‌که گزینش‌پذیری دچار کاهش شد. افزایش WHSV موجب افزایش گزینش‌پذیری و کاهش درصد تبدیل شد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌های صنعتی و تهیه‌شده با بهره‌گیری از طراحی آزمایش با روش سطح‌پاسخ (RSM)، برای کاتالیست صنعتی در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱/۳، بیشترین درصد گزینش‌پذیری ۶۵، درحالی‌که در همان دما و WHSV، برای کاتالیست تهیه‌شده، بیشترین درصد گزینش‌پذیری ۷۷ به‌دست آمد. این نتیجه نشان داد که گزینش‌پذیری کاتالیست تهیه‌شده نسبت کاتالیست صنعتی، حدود ۱۸ درصد بهبود یافته بود.

**واژه‌های کلیدی:** ترانس آلکیل‌دارشدن، زئولیت، آب‌گرمایی، واکنشگاه، کاتالیست.



## مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک، به‌ویژه بنزن و زایلین از واکنشگرهای مهم در فرایندهای صنعتی متفاوت چون سنتز نایلن، پلی‌استایرن، فایبرها و رزین‌ها هستند [۱]. افزایش تقاضای جهانی برای زایلین و توجه به تبدیل آروماتیک‌های C<sub>7</sub> و C<sub>9</sub> به آروماتیک‌های C<sub>8</sub> موجب شده است که به فرایندهایی چون تسهیم نامتناسب<sup>۱</sup> تولوئن توجه شود [۲ تا ۴]. فرایند ترانس آلکیل‌دارشدن در صناعی استفاده می‌شود که دارای واحد استخراج BTX (بنزن-تولوئن-زایلین) هستند و آروماتیک‌های C<sub>9</sub><sup>+</sup> اضافی تولید می‌کنند [۵ تا ۷]. از این‌رو، ترانس آلکیل-دارشدن و تسهیم نامتناسب، دو فرایند مهم در تبدیل آروماتیک‌ها هستند. به این دو واکنش، واکنش‌های انتقال گروه‌های آلکیلی نیز گفته می‌شود که به‌طورعمده متشکل از انتقال گروه‌های آلکیلی بین حلقه‌های آروماتیک متفاوت هستند [۸ و ۹]. از این دو واکنش بیشتر برای تبدیل تولوئن به بنزن و زایلین استفاده می‌شود [۱۰]. در شرایطی که به زایلین بیش از بنزن نیاز باشد و مقدار زیادی آروماتیک‌های سنگین در دسترس باشد، فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن نسبت به تسهیم نامتناسب ترجیح داده می‌شود [۱۱ تا ۱۳]. فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن برپایه تبادل گروه متیل بین تولوئن و مولکول‌های A<sub>9</sub> است که از واکنش‌های تبدیل کاتالیستی<sup>۲</sup> و مولکول‌شکنی<sup>۳</sup> نفتا به‌دست می‌آیند. از هر دو فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن و تسهیم نامتناسب، می‌توان تولوئن را به زایلین و بنزن تبدیل کرد. از این دو فرایند در بیشتر کمپلکس‌های آروماتیک استفاده می‌شود تا مقدار تولید پارا-زایلین در تبدیل کاتالیستی افزایش یابد [۱۴]. واکنش ترانس‌آلکیل‌دارشدن به‌صورت ترمودینامیکی کنترل می‌شود و ترکیب تعادلی آروماتیک با نسبت تعداد گروه‌های متیل به تعداد حلقه‌های بنزن در سامانه (نسبت M/R) تعیین می‌شود. در فرایند تسهیم نامتناسب تولوئن خالص، نسبت M/R برابر با یک است. در عمل، با افزایش درصد

آروماتیک‌های سنگین و به‌ویژه A<sub>9</sub> و A<sub>10</sub> در تغذیه، نسبت M/R افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت A<sub>9</sub> در تغذیه تولوئن، بازده زایلین به ازای بازده بنزن افزایش می‌یابد. از این‌رو، فرایند ترانس‌آلکیل-دارشدن برای تولید زایلین مناسب‌تر از فرایند تسهیم نامتناسب است. بیشینه بازده تولید زایلین از نظر تعادل ترمودینامیکی در نسبت M/R برابر با ۲ روی می‌دهد. بنابراین، فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن برای پالایشگاه‌هایی مناسب‌تر است که دارای واحد مولکول‌شکنی نفتا هستند و در این واحدها، A<sub>9</sub> اضافی تولید می‌شود و یا برای بازارهایی کارایی دارند که تقاضا برای زایلین بیشتر از بنزن است [۱۵ و ۱۶]. در میان زئولیت‌های تجاری، ZSM-5 گزینه‌پذیری و پایداری زیادی در واکنش‌های ترانس‌آلکیل‌دارشدن دارد. از این‌رو، قابلیت کاربرد در فرایند ترانس‌آلکیل‌دارشدن تولوئن برای تولید بنزن و زایلین در دماهایی به-نسبت بالا (۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس) را دارد [۱۷ و ۱۸]. از طرفی دیگر، زئولیت ZSM-5، برای همپارش<sup>۴</sup> زایلین نیز مناسب است، ولی هنگامی که مقدار اتیل‌بنزن در تغذیه زیاد باشد، فرایند آلکیل‌زدایی با مشکل مواجه می‌شود [۱۹]. اگر زئولیت ZSM-5 تحت عملیات‌ها و عوامل متفاوت قرار گیرد، می‌توان آن را به گونه‌ای طراحی کرد که پارا-زایلین فراورده اصلی فرایند باشد [۲۰]. در صورتی که آروماتیک‌های C<sub>9</sub><sup>+</sup> مقدارهای زیادی ۵،۳،۱-تری‌متیل‌بنزن دارند، مشکلاتی در هنگام استفاده از زئولیت‌های ZSM-5 ایجاد می‌شود؛ زیرا ۵،۳،۱-تری‌متیل‌بنزن دارای قطر بزرگی است که نمی‌تواند وارد حفره‌های زئولیت ZSM-5 شود و تحت واکنش قرار نمی‌گیرد. از این‌رو، غلظت آن در بخش بازیافت افزایش می‌یابد و لازم است که به‌طور متناوب جریان آروماتیک‌های C<sub>9</sub> پاکسازی شود تا غلظت ۱،۳،۵-تری‌متیل‌بنزن به مقدار قابل‌قبولی کاهش یابد [۲۱]. در تولید مخلوط زایلین از بنزن، تولوئن و هیدروکربن‌های آروماتیک C<sub>9</sub> و بالاتر، اولفین‌های به‌دست آمده باید به سرعت هیدروژن‌دار شوند؛ در غیر

خریداری شدند. ۵،۱ پنتان‌دی‌آمین، ۶،۱ هگزان‌دی‌آمین و تتراپروپیل‌آمونیم بروماید از شرکت Degussa آلمان تهیه شدند.

#### ساخت کاتالیست زئولیتی

در پژوهش حاضر، سنتز زئولیت به روش آب‌گرمایی با استفاده از ژل آریخت و واکنش بین سل آلومینات و سیلیکات یا سیلیکا با دماها و زمان‌های متفاوت انجام شد. مقدار  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بر مبنای نمونه صنعتی در نظر گرفته شد که به ترتیب ۰/۵۲ و ۰/۴۵ درصدوزنی بود. در ابتدا دو محلول A و B ساخته شد. محلول A شامل ۵/۲۲ گرم سیلیکا، ۵۳ گرم آب، ۱/۵ گرم سود سوزآور و ۱/۳ گرم تتراپروپیل‌آمونیم بروماید و محلول B شامل ۱/۴ سدیم آلومینات به همراه ۲۰ گرم آب بود. در ابتدا هر دو محلول به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد تا همگن شود، سپس محلول B را به محلول A به صورت قطره‌قطره افزوده و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قراردادده شد تا همگن شود. پس از اختلاط کامل واکنشگرها، عملیات پیرسازی مخلوط بی‌رنگ به دست آمده در دمای اتاق در ۳ ساعت همراه با هم‌زدن انجام پذیرفت تا ترکیب‌ها به‌طور کامل آب‌کافت شوند. پس از پایان مرحله پیرسازی، محلول غلیظ به دست آمده به یک واکنشگاه تفلونی فولاد پادزنگ منتقل شد تا عملیات بلوری شدن ژل به دست آمده در دما و ساعت مورد نظر صورت گیرد. پس از پایان مرحله بلوری - شدن، واکنشگاه از آون بیرون آورده شد و کاتالیست با آب مقطر شسته شد تا pH خروجی قیف شستشو به حدود ۷ برسد (pH اولیه در حدود ۱۱ بود). بدین منظور محتوی واکنشگاه داخل یک بشر ۲ لیتری ریخته و به آن ۱/۵ لیتر آب مقطر افزوده شد و برای مدت ۶۰ دقیقه با همزن مکانیکی با دور ۶۰۰ rpm در دمای اتاق هم‌زده شد. در مدت هم‌زدن، ۰/۲ درصد حجمی ماده لخته‌ساز به آن افزوده شد. پس از پایان هر مرحله شستشو، محلول به حالت ساکن گذاشته شد تا ته‌نشین شود. عملیات شستشو چند بار تکرار شد تا pH خروجی قیف شستشو به پایین‌تر از ۷ برسد. رسوب

این صورت، اولفین‌ها به‌طور مجدد آلکیل‌دار شده و به هیدروکربن‌های آروماتیک تبدیل می‌شوند و سرعت تبدیل هیدروکربن‌های آروماتیک  $\text{C}_9$  و بالاتر را کاهش می‌دهند [۲۲]. همچنین، فرایند ترانس آلکیل‌دار شدن تولوئن و آروماتیک‌های  $\text{C}_9^+$  بر کاتالیست‌های زئولیتی حاوی فلزات نجیب صورت می‌گیرد. از زئولیت‌های حاوی فلزهای متفاوتی چون Ni، Cu، Pt، و غیره برای واکنش ترانس آلکیل‌دار شدن استفاده شده است [۲۳ تا ۲۵]. افزودن فلزها به کاتالیست‌های زئولیتی با هدف افزایش طول چرخه‌های عملیاتی انجام می‌گیرد، ولی با مشارکت فلزها، واکنش‌های جانبی اشباع آروماتیک‌ها افزایش چشمگیری می‌یابد، زیرا مولکول‌شکنی هیدروژنی آلکیل‌بنزن‌ها و اشباع آروماتیک‌ها موجب تشکیل مواد غیرآروماتیک می‌شود که بازده آروماتیک‌ها را کاهش و گرمای واکنش را افزایش می‌دهد و کیفیت فراورده‌ها را خراب می‌کند [۲۶]. با توجه به استفاده از کاتالیست ترانس آلکیل‌دار شدن تولوئن با آروماتیک  $\text{C}_9$  در صنعت پتروشیمی کشور، هدف این پژوهش، ساخت کاتالیست مصرفی در کشور و بومی‌سازی و جایگزینی آن با کاتالیست خارجی بود. در این مطالعه، کاتالیست زئولیتی ZSM-5 در آزمایشگاه تحقیق و توسعه پتروشیمی بندرامام تهیه و پس از شناسایی به جای کاتالیست خارجی در دستگاه سامانه پایلوت آزمون شد و بازدهی آن با نمونه خارجی مقایسه شد.

#### بخش تجربی

##### مواد مورد استفاده

سدیم سیلیکات، تترااتیل‌اورتوسیلیکات، سیلیکای کلئیدی، آلومینیم سولفات ۱۶ آب، آلومینیم نیترات، سدیم آلومینات، سود سوزآور، نیتریک اسید ۶۳ درصد، سولفوریک اسید ۹۸ درصد و استیک اسید از ترکیب‌های مورد استفاده در پژوهش حاضر هستند که از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. پیوندها غیرآلی شامل بنتونیت و کائولن از شرکت فرآوری معدنی سپیدپودر سمنان

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

مولد ۴۰ kV، ۴۰ mA بود. نمونه زئولیت در گستره  $2\theta$  برابر با ۱ تا  $80^\circ$  رویش شد.

#### بررسی کارایی کاتالیست زئولیتی تهیه شده

کارایی کاتالیست تهیه شده با استفاده از خوراک ترکیبی با ۶۰ درصد تولوئن و ۴۰ درصد آروماتیک C<sub>9</sub> در واکنش ترانس آلکیل دارشدن بررسی و ارزیابی شد. آزمون بررسی عملکرد کاتالیستی در یک واکنشگاه آزمایشگاهی بستر ثابت با قطر داخلی ۲۰ میلی متر و ارتفاع ۹۰ سانتی متر انجام و در هر آزمایش از ۱۰ گرم کاتالیست استفاده شد. ابتدا واکنشگاه باز و به طور کامل شسته شد. سپس، به مدت ۱۵ دقیقه در آن قرار گرفت تا خشک شود. قسمت انتهایی واکنشگاه با سرامیک بال و پشم سنگ پر شد و ۱۰ گرم کاتالیست درون واکنشگاه ریخته شد. روی کاتالیست ها نیز با سرامیک بال و پشم سنگ پر شدند تا خوراک پس از وارد شدن به واکنشگاه، به طور ناگهانی خارج نشود و به درستی و به آرامی با کاتالیست ها در تماس باشد. برای راه اندازی دستگاه، ابتدا مسیر لوله ها و واکنشگاه با نیتروژن تمیز شد. سپس، کپسول هیدروژن باز شد و فشار به آرامی تا ۲۵ بار بالا رفت. هم زمان با بالا بردن فشار، دما به آرامی در دمای مورد نظر تنظیم شد. همچنین، جریان هیدروژن با توجه به طراحی آزمایش تنظیم شد. هنگامی که دما و فشار ثابت شدند و نوسان خیلی ناچیز شد، ابتدا جریان پمپ تنظیم و سپس، پمپ روشن شد. پس از آن، شیر خوراک باز شد تا خوراک وارد پمپ و سپس وارد واکنشگاه شود. برای نمونه گیری، هنگامی که دما و فشار ثابت شدند، پس از ۴۱ دقیقه، نمونه اول و پس از ۵۵ دقیقه نمونه دوم گرفته شد و در توالی زمانی متفاوت نمونه گیری های دیگر نیز انجام شد. لازم به ذکر است که در هر روز، ۳ نمونه گرفته شد و برای روز بعد واکنشگاه شسته و کاتالیست تعویض شد. هر کاتالیست با توجه به نرم افزار، نیاز به ۹ نمونه داشت که در مجموع ۱۸ نمونه جمع آوری شد. با توجه به گرفتن ۳ نمونه در هر روز، نمونه گیری ۶ روز به طول انجامید. واکنش های آلکیل دارشدن انجام شده در شکل ۱ آورده شده اند.

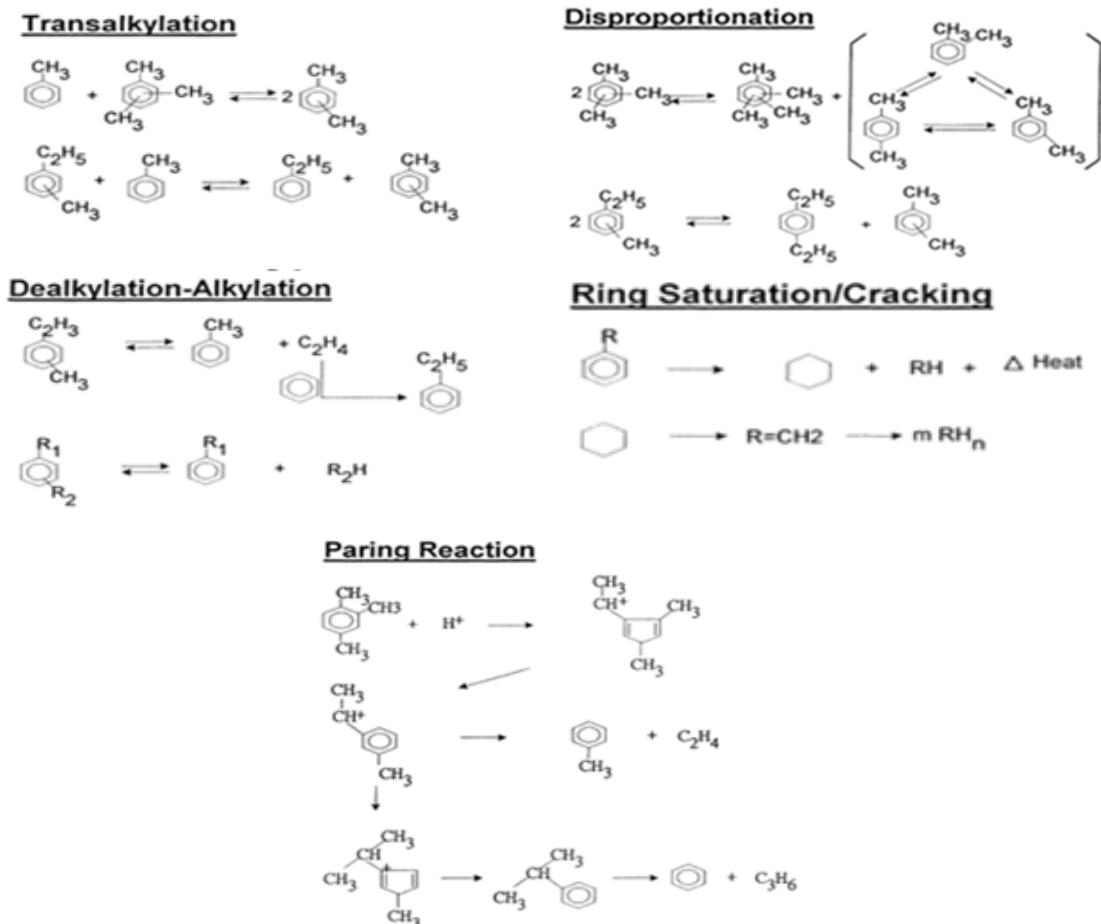
به دست آمده به درون بوتله چینی منتقل و در داخل آن قرار داده شد. دمای آن در یک ساعت، به دمای مورد نظر رسانده و برای مدتی مشخص در همین دما نگه داشته شد تا نمونه خشک شود. سپس، نمونه برای کلسینه شدن، داخل یک لوله استوانه ای شکل از جنس کوارتز قرار داده شد. این لوله در داخل کوره گذاشته و جریان هوای خالص در داخل آن برقرار شد. به همراه عبور جریان هوا، دمای بستر با سرعت گرمایش ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط به دمای ۸۲۰ درجه سلسیوس رسانده و ۵ ساعت در این دما نگه داشته شد. پس از پایان این مرحله و خنک شدن کوره، کاتالیست کلسینه شده برای انجام عملیات آزمون واکنشگاهی نگهداری شد. همه نمونه ها به همین روش ساخته، آماده سازی و در فرایند ترانس آلکیل دارشدن به کار گرفته شدند. تاثیر مدت و دمای بلوری شدن بر کاتالیست تهیه شده بررسی و بهینه شدند. بهینه سازی بر مبنای مقایسه با کاتالیست صنعتی صورت پذیرفت. جدول ۱ نشان دهنده زمان و دمای مورد بررسی در فرایند بلوری شدن را نشان می دهند.

جدول ۱ دما و مدت به کار گرفته شده برای تهیه کاتالیست

دما (درجه سلسیوس)	۱۲۵	۱۵۰	۱۷۵	۲۰۰
مدت (دقیقه)	۱۲	۲۴	۲۲	۱۲۰

#### تعیین ویژگی های کاتالیست

برای ریخت شناسی سطح جاذب، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل SIGMA VP-500 ساخت شرکت ZEISS به کار گرفته شد. برای اندازه گیری سطح ویژه، اندازه و حجم تخلخل کاتالیست، از آزمون BET با دستگاه BET مدل BELSORP ساخت کشور ژاپن و گاز نیتروژن استفاده شد. برای شناسایی بلورهای تشکیل شده جاذب، دستگاه پراش سنج XRD مدل X<sup>2</sup> Pert Pro ساخت شرکت Panalyticalm با منبع تابش CuK $\alpha$  به کار گرفته شد. طول موج تابشی ۱/۵۴ آنگستروم با



شکل ۱ واکنش‌های ترانس آلکیل‌دارشدن

و اتیل‌بنزن تولید می‌شود. در واکنش‌های بعدی به ترتیب آلکیل-زدائی آلکیل بنزن‌ها، اشباع حلقه‌ها و کراکینگ انجام و در پایان در واکنش تعادلی سوم، تری‌متیل‌بنزن با کربوکاتیون حلقوی ۵ عضوی با اتیلن به تعادل می‌رسد.

#### طراحی آزمایش

طراحی آزمایش با نرم افزار Design expert نسخه ۱۱ به روش سطح پاسخ<sup>۱</sup> با هدف طراحی آماری آزمایش‌ها، تحلیل داده‌ها

در واکنش اول، تولوئن با تری‌متیل‌بنزن واکنش می‌دهد تا زایلین تولید شود. در واکنش دوم، اتیل‌متیل‌بنزن با تولوئن واکنش می‌دهد تا اتیل‌بنزن به همراه زایلین تولید شود. در واکنش سوم، در فرایند تسهیم نامتناسب، تری‌متیل‌بنزن موجب تولید زایلین و تترامتیل‌بنزن می‌شود. در واکنش چهارم، اتیل‌بنزن با دی‌اتیل‌بنزن و زایلین به تعادل می‌رسد. در واکنش پنجم، ابتدا اتیل‌متیل‌بنزن در طی واکنش آلکیل‌زدائی به تولوئن و اتیلن تبدیل می‌شود. در واکنش ششم، اتیلین با بنزن واکنش می‌دهد

1. Response surface methodology (RSM)

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

به بنزن) بود. رفتار سامانه برپایه مدل تجربی چندجمله‌ای مرتبه دوم<sup>۶</sup> مطابق معادله زیر بررسی شد [۲۷].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

که در آن  $y$  پاسخ،  $\beta_0$  ضریب ثابت،  $\beta_i$  ضریب اندرکنش خطی<sup>۷</sup>،  $\beta_{ii}$  ضرایب اندرکنش مربعی<sup>۸</sup> و  $\beta_{ij}$  ضرایب اندرکنش مرتبه دوم،  $X_i$  متغیرها و  $e$  باقی‌مانده<sup>۹</sup> هر آزمایش است. با تحلیل وردایی بر پایه مدل مذکور اندرکنش بین همه عامل‌های موثر در فرایند و پاسخ ارزیابی شد. کیفیت برازش<sup>۱۰</sup> مدل چندجمله‌ای با ضریب تعیین<sup>۱۱</sup> ( $R^2$ ) و معناداربودن آماری<sup>۱۲</sup> مدل با آزمون F فیشر<sup>۱۳</sup> در این برنامه واپایش شد.

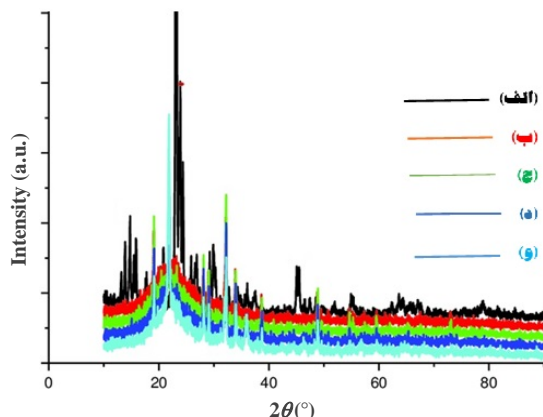
و بهینه‌سازی انجام شد. سپس، یکی از طرح‌های آزمایش در این روش یعنی طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) انتخاب شد. ۲ عامل اصلی دما و  $WHSV^2$  در ۵ سطح  $-\alpha$  (کمینه)،  $-1$  (صفر (مرکزی))،  $+1$  و  $+\alpha$  (بیشینه) انتخاب شد (جدول ۲). طراحی شامل ۴ آزمایش در نقاط فاکتوری<sup>۳</sup>، ۴ آزمایش در نقاط محوری<sup>۴</sup> و ۴ مرتبه تکرار نقاط مرکزی<sup>۵</sup> که برابر ۳ در نظر گرفته شد و در مجموع ۱۱ آزمایش انجام شد. شرایط عملیاتی واحد ۷۰۰ پتروشیمی بوعلی سینا شامل  $WHSV$  در گستره ۱٫۵ تا ۲٫۵، ترکیب خوراک متناسب با ۶۰ درصد تولوئن و ۴۰ درصد آروماتیک C<sub>9</sub>، دما در گستره ۳۴۰ تا ۴۲۰ درجه سلسیوس و فشار برابر با ۲۸ barg بود. عامل‌های وابسته شامل کسر مولی بنزن و زایلین در فرآورده‌ها، درصد تبدیل خوراک و گزینش‌پذیری (نسبت زایلین

جدول ۲ شرایط آزمایش‌های واکنشگاهی فرایند ترانس آلکیل‌دارشدن

آزمایش	دما (°C)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	درصد تبدیل		جریان هیدروژن (ml/min)	جریان پمپ (ml/min)	درصد گزینش‌پذیری	
			نمونه صنعتی	نمونه آزمایشگاهی			نمونه صنعتی	نمونه آزمایشگاهی
۱	۳۴۰	۱٫۵	۵۲٫۵	۰٫۲۹۰	۲۴	۲۶	۴۳	۳۲
۲	۴۲۰	۱٫۵	۵۲٫۵	۰٫۲۹۰	۴۶	۴۹	۲۲	۲۰
۳	۳۴۰	۲٫۵	۸۷٫۵	۰٫۴۸۴	۱۰	۱۰	۴۶	۴۳
۴	۴۲۰	۲٫۵	۸۷٫۵	۰٫۴۸۴	۳۲	۳۱	۴۴	۴۱
۵	۳۲۳	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۱۳	۱۲	۳۶	۳۰
۶	۴۳۷	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۴۶	۵۳	۲۰	۱۹
۷	۳۸۰	۱٫۳	۴۵٫۲	۰٫۲۵۰	۴۱	۴۹	۴۱	۳۷
۸	۳۸۰	۲٫۷	۹۴٫۹	۰٫۵۲۵	۱۸	۱۹	۵۸	۵۴
۹	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۹	۴۹	۳۹	۳۷
۱۰	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۷	۴۴	۴۳	۴۰
۱۱	۳۸۰	۲٫۰	۷۰٫۰	۰٫۳۸۸	۳۹	۴۵	۳۶	۴۳

- |                                    |  |                                 |
|------------------------------------|--|---------------------------------|
| 1. Central composite designs (CCD) | 2. Weight hourly space velocity (WHSV) | 3. Factorial points             |
| 4. Axial points                    | 5. Central points                      | 6. Polynomial model (Quadratic) |
| 7. Linear interaction coefficients | 8. Quadratic interaction coefficients  | 9. Residuals                    |
| 10. Fit of model                   | 11. Coefficient of determination       | 12. Statistical significance    |
| 13. Fisher's F-test                |  |                                 |

می‌شود سطح موثر کاتالیست، افزایش و در نتیجه ویژگی کاتالیستی بهبود یابد. در این مطالعه از نمونه حدواسط (دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۱۲ ساعت) برای فرایند کاتالیستی استفاده شد.



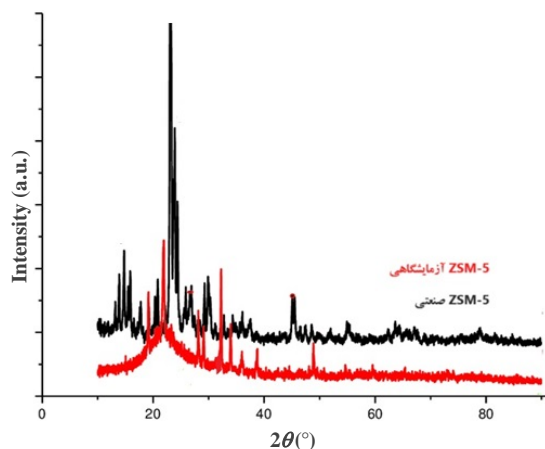
شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های ZSM-5 صنعتی (الف) و سنتز شده در دماهای ۹۰ (ب)، ۱۲۰ (ج)، ۱۵۰ (د) و ۲۰۰ درجه سلسیوس (و)

شکل ۴ نشان‌دهنده هم‌دماهای جذب و واجذب برای کاتالیست صنعتی و کاتالیست آزمایشگاهی تهیه شده (دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۱۲ ساعت) است. با توجه به نمودار-ها، هم‌دما جذب از نوع IV است. در فشارهای نسبی پایین، برپایه هم‌دما جذب، عدم وجود حفره‌های میکرو قابل تشخیص است. با افزایش فشار، شیب تندی بر نمودار هم‌دما ایجاد می‌شود که بیانگر افزایش جذب نیتروژن و وجود میان‌حفره‌ها است. سطح BET برای کاتالیست صنعتی و تهیه شده به ترتیب ۱۴۶ و  $m^2/g$  ۱۲۲ محاسبه شده است. نتیجه‌های BET در جدول ۳ قابل مشاهده است.

## نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های زئولیت تهیه شده

الگوهای XRD نمونه‌های ZSM-5 صنعتی و سنتز شده آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این الگوها و مقایسه آن‌ها، حضور فاز بلوری ZSM-5 در ساختار کاتالیست قابل مشاهده است. الگوی XRD نمونه آزمایشگاهی برپایه معادله شرر می‌تواند موید ساختاری با اندازه بلور کوچکتر باشد. تعدد قله‌های مشاهده شده در  $2\theta$  برابر با ۱۵ تا ۲۰° برای نمونه صنعتی، در الگوی کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی واضح نیست که نشان از درصد تبلور کمتر نمونه آزمایشگاهی در مقایسه با نمونه صنعتی دارد. البته سایر پیک‌های مشخصه برای هر دو کاتالیست قابل مشاهده است که بیانگر ساختار کلی ZSM-5 است.

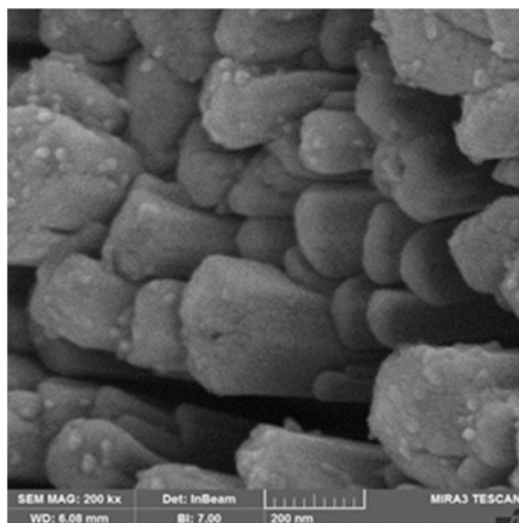


شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده و آزمایشگاهی

تاثیر دمای فرایند آب‌گرمایی بر ویژگی‌های ساختاری و میزان تبلور نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس بررسی شد. شکل ۳ تاثیر دمای فرایند بلوری شدن بر کاتالیست ZSM-5 را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و به کارگیری معادله شرر، می‌توان گفت افزایش دما موجب افزایش اندازه بلورهای کاتالیست تهیه شده و نیز افزایش بلورینگی شده است. پایین بودن اندازه بلورهای کاتالیست موجب

تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...

شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ذره‌ها ریخت و پراکندگی یکنواختی دارند. همچنین، به نظر می‌رسد بیشتر ذره‌ها شکل بلوری منظم دارند.

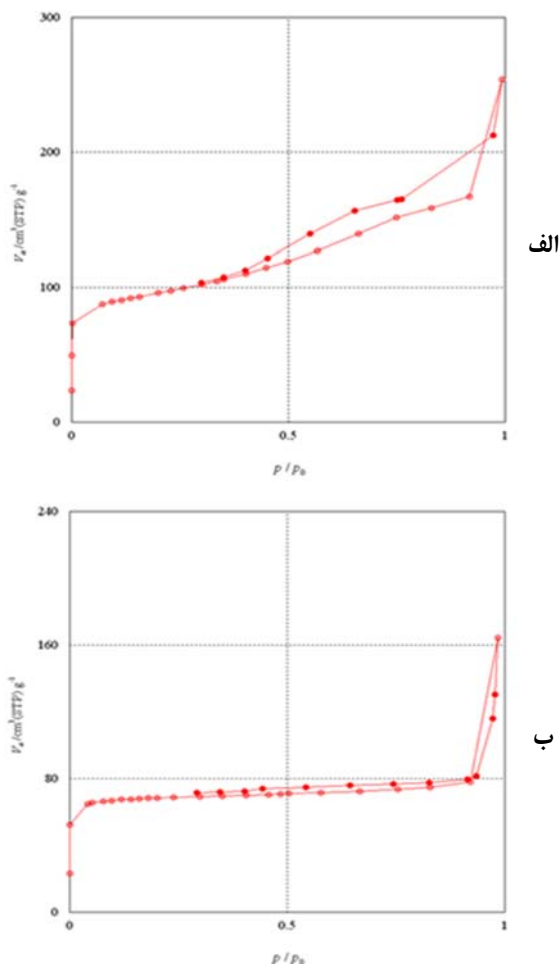


شکل ۵ تصویر SEM کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی

#### تحلیل آماری

تحلیل وردایی نتیجه‌های طراحی آزمایش برای کاتالیست صنعتی و تهیه شده انجام شد. مقدار F برای مدل‌های گزینش-پذیری (نسبت زایلین به بنزن) کاتالیست‌های صنعتی و سنتزی به ترتیب برابر ۱۵۹/۰ و ۳۰/۵ بود که نشان دهنده معنادار بودن آن‌ها بود. با توجه به جدول‌ها، برای گزینش‌پذیری کاتالیست صنعتی و تهیه شده همه متغیرها و همچنین، برهم کنش آن‌ها دارای تاثیر چشمگیر هستند.

مدل‌های مربعی پیش‌بینی کننده درصد تبدیل و درصد گزینش‌پذیری برای کاتالیست‌های صنعتی و تهیه شده به صورت بدون بعد در زیر ارائه شده‌اند (معادله‌های ۲ تا ۵).



شکل ۴ نتیجه‌های جذب-واجذب نیتروژن برای کاتالیست تهیه شده آزمایشگاهی (الف) و نمونه صنعتی (ب)

جدول ۳ ویژگی‌های به دست آمده کاتالیست‌ها با روش BET

مشخصات کاتالیست	کاتالیست تهیه شده	کاتالیست صنعتی
سطح ویژه ( $m^2/g$ )	۱۲۲	۱۴۶
حجم منافذ ( $cm^3/g$ )	۰/۲۲۲	۰/۲۹۴
قطر منافذ (nm)	۱/۳۳	۱/۶۴

$$S_{\text{کاتالیست صنعتی}} = 39,33 - 5,682 A + 6,162 B + 4,750 AB - 5,627 A^2 + 5,138 B^2 \quad (2)$$

$$S_{\text{کاتالیست تهیه‌شده}} = 40,00 - 3,681 A + 7,045 B + 2,500 AB - 7,918 A^2 + 2,501 B^2 \quad (3)$$

$$X_{\text{کاتالیست صنعتی}} = 38,34 + 11,292 A - 7,601 B - 3,1E-15 AB - 4,708 A^2 - 4,891 B^2 \quad (4)$$

$$X_{\text{کاتالیست تهیه‌شده}} = 46,01 + 12,706 A - 9,596 B - 0,500 AB - 7,675 A^2 - 7,224 B^2 \quad (5)$$

حول یک خط راست بودند. به بیان دیگر، می‌توان گفت که از توزیع بهنجار برخوردار بودند.

شکل‌های ۸ و ۹ تاثیر برهم‌کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های صنعتی و تهیه‌شده را نشان می‌دهند. با توجه به این شکل‌ها می‌توان گفت تاثیر برهم‌کنش این دو عامل بر گزینش‌پذیری پیچیده است ولی برای درصد تبدیل، افزایش WHSV مستلزم افزایش دما است تا بتواند اثر منفی WHSV بر درصد تبدیل را کاهش دهد.

#### بهینه‌سازی فرایند

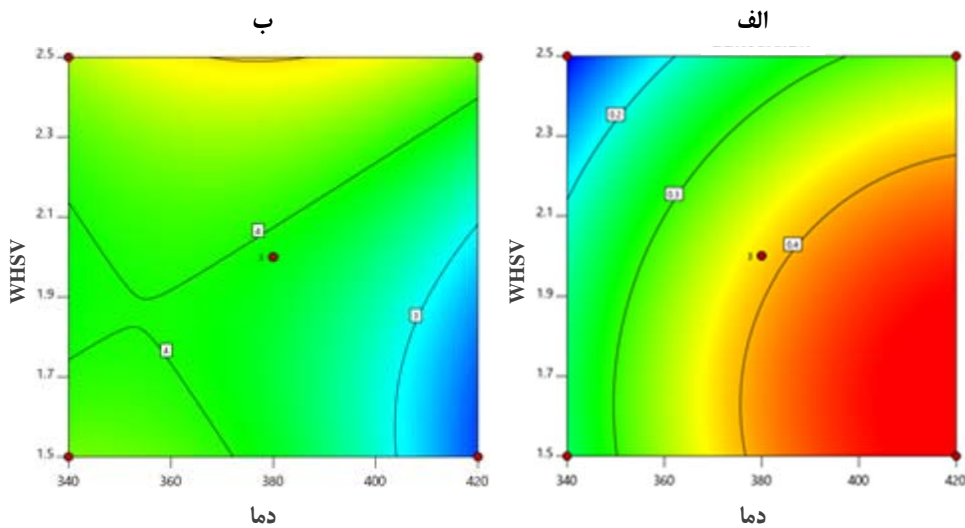
در مرحله آخر طراحی آزمایش، بهینه‌سازی فرایند به روش RSM انجام گرفت با توجه به معادله‌های یادشده برای کاتالیست صنعتی، بیشترین درصد تبدیل برابر ۵۸ در دمای ۳۸۳ درجه سلسیوس و در WHSV برابر با ۲٫۷ به‌دست آمد. در حالی که برای کاتالیست تهیه‌شده بیشترین درصد تبدیل برابر ۵۵ در دمای ۳۲۳ درجه سلسیوس و در WHSV برابر با ۲٫۷ به‌دست آمد. همچنین، برای کاتالیست صنعتی بیشترین درصد گزینش‌پذیری برابر با ۶۵ در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱٫۳ محاسبه شد. درحالی‌که بیشترین درصد گزینش‌پذیری برای کاتالیست تهیه‌شده، برابر با ۷۷ در همان دما و WHSV به‌دست آمد.

در معادله‌های ۲ تا ۵، S درصد تبدیل، X درصد گزینش‌پذیری کاتالیست‌ها، A بیانگر دما و B بیانگر WHSV هستند برای مدل‌های گزینش‌پذیری و درصد تبدیل ارائه‌شده برای کاتالیست صنعتی، ضریب تعیین ( $R^2$ ) به‌ترتیب برابر با ۰٫۹۷ و ۰٫۹۹ و ضریب تعدیل‌شده ( $R^2_{\text{adjusted}}$ ) به‌ترتیب برابر با ۰٫۹۵ و ۰٫۹۸ بودند. همچنین، مدل‌های ارائه‌شده برای کاتالیست تهیه‌شده، به‌ترتیب دارای ضریب تعیین ۰٫۹۷ و ۰٫۹۸ و ضریب تعدیل‌شده ۰٫۹۶ و ۰٫۹۵ بودند. تفاوت مهم میان این ضریب‌ها، این است که ضریب تعیین فرض می‌کند که هر متغیر مستقل مشاهده‌شده در مدل، تغییرهای موجود در متغیر وابسته را تبیین می‌کند. بنابراین، درصد نشان‌داده‌شده با ضریب تعیین با فرض تاثیر همه متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته است. در صورتی که درصد نشان‌داده‌شده با ضریب تعیین تعدیل‌شده فقط به‌دست‌آمده از تاثیر واقعی متغیرهای مستقل مدل بر متغیر وابسته است. تفاوت دیگر، این است که مناسب بودن متغیرها برای مدل با ضریب تعیین بالا هم مشخص نیست، در صورتی که می‌توان به مقدار برآوردشده ضریب تعیین تعدیل‌شده اعتماد کرد.

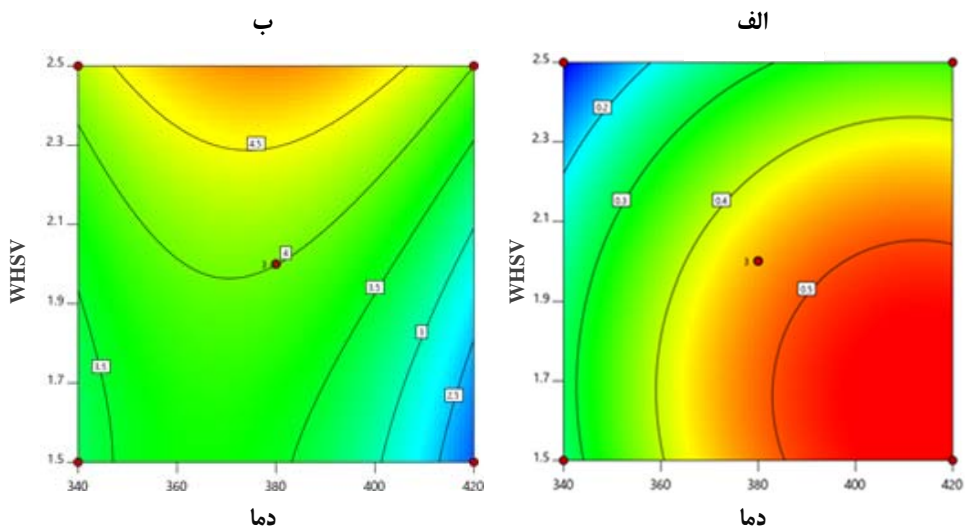
یکی دیگر از فرض‌های در نظر گرفته‌شده در وایازش آن است که دارای خطاهای توزیع بهنجار با میانگین صفر هستند. در صورت عدم برقراری این فرض، نمی‌توان از وایازش استفاده کرد. در توزیع باقی‌مانده‌ها برای مدل‌های درصد تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست صنعتی و تهیه‌شده، پراکنندگی داده‌ها



تولید کاتالیست زئولیتی ZSM-5 و ارزیابی آن در واکنش ترانس ...



شکل ۸ تاثیر برهم کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل (الف) و گزینش پذیری (ب) کاتالیست صنعتی



شکل ۹ تاثیر برهم کنش دما و WHSV بر درصد تبدیل (الف) و گزینش پذیری (ب) کاتالیست تهیه شده

بلورینگی کاتالیست تهیه شده، شد که با معادله شرر همخوانی دارد. همچنین، افزایش مدت زمان بلورسازی اندازه ذره های کاتالیست را افزایش داد. دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و مدت ۱۲۰ دقیقه به عنوان مقدارهای بهینه برای ساخت کاتالیست ZSM-5 به دست آمدند. نتیجه های طراحی آزمایش نشان داد دما و WHSV بر درصد تبدیل و گزینش پذیری هر دو کاتالیست

## نتیجه گیری

در این مطالعه کاتالیست زئولیتی ZSM-5 با روش آب- گرمایی تهیه و ویژگی های آن با نمونه صنعتی مقایسه شد. برپایه الگوهای XRD نمونه تهیه شده دارای ساختار ZSM-5 و دانه های بلوری کوچکتری در مقایسه با نمونه صنعتی بود. افزایش دمای بلورسازی موجب افزایش اندازه بلورهای و نیز مقار

بهبه‌سازی فرایند به روش RSM انجام گرفت. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، برای کاتالیست صنعتی در دمای ۴۳۷ درجه سلسیوس و WHSV برابر با ۱/۳، بیشترین درصد گزینش - پذیرگی ۶۵ و برای کاتالیست تهیه‌شده در همان دما و WHSV برابر با ۷۷ به‌دست آمد. این نتیجه نشان می‌دهد که کاتالیست تهیه‌شده نسبت به نمونه صنعتی از کارایی بهتری برخوردار است و درصد گزینش‌پذیری آن حدود ۱۸/۵ درصد بهبود یافته است.

تاثیرگذار بودند. مدل‌های پیش‌بینی‌کننده درصدهای تبدیل و گزینش‌پذیری هر دو کاتالیست محاسبه و نتیجه‌ها نشان داد که از دقت بالایی برخوردار هستند. بررسی دما در طراحی آزمایش نشان داد که درصد تبدیل خوراک به بنزن و زایلین با افزایش دما افزایش می‌یابد. این در حالی است که گزینش‌پذیری دچار کاهش شد. بررسی تاثیر WHSV بر کارایی هر دو کاتالیست نشان داد که افزایش WHSV موجب کاهش درصد گزینش‌پذیری و افزایش درصد تبدیل می‌شود. در مرحله آخر طراحی آزمایش،

## مراجع

- [1] Chen X, Yan W, Shen W, Yu J, Cao X, Xu R. Morphology control of self-stacked silicalite-1 crystals using microwave-assisted solvothermal synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007;104(1):296–304. doi: [org/10.1016/j.micromeso.2007.05.015](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.015)
- [2] Inagaki S, Shinoda S, Kaneko Y, Takechi K, Komatsu R, Tsuboi Y, et al. Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins. *ACS Catal.* 2013;3(1):74–8. doi: [org/10.1021/cs300426k](https://doi.org/10.1021/cs300426k)
- [3] Ji Y, Yang H, Yan W. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review. *Catalysts.* 2017;7(12):637. doi: [org/10.3390/catal7120367](https://doi.org/10.3390/catal7120367)
- [4] Li Z, Jiang X, Xiong G, Nie B, Liu C, He N, et al. Towards the preparation of binderless ZSM-5 zeolite catalysts: The crucial role of silanol nests. *Catal Sci Technol.* 2020;10(23):7829–41. doi: [org/10.1039/D0CY01289K](https://doi.org/10.1039/D0CY01289K)
- [5] Serra JM, Guillon E, Corma A. A rational design of alkyl-aromatics dealkylation–transalkylation catalysts using C<sub>8</sub> and C<sub>9</sub> alkyl-aromatics as reactants. *J Catal.* 2004;227(2):459–69. doi: [org/10.1016/j.jcat.2004.08.006](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.08.006)
- [6] Ivashkina E, Khlebnikova E, Dolganova I, Dolganov I, Khroyan LA. Mathematical modeling of liquid-phase alkylation of benzene with ethylene considering the process unsteadiness. *Ind Eng Chem Res.* 2020;59(32):14537–43. doi: [org/10.1021/acs.iecr.0c02660](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02660)
- [7] Alotaibi A, Bayahia H, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov I V. Selective alkylation of benzene with propane over bifunctional Pt-heteropoly acid catalyst. *ACS Catal.* 2015;5(9):5512–8. doi: [org/10.1021/acscatal.5b01102](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01102)
- [8] Caeiro G, Carvalho RH, Wang X, Lemos MANDA, Lemos F, Guisnet M, et al. Activation of C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts. *J Mol Catal A Chem.* 2006;255(1):131–58. doi: [org/10.1016/j.molcata.2006.03.068](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.068)
- [9] Corma A, Llopis FJ, Martínez C, Sastre G, Valencia S. The benefit of multipore zeolites: Catalytic behaviour of zeolites with intersecting channels of different sizes for alkylation reactions. *J Catal.* 2009;268(1):9–17. doi: [org/10.1016/j.jcat.2009.08.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.012)
- [10] Khlebnikova E, Ivashkina E, Dolganova I. Benzene alkylation with ethylene: The way to increase the process efficiency. *Chem Eng Process - Process Intensif.* 2017;120:234–40. doi: [10.1016/j.cep.2017.07.002](https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.002)
- [11] Liu K, Xie S, Liu S, Xu G, Gao N, Xu L. Catalytic role of different pore systems in MCM-49 zeolite for liquid alkylation of benzene with ethylene. *J Catal.* 2011;283(1):68–74. doi: [org/10.1016/j.jcat.2011.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.07.004)
- [12] Liu K, Xie S, Xu G, Li Y, Liu S, Xu L. Effects

- of NaOH solution treatment on the catalytic performances of MCM-49 in liquid alkylation of benzene with ethylene. *Appl Catal A Gen.* 2010;383(1):102–11. doi: [org/10.1016/j.apcata.2010.05.029](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.029)
- [13] Zhu Z, Chen Q, Zhu W, Kong D, Li C. Catalytic performance of MCM-22 zeolite for alkylation of toluene with methanol. *Catal Today.* 2004;93–95:321–5. doi: [org/10.1016/j.cattod.2004.06.008](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.008)
- [14] Al-Kinany MC, Al-Megren HA, Al-Ghilan EA, Edwards PP, Xiao T, Al-Shammari AS, et al. Selective zeolite catalyst for alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene. *Appl Petrochemical Res.* 2012 Nov 2;2(3–4):73–83. doi: [org/10.1007/s13203-012-0022-6](https://doi.org/10.1007/s13203-012-0022-6)
- [15] Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, Bazmi M. Application of D-optimal experimental design in nano-sized ZSM-5 synthesis for obtaining higher crystallinity. *Cryst Res Technol.* 2014;49(6):366–75. doi: [org/10.1002/crat.201300434](https://doi.org/10.1002/crat.201300434)
- [16] Hu H, Zhang Q, Cen J, Li X. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum. *Catal Commun.* 2014;57:129–33. doi: [org/10.1016/j.catcom.2014.08.017](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.017)
- [17] Franck H-G, Stadelhofer JW. *Industrial aromatic chemistry: Raw materials· processes· products.* Germany: Springer Science & Business Media; 2012.
- [18] Chen S, Zhang N, Narváez Villarrubia CW, Huang X, Xie L, Wang X, et al. Single Fe atoms anchored by short-range ordered nanographene boost oxygen reduction reaction in acidic media. *Nano Energy.* 2019;66:104164. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2019.104164](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104164)
- [19] Koshkin SA, Ignatova LA, Ivashkina EN, Dolganova IO. Modeling of transalkylation stage of ethylbenzene manufacturing with zeolite-catalysts. *Procedia Eng.* 2016;152:45–50. doi: [org/10.1016/j.proeng.2016.07.622](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.622)
- [20] Meshram NR, Hegde SG, Kulkarni SB, Ratnasamy P. Disproportionation of toluene over HZSM-5 zeolites. *Appl Catal.* 1983;8(3):359–67. doi: [org/10.1016/0166-9834\(83\)85006-4](https://doi.org/10.1016/0166-9834(83)85006-4)
- [21] Ali MA, Ali SA, Al-Nawad K. Disproportionation of Toluene: Enhanced Para-Xylene Selectivity Over Modified HZSM-5. *Curr Catal.* 2013;2(2):96–110. doi: [10.2174/2211544711302020003](https://doi.org/10.2174/2211544711302020003)
- [22] Odedairo T, Balasamy RJ, Al-Khattaf S. Toluene disproportionation and methylation over Zeolites TNU-9, SSZ-33, ZSM-5, and mordenite using different reactor systems. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(6):3169–83. doi: [org/10.1021/ie1018904](https://doi.org/10.1021/ie1018904)
- [23] Tsuji E, Katada N. *Frontiers in arene chemistry: Direct methylation of benzene with methane on metal-loaded zeolites.* In: Mortier J. Editor. *Industrial arene chemistry: Markets, technologies, sustainable processes and cases studies of aromatic commodities.* USA: Wiley; 2023. p. 747–67. doi: [10.1002/9783527827992.ch26](https://doi.org/10.1002/9783527827992.ch26)
- [24] Wen Z, Cao F, Liu J-B, Xue B. Shape-selective alkylation of toluene with dimethyl carbonate into p-Xylene over MgO/MCM-22 prepared by a novel pre-impregnation method. *Catal Letters.* 2024;154(1):170–80. doi: [org/10.1007/s10562-023-04289-z](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04289-z)
- [25] Sharanappa N, Pai S, Bokade V. Selective alkylation and disproportionation of ethylbenzene in the presence of other aromatics. *J Mol Catal A Chem.* 2004;217(1–2):185–91. doi: [org/10.1016/j.molcata.2004.03.031](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.031)
- [26] Chen W-H, Ko H-H, Sakthivel A, Huang S-J, Liu S-H, Lo A-Y, et al. A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. *Catal Today.* 2006;116(2):111–20. doi: [org/10.1016/j.cattod.2006.01.025](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.025)

## نانوصفحه‌های میان تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی نوری و فوتوکاتالیستی در مقایسه با کربن نیتريد گرافیتی توده‌ای

مرضیه خادم الرسول<sup>۱\*</sup> و علیرضا داودی یگانه<sup>۲</sup>

۱. استادیار فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول، دزفول، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044863>

### چکیده

در این پژوهش، نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  با روش تف کافت ملامین و آمونیم کلرید به‌عنوان الگوی نرم، سنتز شدند. سپس، شناسایی نمونه‌های سنتز شده به‌طور دقیق انجام شد. کارایی فوتوکاتالیستی نمونه‌های سنتز شده برای تجزیه رنگ MB بررسی شد. یافته‌ها نشان دادند که نانوصفحه‌های میان تخلخل به ازای نسبت جرمی ملامین به آمونیم کلرید ۱ به ۵ بیشترین میزان سطح مؤثر (۱۱/۵ برابر) و بیشترین میزان حجم منافذ (۵/۳ برابری) را در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای داشت که افزایش چشمگیری بود. افزایش سطح ویژه برای انتقال جرم مفید است و جایگاه‌های فعال واکنش‌های اکسایش-کاهش را فراهم می‌آورد. بنابراین، نانوصفحه‌های میان تخلخل سنتز شده کارایی فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به  $g-C_3N_4$  توده‌ای (۵ برابر) داشتند. افزون‌براین، پایداری فوتوشیمیایی پس از سه چرخه واکنش فوتوکاتالیستی به‌خوبی حفظ شد. افزایش فعالیت نانوصفحه‌های گرافن مانند  $g-C_3N_4$  را می‌توان به‌طور عمده به افزایش سطح مؤثر نمونه‌ها، طول عمر طولانی و توانایی بهبود اکسایش حامل‌های بار ناشی از ساختار الکترونیکی نسبت داد. از آنجاکه این روش سنتز نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  با بازده بالا ساده است، نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$  می‌توانند در پالایش آلودگی‌های محیط‌زیست و تبدیل انرژی خورشیدی نیز قابل استفاده باشند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوصفحه‌های میان تخلخل  $g-C_3N_4$ ، فوتوکاتالیستی، تف کافت، الگوی نرم، آمونیم کلرید.

## مقدمه

دی‌سیان‌دی‌آمید<sup>۱</sup>، سیانامید، اسید سیانوریک ملامین<sup>۱۱</sup> اسید، اوره و تیوره، یافت شد [۴]. با وجود تمام ویژگی‌ها و کاربردهای مطلوب  $g-C_3N_4$ ، مساحت سطح ویژه کوچک این ماده منجر به کارایی ضعیف آن در کاربردهای متفاوت می‌شود [۱]. افزایش سطح ویژه  $g-C_3N_4$ ، منجر به افزایش جذب نور کارآمد، جداسازی و انتقال حامل‌های بار، افزایش مکان‌ها و کانال‌های کارآمد برای افزایش برهم‌کنش بین  $g-C_3N_4$  و واکنش‌دهنده‌های هدف و در نتیجه تقویت چشمگیر ویژگی مطلوب آن می‌شود [۵ تا ۷]. روش‌های زیادی برای اصلاح  $g-C_3N_4$  مانند پروتون‌دهی با اسیدهای قوی [۸]، آلیش با اتم‌های بور، گوگرد و فسفر [۹ تا ۱۲]، نهشت فلز [۱۳ تا ۱۵]، الگوسازی [۱۶] و ساخت یک پیوند ناهمگون با دیگر نیم‌رساناها به‌کارگرفته شده‌اند که بسته به نوع روش نیز نانو ساختارهایی با ریخت‌های متفاوت تولید شده‌اند [۴]. در مطالعه‌های بسیاری، روش لایه‌برداری شیمیایی همانند روش هامرز، نخستین روشی که برای سنتز نانوصفحه‌های گرافن اکسید به‌کارگرفته شده، برای سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  با سطح ویژه بزرگ مورد توجه قرار گرفته است [۱۷]. در این راستا، به‌منظور سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$ ، از اسیدهای قوی با غلظت بالا مانند سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ )، هیدروکلریک اسید (HCl) و نیتریک اسید ( $HNO_3$ ) [۱۸] استفاده شده‌اند که برای محیط-زیست زیانبار هستند. بنابراین، روش‌های ساده‌تری باید جایگزین روش لایه‌برداری شیمیایی شود. به این منظور، گرمادهی ثانویه  $g-C_3N_4$  به‌عنوان یک روش سبز و کارآمد مورد توجه قرار گرفت [۴]. با این حال به‌منظور افزایش بیشتر سطح مؤثر نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  و بهبود کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها، سنتز نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  با ساختار میان‌تخلخل (مزومتخلخل) توجه پژوهشگران را به خود جلب کرد [۱۹]. در

امروزه آلودگی محیط‌زیست و کمبود انرژی دو چالش جهانی هستند که انسان با آن‌ها مواجه است. بنابراین، موضوع تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی به منظور کمک به چرخه‌های طبیعی پالایش آب آلوده در محیط‌زیست و سلامت انسان، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این راستا، روش امیدوارکننده فوتوکاتالیستی مبتنی بر مواد نیم‌رسانا که می‌تواند به‌طور مؤثر آلاینده‌های محیطی را کاهش دهد، بسیار بررسی شده است [۱ و ۲]. آهنگ تجزیه مواد آلاینده با فوتوکاتالیست‌ها به عامل‌های گوناگونی از جمله مقدار کافنوار، پایداری زوج الکترون-حفره‌ها، pH محلول، دمای محیط و واکنش، مساحت سطح ویژه فوتوکاتالیست، نقایص موجود در ساختار، چگالی حامل‌های بار تولیدشده و مقدار جذب آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست، بستگی دارد. از میان فوتوکاتالیست‌های بسیار، کربن نیتريد گرافیتی<sup>۱</sup> ( $g-C_3N_4$ ) یک نیم‌رسانای بسیار غیرفلزی، زیست‌سازگار و غیرسمی است [۳] که به موجب پاسخ به نور مرئی، میانگین کافنوار  $2.7 \text{ eV}$  ( $460 \text{ nm}$ )، پایداری گرمایی و شیمیایی بالا، واکنشگر نیتروژنی کم‌هزینه و همچنین، ویژگی نوری، الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی کارآمد، توجه زیادی را در زمینه‌های متفاوت مانند تصفیه محیط‌زیست، کاهش کربن دی‌اکسید، باتری‌های لیتیم، سلول خورشیدی-فوتوولتایی، ابرخازن‌ها و حسگرهای الکتروشیمیایی، به خود جلب کرده است [۴]. گزارش‌های متفاوتی در مورد سنتز نانوساختار  $g-C_3N_4$ ، از جمله، بسپارش تراکمی<sup>۲</sup>، حلال گرمایی<sup>۳</sup>، فشار بالا-دمای بالا<sup>۴</sup>، و رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار<sup>۵</sup> و به‌ویژه تف‌کافت<sup>۶</sup> پیش‌ماده‌های غنی از کربن و نیتروژن مانند تری‌کلروملامین<sup>۷</sup>، تری‌تیوسیانوریک<sup>۸</sup> اسید، ملامین<sup>۹</sup>،

1. Graphitic carbon nitride	2. Polycondensation	3. Solvothermal
4. High pressure–High temperature	5. Physical and chemical vapor deposition	6. Pyrolysis
7. Trichloromelamine	8. Trithiocyanuric acid	9. Melamine
10. Dicyandiamide	11. Cyanuric acid–melamine	

### سنتز $g-C_3N_4$ توده‌ای

$g-C_3N_4$  توده‌ای با روش تف‌کافت تک مرحله‌ای با گرمادهی ۴ گرم پودر ملامین در یک بوتله ۲۵ میلی‌لیتری با درب بسته و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در اتمسفر هوا با آهنگ  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  گرمادهی شد. سپس، به‌طور طبیعی تا دمای اتاق خنک شد. فرآورده زرد رنگ با بافت ترد و نرم، جمع‌آوری و در ظروف در بسته نگه‌داری شد.

### سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل $g-C_3N_4$

برای سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  نیز ۴ گرم پودر ملامین و مقادیر مشخصی از آمونیم کلرید (۲، ۱۲ و ۲۰ گرم) به مدت ۱۰ دقیقه آسیا شد. سپس، برای تهیه تعلیق ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. تعلیق به‌دست‌آمده به مدت یک شبانه روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد و مخلوط پودری به‌دست‌آمده پس از آسیاشدن به بوتله ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و در کوره تحت دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در اتمسفر هوا با آهنگ  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  گرمادهی شد. پس از خنک‌شدن طبیعی نمونه تا دمای اتاق، فرآورده به‌دست‌آمده کرم رنگ، جمع‌آوری شد و برای استفاده‌های بعدی به صورت پودر درون ظرف درب‌دار نگه‌داری شد. نمونه‌های سنتز شده با نسبت جرمی ملامین به آمونیم کلرید برابر با ۱ به ۱/۵، ۱ به ۳ و ۱ به ۵ به ترتیب به صورت  $g-C_3N_4$  (1:0.5)،  $g-C_3N_4$  (1:3) و  $g-C_3N_4$  (1:5) نام‌گذاری شدند.

در طول فرایند تف‌کافت، آمونیم کلرید با افزایش گرما در محیط واکنش به‌صورت حباب گازهای آمونیاک ( $NH_3$ ) و هیدروکلریک اسید تجزیه و تصعید می‌شود که به‌عنوان الگوی گازی عمل کرده و موجب لایه‌لایه‌شدن و بسپارش آسان ساختار  $g-C_3N_4$  و تشکیل نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  می‌شود. افزون‌براین، گازهای ایجاد شده می‌توانند بسیاری از گروه‌های آمینه را در سطح  $g-C_3N_4$  وارد و موجب

این راستا، دو روش متداول الگوی سخت<sup>۱</sup> و الگوی نرم<sup>۲</sup> برای سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  به‌کار گرفته می‌شود. در روش الگوی سخت، یک ماده سیال حاوی واکنشگرها به داخل کانال‌های حفره‌های یک الگوی سخت (سیلیکا یا کربن) نفوذ داده می‌شود و طی فرایندی، فرایند نهایی ریخت‌شناسی و ساختار الگوی سخت را کپی‌برداری می‌کند و در پایان الگوی سخت با اسیدهایی چون هیدروفلوریک اسید از محیط واکنش حذف می‌شود. این روش، یک فرایند به‌نسبت پیچیده است و نیاز به مواد زیانبار برای حذف الگوی سخت دارد. از این‌رو، پژوهشگران به تهیه نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  با روش کارآمد و ساده‌تر الگوی نرم روی آوردند. در روش الگوی نرم، گونه‌های آلی و هم‌بسپارهای بلوکی برای تشکیل مواد میان‌ساختار با هم ترکیب می‌شوند. پس از عملیات گرمایی، هم‌بسپار بلوکی تجزیه و به‌صورت گاز در محیط واکنش تصعید می‌شود و می‌توانند ساختار میان‌تخلخل با حفره‌های منظم و چینش لایه‌ای گسترده به‌دست بیاورند [۲۰]. در این پژوهش، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، به‌روش تف‌کافت با ملامین و آمونیم کلرید ( $NH_4Cl$ ) به‌عنوان واکنشگر الگوی نرم، سنتز و با روش‌های متفاوت شناسایی شدند. اثر غلظت  $NH_4Cl$  بر ویژگی ساختاری و نوری نانوساختارهای ساخته شده و کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها نیز بررسی شد.

### بخش تجربی

مواد

ملامین (سامچون کره جنوبی) و آمونیم کلرید (کیولب کانادا) و سایر مواد شیمیایی با خلوص بالا به‌طور مستقیم بدون تصفیه بیشتر استفاده شدند. تمام محلول‌های آبی با آب یون‌زدوده تهیه شدند.

تشکیل نانوصفحه‌های غنی از نیتروژن ( $g-C_3N_4$  (N-CN) شوند [۲۱].

#### روش‌های شناسایی نانوساختارهای $g-C_3N_4$

تجزیه و تحلیل ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده  $g-C_3N_4$  در دمای اتاق با دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، مدل X'Pert Pro ساخت شرکت Panalytical هلند، با تابش پرتو  $CuK\alpha$  با طول موج ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم انجام شد. برای شناسایی کیفی ترکیب‌های شیمیایی نانوساختارها از طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مدل ۴۵۰۰ ساخت شرکت Agilent (امریکا) استفاده شد. تصویربرداری از نمونه‌ها و تعیین ویژگی‌های سطحی و ریخت‌شناسی آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک انجام شد. مطالعه ویژگی نوری نانوساختارهای سنتز شده پودری با طیف‌سنج بازتابی پخشی ( $DRS^1$ ) مدل S-4100 ساخت شرکت SCINCO کره جنوبی و طیف‌سنج جذبی مرئی--فرابنفش (UV-Vis) ساخت شرکت طیف‌سنج ایران انجام شد. همچنین، برپایه مدل رونر-امت-تلر ( $BET^2$ ) و مدل بارت-جوینر-هالندا (BJH) و با سنجش حجم گاز نیتروژن ( $N_2$ ) جذب و واجد شده با سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع ۷۷ کلوین و به‌کارگیری دستگاه Belsorp mini II، سطح ویژه، قطر و حجم حفره‌های نمونه‌ها مشخص شدند. بررسی ویژگی نوری و ساختاری نانوساختارهای  $g-C_3N_4$  با طیف‌سنج فتولومینسانس ( $PL^3$ ) UniRAM، با به‌کارگیری لیزر گازی He-Cd (۳۲۵ نانومتر، ۲۰۰ مگاوات) مجهز به آشکارساز InGaAs انجام شد. بررسی ویژگی الکتروشیمیایی نانوساختارها نیز با دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات اتولب (مدل PGSTAT30 شرکت Metrohm هلند) انجام شد.

#### فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها

فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تولید شده با تجزیه رنگ آلی متیلن بلو ( $MB^4$ ) به‌عنوان نمونه آلاینده شیمیایی منابع آب، در دمای اتاق تحت تابش نور مرئی با یک لامپ دیود نشر نوری (LED) سفید رنگ ۶۰ وات ارزیابی شد. در هر آزمایش فوتوکاتالیستی، ۵۰ میلی‌گرم از نانوساختارهای سنتز شده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول MB با غلظت ۲۰ mg/l، افزوده شد. پیش از تابش نور مرئی، تعلیق به مدت ۳۰ دقیقه در محیط تاریک هم‌زده شد تا تعادل جذب-واجذب بین مولکول‌های آلاینده MB و نانوساختارها به‌دست آمد. طی فرایند تابش نور مرئی، حدود ۲ میلی‌لیتر از تعلیق در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه برداشته شد، پس از پایان نمونه‌برداری، نمونه‌ها با گریزانه جدا شدند تا پودر نانوساختارها از محلول رنگ MB جدا شود. غلظت باقی‌مانده رنگ MB در محلول، با نظارت بر شدت جذب محلول رنگ در طول موج ۵۵۴ nm با طیف‌سنج جذبی UV-Vis اندازه‌گیری شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی نانوساختارها

شکل‌های ۱-الف و ۱-ب، تصاویر FESEM نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهند. نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای از لایه‌های متراکم برای ایجاد یک ساختار عظیم مسطح و نامنظم متراکم تشکیل شده است و بدیهی است که  $g-C_3N_4$  توده‌ای دارای یک ساختار لایه‌ای انباشته و غیرمتخلخل است، که به همین دلیل سطح مؤثر آن کم است. در حالی که  $g-C_3N_4$  (1:5) ساختار لایه‌ای متخلخل با حفره‌های سطحی نامنظم و ناهمگن را نشان می‌دهند. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) دارای برخی فضاهای جایگزیده و ترک خوردگی در بین لایه‌های متفاوت است. همان‌طور که در شکل ۱-ب نشان داده شده است در حضور آمونیم کلرید به‌عنوان واکنشگر

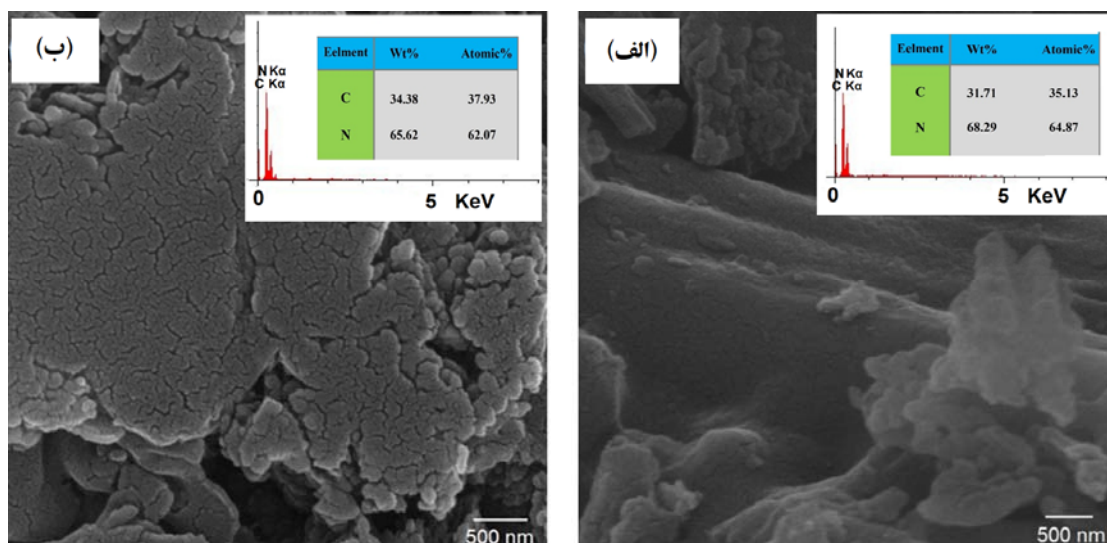
1. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS)  
3. Photoluminescence (PL)

2. Brunauer-Emmett-Teller  
4. Methylene blue (MB)

متراکم شدن ذره‌ها جلوگیری می‌کنند. در نتیجه امکان ساخت ساختارهای میان‌تخلخل و نازک لایه‌ای نامنظم ایجاد می‌شود که به‌طور مؤثر سطح ویژه و جایگاه‌های فعال سطحی را برای واکنش‌دهنده‌ها در فرایند فوتوکاتالیستی فراهم می‌آورند. این موضوع با نتیجه‌های روش BET که در شکل ۳ گزارش شده سازگار است.

تصاویر الحاقی در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب طیف‌های تفکیک انرژی (EDS) که برای شناسایی عناصر و بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها ثبت شده است را نشان می‌دهند. قله‌های مشاهده‌شده نشان‌دهنده حضور عناصر نیتروژن و کربن در نمونه‌ها است و تأییدکننده خلوص نمونه‌های  $g-C_3N_4$  سنتز شده هستند.

الگوی نرم در فرایند سنتز، مقدار زیادی از لایه‌های نازک، ایجاد می‌شود. مقدار ترک خوردگی با نرم‌افزار میژمنت به تقریب ۲۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. این لایه‌ها به‌صورت نامنظم قرار گرفته‌اند که منجر به ایجاد حفره‌های فراوان می‌شود و تصویر نیز حاکی از این است که همه لایه‌های حجیم بزرگ به تقریب به نانوصفحه‌های کوچک و نازک تقسیم می‌شوند. از آنجایی که نانوصفحه‌ها به دلیل اثر محصورشدن کوانتومی (QCE) دارای ویژگی فیزیکی-شیمیایی جدیدی هستند که برای ارتقای کارایی این نانوصفحه‌ها مفید باشند [۲۲]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فرایند لایه‌برداری گرمایی در حضور آمونیم کلرید می‌تواند منجر به شکافتن لایه‌ها و آزادکردن فراورده‌های گازی شود. این فراورده گازی به‌عنوان الگوی گازی عمل می‌کند و از



شکل ۱ تصویرهای FESEM و طیف‌های EDS نمونه‌های Bulk  $g-C_3N_4$  (الف) و  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب)

ناخالصی دیگری برای آن‌ها شناسایی نشده است. در همه الگوها دو قله مشخص وجود دارد که یکی در  $13/1^\circ$  مربوط به انباشت ساختاری درون لایه‌ای واحدهای تری‌آزین (۱۰۰) و دیگری در  $27/5^\circ$  که مربوط به انباشت بین لایه‌ای واحدهای CN دوبعدی (۰۰۲) روی یکدیگر است [۲۳]. میانگین اندازه بلورک‌های

شکل ۲-الف الگوهای XRD نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، الگوهای XRD همه نمونه‌ها مشابه هستند که با فاز شش ضلعی معمولی گرافیت مانند  $g-C_3N_4$  (کارت JCPDS شماره ۸۷-۱۵۲۶) همخوانی دارد و هیچ فاز



می‌شود که مربوط به ارتعاش‌های خارج‌ازصفحه<sup>۱</sup> واحدهای تری‌آزین است. نوارهای جذب گسترده‌ای را در گستره ۱۱۵۰ تا  $1700 \text{ cm}^{-1}$  می‌توان در طیف نمونه‌ها مشاهده کرد که متعلق به حالت ارتعاشی واحدهای هتروسیکلیک تری-اس-تریازین (C=N و C-N) است. افزون‌براین، هیچ نوار ناخالصی و یا تغییری در طیف‌های نمونه‌های میان‌تخلخل سنتز شده در حضور آمونیم کلرید نسبت به نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای یافت نمی‌شود که بیانگر این است که افزودن آمونیم کلرید، موجب ایجاد تغییری در ساختار شبکه اولیه و نوع پیوندها نسبت به نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای نشده است [۱۹].

برای یک فوتوکاتالیست نیم‌رسانای مناسب، معرفی نانوساختار مطلوب، سطح مؤثر بزرگ، عیوب کم و کاف انرژی مناسب، مهم است. در میان این عوامل، یک کاف انرژی مناسب عامل کلیدی است که می‌تواند به‌طور چشمگیری واکنش‌پذیری را ارتقاء دهد [۱۰]. یک کاف انرژی مناسب شامل تعادلی از چندین عامل حیاتی، مانند مقدار جذب نور، قابلیت‌های اکسایش-کاهش و تحرک حامل‌های بار تولیدی با تابش نور است. این ویژگی‌های جمعی می‌توانند به‌طور مؤثری گستره جذب نور را افزایش دهند، تحرک جفت الکترون-حفره‌ها را در حالت‌های جایگزیده افزایش دهند و قابلیت اکسایش حامل‌های بار تولید شده با تابش نور را بهبود بخشند. بنابراین، بررسی ویژگی اپتیکی مواد نیم‌رسانا، برای تعیین مقدار کاف انرژی و مقدار توانایی جذب نوری ماده در فعالیت فوتوکاتالیستی ماده تولید شده بسیار ضروری است [۱۰]. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی جذبی UV-Vis (شکل ۲-د)، همه نمونه‌های مورد مطالعه افزون بر جذب زیاد در ناحیه فرابنفش، جذب نوری به‌نسبت خوبی را در ناحیه مرئی از خود نشان می‌دهند. به‌طوری‌که لبه جذبی نمونه‌ها در گستره‌ای بین ۴۲۰ تا ۴۵۰ nm قرار گرفته است. مقادیر محاسبه شده کاف انرژی نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5)، برپایه داده

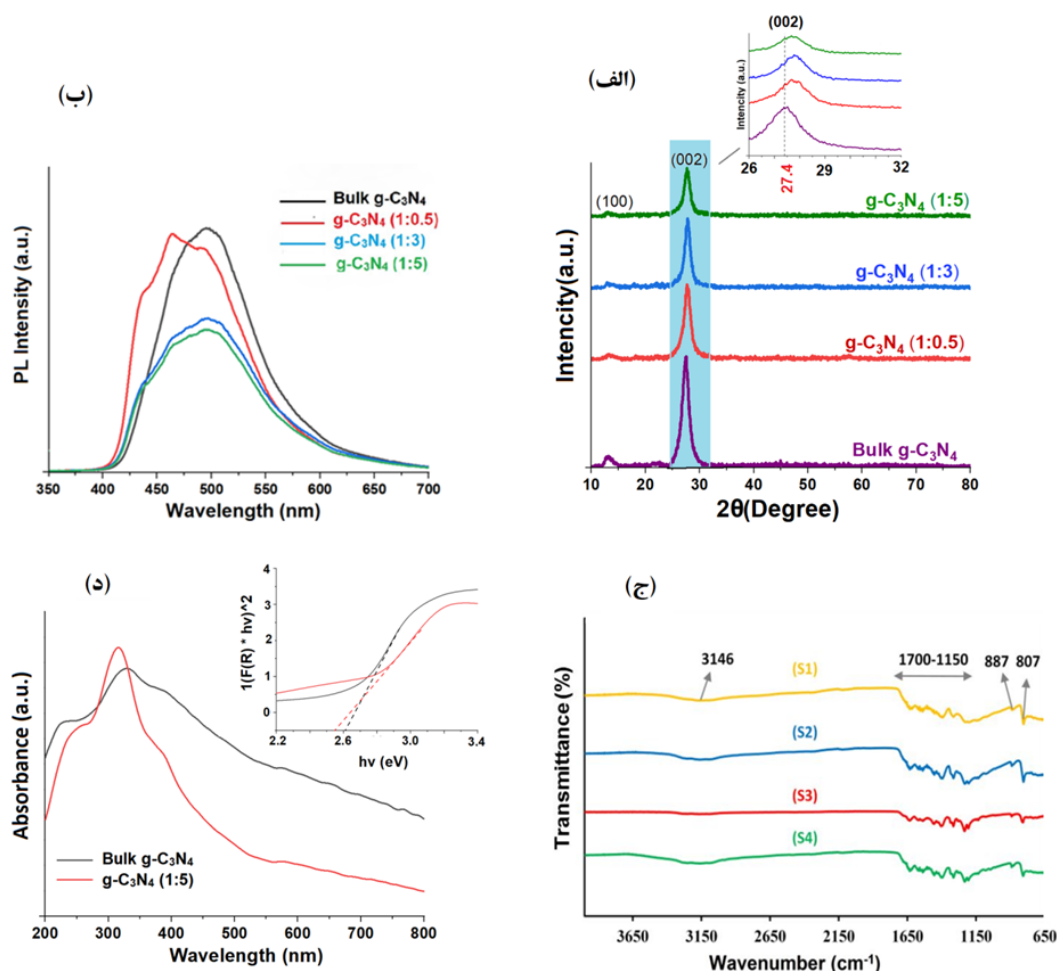
نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  سنتز شده که با معادله دبای-شرر محاسبه شدند، از ۹۲/۵ nm برای نمونه توده‌ای به ۶۰/۵ nm برای نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5) کاهش یافته است. با توجه به شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، شدت قله‌های یاد شده در الگوهای XRD نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:0.5)،  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:3) و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5)، به ترتیب، در مقایسه با نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای، روند کاهشی دارند، که دلالت بر افزایش فاصله بین لایه‌های گرافیتی نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  دارد و به افزایش مساحت سطح ویژه و حفره‌های ایجاد شده در طول فرایند تف‌کافت ملامین در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به همراه آمونیم کلرید به‌عنوان الگوی نرم، مربوط می‌شود [۱۹].

شکل ۲-ب، طیف PL نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. شدت قله طیف PL نانوصفحه‌های میان‌تخلخل (1:3)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  و  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (1:5) به‌طور چشمگیری در مقایسه با  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای کاهش یافته است. از آنجایی که شدت PL منعکس‌کننده آهنگ بازترکیب جفت الکترون-حفره‌ها است، کاهش شدید شدت PL همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌طور غیرمستقیم نشان‌دهنده بازده جداسازی بالای جفت الکترون-حفره‌ها است که این موضوع نیز تأثیر بسزایی در بهبود کارایی فوتوکاتالیستی دارد. علت کاهش آهنگ بازترکیب جفت الکترون-حفره‌ها را می‌توان به افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش سطح مؤثر در شبکه بلوری نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  نسبت داد که موجب جداسازی موفق حامل‌های بار می‌شوند.

شکل ۲-ج پایش گروه‌های عاملی نمونه‌های  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  سنتز شده با طیف‌سنجی FTIR را نشان می‌دهد. همه نانوساختارهای سنتز شده طیف‌های FTIR مشابه‌ای دارند. بنابراین، شباهت ساختار شیمیایی سطح نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، تأیید می‌شود. در طیف‌های FTIR نمونه  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  توده‌ای و نمونه‌های میان‌تخلخل  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  دو نوار در ۸۰۸ و  $887 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده

۲/۶۰۷ و ۲/۵۴۶ eV محاسبه شد که روند کاهشی را نشان می‌دهد.

های DRS با رابطه کوبلکا-مونک به دست آمد. مقدار کاف انرژی نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توده‌ای و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1:5) به ترتیب ۲/۶۰۷ eV



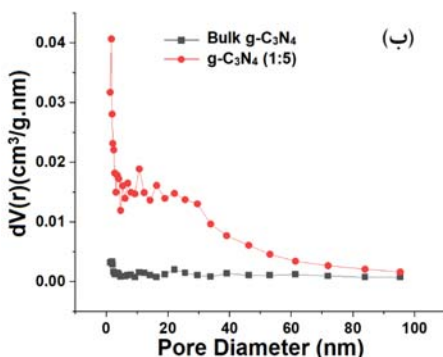
شکل ۲ الگوهای XRD و نمای بزرگ شده از قله (۰۰۲) در الگوها (الف)، طیف‌های PL (ب)، طیف‌های FTIR نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توده‌ای، g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1:3)، g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1:0.5) و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1:5) (ج) و طیف‌های جذب UV-Vis و نمودار کوبلکا-مونک برای تعیین گاف انرژی نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توده‌ای و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1:5) (د)

پسماند نوع H3 در گروه‌بندی IUPAC هستند، در نتیجه وجود میان‌حفره‌های شکاف‌مانند ناشی از تجمع ذره‌های صفحه‌مانند را نشان می‌دهد. این نتیجه با نتیجه‌های FESEM نمونه‌های g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> همخوانی دارد (شکل ۱). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حجم جذب گاز N<sub>2</sub> در نمونه g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> توده‌ای کم است که

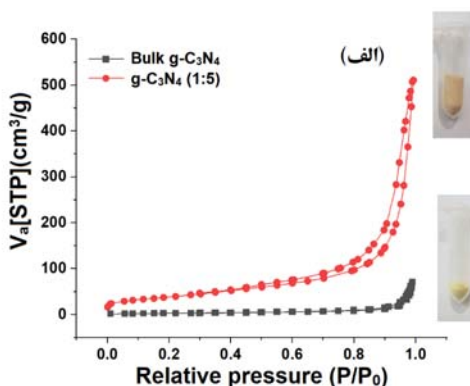
همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، برای مشخص کردن سطح ویژه و میزان تخلخل نمونه‌ها، هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌های (PSD) مربوط، اندازه‌گیری شد. شکل ۳-الف نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتز شده g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> دارای شکل هم‌دما نوع IV (طبقه‌بندی BDDT) با حلقه

مساحت سطح ویژه به‌طور تقریبی ۱۱/۵ برابری و حجم حفره-های ۵/۳ برابری نسبت به  $g-C_3N_4$  توده‌ای است که افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. بنابراین، وجود میان‌حفره‌های  $g-C_3N_4$  موجب افزایش سطح ویژه می‌شود. افزایش مساحت سطح ویژه برای انتقال جرم مفید خواهد بود و جایگاه‌های احتمالی واکنش اکسایش-کاهش را فراهم می‌کند. بنابراین، کار حاضر نشان می‌دهد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  را می‌توان با لایه‌برداری گرمایی و ورود آمونیم کلرید به عنوان عامل الگوی نرم در فرایند سنتز تهیه کرد. در شکل ۳-الف تصویر ظرف‌های حاوی ۰/۱ گرم از نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و ۰/۱ گرم نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهد که به‌روشنی افزایش تخلخل و کاهش چگالی جرم نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای قابل مشاهده است.

نشان‌دهنده مقدار تخلخل کم است. نمونه نانوصفحه‌های میان-تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) می‌تواند مقدار بسیار بیشتری از گاز  $N_2$  را نسبت به نمونه توده‌ای جذب کند که نشان‌دهنده تشکیل میان‌حفره‌های بزرگ است. مساحت سطح ویژه نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) بسیار بیشتر از نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  گزارش شده است که دلیل آن می‌تواند افزودن مرحله پراکنده کردن پیش-ماده‌های ملامین و آمونیم کلرید در آب پیش از شروع تف‌کافت ترکیب در کوره باشد که منجر به توزیع همگن پیش‌ماده‌ها برای شروع واکنش طی فرایند سنتز شده است [۵۰]. شکل ۳-ب نمودارهای PSD نمونه‌ها را نشان می‌دهد که وجود میان-حفره‌های بیشتری را در نانوصفحه‌ها  $g-C_3N_4$  تأیید می‌کنند. همان‌گونه که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود، نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) یک PSD به‌طور کامل وسیع (۲ تا ۱۰۰ نانومتر) با میان-حفره‌های متفاوت را نشان می‌دهد. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) دارای



شکل ۳ هم‌دمای جذب-وا جذب گاز  $N_2$  (الف) و توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب) (درون شکل الف تصویرهای ظرف‌های حاوی ۰/۱ گرم از نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5))



آزمایش تعادل جذب-وا جذب بر روی فوتوکاتالیست‌ها پیش از بررسی کارایی فوتوکاتالیستی آن‌ها انجام شد. با توجه به شکل ۴-الف، مشاهده می‌شود که توانایی و مقدار آلاینده MB بر جذب‌شده بر نمونه‌های  $g-C_3N_4$ ، با افزایش نسبت آمونیم کلرید به ملامین در سنتز نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$

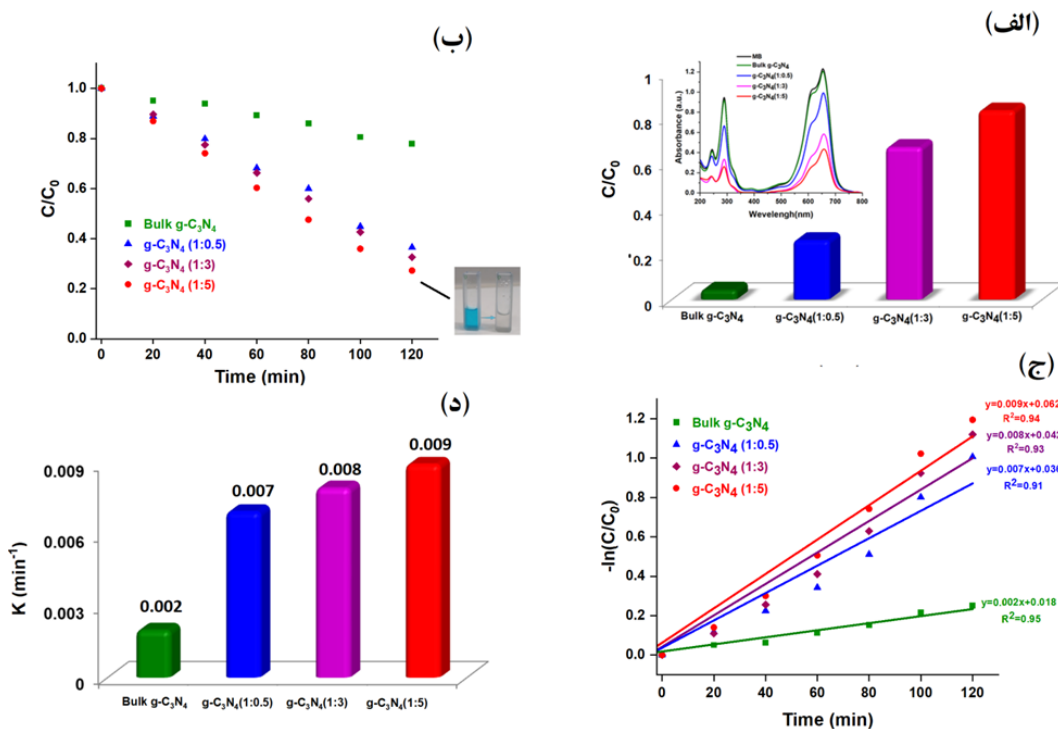
#### فعالیت فوتوکاتالیستی زیر تابش نور مرئی

نانوساختارهای  $g-C_3N_4$ ، از نانوصفحه‌های دوبعدی و لایه‌لایه تشکیل شده‌اند و برای بهبود کارایی فوتوکاتالیستی باید حفره‌های سطحی منظم باشند و بین لایه‌ها نیز فاصله وجود داشته باشد تا ظرفیت بر جذب افزایش یابد. بنابراین،

شکل ۴-ج نیز سینتیک درجه اول واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده بیانگر این است که آهنگ تجزیه آلاینده با نانوصفحه‌های متخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) برابر با  $0.009$  بر دقیقه است که  $4/9$  برابر آهنگ تجزیه رنگ نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای است (شکل ۴-د). به‌هرحال، ریخت‌های گوناگون به‌دلیل ویژگی مکانیکی، گرمایی و شیمیایی متفاوت تأثیر چشمگیری بر کارایی  $g-C_3N_4$  دارند [۲۴]. از آنجایی که نانوصفحه‌های  $g-C_3N_4$  به‌دلیل اثر محصورشدن کوانتومی (QCE)، ویژگی فیزیکی-شیمیایی جدیدی دارند، می‌توانند با کاهش کاف انرژی ناشی از QCE، قابلیت اکسایش-کاهش حامل‌های بار را افزایش دهند و در نتیجه واکنش‌پذیری فوتوکاتالیستی را ارتقاء دهند [۲۲]. افزون‌براین، ایجاد ترک-خوردگی روی سطح  $g-C_3N_4$  (1:5) و کاهش اندازه ذره‌های آن می‌تواند احتمال بازترکیب جفت الکترون-حفره‌های تولیدشده را کاهش دهد. بنابراین، دلیل این مشاهدات را در مجموع می‌توان به افزایش مساحت سطح مؤثر نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) فعال و در نتیجه افزایش چگالی جایگاه‌های سطحی فعال برای شرکت در واکنش‌های اکسایش-کاهش در فرایند فوتوکاتالیستی، افزایش جذب نور تابشی، افزایش جدایی حامل‌های بار و کاهش آهنگ بازترکیب حامل‌های بار نسبت داد.

و در نتیجه افزایش تخلخل و مساحت سطح ویژه ماده، افزایش یافته است. به‌طوری‌که مقدار بر جذب نمونه بهینه  $g-C_3N_4$  (1:5) پس از ۳۰ دقیقه در تاریکی، به‌طور تقریبی  $19.7$  برابر نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای است که با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET نیز سازگار است.

برای بررسی فعالیت‌های فوتوکاتالیستی همه نمونه‌های سنتز شده، ابتدا تعلقه‌های شامل آلاینده MB و فوتوکاتالیست به‌مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی هم‌زده شدند و سپس حذف فوتوکاتالیستی آلاینده زیر تابش نور مرئی در یک واکنشگاه مجهز به یک لامپ دیود نوری سفید رنگ ۶۰ وات ارزیابی شد. شکل ۴-ب تغییر غلظت نسبی ( $C/C_0$ ) محلول رنگ MB بر حسب زمان تابش نور را برای نمونه‌های  $g-C_3N_4$  سنتز شده، نشان می‌دهد ( $C_0$  و  $C$  به‌ترتیب غلظت MB در ابتدای تابش نور و در زمان  $t$  هستند). همان‌گونه که در شکل ۴-ب نشان داده شده است، همه نمونه‌های  $g-C_3N_4$  کارایی فوتوکاتالیستی مناسبی را نشان می‌دهند. مقایسه نتیجه‌ها نشان داد که بازده تخریب فوتوکاتالیستی نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای،  $g-C_3N_4$  (1:0.5)،  $g-C_3N_4$  (1:3) و  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به مرحله جذب رنگ در مرحله تاریکی، به‌ترتیب ۲۲، ۶۳، ۸۲/۵ و ۸۳/۲ درصد طی ۱۲۰ دقیقه روشنایی بود. نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان داد و بازده حذف رنگ MB نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای به حدود ۵ برابر رسیده است.



شکل ۴ مقدار برجذب (الف)، نمودار تغییر  $C/C_0$  برحسب زمان (ب)، سینتیک درجه اول واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی (ج) و آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی (د) رنگ MB با نمونه‌های  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده

MB، برای سه آزمایش متوالی با شرایط واکنش مشابه، زیر تابش نور مرئی ارزیابی شد. پس از پایان هر بررسی فوتوکاتالیستی، نمونه با دستگاه گریزانه جمع‌آوری و با آب مقطر و اتانول مطلق شسته شد. سپس، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در مدت ۱۲ ساعت خشک و در چرخه بعدی به‌کارگرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی و قابلیت بازیافت بالایی دارد (شکل ۵-ب). هیچ واسطه واکنش و فرآورده نهایی در طول اکسایش فوتوکاتالیستی MB مشاهده نمی‌شود، که به این معنی است که واسطه‌های واکنش و فرآورده‌های نهایی به دلیل ساختار متخلخل باز می‌توانند به سرعت در محلول پخش شوند. در نتیجه، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده را می‌توان به‌عنوان یک فوتوکاتالیست نور مرئی عالی در تصفیه

برای بررسی اثر عامل pH بر کارایی فوتوکاتالیستی، تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB زیر تابش نور مرئی در محیط‌های اسیدی و قلیایی با pHهای تقریبی برابر با ۳، ۴، ۹ و ۱۱ در حضور نانوصفحه‌های میان‌تخلخل بهینه (1:5)  $g-C_3N_4$  بررسی شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵-الف، در محیط قلیایی، به دلیل افزایش غلظت  $OH^-$  در محیط، احتمال تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که در فرایند فوتوکاتالیستی تأثیرگذار هستند، افزایش می‌یابد. در نتیجه مقدار تخریب فوتوکاتالیستی رنگ MB بیشتر می‌شود [۱۰].

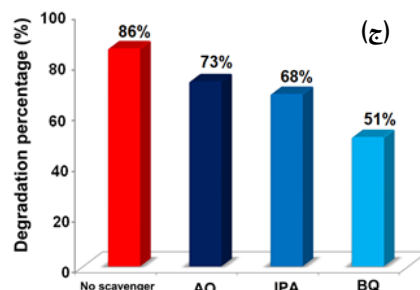
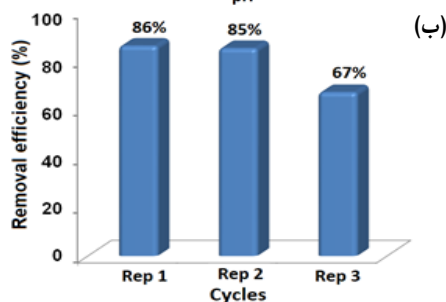
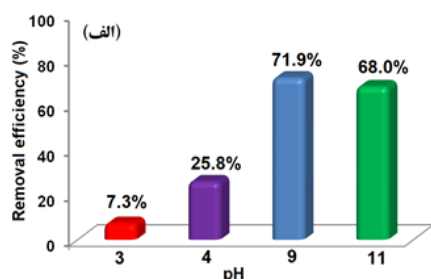
یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک فوتوکاتالیست مناسب، پایداری شیمیایی، قابلیت بازیافت و استفاده دوباره آن است که برای کاربردهای عملی نیز لازم است. به همین منظور کارایی فوتوکاتالیستی نمونه بهینه  $g-C_3N_4$  (1:5) برای تجزیه رنگ

شود. به طور معمول، حفره‌ها ( $h^+$ )، رادیکال‌های هیدروکسیل ( $^{\bullet}OH$ ) و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید ( $^{\bullet}O_2^-$ )، می‌توانند به ترتیب با اکسیژن‌خوارهای آمونیم اگزالات ( $0.02\text{ M-AO}$ )، ۲-پروپانول ( $0.02\text{ M}$ ) و بنزوکینون ( $0.02\text{ M-BQ}$ ) به دام بیفتند. شکل ۵-ج اثر اکسیژن‌خوارها را بر آهنگ تجزیه آلاینده MB با نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5)، زیر تابش نور مرئی، نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه‌ها، هنگامی که BQ به تعلیق افزوده شد، ثابت آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  (1:5) نسبت به بررسی‌ها در نبود اکسیژن‌خوار، به طور چشمگیری کاهش یافت که نشان می‌دهد رادیکال‌های  $^{\bullet}O_2^-$ ، گونه فعال اصلی در فرایند فوتوکاتالیستی هستند. هنگامی که IPA و AO افزوده شدند، فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5)، کاهش کمتری نسبت به حالت غیاب اسکونجر را نشان داد که بیانگر این است که رادیکال‌های  $^{\bullet}OH$  و  $h^+$  گونه‌های فعال با اثرگذاری به تقریب یکسانی پس از رادیکال‌های  $^{\bullet}O_2^-$  هستند. این نتیجه همچنین، نشان می‌دهد که الکترون‌های تولیدشده روی نوار رسانش  $g-C_3N_4$  کاهنده‌تر هستند و احتمال بیشتری برای تولید گونه‌های فعال با اکسیژن محلول در آب دارند.

#### تجزیه الکتروشیمیایی

شکل ۶-الف و ۶-ب، به ترتیب پاسخ جریان نوری گذرا و طیف‌های رهنبدی الکتروشیمیایی ( $EIS^2$ ) نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) را نشان می‌دهند. در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود که نمونه‌ها یک چگالی جریان نوری منفی ایجاد می‌کنند که نشان‌دهنده این است که در شرایط حاکم همه نانوساختارهای  $g-C_3N_4$ ، ویژگی‌های نیم‌رسانای نوع p را از خود نشان می‌دهند. همچنین، چگالی جریان‌های نوری نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) ( $4.25\ \mu A/cm^2$ ) - نسبت به نمونه  $g-C_3N_4$

پیوسته آلاینده‌های فاضلاب با بهره‌گیری از نور مرئی فراوان در نور خورشید یا هر منبع نور دیگری به کارگرفت.



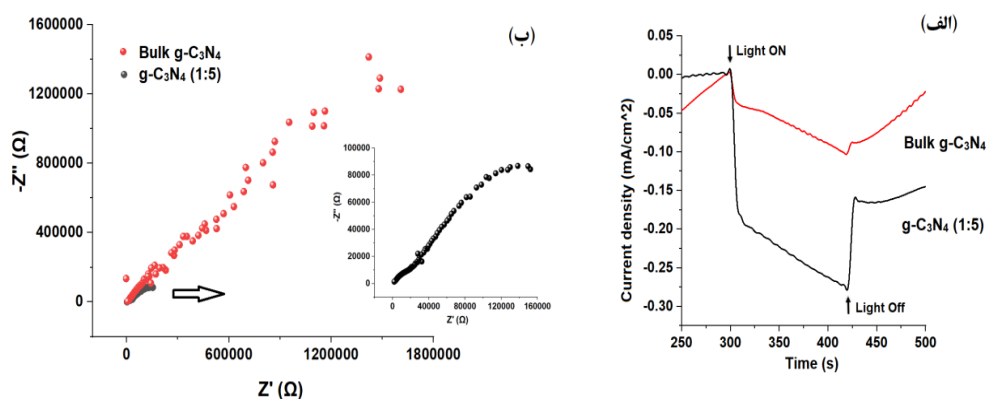
شکل ۵ اثر عامل pH بر کارایی فوتوکاتالیستی (الف) و قابلیت استفاده دوباره فوتوکاتالیست بهینه  $g-C_3N_4$  (1:5) و آزمون پایداری در سه مرحله تکرار فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB (ب) و ثابت‌های آهنگ تجزیه رنگ MB با نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) بدون و با حضور اکسیژن‌خوارهای متفاوت (ج)

از آنجایی که تجزیه آلاینده‌های آلی با واکنش‌های اکسایش-کاهش انجام می‌شود، سرعت تجزیه به‌طور عمده با تعداد گونه‌های اکسیدشده تعیین می‌شود که آن نیز می‌تواند با آزمایش‌های به دام انداختن رادیکال‌های آزاد تجزیه و تحلیل

نانوصفحه‌های میان‌تخلخل کربن نیتريد گرافیتی: سنتز، شناسایی ...

برای نمونه  $g-C_3N_4$  (1:5) در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای کاهش می‌یابد که این موضوع، نشان‌دهنده مقاومت کمتر در انتقال بار و بازده بالاتر در جداسازی بار بین جفت الکترون-حفره‌ها است. در نتیجه افزایش چگالی جریان نوری برای نمونه‌ها در تصویر ۶-الف قابل مشاهده است. بنابراین، نتیجه‌های تجزیه الکتروشیمیایی نمونه‌ها می‌توانند تأییدکننده افزایش کارایی فوتوکاتالیستی با افزایش تخلخل نانوساختار  $g-C_3N_4$  باشند.

توده‌ای ( $-0.88 \mu A/cm^2$ )، به‌طور تقریبی  $4/83$  برابر به‌دست آمد. بنابراین، با افزایش تخلخل، الکترون-حفره‌های تولیدشده نوری به‌طور مؤثرتری از هم جدا و به سطح نمونه‌های متفاوت منتقل می‌شوند. فرایند برانگیختگی و انتقال بارهای تولیدشده با تابش نور را می‌توان از نمودارهای نایکوئیست تعیین کرد. نمودار نایکوئیست مؤلفه حقیقی رهنبدی را به‌عنوان تابعی از مؤلفه موهومی رهنبدی برای نمونه  $g-C_3N_4$  نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود شعاع نیم‌دایره



شکل ۶ چگالی جریان‌های نوری تولیدشده نمونه‌های سنتز شده با گذشت زمان (الف) و نمودارهای نایکوئیست برای نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای و نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  (1:5) (ب)

برانگیخته شده با مولکول‌های  $H_2O_2$  واکنش داده تا عامل‌های فعال  $\cdot OH$  و  $OH^-$  را تولید کنند. عامل فعال  $OH^-$  با  $h^+$  واکنش می‌دهد و گروه  $\cdot OH$  را تولید می‌کند. مولکول‌های  $H_2O_2$  به روش دیگر می‌توانند با  $h^+$  تولیدشده واکنش داده و رادیکال‌های  $HO_2\cdot$  و  $H^+$  را به‌وجود آورند. سپس  $HO_2\cdot$  تولیدشده به رادیکال‌های فعال  $\cdot O_2^-$  و  $H^+$  تجزیه می‌شود. همچنین، مولکول‌های  $O_2$  می‌توانند با الکترون‌های برانگیخته ( $e^-$ )، واکنش داده و عامل  $\cdot O_2^-$  را به‌وجود آورند. در نتیجه عامل‌های فعال  $\cdot OH$  و  $\cdot O_2^-$  تولیدشده در این فرایند نوری، در واکنش فوتوکاتالیستی تجزیه مولکول‌های رنگی MB به مواد معدنی کم‌خطر از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت

سازوکار تجزیه فوتوکاتالیستی نانوساختارهای  $g-C_3N_4$

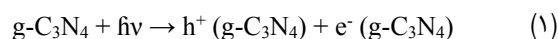
سازوکار تبدیل انرژی تابشی نور خورشید به انرژی شیمیایی در واکنش فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$ ، به این صورت است که با تابش انرژی نورانی خورشیدی به تعلیقه  $g-C_3N_4$  در آب، الکترون‌ها ( $e^-$ ) و حفره‌های ( $h^+$ ) برانگیخته، می‌توانند به لبه نوار رسانش و لبه نوار ظرفیت منتقل شوند و در آنجا به-ترتیب با اکسندها و کاهنده‌ها واکنش دهند. مولکول‌های آب ( $H_2O$ ) موجود در محلول با  $h^+$  واکنش داده و گونه‌های فعال  $\cdot OH$  و  $H^+$  را تولید می‌کنند. یون‌های  $H^+$  تولیدشده با مولکول‌های  $O_2$  موجود در محلول و  $2e^-$  واکنش می‌دهند و پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) را تولید می‌کنند. الکترون‌های ( $e^-$ )

به نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای افزایش یافته بود. در این راستا، با مطالعه تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده MB با نمونه‌های سنتز شده، نشان داده شد که در مقایسه با نمونه  $g-C_3N_4$  توده‌ای همه فوتوکاتالیست‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، کارایی فوتوکاتالیستی بهتری را نشان دادند. همچنین، نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  سنتز شده به ازای نسبت جرمی آمونیم کلرید به ملامین برابر با ۵ به ۱، بیشترین توانایی جذب در تاریکی و بیشترین آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB، در بین نمونه‌های سنتز شده را داشتند که در حدود ۵ برابر بیشتر از  $g-C_3N_4$  توده‌ای است. از راه آزمایش‌های به دام انداختن گونه‌های فعال، مشخص شد که گونه فعال نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$ ، در فرایند تجزیه آلاینده MB، رادیکال‌های  $\cdot O_2^-$  است. کارایی فوتوکاتالیستی نمونه بهینه (1:5)  $g-C_3N_4$  برای تجزیه رنگ MB، برای سه آزمایش متوالی با شرایط واکنش مشابه، زیر تابش نور مرئی ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  فعالیت فوتوکاتالیستی و قابلیت بازیافت بالایی دارد.

### سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه صنعتی جندی شاپور دزفول و مرکز پژوهشی جندی شاپور دزفول برای حمایت از این پژوهش تقدیر و تشکر می‌کنند.

می‌کنند. معادلات (۱) تا (۸) سازوکار حاکم بر فعالیت فوتوکاتالیستی  $g-C_3N_4$  را نشان می‌دهند [۷ تا ۵].



### نتیجه‌گیری

نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  با سطح ویژه وسیع با روش تفکافت ملامین و آمونیم کلرید به‌عنوان عامل الگوی نرم، با موفقیت سنتز شدند. با انجام آزمون‌های متفاوت، تأثیر افزودن آمونیم کلرید طی فرایند سنتز  $g-C_3N_4$  بر ساختار بلوری، ریخت، ساختار شکاف نواری، مساحت سطح ویژه و بهبود کارایی فوتوکاتالیستی بررسی شد. روش BET نشان داد که در حضور آمونیم کلرید، مساحت سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌های سطحی نانوصفحه‌های میان‌تخلخل  $g-C_3N_4$  نسبت

### مراجع

- [1] Dong F, Li Y, Wang Z, Ho W-K. Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like  $g-C_3N_4$  nanosheets via thermal exfoliation. *Applied Surface Science*. 2015;358:393-403. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.034)
- [2] Khademalrasool M, Farbod M. Preparation of ZnO nanoparticles/Ag nanowires nanocomposites as plasmonic photocatalysts and investigation of the effect of concentration and diameter size of Ag nanowires on their photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;664:707-14. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2016.01.028](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.028)
- [3] Dong G, Zhang Y, Pan Q, Qiu J. A fantastic graphitic carbon nitride ( $g-C_3N_4$ ) material: electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2014;20:33-50. doi: [org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002)



- [4] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*. 2009;8(1):76-80. doi: [org/10.1038/nmat2317](https://doi.org/10.1038/nmat2317)
- [5] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. Metal-free catalysis of sustainable Friedel–Crafts reactions: direct activation of benzene by carbon nitrides to avoid the use of metal chlorides and halogenated compounds. *Chemical Communications*. 2006(43):4530-2. doi: [org/10.1039/B608532F](https://doi.org/10.1039/B608532F)
- [6] Wudil Y, Ahmad U, Gondal M, Al-Osta MA, Almohammed A, Sa'id R, et al. Tuning of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) for photocatalysis: A critical review. *Arabian Journal of Chemistry*. 2023;16(3):104542. doi: [org/10.1016/j.arabjc.2023.104542](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104542)
- [7] Li X, Wang B, Yin W, Di J, Xia J, Zhu W, et al. Cu<sup>2+</sup> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts for visible light photocatalytic properties. *Acta Phys-Chim Sin*. 2020;36(3):1902001. doi: [10.3866/PKU.WHXB201902001](https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201902001)
- [8] Chang F, Zhang J, Xie Y, Chen J, Li C, Wang J, et al. Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids. *Applied Surface Science*. 2014;311:574-581. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.111)
- [9] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Langmuir*. 2010;26(6):3894-901. doi: [org/10.1021/la904023j](https://doi.org/10.1021/la904023j)
- [10] Liu G, Niu P, Sun C, Smith SC, Chen Z, Lu GQ, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(33):11642-8. doi: [org/10.1021/ja103798k](https://doi.org/10.1021/ja103798k)
- [11] Hu S, Ma L, You J, Li F, Fan Z, Lu G, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts co-doped with iron and phosphorus. *Applied Surface Science*. 2014;311:164-71. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.036)
- [12] Chang F, Xie Y, Li C, Chen J, Luo J, Hu X, et al. A facile modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*. 2013; 280:97-7. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2013.05.127](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.127)
- [13] Cao S-W, Yuan Y-P, Barber J, Loo SCJ, Xue C. Noble-metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ni (dmgH) 2 composite for efficient photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *Applied Surface Science*. 2014;319:344-9. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2014.04.094](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.094)
- [14] Singh JA, Overbury SH, Dudney NJ, Li M, Veith GM. Gold nanoparticles supported on carbon nitride: Influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation. *Acs Catalysis*. 2012;2(6):1138-46. doi: [org/10.1021/cs3001094](https://doi.org/10.1021/cs3001094)
- [15] Chen X, Zhang J, Fu X, Antonietti M, Wang X. Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(33):11658-9. doi: [org/10.1021/ja903923s](https://doi.org/10.1021/ja903923s)
- [16] Wang Y, Wang X, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(1):68-89. doi: [org/10.1002/anie.201101182](https://doi.org/10.1002/anie.201101182)
- [17] Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339. doi: [org/10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017)
- [18] Zhang J, Zhang M, Lin L, Wang X. Sol processing of conjugated carbon nitride powders for thin-film fabrication. *Angewandte Chemie*. 2015;127(21):6395-9. doi: [org/10.1002/ange.201501001](https://doi.org/10.1002/ange.201501001)
- [19] Dang Y, Hu Q, He P, Ren T. Tailoring the ratio of ammonium chloride and graphitic carbon nitride for high photocatalytic activity. *Journal of*

- Molecular Structure. 2020;1209:127961. doi: **org/10.1016/j.molstruc.2020.127961**
- [20] Malgras V, Tang J, Wang J, Kim J, Torad NL, Dutta S, et al. Fabrication of nanoporous carbon materials with hard-and soft-templating approaches: A review. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2019;19(7):3673-85. doi: **org/10.1166/jnn.2019.16745**
- [21] Wu X, Gao D, Wang P, Yu H, Yu J. NH<sub>4</sub>Cl-induced low-temperature formation of nitrogen-rich g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with improved photocatalytic hydrogen evolution. Carbon. 2019;153:757-66. doi: **org/10.1016/j.carbon.2019.07.083**
- [22] Zhang X, Zhang J, Zhao J, Pan B, Kong M, Chen J, et al. Half-metallic ferromagnetism in synthetic Co<sub>9</sub>Se<sub>8</sub> nanosheets with atomic thickness. Journal of the American Chemical Society. 2012;134(29):11908-11. doi: **org/10.1021/ja3046603**
- [23] Ismael M. A review on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based nanocomposites: synthesis, categories, and their application in photocatalysis. Journal of Alloys and Compounds. 2020;846:156446. doi: **org/10.1016/j.jallcom.2020.156446**
- [24] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Müller J-O, Schlögl R, et al. Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. Journal of Materials Chemistry. 2008;18(41):4893-908. doi: **org/10.1039/B800274F**

## کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین/پلی پیرول برای اندازه‌گیری سموم کشاورزی به‌وسیله سوانگاری گازی

عاطفه نورا<sup>۱</sup>، حمید احمر<sup>۲\*</sup>، مصطفی جعفری<sup>۳</sup> و سیدمحمدحسین بنی‌طبا<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۳. استادیار دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهیدبهشتی، تهران، ایران.

۴. استادیار موسسه تحقیقات واکسن و سرم‌سازی رازی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: خرداد ۱۴۰۳ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044815>

### چکیده

در این پژوهش، امکان به‌کارگیری روش میکرواستخراج فاز جامد به‌روش مستقیم با یک فیبر جدید برای پیش‌تغلیظ سم بوتاکلر و اندازه‌گیری آن به‌روش سوانگاری گازی بررسی شده است. برای استخراج این آفت‌کش از نمونه‌های آبی از کورکومین و پلی‌پیرول به‌عنوان جاذب برای تهیه فیبر میکرواستخراج فاز جامد استفاده شد و برای این منظور بسپارش الکتروشیمیایی به‌روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای به‌کارگرفته شد. ویژگی‌های فیبر جدید مانند چسبندگی، استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی ارزیابی و ریخت‌شناسی آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، بررسی شد. در ادامه، عامل‌های موثر بر مقدار استخراج بوتاکلر از نمونه‌های آبی شامل زمان استخراج، دمای استخراج، pH و اثر افزودن نمک ارزیابی شد. در شرایط بهینه، اعداد شایستگی روش پیشنهادی شامل حد تشخیص، گستره خطی، تکرارپذیری در یک روز و بین چند روز ارزیابی شد. حد تشخیص روش برابر با ۱ نانوگرم بر لیتر، گستره خطی ۰/۰۶۷ تا ۴۰ میکروگرم بر لیتر، تکرارپذیری در یک روز ۲/۹ درصد و تکرارپذیری بین چند روز برابر با ۵/۰ درصد به‌دست آمد. روش توسعه داده شده برای تجزیه نمونه‌های آب شالیزارهای منطقه شمال ایران (گنبد کاووس) به‌عنوان نمونه حقیقی به‌کارگرفته شد.

**واژه‌های کلیدی:** میکرواستخراج فاز جامد، کورکومین، سموم کشاورزی، بوتاکلر، سوانگاری گازی.

یک فیبر از جنس سیلیکای جوش خورده معرفی شد. در روش SPME، مقدار کمی از فاز جاذب که بر یک بستر جامد تثبیت شده است، برای مدت زمانی معین و در شرایط واپایش شده از نظر دما، سرعت هم‌زدن، pH و ... در معرض نمونه قرار می‌گیرد تا فرایند استخراج آنالیت انجام بگیرد [۷]. در مقایسه با روش‌های کلاسیک استخراج، SPME دارای مزایایی مانند سادگی، سازگاری با محیط‌زیست به دلیل عدم نیاز به حلال استخراجی، نیاز به حجم کم از نمونه، کوتاه‌شدن زمان استخراج، انجام مراحل متفاوت نمونه‌برداری، آماده‌سازی نمونه و پیش‌تغلیظ در یک مرحله، است [۸]. با این وجود، به برخی از معایب این روش مانند تکرارپذیری پایین، تعادلی بودن استخراج که موجب کاهش حساسیت روش می‌شود، گران‌قیمت بودن، عدم تنوع فیبرهای تجاری در دسترس، طول عمر محدود فیبرهای استخراجی به دلیل عدم استحکام مکانیکی، شیمیایی و گرمایی می‌توان اشاره کرد [۹]. با توسعه پژوهش‌ها در زمینه SPME، راهکارهای متفاوتی برای رفع نقایص این روش در کاربردهای گوناگون ارائه شده است. یکی از مهم‌ترین راهکارها، معرفی جاذب‌ها و یا روش‌های پوشش‌دهی جدید برای تهیه جاذب‌های جدید مناسب برای SPME است [۱۰].

پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، روشی است که برای تهیه فیبرهایی از ترکیب‌های الکتروفعال مانند اکسیدهای فلزی و بسپارهای رسانا به کار گرفته می‌شود [۱۱ و ۱۲]. انواع متفاوتی از فیبرهای مبتنی بر بسپارهای رسانا مانند پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و پلی‌آنیلین و مشتق‌های آن‌ها به‌عنوان جاذب SPME به‌روش الکتروشیمیایی تهیه شده‌اند [۱۳ تا ۱۵]. آسانی تهیه فیبر، چسبندگی مناسب، قابلیت واپایش ضخامت فیبر تهیه‌شده در طی فرایند پوشش‌دهی، استحکام شیمیایی و تا حدودی پایداری گرمایی، از مزایای تهیه فیبرهای مبتنی بر بسپارهای رسانا با روش‌های الکتروشیمیایی است [۱۲].

طراحی ساختار شیمیایی بسپارهای رسانا و همچنین، فرایند تهیه و واپایش ریخت سطح جاذب‌های تهیه‌شده از این

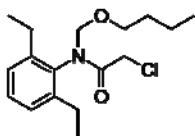
همه‌ساله مقدار زیادی آفت‌کش مصرف و در محیط پخش می‌شوند که از راه‌های متفاوت به محیط‌زیست و منابع آبی راه پیدا می‌کنند. بسیاری از آفت‌کش‌ها که امروزه برای مبارزه با انواع آفات، به‌ویژه در بخش کشاورزی استفاده می‌شوند، برای سلامتی انسان و سایر موجودات مضر هستند. ورود آن‌ها به رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و آب‌های زیرزمینی، موجب آلوده‌شدن منابع آبی می‌شود [۱ و ۲]. بوتاکلر به دلیل قیمت ارزان و گستره کاربرد، یکی از آفت‌کش‌های پرمصرف در قاره آسیا و کشور ایران است. میزان مصرف سالانه این آفت‌کش در قاره آسیا در سال ۲۰۲۱ میلادی حدود ۴۵۰۰۰۰ تن برآورد شده است [۳]. بوتاکلر علف‌کشی سامانمند و انتخابی از گروه استانیلیدها است که برای واپایش علف‌های هرز کشت جو، برنج و گندم به صورت پیش‌کاشت یا پس از کاشت استفاده می‌شود. از این علف‌کش به‌طور گسترده برای جلوگیری از رویش علف‌های هرز در مزارع برنج استان‌های شمالی کشور استفاده می‌شود که با ممانعت از سنتز پروتئین از رشد علف‌های هرز جلوگیری می‌کند [۳]. راهیابی بوتاکلر به منابع آبی، حیات جانداران آبی و همچنین، سلامت انسان را به مخاطره می‌اندازد [۲ و ۴]. بنابراین، به دلیل ایجاد برخی مسمومیت‌ها و احتمال سرطان‌زا بودن این ترکیب و همچنین، ماهیت چربی‌دوستی و مقاومت در برابر تخریب در محیط‌زیست و تمایل به تجمع زیستی، پایش مقادیر کم این آفت‌کش در نمونه‌های آبی حائز اهمیت است [۵]. با وجود حلالیت کم این ترکیب در آب (۲۰ ppm) و غلظت بسیار اندک آن در نمونه‌های حقیقی، نیاز به پیش‌تغلیظ و جداسازی بوتاکلر از نمونه‌های آبی پیش از تجزیه دستگاهی وجود دارد.

روش میکرواستخراج فاز جامد (SPME<sup>۱</sup>) برای نخستین بار در سال ۱۹۹۰ توسط آرتور و پائولزین [۶] برای استخراج برخی از آلاینده‌های زیست‌محیطی از نمونه‌های آبی به کمک

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

واندروالسی، پیوند هیدروژنی و  $\pi-\pi$  می‌شود. در مطالعه‌ای دیگر، رضوی و اسحاقی [۲۲]، از گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح‌شده با کورکومین برای استخراج فاز جامد پارابن‌ها از نمونه‌های خمیردندان و دهان‌شویه استفاده کردند. آن‌ها گزارش کردند که استفاده از کورکومین در جذب، افزون بر ایجاد گروه-های عاملی و برهم‌کنش‌های مناسب برای استخراج آنالیت‌ها، سطح موثر جاذب را نیز افزایش می‌دهد و به این وسیله بازده استخراج را افزایش می‌دهد.

در این پژوهش، یک روش جدید برای استخراج و تجزیه بوتاکلر از نمونه‌های آبی با روش میکرواستخراج فاز جامد-سوانگاری گازی معرفی شده است. در این روش، از فیبر جدید کورکومین/پلی‌پیرول که به روش الکتروشیمیایی تهیه شده بود، استفاده شد. وجود کورکومین و پلی‌پیرول در ساختار فیبر موجب وجود برهم‌کنش‌های متنوع قطبی و غیرقطبی با مولکول آنالیت می‌شود. بوتاکلر در ساختار خود بخش‌های قطبی و غیرقطبی شامل قسمت‌های آروماتیک و آلیفاتیک دارد (شکل ۱). با توجه به قطبیت پوشش پلی‌پیرول، وارد کردن کورکومین با قطبیت کمتر به ساختار فیبر به بهبود استخراج بوتاکلر کمک می‌کند. در این مطالعه، برهم‌کنش‌های متفاوت قطبی و غیرقطبی به‌ویژه برهم‌کنش  $\pi-\pi$  و پیوند هیدروژنی میان گروه‌های عاملی بوتاکلر با ساختارهای پلی‌پیرول و کورکومین در استخراج آنالیت موردنظر موثر هستند. در این مطالعه، ویژگی‌های فیبر از دید پایداری گرمایی، ریخت سطح و قابلیت استفاده در روش‌های تجزیه‌ای بسیار، ارزیابی شد. بهینه‌سازی شرایط استخراج با بررسی عامل‌های موثر بر مقدار استخراج بوتاکلر انجام شد. روش توسعه داده‌شده برای تجزیه نمونه‌های آبی جمع‌آوری‌شده از شالیزارهای مناطق شمالی کشور، به‌کارگرفته شد.



شکل ۱ ساختار شیمیایی بوتاکلر

مواد و در نتیجه تنظیم ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی فاز جاذب با عامل‌های متفاوتی مانند زمان و میزان ولتاژ اعمال-شده، به‌کارگیری حلال‌ها و محیط‌های شیمیایی متفاوت در هنگام سنتز فیبر، استفاده از عامل‌های دوپه‌شونده متنوع آلی و معدنی امکان پذیر است. برای مثال، نشان داده شده است که استفاده از یک آنیون آلی و حجیم به جای آنیون‌های معدنی در سنتز یک بسیار رسانا موجب بهبود پایداری گرمایی آن خواهد شد [۱۶ و ۱۷]. همچنین، شرایط سنتز این بسیارها بر مقدار تخلخل و تشکیل یا عدم تشکیل نانو ساختارها نیز تاثیرگذار است [۱۸]. شو<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از فیبرهای تجاری متفاوت و دستگاه سوانگاری گازی-طیف سنج جرمی، استخراج و آنالیز سه علف‌کش از دسته کلرواستانیلید شامل بوتاکلر، استوکلر و متولاکلور را انجام دادند [۱۹]. بهترین نتیجه‌ها با فیبر تجاری PDMS به‌دست آمد. با این وجود، در شرایط بهینه روش توسعه‌داده‌شده، کمترین بازیابی و بالاترین مقدار حد تشخیص برای بوتاکلر به‌دست آمد. هو<sup>۲</sup> و همکارانش پوششی از یک بسیار قالب مولکولی بر سیم فولاد زنگ‌زن را به‌عنوان یک فیبر SPME جدید برای استخراج کلرواستانیلیدهایی مانند بوتاکلر از دانه سویا و ذرت به‌کارگرفتند [۲۰].

کورکومین یک ترکیب آلی غیرقطبی و نامحلول در آب است که این ویژگی‌ها در کنار وجود برخی گروه‌های عاملی در ساختار آن (حلقه بنزنی، گروه کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیلی) برای توسعه و بهبود روش‌های استخراج در مطالعه‌های متفاوت به‌کارگرفته شده است. سیاهی شادباد و همکارانش [۲۱] از جاذب نانوپندسازه مبتنی بر کورکومین و چارچوب آلی-فلزی (MOF) برای استخراج فاز جامد داروی تاکرولیموس از نمونه‌های زیستی استفاده کردند. آن‌ها در این مطالعه نشان دادند که اصلاح چارچوب آلی-فلزی با کورکومین موجب بهبود استخراج آنالیت از راه ایجاد برهم‌کنش‌های متنوع

1. Xu

2. Hu

NaCl، کورکومین، پلی پیرول، فلئوئوریک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

#### سنتر فیبر کورکومین/پلی پیرول

در ابتدا سیم‌های فولادی زنگ‌زن به قطر ۲۵۰ میکرومتر و به طول ۴ سانتی‌متر بریده شد. برای پیش‌تیمار و آماده‌سازی سیم‌ها و رفع آلودگی به‌منظور ایجاد چسبندگی بهتر پوشش بسیار بر سیم و ایجاد تخلخل روی سطح سیم، ۳ سانتی‌متر از سیم، در محلول غلیظ HF به‌مدت ۲۰ دقیقه در حمام ۴۰ درجه سلسیوس تیمار شد. پس از آن، سیم با آب مقطر پس از چندین مرحله آب‌کشی برای تهیه فیبرهای میکرواستخراج به‌کارگرفته شد.

#### الکترونهشت<sup>۲</sup> کورکومین/پلی پیرول

سنتر فیبر موردنظر با توجه به ویژگی بسیار شونده پیرویل در طی فرایند اکسایش الکتروشیمیایی با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای انجام شد و به‌منظور وارد شدن کورکومین به ساختار بسیار، سنتر الکتروشیمیایی پلی پیرول در محلول حاوی کورکومین و تکپار پیرویل انجام شد. انتخاب گستره پتانسیل و تعداد و سرعت چرخه‌های ولت‌آمپرسنجی با توجه به تجربه مطالعه‌های پیشین از مقدار پتانسیل الکتروشیمیایی موردنیاز برای انجام واکنش بسیار، ویژگی‌های چسبندگی مکانیکی و ضخامت لایه بسیار انجام شد. برای این منظور، ۱۴۰ میکرولیتر پیرویل تقطیر شده و ۴۰ میلی‌گرم سدیم دودسیل سولفات در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۱۰ به‌مدت دقیقه تحت فراصوت قرار داده شد. سپس، ۴۰ میلی‌گرم کورکومین به آن افزوده و ۵ دقیقه دیگر تحت فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد، فیبر جاذب با یک سامانه سه الکترودی (پلاتین مقابل، نقره مرجع و فولاد زنگ‌زن متخلخل شده با فلئوئوریک اسید به‌عنوان الکتروکد کار و بستر فیبر) در محلول مربوط سنتر شد (شکل ۱). سنتر به‌روش

## بخش تجربی

### وسایل و تجهیزات

برای تهیه و سنتر فیبر SPME کورکومین/پلی پیرول از روش بسیار الکتروشیمیایی (ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای) استفاده شد. از دستگاه OrigaFlex 500 (origalys فرانسه) به‌عنوان پتانسیواستات/گالوانواستات و یک سامانه سه الکترودی شامل: الکتروکد کار فیبر (SPME)، الکتروکد کمکی (سیم پلاتین)، الکتروکد مرجع (Ag/AgCl/KCl) به‌عنوان سل الکتروشیمیایی به‌کاربرده شد. تجزیه بوتاکلر با دستگاه سوانگاری گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) مدل A7890 ساخت شرکت Agilent آمریکا، انجام شد. این دستگاه مجهز به سامانه تزریق انشعابی/ غیرانشعابی و ستون HP5 با طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و با ضخامت فیلم فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر بود. نیتروژن (>۹۹٫۹۹۹٪) به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای محفظه تزریق ۲۸۰ درجه سلسیوس، دمای آشکارساز ۳۰۰ درجه سلسیوس و جریان‌های هوا، هیدروژن و نیتروژن (گاز کمکی) به ترتیب برابر با ۳۵، ۳۵ و ۳۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. برنامه گرمادهی بدین صورت بود: ابتدا، دما در ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت دو دقیقه تثبیت شد. سپس با سرعت ۱۵ درجه سلسیوس بر دقیقه به دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما ۵ دقیقه متوقف شد. برای ریخت‌شناسی سطح فیبر، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA II ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک به‌کارگرفته شد. طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه با دستگاه BOMEM MB-101 (کانادا) انجام شد. حمام فراصوت Sonorex ساخت Bandelin آلمان برای همگن‌سازی محلول سنتری استفاده شد.

### مواد شیمیایی و محلول‌های استاندارد

مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. بوتاکلر، متانول،

1. Flame ionization detector

2. Electrodeposition

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

خروج احتمالی آنالیت‌ها جلوگیری شود. ظرف شیشه‌ای درون یک حمام آب بر روی یک گرم‌کن/هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. ظرف استخراج ۵ دقیقه پیش از شروع استخراج در این شرایط قرار گرفت تا به تعادل همه‌جانبه برسد. استخراج با وارد کردن فیبر به درون محلول (روش مستقیم) شروع و با خارج کردن فیبر پس از گذشت زمان معین، پایان می‌یافت. فیبر پیش از تزریق به دستگاه سوانگاری گازی، از محفظه سرنگ خارج می‌شد تا هرگونه قطره آب از آن زدوده شود. سپس فیبر به دستگاه تزریق می‌شد. فیبر ۵ دقیقه در محفظه تزریق دستگاه باقی بود تا همه آنالیت از آن واجذب شوند و اثر حافظه نیز باقی نگذارد.

#### تجزیه نمونه حقیقی

بوتاکلر سمی است که در کشاورزی و به‌ویژه در کشت شالی کاربرد زیادی دارد. به‌همین علت، سه نمونه آب شالیزار از مزارع استان گلستان (منطقه گنبدکاووس) به‌عنوان نمونه حقیقی مطالعه شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش، ابتدا ویژگی‌های فیبر SPME معرفی شده، بررسی شد. سپس، مطالعه‌ها و آزمایش‌هایی برای پیدا کردن روش بهینه تجزیه با GC-FID انجام شد. در ادامه، تأثیر برخی از عامل‌ها مانند اثر دما، نمک، زمان بر مقدار استخراج بوتاکلر از نمونه‌های آبی بررسی و در نهایت در شرایط بهینه، ارقام شایستگی روش مطالعه شد.

شناسایی و بررسی پایداری گرمایی فیبر کورکومین/پلی پیرول  
طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوری

طیف‌های فرورسرخ تبدیل فوریه پلی‌پیرول، کورکومین و پلی‌پیرول به‌همراه کورکومین در شکل ۲ دیده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی‌پیرول تعداد کمی نوار در گستره پیش از  $1650\text{ cm}^{-1}$  و بالاتر از  $3000\text{ cm}^{-1}$  دارد. طیف

ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای و با ثبت ۵۰ چرخه در گستره پتانسیلی ۰/۵ تا ۱/۲ ولت انجام شد. سل الکتروشیمیایی پس از هر ۷ بار سنتز فیبر به‌صورت دوره‌ای برای مدت ۳۰ ثانیه برای یکنواخت ماندن مخلوط تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سنتز منجر به تشکیل یک‌لایه تیره بر روی سیم فولادی شد. پوشش تهیه‌شده از محلول خارج و با آب مقطر شسته و سپس در هوای اتاق به آرامی خشک شد.

#### بررسی ویژگی‌های فیبر سنتز شده

پایداری گرمایی فیبر سنتز شده در محفظه تزریق نمونه دستگاه سوانگاری گازی بررسی شد. برای این منظور سرنگ وارد محفظه تزریق در جو نیتروژن شد. سپس فیبر از حفاظ خارج و وارد محفظه تزریق شد. دماهای مورد مطالعه ۱۸۰، ۲۴۰، ۲۸۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. نتیجه‌ها نشان دادند که فیبر سنتزی از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده، به‌طوری که در دماهای یادشده هیچ پیکری در اثر تخریب فیبر دیده نشد. همچنین، برای بررسی ساختار و ریخت فیبر سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌کاربرده شد.

#### آماده‌سازی فیبر برای استخراج

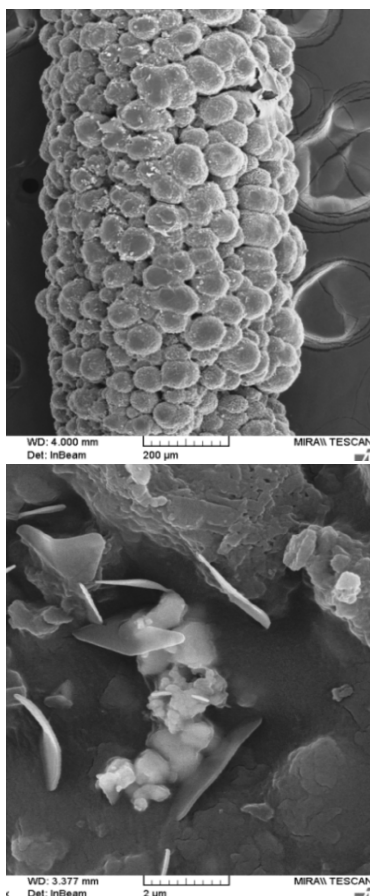
فیبر سنتزی ممکن است آلودگی‌ها، مواد سنتز نشده و پوشش‌هایی با چسبندگی ضعیف داشته باشد. به این دلیل باید پیش از استفاده آماده‌سازی شود. به این خاطر فیبر پیش از شروع استخراج درون محفظه تزریق سوانگاری گازی در جو نیتروژن در دماهای ۲۴۰ و ۲۸۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب برای ۲۰ و ۱۵ دقیقه قرار گرفت.

#### روش انجام میکرواستخراج

۹ میلی‌لیتر محلول آبی شامل آب، مقدار مناسبی از نمک (۱/۵ درصد وزنی/حجمی) و مقدار مناسبی از بوتاکلر همراه با یک آهنربا مناسب درون ظرف‌های شیشه‌ای ۱۰ میلی‌لیتر قرار داده شد. سپتم دهانه ظرف شیشه‌ای با نوار فلزی سفت شد تا از

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۳

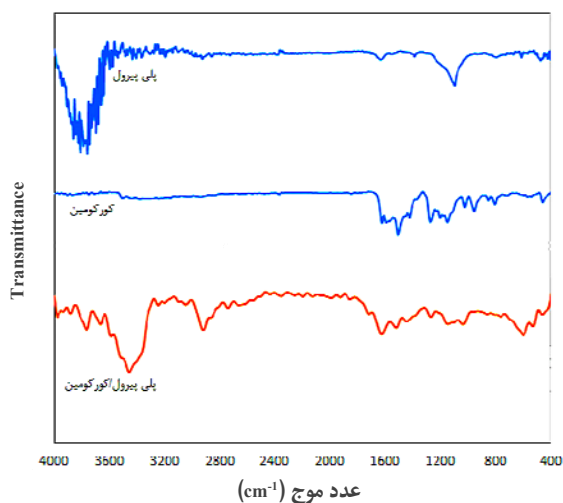


شکل ۳ تصویرهای SEM فیبر کورکومین پلی‌پیرول با بزرگنمایی‌های متفاوت

### پایداری گرمایی

پایداری گرمایی فیبر سنتز شده در محفظه تزریق نمونه دستگاه سوانگاری گازی بررسی شد. دماهای مورد مطالعه ۱۸۰، ۲۴۰، ۲۸۰ و ۳۰۰ درجه سلسیوس بود. نتیجه‌ها نشان دادند که فیبر سنتزی از پایداری بسیار خوبی برخوردار بودند به طوری که در دماهای یاد شده هیچ قله‌ای که بیانگر تخریب فیبر باشد، دیده نشد.

کورکومین تعداد زیادی نوار در گستره پیش از  $1700 \text{ cm}^{-1}$  دارد و طیف آن به طور تقریبی نواری در گستره بالاتر دیده نمی‌شود. همچنین، در طیف فیبر سنتزی تعداد زیادی نوار در گستره پیش از  $1700 \text{ cm}^{-1}$  و تک نواری در بالاتر از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. طیف مذکور نمایانگر حضور هر دو ترکیب در ساختار فیبر سنتزی است.



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌ها

### میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۳ تصویرهای SEM از فیبر سنتز شده را با بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، فیبر کورکومین/پلی‌پیرول به صورت پوششی یکنواخت و با ابعاد نانومتری سنتز شده است که به صورت ورقه‌های برگ‌مانند به نظر می‌رسد.

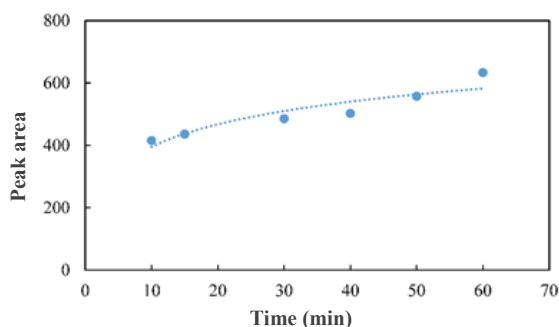


کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

بررسی تأثیر عامل‌های مؤثر بر میکرواستخراج فاز جامد

اثر زمان

SPME یک فرایند تعادلی استخراج آنالیت‌ها بین پوشش فیبر و محلول نمونه است و زمان کافی برای دستیابی به این تعادل و جذب آنالیت‌ها بر فیبر لازم است. در این پژوهش، در گستره زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه عمل استخراج انجام گرفت. شکل ۴ تأثیر زمان استخراج بر بازدهی استخراج را نشان می‌دهد. برپایه این شکل، با افزایش زمان، استخراج با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. بنابراین، با وجود اینکه بیشترین استخراج در ۶۰ دقیقه صورت گرفته است، زمان استخراج ۱۵ دقیقه انتخاب شد تا در هزینه و زمان استخراج صرفه جویی شود.

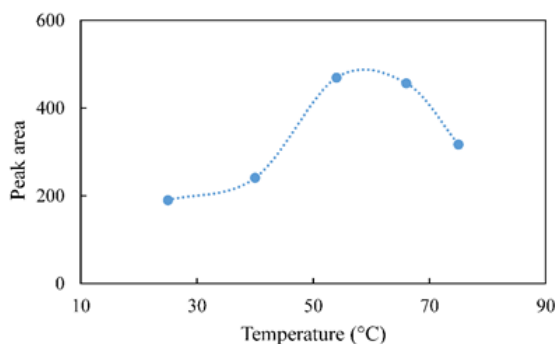


شکل ۴ تأثیر زمان بر استخراج

اثر دما

به‌طور کلی دمای بالا می‌تواند سرعت انتشار آنالیت را افزایش دهد و سبب تسریع روند استخراج شود. با این حال جذب یک فرایند گرمازا است و مقدار آنالیت جذب‌شده با افزایش دمای محلول نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین این دو اثر با یکدیگر رقابت می‌کنند و بازده استخراج را تحت تأثیر قرار می‌دهند. در این مطالعه دمای استخراج برای SPME در گستره ۲۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌ها (شکل ۵) نشان داد که افزایش دما تا حدود ۶۰ درجه سلسیوس موجب افزایش استخراج و پس از آن سبب کاهش استخراج شده است.

بنابراین، دمای ۶۰ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۵ تأثیر دما بر استخراج

اثر مقدار نمک

نتیجه‌های به‌دست آمده از تأثیر مقدار نمک افزوده‌شده بر مقدار استخراج در شکل ۶ ارائه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش نمک بیشتر از مقدار ۱/۵ درصد وزنی/حجمی موجب کاهش بازده استخراج و کاهش حلالیت آنالیت‌ها می‌شود. کاهش غیرمنتظره بازده استخراج با افزایش قدرت یونی برای بیشتر آنالیت‌ها وجود دارد که برای آنالیت‌های قطبی کمتر مشخص است. وقتی نمک به محلول افزوده شد مولکول‌های آب می‌توانند کره‌های آبپوشی اطراف مولکول‌های نمک یونی را تشکیل دهند. این کره‌ها مقدار آب برای حل شدن مولکول‌های آنالیت را کاهش می‌دهند. بنابراین، آنالیت‌های آلی را به داخل فاز استخراج‌کننده آلی سوق می‌دهند [۲۳]. با افزایش بیشتر غلظت نمک، مولکول‌های نمک شروع به تعامل با مولکول‌های آنالیت می‌کنند. بنابراین، هنگامی که غلظت نمک بیشتر افزایش می‌یابد، افزایش اولیه مقدار آنالیت‌های استخراج‌شده با افزودن نمک با یک کاهش همراه است. در این بررسی مقدار نمک ۱/۵ % w/v به‌عنوان مقدار بهینه نمک افزوده‌شده به نمونه آبی انتخاب شد.

معادله ۱ قرار داده شد و مقدار RSD% در یک روز کاری به- دست آمد.

$$RSD\% = (s/x_m) \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $s$  انحراف استاندارد و  $x_m$  میانگین داده‌ها است. نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند.

#### تعیین حد تشخیص

حد تشخیص یک روش را می‌توان از دو راه نظری و تجربی تعیین کرد. برای به‌دست‌آوردن حد تشخیص از راه نظری لازم است برپایه معادله ۲، انحراف استاندارد نشانک شاهد محاسبه و سه برابر آن بر شیب نمودار واسنجی تقسیم شود.

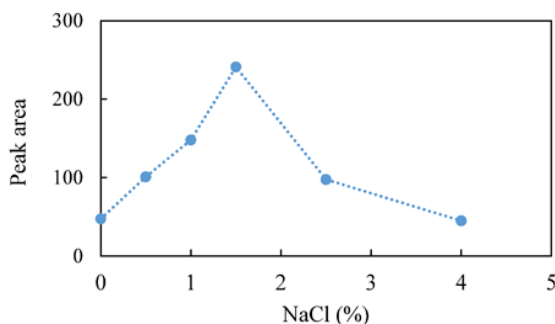
$$LOD = 3 s_b/m \quad (2)$$

که در آن  $s_b$  انحراف نشانک زمینه یا شاهد است. این مقدار با محاسبه انحراف استاندارد زمینه حول نقطه موردنظر یا انحراف استاندارد شاهد به‌دست می‌آید.  $m$  شیب نمودار واسنجی است.

در روش تجربی، غلظت هرگونه که قله قابل‌رؤیتی به‌اندازه ۳ تا ۴ برابر نوفه ایجاد کند، به‌عنوان پایین‌ترین حد تشخیص (LOD) انتخاب می‌شود. در کار حاضر، روش تجربی برای تعیین حد تشخیص بوتاکلر به‌کاربرده شده است که نتیجه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند.

#### تعیین گستره خطی

برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه و تحلیل عامل‌های تجزیه‌ای برای استخراج بوتاکلر، گستره خطی برای این ترکیب از ۰/۰۶۷ تا ۴۰ میکروگرم بر لیتر است (جدول ۱).



شکل ۶ تأثیر مقدار نمک بر استخراج

#### اثر pH

pH محلول نمونه، بر فرم‌های موجود و پایداری آنالیت‌ها تأثیر می‌گذارد و یک عامل بسیار مهم است که می‌تواند موجب جذب آنالیت‌ها از محلول بر جاذب شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مطالعه‌های پیشین نشان داده است که بیشترین بازده استخراج برای بوتاکلر در pHهای ۶ تا ۷ به‌دست می‌آید. به علت اینکه بوتاکلر در شرایط قلیایی یا اسیدی ناپایدار است و تخریب می‌شود. بنابراین، با توجه به این نتیجه‌ها و همچنین، آسانی کار ادامه بررسی‌ها در pH ۷ انجام شد [۲۴].

#### ارزیابی روش

پس از رسم نمودار واسنجی در شرایط بهینه، عامل‌های تجزیه‌ای آن شامل تکرارپذیری در یک روز و بین روزها، پایداری گرمایی، دامنه خطی و درستی روش بررسی شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۱ آمده است.

#### تکرارپذیری روش

تکرارپذیری روش که معیاری از دقت روش است، با عاملی به نام درصد انحراف نسبی RSD% بیان می‌شود. برای محاسبه انحراف نسبی در یک روز و بین روزهای استخراج در شرایط بهینه غلظت (۵/۳ میلی‌گرم بر لیتر از آنالیت) انجام شد. سپس، انحراف استاندارد سطح زیر قله‌های به‌دست‌آمده در

کاربرد روش میکرواستخراج فاز جامد با فیبر پوششی کورکومین ...

جدول ۱ عامل‌های تجزیه‌ای روش

مرجع	دقت		LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LR ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	روش تشخیص	نوع فیبر
	بین روزها	در یک روز				
کار حاضر	۲٫۹	۵٫۰	۰٫۰۰۱	۰٫۰۶۷-۴۰	GC-FID	کورکومین

تشخیص روش پیشنهادی با وجود به کارگیری آشکارساز FID در مقایسه با سایر روش‌ها پایین تر است. هر چند گستره خطی گزارش شده در سایر مطالعه‌ها گسترده تر است، ولی گستره خطی و تکرارپذیری روش پیشنهادی نیز در مقدار قابل قبولی قرار دارد.

تجزیه نمونه‌های حقیقی

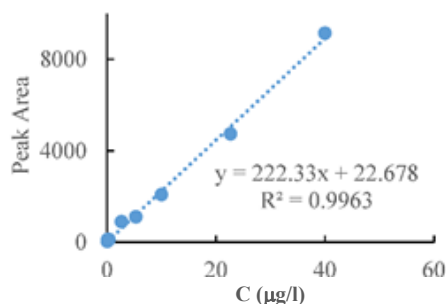
روش پیشنهادی برای تعیین مقدار بوتاکلر در نمونه آب حقیقی به کار برده شد. استخراج بوتاکلر از نمونه آب حقیقی در شرایط بهینه در سه غلظت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که جذب درصد بازیابی خوبی برای تعیین بوتاکلر در نمونه‌های آب حقیقی دارد (جدول ۲). همچنین، شکل ۷ نمودار واسنجی مربوط به بوتاکلر را نشان می‌دهد.

جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده برای تجزیه نمونه حقیقی

نمونه	۱	۲	۳
$C_a$ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	۰٫۶۹	۰٫۷۵	۰٫۴۷
افزوده شده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	۲٫۷	۲٫۰	۱٫۷
به دست آمده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	۳٫۶	۲٫۸	۲٫۳
$R_b$ (%)	۱۰۷	۱۰۲	۱۰۸
افزوده شده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	۴٫۰	۲٫۷	۲٫۷
به دست آمده ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	۴٫۶	۳٫۴	۳٫۰
$R_b$ (%)	۹۸	۹۸	۹۴

a: Concentration

b: Recovery



شکل ۷ نمودار واسنجی بوتاکلر

جدول ۳، مقایسه ارقام شایستگی مطالعه حاضر با سایر مقاله‌های منتشر شده در مورد میکرواستخراج فاز جامد بوتاکلر را نشان می‌دهد. همان‌طور که از داده‌های جدول مشخص است، حد

جدول ۳ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش‌های گزارش شده میکرواستخراج فاز جامد برای استخراج و تعیین بوتاکلر

مرجع	دقت		LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	LR ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	روش تشخیص	نوع فیبر
	در یک روز	بین روزها				
کار حاضر	۲٫۸	۵٫۰	۰٫۰۰۱	۰٫۰۶۷-۴۰	GC-FID	PPY/Curcumine
[۱۹]	۸٫۱	-	۰٫۰۰۳	۰٫۰۱۰-۱۰۰۰	GC-MS	PDMS
[۲۵]	۱۲٫۰	-	۰٫۰۰۴	۰٫۰۵۰-۱۵۰	GC-ECD	PDMS/Carboxen
[۲۶]	۱٫۴	-	۱۰	-	GC-ECD	CW/DVB

از مزایای دیگر روش پیشنهادی، سادگی روش، ارزان بودن، سببودن به دلیل استفاده کم از حلال‌های آلی، آسانی نسبی و سرعت بالا را می‌توان ذکر کرد. همچنین، این روش از تکرارپذیری، درستی و دقت خوبی برخوردار است. در نهایت، به‌کارگیری این روش برای نمونه‌های حقیقی نتیجه‌های کمی خوبی را فراهم می‌کند.

### سپاسگزاری

از معاونت پژوهشی دانشگاه زابل برای کمک‌های مالی ایشان سپاسگزاریم (کد پژوهانه UOZ-GR-3770).

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک روش جدید برای استخراج و تجزیه بوتاکلر از نمونه‌های آبی با روش میکرواستخراج فاز جامد-سوانگاری گازی معرفی شد. در این روش از یک فیبر جدید پوششی کورکومین/پلی‌پیرول که به‌روش الکتروشیمیایی تهیه و برای اندازه‌گیری ناچیز بوتاکلر استفاده شد. با روش SPME ارائه شده، می‌توان غلظت کم آفت‌کش‌ها را در نمونه‌های آب به حدی رساند که با دستگاه سوانگاری گازی قابل تشخیص باشد تا به‌راحتی آن را اندازه‌گیری کرد. بنابراین، روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها مناسب و عملی است.

### مراجع

- [1] Kim KH, Kabir E, Jahan SA. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci Total Environ*. 2017;575:525. doi: **10.1016/j.scitotenv.2016.09.009**
- [2] Haq Au, Saeed M, Usman M, Muneer M, Adeel S, Abbas S, Iqbal A. Removal of butachlor from aqueous solution using cantaloupe seed shell powder: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Int J Environ Sci Technol*. 2019;16:6029. doi: **10.1007/s13762-018-1992-4**
- [3] Kaur R, Goyal D, Agnihotri S. Chitosan/PVA silver nanocomposite for butachlor removal: Fabrication, characterization, adsorption mechanism and isotherms. *Carbohydr Polym*. 2021;262:117906. doi: **10.1016/j.carbpol.2021.11790**
- [4] Watanabe H, Nguyen MHT, Souphasay K, Vu SH, Phong TK, Tournebize J, Ishihara S. Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water. *Agri Water Manag*. 2007;88:132. doi: **10.1016/j.agwat.2006.10.009**
- [5] Li S, Li M, Wang Q, Gui W, Zhu G. Exposure to butachlor causes thyroid endocrine disruption and promotion of metamorphosis in *Xenopus laevis*. *Chemosphere*. 2016;152:158. doi: **10.1016/j.chemosphere.2016.02.098**
- [6] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using

- fused silica optical fibers. *Anal Chem.* 1990;62:2145. doi: **10.1021/ac00218a019**
- [7] Banitaba MH, Davarani SSH, Pourahadi A. Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrophoretically deposited TiO<sub>2</sub> nanoparticles on a stainless steel fiber. *J Chromatogr A.* 2013;1283:1. doi: **10.1016/j.chroma.2013.01.092**
- [8] Jalili V, Barkhordari A, Ghiasvand A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews. *Microchem J.* 2020;152:104319. doi: **10.1016/j.microc.2019.104319**
- [9] Feng J, Qiu H, Liu X, Jiang S, Feng J. The development of solid-phase microextraction fibers with metal wires as supporting substrates. *TrAC-Trends Analyt Chem.* 2013;46:44. doi: **10.1016/j.trac.2013.01.015**
- [10] Aziz-Zanjani MO, Mehdiinia A. A review on procedures for the preparation of coatings for solid phase microextraction. *Microchim Acta.* 2014;181:1169. doi: **10.1007/s00604-014-1265-y**
- [11] Bagheri H, Ayazi Z, Naderi M. Conductive polymer-based microextraction methods: A review. *Anal Chim Acta.* 2013;767:1. doi: **10.1016/j.aca.2012.12.013**
- [12] Aziz-Zanjani MO, Mehdiinia A. Electrochemically prepared solid-phase microextraction coatings—A review. *Anal Chim Acta.* 2013;781:1. doi: **10.1016/j.aca.2013.03.012**
- [13] Zhao S, Wu M, Zhao F, Zeng B. Electrochemical preparation of polyaniline–polypyrrole solid-phase microextraction coating and its application in the GC determination of several esters. *Talanta.* 2013;117:146. doi: **10.1016/j.talanta.2013.08.060**
- [14] Mametov R, Sagandykova G, Monedeiro F, Buszewski B. Electropolymerized polypyrrole-MOF composite as a coating material for SPME fiber for extraction VOCs liberated by bacteria. *Talanta.* 2021;232:122394. doi: **10.1038/s41598-023-36081-9**
- [15] Ma X, Huang P, Dang X, Ai Y, Zheng D, Chen H. MWCNTs/MnO<sub>2</sub> nanocomposite-based polythiophene coating for solid-phase microextraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Microchem J.* 2019;146:1026. doi: **10.1016/j.microc.2019.02.031**
- [16] Wu J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ions. *Anal Chim Acta.* 2004;520:257. doi: **10.1016/j.aca.2004.05.019**
- [17] Saraji M, Rezaei B, Boroujeni MK, Bidgoli AAH. Polypyrrole/sol–gel composite as a solid-phase microextraction fiber coating for the determination of organophosphorus pesticides in water and vegetable samples. *J Chromatogr A.* 2013;1279:20. doi: **10.1016/j.chroma.2013.01.017**
- [18] Bagheri H, Alipour N, Ayazi Z. Multiresidue determination of pesticides from aquatic media using polyaniline nanowires network as highly efficient sorbent for microextraction in packed syringe. *Anal Chim Acta.* 2012;740:43. doi: **10.1016/j.aca.2012.06.026**
- [19] Xu X, Yang H, Wang L, Han B, Wang X, Lee FSC. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Anal Chim Acta.* 2007;591:87. doi: **org/10.1016/j.aca.2007.03.044**
- [20] Hu X, Dai G, Huang J, Ye T, Fan H, Youwen T, Yu Y, Liang Y. Molecularly imprinted polymer coated on stainless steel fiber for solid-phase microextraction of chloroacetanilide herbicides in soybean and corn. *J Chromatogr A.* 2010;1217:5875. doi: **10.1016/j.chroma.2010.07.011**
- [21] Siahi-Shadbad MR, Tayebi Khosroshahi H, Farajzadeh MA, Fathi AA, Afshar Mogaddam, Jouyban A. Dispersive solid phase extraction of tacrolimus from biological samples using curcumin and iron-based metal organic frameworks nanocomposite followed by LC-MS/MS

- determination. *J Chromatogr B*. 2024;1233:123977. doi: **10.1016/j.jchromb.2023.123977**
- [22] Razavi N, Es'haghi Z. Curcumin loaded magnetic graphene oxide solid-phase extraction for the determination of parabens in toothpaste and mouthwash coupled with high performance liquid chromatography. *Microchem J*. 2019;148:616. doi: **10.1016/j.microc.2019.04.057**
- [23] Ye X, Zerlanko B, Kennedy A, Banumathy G, Zhang R, Adams PD. Downregulation of Wnt signaling is a trigger for formation of facultative heterochromatin and onset of cell senescence in primary human cells. *Mol Cell*. 2007;27:183. doi: **10.1016/j.molcel.2007.05.034**
- [24] Zhang G, Zang X, Li Z, Chang Q, Wang C, Wang Z. Solid phase microextraction using a graphene composite-coated fiber coupled with gas chromatography for the determination of acetanilide herbicides in water samples. *Anal Method*. 2014;6:2756. doi: **10.1039/C3AY42312C**
- [25] Hwang YM, Wong YG, Ho WH. Analysis of the chloroacetanilide herbicides in water using SPME with CAR/PDMS and GC/ECD. *J. AOAC Int*. 2005; 88:1236. doi: **10.1093/jaoac/88.4.1236**
- [26] Ramesh A, Ravi PE, Applications of solid-phase microextraction (SPME) in the determination of residues of certain herbicides at trace levels in environmental samples. *J. Environ. Monit*. 2001;3:505. doi: **org/10.1039/B101468O**

## بررسی و امکان‌سنجی فرایند تولید گرافیت از پسمان‌های چوب صنوبر، تایر و کاه


آیسان فرجی بخشکندی<sup>۱</sup>، مرتضی قلی‌زاده<sup>۲\*</sup>، عزیز باباپور<sup>۳</sup> و حسن اقدسی‌نیا<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044872>

### چکیده

در این مطالعه برای امکان‌سنجی تولید گرافیت از سه نمونه چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس با زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه و سرعت گرمادهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تف‌کافت شدند و اثرهای دمای تف‌کافت بر چارهای تولیدشده بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دمای تف‌کافت منجر به کاهش بازده چار شد و چار هر سه نمونه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین بازده را داشت که به دلیل تجزیه بیشتر واکنشگرها در دماهای بالاتر است. برپایه نتیجه‌های تجزیه عنصری غلظت کربن با افزایش دما در همه نمونه‌ها افزایش، ولی غلظت هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن کاهش یافت. در طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) هر سه نمونه به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه، گروه‌های عاملی  $\text{C-H}$ ،  $\text{-OH}$  و  $\text{C=O}$  و  $\text{C-O}$  مشاهده شدند و در دماهای بالاتر نسبت ترکیب‌های آروماتیک به آلیفاتیک افزایش یافت. در الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) قله (۰۰۲) مربوط به صفحه‌های گرافیت در نمونه‌ها مشاهده شد. با افزایش دما، قله (۰۰۲) در الگوهای چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، تیزتر و باریک‌تر با شدت بالا بودند که نشان دادند نمونه‌های تهیه‌شده در این دما نسبت به سایر دماها به گرافیت تجاری شبیه‌تر بودند. مقایسه نمودارهای TGA نمونه‌ها نشان دادند که چارهای تولیدشده از هر سه نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن کمتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند و از پایداری گرمایی بالاتری برخوردار بودند.

**واژه‌های کلیدی:** پسمان تایر، چوب صنوبر، کاه، تف‌کافت، گرافیت.

## مقدمه

بیشتر مواد کربنی مانند گرافیت که به صورت تجاری تولید می‌شوند از منابع تجدیدناپذیر (نفت و زغال سنگ) تأمین می‌شوند که گران هستند. کمبود منابع تجدیدناپذیر پژوهشگران را وادار کرده است که به دنبال منابع تجدیدپذیر به عنوان خوراک برای تولید مواد کربنی باشند. گرافیت توسط ایالات متحده و اتحادیه اروپا به عنوان یک ماده معدنی راه‌بردی و حیاتی با بازاری که انتظار می‌رود به ۴/۴۸ میلیون تن و ۱۷/۵۶ میلیارد دلار برسد، گروه‌بندی شده است [۱]. گرافیت تجاری فرآورده ارزشمندی است که به طور گسترده در طیف وسیعی از کاربردها استفاده می‌شود. افزایش تقاضا، به ویژه برای استفاده خاص، منجر به پژوهش‌هایی در مورد تولید گرافیت مصنوعی<sup>۱</sup> جایگزین، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست شده است.

گرافیت به طور معمول از کک نفتی<sup>۲</sup>، آسفالت، زغال سنگ و سایر منابع کربن با رسوب بخار یا پیش‌سازهای کربنی که در گستره دمایی بسیار بالا بین ۱۸۰۰ تا ۳۵۰۰ درجه سلسیوس تصفیه می‌شوند، به دست می‌آید. تبدیل کربن آریخت<sup>۳</sup> به گرافیت با بلورینگی بالا به طور معمول هفته‌ها طول می‌کشد و این فرایند با مصرف انرژی زیاد همراه است. پیش‌سازهای کربن غیرقابل تجدید نیز به طور جدی تولید پایدار گرافیت را محدود می‌کنند [۲].

تولید سالانه پسماندهای زیست‌توده حدود ۱۷۰۰ تن شامل ۷۵ درصد کربوهیدرات، ۲۰ درصد لیگنین و ۵ درصد سایر فرآورده‌های طبیعی است، از این میان تنها ۳/۵ درصد از این زباله به طور کامل استفاده می‌شود. استفاده از زیست‌توده در تولید انرژی و مواد شیمیایی دیگر به رشد اقتصادی کشورهای که کشاورزی دارند، کمک می‌کند. همچنین، به کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و ایجاد فرصت‌های شغلی بیشتر در کشاورزی، مدیریت جنگل، نفت و صنایع شیمیایی

## قلی زاده و همکاران

کمک می‌کند. برای تنها منبع تجدیدپذیر حاوی کربن، زیست‌توده ذخایر زیادی دارد و سازگار با محیط‌زیست است که آن را به یک ماده خام مناسب برای تهیه کربن گرافیت با کیفیت بالا تبدیل می‌کند [۲].

فرایند سنتز گرافیت در سال‌های اخیر به طور فزاینده‌ای متداول شده است. کربن عنصر پایه‌ای است و در ساختار بلوری قرار گرفته است که گرافیت را تشکیل می‌دهد. بنابراین، کربن به عنوان پیش‌ساز برای تولید گرافیت انتخاب می‌شود. پیش‌ساز کربن، ماده خامی است که در تولید فیبر کربن پس از فرایند عملیات گرمایی استفاده می‌شود. از آنجایی که کربن عنصر اصلی برای بیشتر موجودات زنده جهان است، بسیاری از منابع را می‌توان به عنوان پیش‌سازهای کربن استفاده کرد. با این حال، ترکیبها با محتوای کربن فراوان مطلوب‌تر هستند؛ زیرا می‌توانند مقدار کربن بیشتری تولید کنند. سه پیش‌ساز کربن وجود دارد که به طور معمول برای تولید فیبر کربن استفاده می‌شود. نخستین پیش‌ساز سلولز است که در سال ۱۸۷۱ معرفی شد. دومین پیش‌ساز کربن پلی‌اکریلونیتریل (PAN)<sup>۴</sup> و پیش‌ساز سوم لیگنین است. در میان آن‌ها، دو پیش‌ساز طبیعی (سلولز و لیگنین) هستند، در حالی که PAN یک پیش‌ساز مصنوعی است. زنجیره‌های طولانی ترکیب‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن به طور معمول در بیشتر مواد سلولزی یافت می‌شود. کربن موجود در مواد سلولزی می‌تواند تا ۵۵ درصد وزنی باشد. این مقدار کربن بالا، آن‌ها را واجد شرایطی می‌کند که به عنوان پیش‌سازهای کربن برای تولید کربن گرافیتی استفاده شوند.

رویکرد بهینه برای تولید گرافیت از زیست‌توده را می‌توان به دو مرحله اصلی تقسیم کرد. نخستین مورد، تولید مواد با محتوای کربن بالا از زیست‌توده از راه فرایند کربن‌سازی است. به دنبال آن گرافیت‌سازی انجام می‌شود که شامل بازسازی ساختار کربن آریخت به کربن گرافیتی بلوری است. مواد

1. Synthetic graphite

2. Petroleum coke

3. Amorphous

4. Polyacrylonitrile



واحدهای حلقه همراه با تکامل بیشتر آب، CO و CO<sub>2</sub> را شامل می‌شود. در مرحله چهارم آروماتیک شدن یا تشکیل لایه‌های گرافیت مانند، انجام می‌شود. پسماند پایانی هر واحد حلقه سلولزی، اتم‌های چهارکربنی است که به‌عنوان بلوک اصلی برای تشکیل لایه‌های گرافیتی عمل می‌کند [۴].

از طرفی، تقاضا برای تولید تایرهای جدید برای رفع نیازهای صنعت خودروسازی که به‌سرعت در حال رشد است، هر سال به ۴/۳ درصد افزایش یافته و به ۲/۸ میلیارد لاستیک رسیده است [۵]. از آنجایی که نگرانی اصلی، محیط‌زیست و هزینه است، پسماندهای زیست‌توده و تایر، انتخابی عالی برای مواد خام هستند. یکی از راه‌های ممکن برای تهیه مواد کربنی، روش تف‌کافت است. روش تف‌کافت فرایندی است که از گرما برای تبدیل زیست‌توده به انرژی یا فراورده شیمیایی استفاده می‌کند. در روش تف‌کافت، این فرایند منجر به باقی‌ماندن بیشتر کربن و خروج عناصر دیگر می‌شود. در واقع بیشتر فراورده کربنی که امروزه استفاده می‌شود از پیش‌سازهای آلی غنی از کربن گرفته شده است که در دمای بالا در جریان گاز بی‌اثر تصفیه شده‌اند.

در این پژوهش، زیست‌توده‌های چوب صنوبر، کاه<sup>۲</sup> و پسمان‌های تایر<sup>۳</sup> برای امکان‌سنجی تولید گرافیت در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس تف‌کافت شدند. همچنین، تأثیر دمای تف‌کافت بر ویژگی چاره‌های تولیدی بررسی شد.

### بخش تجربی

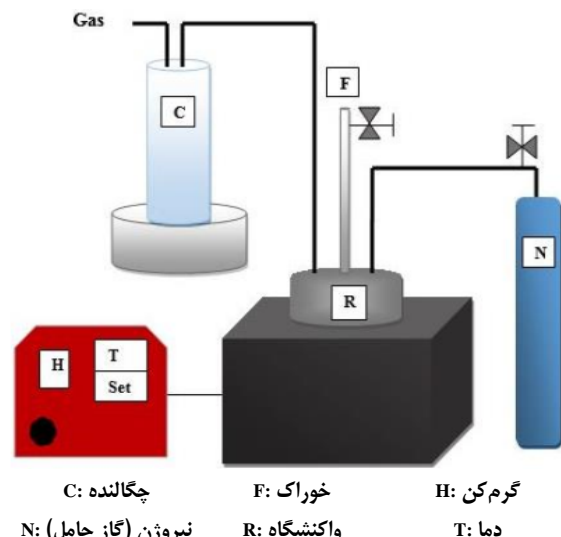
#### مواد مورد استفاده

پسمان‌های لاستیک به‌عنوان ماده اولیه از لاستیک اتومبیل‌های سبک جمع‌آوری شد. پیش از انجام آزمایش برای حفظ یکنواختی اجزا، نمونه‌های لاستیک در اندازه‌های طول ۵ تا ۱۰ میلی‌متر، عرض حدود ۳ تا ۷ میلی‌متر و ارتفاع ۳ تا ۵

زیست‌توده خام به‌دلیل پدیده‌ای به‌نام «مقاومت زیست‌توده»، کربن پایینی دارند که مقاومت طبیعی دیواره‌های سلولی گیاه در برابر تخریب با میکروب‌ها و آنزیم‌ها را توصیف می‌کند. لیگنین و همی‌سلولز موجود در زیست‌توده لیگنوسلولزی، در درجه اول مسئول این مقاومت هستند، زیرا میکروفیبریل‌های سلولز را می‌پوشانند. بنابراین، برای تبدیل مواد زائد زیست‌توده به پیش-ساز کربن، تف‌کافت مورد نیاز است. در طول کربن‌سازی، مواد فرار موجود در پسمان‌های زیست‌توده آزاد می‌شوند و پسماندهای زیست‌توده به کربن تبدیل می‌شوند [۳].

در طول فرایند گرافیتی‌شدن که در آن کربن آریخت در مدت‌زمان طولانی تحت عملیات گرمایی قرار می‌گیرد، انرژی گرمایی از بازسازی ساختار اتمی به یک ساختار بلوری منظم پشتیبانی می‌کند که نشان‌دهنده کربن ساختاریافته گرافیکی است. در حال حاضر، متداول‌ترین روش سنتز گرافیت که به-طور گسترده‌ای در صنعت به‌کار گرفته می‌شود، با استفاده از مواد خام فسیلی است که به دمای بالایی تا ۳۰۰۰ درجه سلسیوس، نیاز دارد. از طرف دیگر، گرافیت مصنوعی نیز می‌تواند از زیست‌توده، به‌عنوان پیش‌ساز کربن، تولید شود. فرایند گرافیتی-شدن بیشتر می‌تواند به تبدیل پیش‌ساز کربن از زیست‌توده به گرافیت کمک کند. کربن گرافیتی از پیش‌سازهای زیست‌توده کربن مزایای بسیاری را ارائه می‌دهد. سنتز کربن گرافیتی از زیست‌توده، افزون بر اینکه یک واکنشگر فراوان و ارزان است، به دمای گرافیتی‌شدن کمتری نیاز دارد که برای حفاظت از محیط‌زیست مفید است [۳].

با توجه به موضوع مورد بررسی، سازوکار تشکیل گرافیت از مواد سلولزی شامل چهار مرحله است: مرحله اول شامل دفع فیزیکی آب (۲ درصد، ۱۵۰ درجه سلسیوس) است که یک فرایند برگشت‌پذیر است و آب جذب-شده می‌تواند به ۱۲ درصد برسد. مرحله دوم شامل آبگیری از واحد سلولز (۲۴۰ درجه سلسیوس) است. مرحله سوم بریدگی زنجیره یا بسپارش و شکستن پیوندهای C-O و C-C در



شکل ۱ طرحواره‌ای از سامانه به کار گرفته شده در فرایند تف کافت

روش‌ها و دستگاه‌ها برای بررسی ویژگی‌های فراورده تعیین عناصر مربوط به نمونه‌ها با دستگاه instrument EuroEA3000-Single انجام شد. برای انجام این کار، نمونه‌ها در لوله احتراق و در دمای ۹۵۰ درجه سلسیوس سوزانده و با آشکارساز TCD<sup>۱</sup> عنصرهای سازنده شناسایی و مقدرهای آن‌ها تعیین شدند. لازم به ذکر است که گاز هلیم به‌عنوان گاز حامل در این سامانه استفاده شد. طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet instrument ۵۵۰ برای ثبت طیف‌های FTIR نمونه‌ها به کار گرفته شد. پراش‌سنج Ultima IV X-ray ساخت شرکت ژاپنی ریچاکو<sup>۲</sup> برای ثبت الگوهای XRD نمونه‌ها به کار گرفته شد. منبع ایجاد پرتو، CuK $\alpha$  و طول موج پرتو به کاررفته ۱/۵Å آنگستروم، سرعت روبش ۱۰ °C/min، ولتاژ سامانه ۴۰ Kw و جریان ۱۰۰ mA بود. دستگاه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA<sup>۳</sup>) پرکین المر ساخت آمریکا بود. ابتدا نمونه‌ها تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و برای حذف رطوبت فیزیکی آن‌ها، ۲۰ دقیقه در این دما نگه داشته شدند. سپس، گرمادهی نمونه‌ها تا ۸۵۰ درجه سلسیوس با سرعت ۲۰ °C/min در

میلی‌متر آماده شدند. همچنین، پسمان‌های چوب صنوبر و کاه جمع‌آوری و در اندازه‌های ۱ تا ۲ میلی‌متر آماده شدند.

سامانه به کار گرفته شده در فرایند تف کافت

در شکل ۱ طرحواره‌ای از دستگاه استفاده شده آورده شده است. در این آزمایش واکنشگاه فرایند تف کافت از نوع نیم‌پیوسته بستر ثابت و ارتفاع آن حدود ۱۹ cm و قطر آن ۱۹ cm است. جنس واکنشگاه از نوع فولاد پادزنگ است و ۲ عدد شیر سوزنی فولاد ۳۱۶ و یک عدد شیر تویی فولادی ۳۱۶ دارد. برای ورودی گاز لوله ۰/۲۵ inch و برای خروجی آن لوله ۰/۲۵ inch تعبیه شده است. برای انجام آزمایش، حدود ۱۵ گرم از هر نمونه (پسمان‌های لاستیک، چوب صنوبر و کاه)، گاز نیتروژن با خلوص بالا به‌عنوان گاز حامل و همچنین، یک واپایشگر برای واپایش دمای واکنشگاه به کار گرفته شد. تف-کافت نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در فشار اتمسفری انجام شد. پس از اینکه دمای واکنشگاه با کوره از دمای اتاق به دمای موردنظر رسید، ۱۵ گرم خوراک در هر آزمایش در واکنشگاه قرار داده شد. سپس، به مدت ۲۰ دقیقه خوراک داخل واکنشگاه تف کافت قرار داده شد. در هنگام انجام آزمایش، واکنشگاه با گاز نیتروژن پاک‌سازی شد. پس از آزمایش چار در واکنشگاه، روغن زیستی در چگالنده و گاز به‌عنوان فراورده تف کافت جمع‌آوری شدند.

برای بررسی تولید گرافیت، مقدار ۳ گرم از چار تولیدشده از هر نمونه پسمان‌های لاستیک، چوب صنوبر و کاه در کوره در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس گرمادهی و زمان واکنش ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای ایجاد یک جو بی‌اثر، گاز نیتروژن در سراسر عملیات گرمایی جریان داشت.

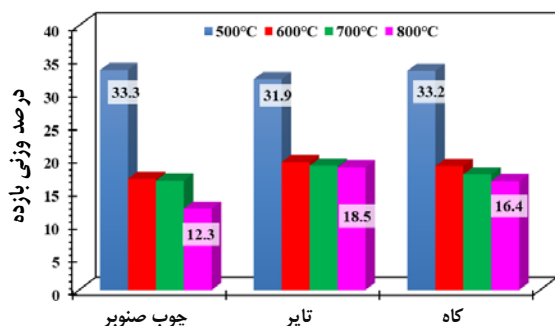
1. Thermal conductivity detector (TCD)

2. Rigaku

3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

به‌آرامی رخ داد. انتشار شدید مواد فرار در اثر گرما در داخل ذره‌های تایر موجب انتشار سریع آن‌ها به سمت خارج می‌شود، این شرایط واکنش‌های تراکم ثانویه مواد فرار تف‌کافت را به کمینه می‌رساند و تشکیل فراورده جامد را کاهش می‌دهد [۷].

در چار کاه مقدار بازده چار در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با بقیه دماها متفاوت بود و بازده چار به‌دست‌آمده از کاه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس از مقدار ۳۳/۲ درصد به ۱۸/۷ درصد در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس کاهش یافت. کاهش بازده چار با افزایش دما می‌تواند به دلیل تجزیه اولیه بیشتر مواد خام در دماهای بالاتر باشد [۸]. بازده چار تولیدشده از چوب صنوبر، تایر و کاه به‌عنوان تابعی از دمای تف‌کافت در شرایط یکسان روند‌های مشابهی را نشان دادند و بازده چار هر سه نمونه با افزایش دما کاهش یافت. در این مطالعه، بیشترین و کمترین بازده چار مربوط به چوب صنوبر در دماهای ۵۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب ۳۳/۳ و ۱۲/۳ درصد بود. تفاوت در بازده نمونه‌ها به دلیل متفاوت بودن ترکیب‌های شیمیایی نمونه‌ها بود [۹].



شکل ۲ تأثیر دمای واکنش بر بازده چارها

#### تجزیه عنصری

تجزیه عنصری چارهای تولیدشده در دماهای متفاوت در جدول ۱ آورده شده است. نتیجه‌های تجزیه عنصری چارها نشان داد که چار به‌طور عمده از کربن تشکیل شده است، محتوای کربن چار نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌کافت افزایش

فضای نیتروژنی انجام شد. اندازه‌گیری مساحت موثر و حجم تخلخل نمونه‌ها با روش BET<sup>۱</sup> و به‌کارگیری دستگاه BELSORP Mini II ساخت کشور ژاپن انجام شد. برای این اندازه‌گیری‌ها، نمونه‌ها به‌طور معمول به‌صورت پودر به‌کارگرفته شدند. به‌طور معمول ۰/۱ گرم از هر نمونه برای اندازه‌گیری منظور شد. برای نمونه‌های با سطح کم در حدود ۰/۲ گرم از نمونه موردنیاز بود.

## نتیجه‌ها و بحث

### بازده فراورده‌ها

نتیجه بررسی اثر دمای واکنش (در گستره ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس) بر بازده فراورده‌های به‌دست‌آمده از تف‌کافت چوب صنوبر، تایر و کاه، در شکل ۲ آورده شده است. سرعت گرمادهی برای همه نمونه‌ها ثابت و برابر با ۵ °C/min بود. زمان واکنش برای چار به‌دست‌آمده از هر سه نمونه برابر با ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس بازده چار برای چوب صنوبر از ۳۳/۳ به ۱۲/۳ درصد کاهش یافت. کاهش بازده چار به‌دلیل افزایش شکست مولکولی ترکیب‌های آلی با افزایش دما بود. در دمای حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس و اندکی بالاتر رطوبت آزاد شد، درحالی‌که همی سلولز، سلولز و لیگنین به ترتیب در دمای ۲۲۰ تا ۳۱۵ درجه سلسیوس، ۳۱۵ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سلسیوس تجزیه شدند. به‌طور کلی افزایش دمای تف‌کافت منجر به تجزیه مواد فرار به گازهایی با وزن مولکولی کم می‌شود [۶].

بیشترین بازده چار تایر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس برابر با ۳۱/۹ درصد بود که با افزایش دما مقدار بازده کاهش یافت. مقادیر بازده چار تایر در سه دمای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس تفاوت اندکی داشتند و کاهش جزئی بازده با افزایش دما مشاهده شد. کاهش بازده چار بین ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس سریع بود و پس از آن کاهش بازده چار تایر

1. Brunauer Emmett Teller (BET)

سرعت واکنش‌هایی همچون اکسیژن‌زدایی و تشکیل آب بود [۱۰]. از دست‌دادن اکسیژن و هیدروژن در دمای تف‌کافت بالاتر می‌تواند با شکستن پیوندهای ضعیف در ساختار چار مرتبط باشد. همچنین، در دماهای بالاتر، واکنش‌های آب‌زدایی، کربونیل‌زدایی و کربوکسیل‌زدایی در واکنشگاه تف‌کافت افزایش و اکسیژن کاهش یافته است که نشان می‌دهد اکسیژن با تشکیل CO و CO<sub>2</sub> فرار از دست رفته است. با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس به دلیل معطرشدن و تشکیل گاز H<sub>2</sub> و گازهای غیرقابل چگالش، هیدروژن از چار کاهش یافت. از این رو، چار به‌دست‌آمده با افزایش دما به تدریج معطر و دارای طبیعت کربنی‌تر می‌شود [۱۱]. مقدار گوگرد و نیتروژن نیز مانند هیدروژن روند مشابهی را نشان دادند و با افزایش دما کاهش یافتند. کاهش گوگرد در چار به دلیل افزایش سرعت واکنش گوگردزدایی در دماهای بالاتر بود [۱۱].

یافته است. چار به‌دست‌آمده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، بالاترین مقدار کربن (چوب صنوبر ۶۱/۲۰، تایر ۸۲/۹۰ و کاه ۵۴/۳۱ درصد) را در مقایسه با سایر دماها داشت. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کربن با افزایش دما غنی شده است. افزایش مقدار کربن با افزایش دما به دلیل آزادشدن مواد فرار در طی فرایند تف‌کافت است که منجر به حذف گونه‌های غیرکربنی و در نتیجه غنی‌سازی کربن می‌شود [۶]. برای مثال، می‌توان به کاهش مقدار اکسیژن اشاره کرد که به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی در دماهای بالا بود.

برپایه داده‌های جدول ۱، مقدار هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد نیز با افزایش دمای تف‌کافت کاهش یافته است. هیدروژن از ۱/۲۶ به ۰/۳۳ درصد برای چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، از ۰/۱۱ به ۰/۰۶ درصد برای چار تایر و از ۱/۰۴ به ۰/۳۶ درصد برای چار کاه کاهش یافت. کاهش هیدروژن و اکسیژن به دلیل افزایش

جدول ۱ نتیجه تجزیه عنصری چارهای به‌دست‌آمده در دماهای متفاوت

نوع چار	دمای تف‌کافت (درجه سلسیوس)	کربن (درصد وزنی)	نیتروژن (درصد وزنی)	گوگرد (درصد وزنی)	هیدروژن (درصد وزنی)	اکسیژن (درصد وزنی)
چوب صنوبر	۵۰۰	۵۵/۳۷	۱/۸۳	۰/۷۰	۱/۲۶	۴۹/۸۳
	۶۰۰	۵۸/۵۳	۱/۰۷	۰/۳۷	۱/۱۳	۴۳/۹۹
	۷۰۰	۵۹/۸۶	۱/۱۷	۰/۲۴	۰/۵۰	۳۸/۲۳
	۸۰۰	۶۱/۲۰	۰/۶۷	۰/۱۷	۰/۳۳	۳۷/۶۳
تایر	۵۰۰	۷۸/۳۵	۰/۵۱	۲/۸۰	۰/۱۱	۱۸/۲۲
	۶۰۰	۷۹/۲۴	۰/۴۰	۲/۶۲	۰/۱۰	۱۷/۶۴
	۷۰۰	۸۰/۰۲	۰/۴۲	۲/۵۴	۰/۰۷	۱۶/۹۵
	۸۰۰	۸۲/۹۰	۰/۳۳	۲/۲۳	۰/۰۶	۱۴/۴۸
کاه	۵۰۰	۴۹/۳۱	۰/۸۹	۰/۳۸	۱/۰۴	۴۸/۳۷
	۶۰۰	۵۱/۴۶	۰/۸۲	۰/۳۴	۰/۹۷	۴۶/۴۱
	۷۰۰	۵۲/۹۷	۰/۷۷	۰/۳۴	۰/۹۸	۴۴/۹۴
	۸۰۰	۵۴/۳۱	۰/۴۸	۰/۱۵	۰/۳۶	۴۴/۷۰

طیف‌های FTIR چاره‌های به‌دست‌آمده و گرافیت

طیف‌های FTIR چاره‌های چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس همراه با گرافیت در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. طیف‌های چاره‌های تولیدی در هر سه نمونه ویژگی‌های مشابهی را نشان می‌دهند، ولی دلیل متفاوت بودن آن‌ها، تغییر در شدت گروه‌های عاملی با افزایش دما است.

در طیف چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر قله‌های مربوط به گروه‌های عاملی  $\text{C}=\text{O}$ ،  $\text{C}=\text{C}$ ،  $\text{C}-\text{H}$ ،  $-\text{OH}$  و  $\text{C}-\text{O}$  مشاهده می‌شود. در این طیف در همه دماها قله‌هایی در گستره ۳۴۰۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۳۵۰۰ دیده می‌شود که نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه‌های عاملی  $-\text{OH}$  است [۱۰]. شدت این گروه عاملی با افزایش دما کاهش یافته است. این کاهش ممکن است به دلیل از بین رفتن گروه‌های عاملی الکلی در دماهای بالا به دلیل واکنش‌های آب‌زدایی باشد. همچنین، به تسریع واکنش آب‌زدایی زیست-توده نسبت داده می‌شود. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه عاملی آلیفاتیک  $\text{C}-\text{H}$  در گستره ۲۸۲۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۸۰ مشاهده شدند. شدت نوار مربوط در طیف چاره‌های به‌دست‌آمده در دماهای بالاتر به دلیل شکستن پیوندهای ضعیف  $\text{C}-\text{H}$  کاهش یافته بود. کاهش شدت نوارهای مربوط به این گروه عاملی نشان‌دهنده افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های آلیفاتیک به آروماتیک بود [۱۰]. در گستره عدد موج ۱۵۵۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۵۰، نوار مربوط به گروه عاملی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه‌های آروماتیک و  $\text{C}=\text{O}$  مشاهده شد. با افزایش دما مقدار شدت این نوار برای هر دو نمونه چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر کاهش یافت. این نتیجه‌ها حاکی از حذف ترکیب‌های اکسیژن‌دار در دماهای بالا و نشان‌دهنده تبخیر مواد آلی نمونه‌های چار در دماهای بالا است و موجب می‌شود چار به‌تدریج به کربن آروماتیک تبدیل شود [۱۲]. نوار گستره ۱۳۵۰ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۵۰ به گروه عاملی  $\text{C}-\text{H}$  آروماتیک اشاره داشت. شدت این نوار در طیف چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر در

دماهای بالاتر افزایش یافته بود که نشان‌دهنده پایداری ترکیب‌های آروماتیک در دماهای بالا بود [۱۳]. نوار پدیدار شده در بازه ۱۰۳۵ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۶۸ نشانگر گروه عاملی  $\text{C}-\text{O}$  است که در دماهای بالا شدت آن کاهش یافته بود، زیرا پیوند  $\text{C}-\text{O}$  به دلیل واکنش‌های اکسیژن‌زدایی شکسته شده بود [۱۴]. همچنین، نوار ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۸۷۵ وجود ترکیب‌های آروماتیک در چار را نشان می‌دهد [۱۳].

در طیف چار به‌دست‌آمده از تایر نیز گروه‌های عاملی  $-\text{OH}$ ،  $\text{C}-\text{H}$ ،  $\text{C}=\text{C}$ ،  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{C}-\text{O}$  مشاهده می‌شود (شکل ۳). نوارهای جذب در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۰ به‌روشنی برای همه چاره‌های به‌دست‌آمده از تایر قابل مشاهده است که نشان‌دهنده گروه عاملی الکل‌ها است. با افزایش دما از ۵۰۰ به ۶۰۰ درجه سلسیوس، شدت این نوار کاهش یافته است که نشان می‌دهد گروه‌های آلی  $-\text{OH}$  در دماهای بالا شکسته می‌شوند [۱۳]. شدت این نوار در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به تقریب مشابه است و تغییرهای ناچیزی مشاهده می‌شود. این می‌تواند به دلیل سرعت بالای اکسیژن‌زدایی و تشکیل آب در دماهای بالاتر باشد. نوارهای مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{H}$  از ۲۹۲۳ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۶۱ مربوط به گروه عاملی آلیفاتیک است. شدت این نوارها در دماهای بالا کاهش یافت. روشن است که دماهای بالا موجب افزایش آروماتیک شدن چار و کاهش آلیفاتیک شدن آن می‌شود. نوار گسترده در گستره ۱۵۸۱ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۶۹ منتسب به گروه عاملی  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک و  $\text{C}=\text{O}$  بود که با بیشترین شدت برای چار تایر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس پدیدار شده و شدت آن با افزایش دمای تف‌کافت به ۶۰۰ درجه سلسیوس و دماهای بالاتر به دلیل تجزیه مواد آلی کاهش یافت [۱۴]. نوار مشاهده شده در گستره ۱۴۳۶ تا  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۶۳ در همه دماها برای نمونه چار به‌دست‌آمده از تایر مربوط به  $-\text{CH}_2$  و  $-\text{CH}_3$  است [۱۵] که شدت کمی برای همه نمونه‌ها داشت. نوار پدیدار شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۲۰ مربوط به گروه عاملی  $\text{C}-\text{O}$  هیدروکسیل فنلی یا اترها است که برای چار به‌دست‌آمده از

نشان‌دهنده گروه عاملی C-O مربوط به اتر است که گروه‌های اتر به دلیل افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی با افزایش دما کاهش می‌یابند [۱۸]. نوارها بیانگر ترکیب‌های آروماتیک در گستره ۷۰۰ تا ۹۰۰  $\text{cm}^{-1}$  برای چار به‌دست‌آمده از کاه در همه دماها مشاهده شدند که نشان‌دهنده ترکیب‌های معطر در ساختار چار است [۱۳].

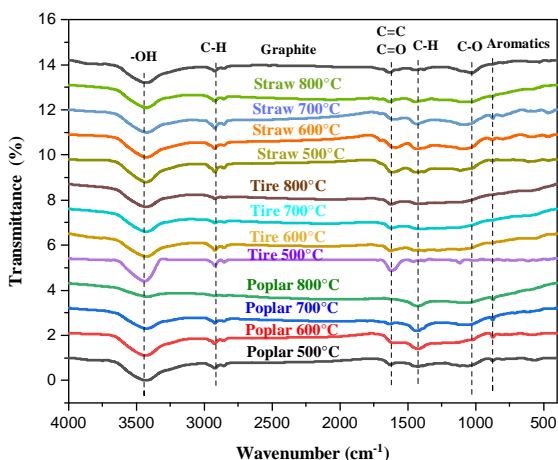
نتیجه مقایسه طیف‌های FTIR نشان داد که چار هر سه نمونه چوب صنوبر، تایر و کاه ترکیب‌های آروماتیک بیشتری با درجه‌های متفاوت در ساختار خود دارند. همچنین، ترکیب‌های آلیفاتیک و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در ساختار چارها مشاهده شد که شدت نوارهای مربوط متفاوتی داشتند و با افزایش دما شدت آن‌ها در هر سه نمونه چار کاهش یافت. با افزایش دما تف‌کافت شدت گروه‌های هیدروکسیل، C-H آلیفاتیک، C=C و اتر کاهش یافت که نشان می‌دهد چوب صنوبر، تایر و کاه می‌توانند در دماهای بالا دارای کربن (بیشتر به شکل آروماتیکی) باشند.

#### الگوهای XRD چارهای به‌دست‌آمده و گرافیت

برای شناسایی فازهای تشکیل‌شده و تعیین ساختار بلوری، پراش پرتو ایکس (XRD) به‌کار گرفته شد. الگوهای پراش پرتو ایکس چارهای تولیدشده از نمونه‌های چوب صنوبر، تایر و کاه همراه با الگوی گرافیت در شکل ۴ آورده شده‌اند. با توجه به این شکل قله شاخص (۰۰۲) در الگوی گرافیت تجاری در  $2\theta$  برابر با  $26.5^\circ$  مشاهده می‌شود که بیانگر بلوری بودن آن است [۱۹]. این قله مربوط به صفحه‌های بلوری گرافیت است [۲۰]. در الگوهای XRD چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه نیز با اندکی جابه‌جایی، این قله در الگوهای نمونه‌های تهیه‌شده برای همه دماها مشاهده می‌شود. قله (۰۰۲) به‌انباشته‌شدن صفحه‌های پایه گرافیتی در بلورک‌های چار مربوط می‌شود [۸]. این قله در الگوهای نمونه‌های تف‌کافت‌شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با شدت کمتری پدیدار شده که نشان‌دهنده شروع فرایند

تایر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس مشاهده شده و با افزایش دمای تف‌کافت شدت آن کاهش یافته است که نشان می‌دهد به‌احتمال در اثر واکنش‌های کربوکسیل‌زدایی شکسته شده‌اند [۱۴].

باتوجه به شکل ۳، در طیف چار به‌دست‌آمده از کاه گروه‌های عاملی C=C، C-H، -OH و C-O وجود دارد. در اثر افزایش دما، طیف‌ها متفاوت شده‌اند. نوار پهن در  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش گروه -OH است که با افزایش دما به ۸۰۰ درجه سلسیوس شدت آن کم شده است. این وضعیت ممکن است به ازدست‌دادن رطوبت زیست‌توده در اثر اکسیژن‌زدایی نسبت داده شود [۱۶]. نوار مربوط به C-H آلیفاتیک در گستره ۲۸۵۵ تا  $2927 \text{ cm}^{-1}$  نیز با افزایش دما کاهش یافته است. این کاهش به‌احتمال به دلیل شکستن پیوندهای بین اتم‌های کربن و هیدروژن است [۱۶].



شکل ۳ طیف‌های FTIR چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه

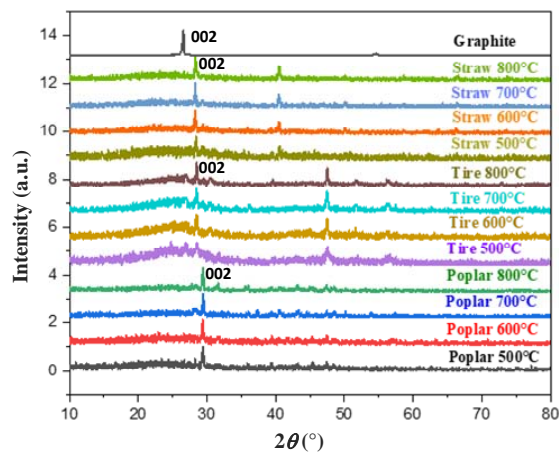
نوارهای گستره ۱۵۵۰ تا  $1650 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاش کششی C=C آروماتیک و C=O است. شدت این نوارها در دماهای بالاتر کاهش یافته که این بیشتر نشان‌دهنده کاهش هیدروکربن آلیفاتیک و توسعه ساختار آروماتیک چار با افزایش دمای تف‌کافت است [۱۷]. نوار گستره ۱۰۵۰ تا  $1150 \text{ cm}^{-1}$

سطح ویژه، اندازه و حجم حفره‌های نمونه‌های چار به شدت با دما تغییر کرد. به‌طور کلی سطح ویژه چارها با افزایش دمای تف‌کافت افزایش یافت. برای چارهای چوب صنوبر در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و تایر در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس یک کاهش سطح ویژه مشاهده شد که برای چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر مقدار سطح ویژه از ۱۴۰ به  $64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  کاهش یافت. این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش سرعت واکنش بسپارش با افزایش دما باشد [۲۱].

چار تشکیل‌شده از چوب صنوبر در دمای پایین‌تر مستلزم تراکم مواد فرار آلی است که می‌تواند منجر به مسدود شدن برخی از حفره‌ها و افت در سطح کل شود. به‌طور کلی سطح ویژه چارها با افزایش دمای تف‌کافت، افزایش می‌یابد. دلیل مساحت کم در دماهای پایین می‌تواند به علت کراکینگ یا مسدود شدن حفره‌های کوچک در چار باشد. در دماهای بالاتر فضاهای خالی زیادی در ساختار چار به دلیل تبخیر ترکیب‌های آلی ایجاد و موجب افزایش سطح ویژه در دماهای بالای تف‌کافت شده است.

در همه نمونه‌ها سطح BET و حجم کل حفره‌ها به بیشینه مقدار خود در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس رسید. این پدیده می‌تواند از نظر انتشار مواد فرار در دماهای متفاوت توضیح داده شود. هنگامی که دمای تف‌کافت افزایش یافته، مواد فرار در داخل ذره‌ها تشکیل و از سطح آن آزاد و منجر به تشکیل حفره شده بود [۲۱]. تصویرهای SEM نمونه‌ها در دو دمای تف‌کافت ۵۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس (شکل ۵) نیز با نکته یادشده همخوانی دارد. بنابراین، سطح کل و حجم کل حفره‌ها افزایش یافت.

انباشته شدن صفحه‌های پایه گرافیتی است و با افزایش دمای تف‌کافت به ۸۰۰ درجه سلسیوس شدت نسبی قله (۰۰۲) برای هر سه نمونه افزایش یافته و باریک‌تر شده است که نشان دهنده درجه بالاتری از بلورینگی است. فرایند گرافیتی‌شدن شامل حرکت محدود و بازآرایی اتم‌های کربن است که باید در طول فرایند گرمادهی تغییر شکل دهند. جابه‌جایی قله مربوط ممکن است به دلیل تشکیل ناقص ساختارهای گرافیت در طول فرایند گرافیتی شدن باشد [۱۹]. قله (۰۰۲) در الگوی چارهای تولیدی از چوب صنوبر، تایر و کاه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، به ترتیب در ۲۸/۲۶، ۲۹/۳۸ و ۲۸/۵۶ پدیدار شده‌اند که نسبت به نمونه‌های تهیه‌شده در دماهای دیگر به قله (۰۰۲) گرافیت تجاری نزدیک‌تر هستند. با توجه به این نتیجه‌ها می‌توان به تشکیل کربن گرافیتی در دماهای تف‌کافت بالاتر، اشاره کرد.



شکل ۴ الگوهای XRD چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه

ویژگی‌های فیزیکی سطح چارهای به‌دست‌آمده و گرافیت ویژگی‌های فیزیکی سطح چارهای تولیدشده در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با روش BET بررسی شد که نتیجه‌های به‌دست‌آمده در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در طی فرایند تف‌کافت،

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی سطح چاره‌های تهیه‌شده

نوع چار	دمای تف‌کافت (درجه سلسیوس)	ویژگی‌های فیزیکی تعیین شده با روش BET		
		مساحت سطح ویژه ( $m^2g^{-1}$ )	حجم کل حفره‌ها ( $cm^3/g$ )	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
چوب صنوبر	۵۰۰	۱۴۰	۰٫۰۹۶	۲٫۷۴۳
	۶۰۰	۶۴	۰٫۰۶۷	۴٫۱۹۶
	۷۰۰	۴۹۳	۰٫۲۷۳	۲٫۲۱۲
	۸۰۰	۷۰۸	۰٫۴۲۰	۲٫۱۷۵
تایر	۵۰۰	۵۴	۰٫۶۶۱	۴۹٫۱۶۹
	۶۰۰	۶۳	۰٫۶۹۲	۴۴٫۱۳۹
	۷۰۰	۶۲	۰٫۷۱۱	۴۲٫۱۴۸
	۸۰۰	۱۷۲	۰٫۷۲۵	۱۶٫۸۱۲
کاه	۵۰۰	۴۴	۰٫۰۶۱	۵٫۴۶۷
	۶۰۰	۸۲	۰٫۰۸۰	۳٫۸۸۳
	۷۰۰	۱۹۸	۰٫۱۲۸	۲٫۵۸۶
	۸۰۰	۴۷۳	۰٫۲۵۵	۲٫۱۵۵

تصویرهای SEM چاره‌های تایر در شکل ۶ ارائه شده‌اند که نشان می‌دهند به‌طور تقریبی در همه نمونه‌ها، ذره‌های ساکن در سطح، کروی یا بیضی‌شکل هستند و به‌طور تقریبی اندازه یکسانی دارند. باین‌حال، افزایش بیشتر دما منجر به کاهش اندازه بلورها و در نتیجه افزایش سطح فعال شده است که با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET همخوانی دارد.

برپایه تصویرهای SEM مربوط به چار کاه در شکل ۷، دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، شکل لایه‌ای مانند و صفحه‌ای را نشان می‌دهد و با افزایش دمای تف‌کافت به ۸۰۰ درجه سلسیوس اجزای مکعبی شکل با اندازه‌های متفاوت در سطح چار مشاهده می‌شود. در مقایسه با شکل مربوط به گرافیت ارائه‌شده در شکل ۸ می‌توان به این نتیجه رسید که هر سه نمونه به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تف‌کافت شده‌اند، به‌تقریب شبیه به گرافیت هستند، ولی با افزایش دمای تف‌کافت شکل سطح نمونه‌ها

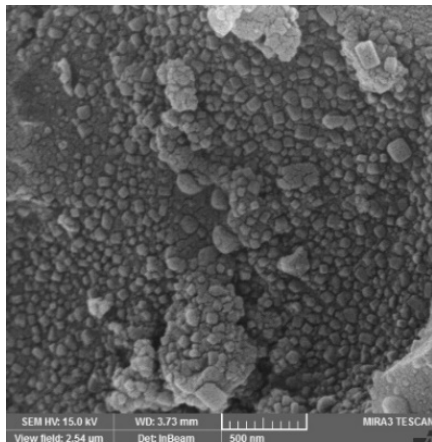
تصویرهای SEM چاره‌های به‌دست‌آمده و گرافیت

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مشخص کردن شکل و اندازه ذره‌های سطوح چارها و همچنین، بررسی تغییرهای ریخت آن‌ها به‌کارگرفته شد. تصویرهای SEM برای نمونه‌های به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، تایر، کاه و گرافیت را می‌توان به‌ترتیب در شکل‌های ۵، ۶، ۷ و ۸ مشاهده کرد. با توجه به تصویرهای SEM، ریخت چارها با افزایش دمای تف‌کافت تغییر کرده است. با توجه به شکل ۵، تصویر چار تهیه‌شده از چوب صنوبر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس ساختار به‌طور کامل یکنواخت و حالت صفحه‌ای مانند را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه افزایش دمای تف‌کافت همراه با تبخیر مواد زیست‌توده است، تصویر مربوط به نمونه تهیه‌شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان‌دهنده ذره‌های بلوری مکعبی شکل، یکنواخت‌تر و منظم‌تر نسبت به نمونه تهیه‌شده در دمای پایین‌تر است.

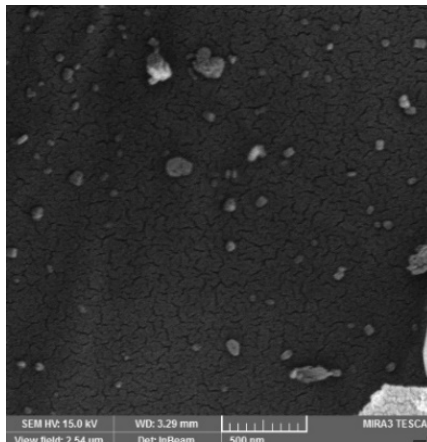


سنتز نانوذره‌های NIO دوپه شده با Cu(II) با آسیاب ...

تغییر چشمگیری داشته است که همان‌گونه که اشاره شد به دلیل تبخیر مواد فرار در دماهای بالاتر بوده است.

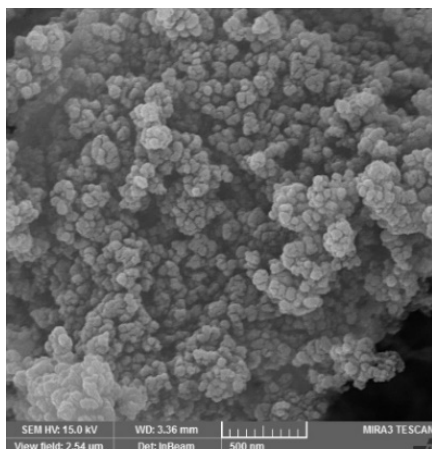


۸۰۰ درجه سلسیوس

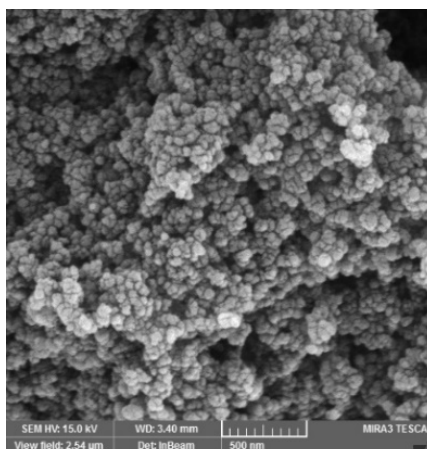


۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۵ تصویرهای SEM چارهای به‌دست‌آمده از چوب صنوبر در دماهای متفاوت

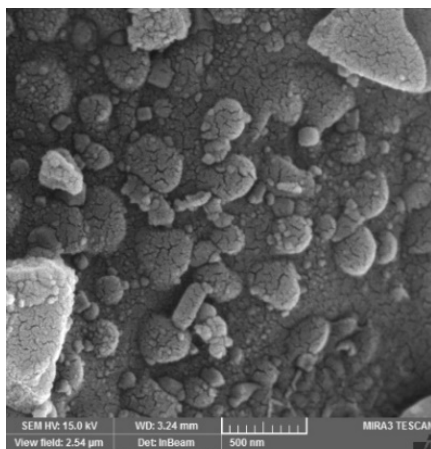


۸۰۰ درجه سلسیوس

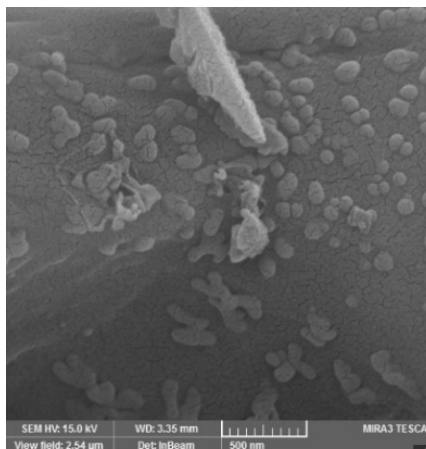


۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۶ تصویرهای SEM چارهای به‌دست‌آمده از تایر در دماهای متفاوت



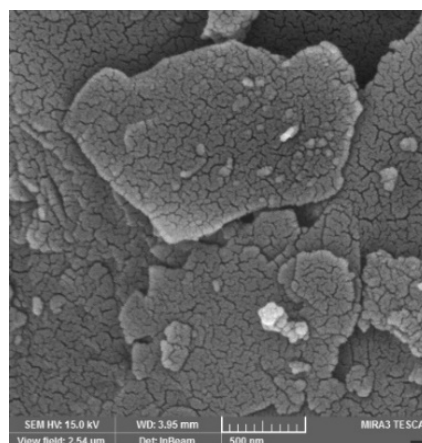
۸۰۰ درجه سلسیوس



۵۰۰ درجه سلسیوس

شکل ۷ تصویرهای SEM چاره‌های به‌دست‌آمده از کاه در دماهای متفاوت

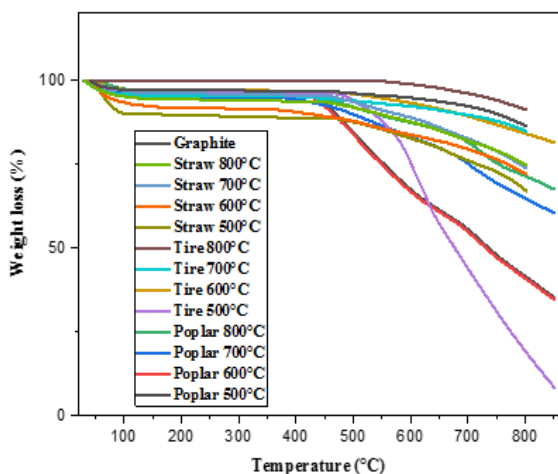
می‌شود. نمودار مربوط به چار تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، در بالای ۱۵۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی بین ۳۱۵ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد که ممکن است به‌طور عمده با تخریب سلولز مرتبط باشد. علاوه بر این، کاهش وزن بین ۴۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، ممکن است به تخریب لیگنین مربوط باشد [۲۲]. برای نمونه‌های چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی در گستره دمایی ۴۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تخریب اجزای آلی موجود در چوب صنوبر است. به‌طور کلی، تجزیه گرمایی همی سلولز، سلولز و لیگنین به‌عنوان اجزای اصلی ساختار زیست‌توده رخ می‌دهد. نمودار کاهش وزن چار تهیه شده از چوب صنوبر در دماهای ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به تقریب مشابه هم است؛ تنها با این تفاوت که شیب کاهش وزن در نمونه تهیه‌شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نسبت به ۸۰۰ درجه سلسیوس بیشتر است. کاهش وزن کلی برای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۷۵/۳۱، ۶۵/۲۸، ۳۹/۵۸ و ۳۲/۴۳ درصد بود. این روند نشان می‌دهد که تخریب سلولز، همی سلولز و لیگنین در دماهای بالا کامل می‌شود و از دست‌دادن



شکل ۸ تصویر SEM گرافیت

#### نمودارهای TGA چاره‌های به‌دست‌آمده و گرافیت

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) چارها برای درک رفتار پیرولیتیک و مقاومت گرمایی آن‌ها انجام شد. شکل ۹ نمودارهای TGA نمونه‌های چار و گرافیت را، نشان می‌دهد. برای نمونه چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر، با توجه به نمودارها برای همه نمونه‌ها کاهش وزن جزئی در دمای کمتر از ۱۳۰ درجه سلسیوس به دلیل تبخیر شدن آب از چارها مشاهده



شکل ۹ نمودارهای TGA برای چارهای چوب صنوبر، تایلر و کاه

#### آنالیز DTG چارهای به دست آمده و گرافیت

شکل ۱۰ نمودارهای DTG بر حسب دما را برای چارهای چوب صنوبر، تایلر و کاه نشان می‌دهد. نمودار DTG نیز تأییدکننده وجود مواد متفاوت در چارهای چوب صنوبر، تایلر و کاه بود. برپایه این شکل، چار به دست آمده از چوب صنوبر شامل سه پیک در دماهای زیر ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس است که نشان‌دهنده تجزیه ترکیب‌های متفاوت چوب است. پیک در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس نشان‌دهنده تبخیر آب و ترکیب‌های سبک‌تر است. نمودار DTG مربوط به چار تایلر نیز دارای پیکی در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس است که به تبخیر نمونه‌ها اشاره دارد. همچنین، چار تایلر تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، پیک به نسبت شدیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس دارد که نشان‌دهنده آزاد شدن گروهی از مواد سنگین از ساختار تایلر است. با توجه به نمودار DTG برای چار کاه پیک‌هایی در دماهای زیر ۱۰۰، ۵۵۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که به دلیل تبخیر آب و تخریب لیگنین در طول دوره گرمایش است. مقایسه نمودارها با نمودار گرافیت نشان از شباهت کاهش وزن و ساختاری برخی از نمونه‌های چار با گرافیت دارد. نمونه چارهای تایلر و کاه

جرم در دماهای بالا به‌طور عمده به هیدروژن زدایی و آروماتیکی‌بودن چار مربوط است.

برپایه نمودارهای TGA مربوط به چار تایلر، کاهش وزن از حدود ۵۰۰ درجه سلسیوس شروع شده (شکل ۹) که چار تایلر تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، بیشترین شیب تغییرها را داشت که به کراکینگ ثانویه فرآورده‌های پیرولیتیک اشاره دارد و افزایش سرعت تجزیه لاستیک در این دما را نشان می‌دهد [۲۳]. در صورتی که چارهای دیگر کاهش وزن شبیه گرافیت را داشتند. چار تولیدی در ۷۰۰ درجه سلسیوس، بیشترین شباهت کاهش دما را با گرافیت داشت که شاید به دلیل ساختار آروماتیکی مشابه‌تر باشد.

برپایه نمودارهای TGA مربوط به چار کاه، نخستین تخریب زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس برای همه نمونه‌ها را می‌توان به کاهش رطوبت نسبت داد. شیب نمودار کاهش وزن برای چار کاه به دست آمده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به تقریب مشابه هم بود و از حدود دمای ۴۶۰ درجه سلسیوس شروع شده و تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس ادامه دارد که به احتمال به دلیل تجزیه لیگنین در ساختار چار است [۱۱]. کاهش وزن کلی برای نمونه‌های چار کاه در دمای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر با ۳۲،۷۳، ۲۷،۸۴، ۲۵،۹۵ و ۲۴،۹۳ درصد است. کاهش وزن کمتر برای نمونه‌های چار در دمای بالا نشان‌دهنده افزایش پایداری گرمایی و آروماتیکی‌بودن به دلیل دماهای بالای تفکافت است.

به‌طور کلی، مقایسه نمودار TGA چار به دست آمده از سه نمونه چوب صنوبر، تایلر و کاه در دماهای متفاوت نشان داد که چارهای تولید شده از هر سه نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس، کاهش وزن کمتری را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دادند و از پایداری گرمایی بالاتری برخوردار بودند. پایداری گرمایی خوب چار تولید شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به درجه بالای گرافیتی‌شدن آن‌ها نسبت داد.

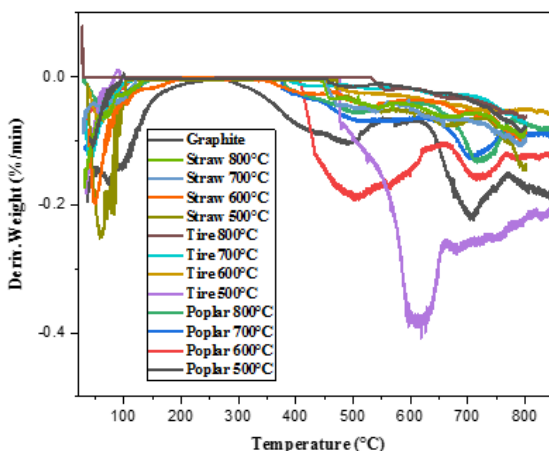
مقدارشان کم شدند که به دلیل سرعت‌های بالای اکسیژن، هیدروژن، نیتروژن و گوگردزایی در دماهای بالا بود.

با مقایسه طیف‌های FTIR نمونه‌ها مشخص شد که شدت گروه عاملی هیدروکسیل با افزایش دما به دلیل شکستن گروه‌های آلی O-H و C-H در اثر واکنش‌های آب‌زدایی کاهش یافت. کاهش شدت این گروه‌های عاملی نشان‌دهنده تبدیل چار از ساختار آلیفاتیک به آروماتیک بود. نوار مربوط به گروه عاملی C=C و C=O برای هر سه نمونه به دلیل تبخیر مواد آلی در دماهای بالاتر کاهش یافت. کاهش این نوار نشان‌دهنده آروماتیک‌تر بودن چار در دماهای بالا است.

در الگوهای XRD نمونه‌ها، قله (۰۰۲) مربوط به صفحه‌های بلوری گرافیت در الگوهای چارهای به‌دست آمده از چوب صنوبر، تایر و کاه به ترتیب در  $2\theta$  برابر با  $29.38^\circ$ ،  $28.56^\circ$  و  $28.26^\circ$  مشاهده شد. شدت نسبی قله (۰۰۲) مربوط به گرافیت برای هر سه نمونه با افزایش دما افزایش یافت.

با افزایش دمای تف‌کافت سطح ویژه چارها افزایش یافت و در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس به بالاترین مقدار خود رسید. همچنین، بیشترین مقدار حجم حفره‌های نمونه‌ها مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس بود. برپایه نمودارهای TGA، چارهای تولیدشده با دمای پایین‌تر نسبت به چارهای تولیدشده با دمای بالاتر پایداری گرمایی کمتری داشتند و پایداری گرمایی چار هر سه نمونه با افزایش دما، افزایش یافت.

بیشترین شباهت را با گرافیت دارند درحالی‌که نمودار DTG چار به‌دست‌آمده از چوب صنوبر تا حدودی متفاوت‌تر از گرافیت بود.



شکل ۱۰ نمودارهای DTG برای چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه امکان‌سنجی تولید گرافیت از چارهای چوب صنوبر، تایر و کاه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دما تأثیر چشمگیری بر ساختار چارها داشت. با افزایش دمای تف‌کافت بازده چار کاهش یافت و نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بیشترین بازده را داشتند. برپایه تجزیه عنصری با افزایش دما از ۵۰۰ به ۸۰۰ درجه سلسیوس میزان کربن موجود در نمونه چارها به بالاترین مقدار خود رسید. درحالی‌که گوگرد، نیتروژن و هیدروژن در طی فرایند تف‌کافت با افزایش دما

## مراجع

- [1] Banek NA, Abele DT, McKenzie Jr KR, Wagner MJ. Sustainable conversion of lignocellulose to high-purity, highly crystalline flake potato graphite. ACS sustainable chemistry & engineering. 2018;6(10):13199-207. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02799
- [2] Sun Z, Yao D, Cao C, Zhang Z, Zhang L, Zhu H, Yuan Q, Yi B. Preparation and formation mechanism of biomass-based graphite carbon catalyzed by iron nitrate under a low-temperature condition. Journal of Environmental Management.

- 2022;318:115555. doi: **10.1016/j.jenvman.2022.115555**
- [3] Yap YW, Mahmed N, Norizan MN, Abd Rahim SZ, Ahmad Salimi MN, Abdul Razak K, Mohamad IS, Abdullah MM, Mohamad Yunus MY. Recent Advances in Synthesis of Graphite from Agricultural Bio-Waste Material: A review. *Materials*. 2023;16(9):3601. doi: **10.3390/ma16093601**
- [4] Tang MM, Bacon R. Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis. *Carbon*. 1964;2(3):211-20. doi: **10.1016/0008-6223(64)90035-1**
- [5] Li Y, Paranthaman MP, Akato K, Naskar AK, Levine AM, Lee RJ, Kim SO, Zhang J, Dai S, Manthiram A. Tire-derived carbon composite anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;316:232-8. doi: **10.1016/j.jpowsour.2016.03.071**
- [6] Yakout SM. Physicochemical characteristics of biochar produced from rice straw at different pyrolysis temperature for soil amendment and removal of organics. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*. 2017;87:207-14. doi: **10.1007/s40010-017-0343-z**
- [7] Gao N, Wang F, Quan C, Santamaria L, Lopez G, Williams PT. Tire pyrolysis char: Processes, properties, upgrading and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022;93:101022. doi: **10.1016/j.pecs.2022.101022**
- [8] Fu P, Yi W, Bai X, Li Z, Hu S, Xiang J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*. 2011;102(17):8211-9. doi: **10.1016/j.biortech.2011.05.083**
- [9] Wei S, Zhu M, Fan X, Song J, Li K, Jia W, Song H. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on carbon fractions of biochar produced from pyrolysis of rice straw, pine wood, pig manure and sewage sludge. *Chemosphere*. 2019;218:624-31. doi: **10.1016/j.chemosphere.2018.11.177**
- [10] Zeng K, Minh DP, Gauthier D, Weiss-Hortala E, Nzihou A, Flamant G. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresource technology*. 2015;182:114-9. doi: **10.1016/j.biortech.2015.01.112**
- [11] Biswas B, Balla P, Krishna BB, Adhikari S, Bhaskar T. Physicochemical characteristics of bio-char derived from pyrolysis of rice straw under different temperatures. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2022;13:1-9. doi: **10.1007/s13399-022-03261-y**
- [12] Wang S, Shi R, Li H, Li Y, Xu Y, Han Z. Effect of terminal temperature on the morphology and potentially toxic metals concentrations of biochars derived from paper and kitchen waste. *Waste Management*. 2020;118:445-51. doi: **10.1016/j.wasman.2020.09.012**
- [13] Zolfi Bavariani M, Ronaghi A, Ghasemi R. Influence of pyrolysis temperatures on FTIR analysis, nutrient bioavailability, and agricultural use of poultry manure biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2019;50(4):402-11. doi: **10.1080/00103624.2018.1563101**
- [14] Kim D, Lee K, Bae D, Park KY. Characterizations of biochar from hydrothermal carbonization of exhausted coffee residue. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2017;19:1036-43. doi: **10.1007/s10163-016-0572-2**
- [15] Han J, Li W, Liu D, Qin L, Chen W, Xing F. Pyrolysis characteristic and mechanism of waste tyre: A thermogravimetry-mass spectrometry analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;129:1-5. doi: **10.1016/j.jaap.2017.12.016**
- [16] Xing X, Fan F, Jiang W. Characteristics of biochar pellets from corn straw under different pyrolysis temperatures. *Royal Society open science*. 2018;5(8):172346. doi: **10.1098/rsos.172346**
- [17] Chatterjee R, Sajjadi B, Chen WY, Mattern DL, Hammer N, Raman V, Dorris A. Effect

- of pyrolysis temperature on physicochemical properties and acoustic-based amination of biochar for efficient CO<sub>2</sub> adsorption. *Frontiers in Energy Research*. 2020;8:85. doi: **10.3389/fenrg.2020.00085**
- [18] Peng FU, Song HU, XIANG J, Lushi SU, Tao Y, Zhang A, Zhang J. Mechanism study of rice straw pyrolysis by Fourier transform infrared technique. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009;17(3):522-9. doi: **10.1016/S1004-9541(08)60240-2**
- [19] Karim NA, Ramli MM, Ghazali CM, Mohtar MN. Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolysis process. *Materials Today: Proceedings*. 2019;16:2088-95. doi: **10.1016/j.matpr.2019.06.096**
- [20] Barin GB, de Fátima Gimenez I, da Costa LP, Souza Filho AG, Barreto LS. Influence of hydrothermal carbonization on formation of curved graphite structures obtained from a lignocellulosic precursor. *Carbon*. 2014;78:609-12. doi: **10.1016/j.carbon.2014.07.017**
- [21] binti Ab Aziz NS, bin Mohd Nor MA, Hamzah F. Suitability of biochar produced from biomass waste as soil amendment. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. 2015;195:2457-65. doi: **10.1016/j.sbspro.2015.06.288**
- [22] Azargohar R, Nanda S, Kozinski JA, Dalai AK, Sutarto R. Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*. 2014;125:90-100. doi: **10.1016/j.fuel.2014.01.083**
- [23] Xu F, Wang B, Yang D, Ming X, Jiang Y, Hao J, Qiao Y, Tian Y. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire. *Energy conversion and management*. 2018;175:288-97. doi: **10.1016/j.enconman.2018.09.013**

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

N. Majdodin<sup>1</sup>, S. Bani Yaghoob<sup>2,\*</sup>, K. Tahvildari<sup>3</sup> and A. Vahid<sup>4</sup>

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

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

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

## Study of CO hydrogenation to valuable products in the presence of iron-based catalyst with and without gamma-alumina support promoter

N. Choodri Milani<sup>1</sup>, Y. Zamani<sup>2,\*</sup>, S. Baniyaghoob<sup>3</sup>, A. NakhaeiPour<sup>4</sup>

1. PhD Student of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

**Abstract:** Promoted and unpromoted iron-based catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis were prepared by the impregnation method. The composition of the final iron catalysts, regarding to the atomic ratio is as follow 20%Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20%Fe/5%Cu/3%Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma (ICP), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), and BET techniques. The catalyst activity and product selectivity were studied in a fixed bed reactor under 20 bar of pressure, H<sub>2</sub>/CO = 1, in the temperature (270, 285, and 300 °C) and GHSV range of (2, 4, and 6 l.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Then, the effect of temperature, GHSV and promoters (Cu and Zr) on the catalyst performance were investigated. Increasing the temperatures and GHSV were change CO conversion and product selectivity. The promoted iron-based catalysts have higher C<sub>5</sub><sup>+</sup> selectivity than the unpromoted catalyst, while C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> selectivity decreased because of simultaneous use of Cu and Zr for promoting the iron catalyst. The Zr and Cu promoters increased the reduction rate of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by providing H<sub>2</sub> dissociation sites. The unpromoted and promoted catalysts were tested, where the promoted catalyst showed desirable performance.

**Keyword:** CO hydrogenation, Iron catalyst, Gamma-Alumina Support, Operation condition, Zr promoter, C<sub>5</sub><sup>+</sup> selectivity



## Performance of carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogel containing graphene oxide nanosheets for removal of methylene blue dye

S.J. Peighambardoust\*, A. Mostafaei, P. Mohammadzadeh Pakdel, M. Mohammadpourfard

1. Professor of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. MSc Student of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. PhD Student of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. Associate Prof. of Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

**Abstract:** Today, with the development of industries and urbanization, the need for healthy water have increased. Hydrogels are effective adsorbents for removing pollutants from water sources. In this research, graphene oxide (GO) nanosheets were used to improve the performance of methylene blue dye removal by carboxymethyl cellulose hydrogel and alginate, which were biocompatible. Carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogels containing graphene oxide nanosheets showed good performance compared to hydrogels synthesized by chemical method. The synthesized adsorbents were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Different weight percentages of GO (0-10 wt. %) were incorporated in the hydrogel matrix and obtained optimal value was 6 wt. %. The obtained removal efficiency was 65.4 and 73.1 % for CMC/Alg and CMC/Alg/GO, respectively, under optimal conditions (initial concentration of 56 mg/l, adsorbent dose of 1.5 g/l, 120 min contact time, and 25 °C temperature). Analysis of kinetic data showed that the pseudo-second-order model had  $R^2$  order of 0.986 and 0.983 for CMC/Alg and CMC/Alg/GO adsorbents, respectively. Therefore, it was the most suitable model for kinetic data fitting. Monolayer adsorption capacity for CMC/Alg and CMC/Alg/GO adsorbents was 91.74 and 96.15 mg/g, respectively, which showed the improvement of the adsorption by incorporation of GO. Thermodynamic investigation showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic. Finally, it can be concluded that the synthesized nanocomposite hydrogel can be used as an effective adsorbent for the decontamination of methylene blue dye.

**Keywords:** Nanocomposite hydrogel, Methylene blue, Absorbent, Graphene oxide, Wastewater treatment.

## Production of ZSM-5 zeolite catalyst and its evaluation in the transalkylation reaction of toluene with C<sub>9</sub> aromatics

S. Shehni<sup>1</sup>, S.M. Tabatabaee Ghomshe<sup>1,\*</sup>

1. PhD Student of Department of Chemical Engineering, Mahshar Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Mahshar Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

**Abstract:** In this study, ZSM-5 zeolite catalyst was prepared by hydrothermal method and compared with commercial catalyst. The crystal size of the prepared catalyst was smaller than that of commercial sample. Catalytic behaviour of the prepared catalyst was investigated in transalkylation reaction of toluene with C<sub>9</sub> aromatics. The percentage of conversion to benzene and xylene increased with increasing temperature, while the selectivity decreased. Increasing WHSV led to increasing the selectivity and decreasing the conversion. According to the results obtained from catalytic activity study of the catalysts using response surface methodology (RSM), the maximum selectivity of the commercial catalyst was 65 % at 437 °C and WHSV equal to 1.3 h<sup>-1</sup>, while the maximum selectivity of the prepared catalyst was 77 % at the same conditions. This result indicated that at the aforementioned conditions the selectivity of the prepared catalyst was around 18 % more than that of commercial catalyst.

**Keywords:** Transalkylation, Zeolite, Hydrothermal, Reactor, Catalyst.

## Investigation and feasibility study of graphite production process from poplar wood waste, tire and straw

**A. Faraji Bakhshkandi<sup>1</sup>, M. Gholizadeh<sup>2,\*</sup>, A. Babapour<sup>3</sup>, H. Aghdasinia<sup>2</sup>**

1. MSc Student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
3. Associate Prof. of Faculty of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran.

**Abstract:** In this study, for the feasibility of graphite production, three samples of poplar wood, tire and straw were pyrolyzed at temperatures of 500, 600, 700 and 800 °C with a heating rate of 5 °C/min and a retention time of 20 minutes. The effects of pyrolysis temperature on the produced char. were also investigated. The results showed that increasing the temperature of pyrolysis led to a decrease in char efficiency, and all three samples had the highest efficiency at 500 °C temperature, which is due to the higher decomposition of raw materials at higher temperatures. According to the results of elemental analysis, the concentration of carbon increased with increasing temperature for preparation of all samples, but the concentration of hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen decreased. According to FTIR analysis, functional groups of -OH, C-H, C=O and C-O were observed in all three samples obtained from poplar wood, tire, and straw and the ratio of aromatic to aliphatic compounds increased at higher temperatures. According to the XRD analysis, the (002) peak related to the graphite plates was observed in the XRD patterns of the samples. This peak in XRD patterns of all samples obtained at 800 °C was sharper and narrower than that of the samples obtained at the other temperatures. Also, this peak was more similar to the corresponding peak of commercial graphite than that of the samples obtained at the other temperatures. The result of TGA showed that the samples obtained at 800 °C had less weight loss and more thermal stability than the other samples.

**Keywords:** Tire waste, poplar wood, straw, pyrolysis, graphite.

## Graphitic carbon nitride mesoporous nanosheets: Synthesis, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties in comparison with bulk graphite carbon nitride

M. Khademalrasool<sup>1,\*</sup> and A. Davoudi Yeganeh<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Physics, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful, Iran.

2. M.Sc. Student of Physics, Jundi-Shapur University of Technology, Dezful, Iran.

**Abstract:** In this research, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets were synthesized using the pyrolysis method of melamine and ammonium chloride as a soft template. Then, the synthesized samples were accurately characterized. The photocatalytic performance of the synthesized samples was investigated for the degradation of MB dye. The findings showed that the mesoporous nanosheets had the highest effective surface area (11.5 times) and the highest pore volume (5.3 times) compared to the bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample, which was a significant increase. Increasing the specific surface will be useful for mass transfer and provide active sites for oxidation-reduction reactions. Therefore, these mesoporous nanosheets showed the best photocatalytic performance compared to the bulk g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 times). Furthermore, the photochemical stability were well maintained after three photocatalytic reaction cycles. The increase in the activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets can be mainly attributed to the increase in the effective surface area of the samples, the long lifetime and the ability to improve the oxidation of charge carriers due to the unique electronic structure. Since this synthesis method of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets with high efficiency is simple, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets can also be used in environmental purification and solar energy conversion.

**Keywords:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporous nanosheets, photocatalysis, Pyrolysis, Soft template, Ammonium chloride.

\* Corresponding author Email:  
mkhademalrasool@jsu.ac.ir &  
mkhademalrasool@yahoo.com

## Application of solid phase microextraction method using polypyrrole/curcumin coated fiber for measurement of agricultural toxins by gas chromatography

A. Noura<sup>1</sup>, H. Ahmar<sup>2</sup>, M. Jafari<sup>3</sup>, M.H. Banitaba<sup>4</sup>

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.
3. Assistant Prof. of Faculty of Chemistry and Petroleum Sciences, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Razi Vaccine and Serum Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran.

**Abstract:** In this study, the possibility of using solid phase microextraction method directly with a new fiber for preconcentration and measurement of butachlor pesticide by gas chromatography was investigated. Polypyrrole/ curcumin coated fiber was used as an adsorbent to prepare the solid phase microextraction fiber from aqueous samples and electrochemical polymerization was employed using cyclic voltammetry method. The properties of the new fiber including adhesion, mechanical strength, and thermal stability were evaluated. Morphology of the prepared sample was studied using scanning electron microscope (SEM). Then the effective parameters on the extraction efficiency of butachlor from aqueous samples including extraction time, extraction temperature, and pH were evaluated. Under optimized conditions, the performance characteristics of the proposed method including detection limit, linear range, and intra day and inter days repeatability were evaluated. The detection limit of the method was found to be 1 ng/l, linear range was 0.067-40 µg/l, repeatability intra day was 2.9% and repeatability inter days was 5.0 %. The developed method was used for analysis of water samples from rice fields in northern Iran region as a real sample.

**Keywords:** Solid phase microextraction, Curcumin, Agricultural toxins, Butachlor, Gas chromatography

## **Editorial Board**

<i>H. R. Aghabozorg</i>	<i>Prof., Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>M. R. Jafari Nasr</i>	<i>Prof., Petrochemical Research and Technology Co.</i>
<i>A. A. Katbab</i>	<i>Prof., Polymer Science Faculty, Amirkabir University of Technology</i>
<i>M. Khosravi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>H. Mahdavi</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>R. Mahjoub</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, Tarbiat Modares University</i>
<i>M. R. Sohrabi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>S. Taghvaei-Ganjali</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>R. Zadmand</i>	<i>Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran</i>

## **Advisory Board**

<i>Abri A.</i>	<i>Professor of Azarbaijan Shahid Madani University</i>
<i>Adel B.</i>	<i>Associate Prof. of Kermanshah University of Technology</i>
<i>Ahmadi S.H.</i>	<i>Professor of Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Asfaram A.</i>	<i>Assistant Prof. of Yasuj University of Medical Sciences</i>
<i>Bahrani Z.</i>	<i>Assistant Prof. of Semnan University</i>
<i>Banimahd Keivani M.</i>	<i>Assistant Prof. of Payame Noor University</i>
<i>Chahkandi B.</i>	<i>Associate Prof. of Islamic Azad University, Sahrood Branch</i>
<i>Eskandari M.M.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Eslamimanesh A.</i>	<i>Professor of Tarbiat Modares University</i>
<i>Emadi A.</i>	<i>Assistant Prof. of Urmia University</i>
<i>Ezzatzadeh E.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Ardabil Branch</i>
<i>Fatoorehchi, H.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran</i>
<i>Ghanimati M.</i>	<i>Professor of University of Zanjan</i>
<i>Gorji B.</i>	<i>15Assistant Prof. of Islamic Azad University, South Tehran Branch</i>
<i>Goudarzi N.</i>	<i>Professor of Shahrood University of Technology</i>
<i>Hadi Bidakhavidi, M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, University of Qome</i>
<i>Heidari H.</i>	<i>Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Alzahra University</i>
<i>Ipaktschi, Y.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, University of Giessen, Germany</i>
<i>Irاندokht, A.A.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Islampour, R.</i>	<i>Professor of Physical Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Jalili A.H.</i>	<i>Associate Prof. of Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Ketabi S.</i>	<i>Associate Prof. of Islamic Azad University, East Tehran Branch</i>
<i>Khonakdar H.</i>	<i>Associate Prof. of Iran Polymer and Petrochemical Institute</i>
<i>Kia Koojori R.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemistry, Islamic Azad University, East Tehran Branch</i>
<i>Malekzadeh M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Nakhostin Panahi P.</i>	<i>Assistant Prof. of University of Zanjan</i>
<i>Nematollahzadeh A.</i>	<i>Professor of University of Mohaghegh Ardabili</i>
<i>Parastar Shahri, H.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Sharif University of Technology</i>

<i>Pouretedal H.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Rafiei F.</i>	<i>Associate Prof. of Al-Zahra University</i>
<i>Rashidi A.M.</i>	<i>Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Saber Tehrani M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Sadegh Hassani, S.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Seyed Dorraji M.S.</i>	<i>Assistant Prof. of University of Zanzan</i>
<i>Shekarriz M.</i>	<i>Associate Prof. of Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Sheydaei M.</i>	<i>Professor of Applied Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Sohrabi M.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tadayon, F.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Taherkhani Z.</i>	<i>Associate Prof. of Tarbiat Modares University</i>
<i>Tahvildari K.</i>	<i>Associate Prof. of Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tarlani, A.A.</i>	<i>Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Valadbeigi U.</i>	<i>Assistant Prof. of Islamic Azad University, Science and Research Branch</i>
<i>Zadmard R.</i>	<i>Professor of Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>

**A review on modern odorants for natural gas: Structural investigation, synthesis methods, and applications** 107

N. Majdodin, S. Bani Yaghoob, K. Tahvildari, A. Vahid

**Study of CO hydrogenation to valuable products in the presence of iron-based catalyst with and without gamma-alumina support promoter** 108

N. Choodri Milani, Y. Zamani, S. Baniyaghoob, A. NakhaeiPour

**Performance of carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogel containing graphene oxide nanosheets for removal of methylene blue dye** 109

S.J. Peighambaroust, A. Mostafaei, P. Mohammadzadeh Pakdel, M. Mohammadpourfard

**Production of ZSM-5 zeolite catalyst and its evaluation in the transalkylation reaction of toluene with C<sub>9</sub> aromatics** 110

S. Shehni, S.M. Tabatabaee Ghomshe

**Investigation and feasibility study of graphite production process from poplar wood waste, tire and straw** 111

A. Faraji Bakhshkandi, M. Gholizadeh, A. Babapour, H. Aghdasinia

**Graphitic carbon nitride mesoporous nanosheets: Synthesis, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties in comparison with bulk graphite carbon nitride** 112

M. Khademalrasool, A. Davoudi Yeganeh

**Application of solid phase microextraction method using polypyrrole/curcumin coated fiber for measurement of agricultural toxins by gas chromatography** 113

A. Noura, H. Ahmar, M. Jafari, M.H. Banitaba



# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 1, Spring 2024

**Copyright and Publisher:**  
**Islamic Azad University, North Tehran Branch**

---

### Scientific Rank Certificate

The Ministry of Science, Research and Technology Commission of Assessment and Certification of publications at its session dated 22/9/1391 has assigned the rank of "*Scientific-Research Journal*" to the JOURNAL of APPLIED RESEARCH IN CHEMISTRY  
Ref. No.: 3/196219; Dated: 29 December 2012

---

**Manager-in-Chief: Prof. H. R. Aghabozorg**  
**Editor-in-Chief: Prof. S. Taghvaei**  
**Executive Manager: Assistant Prof. F. Motiee**

### *Editors:*

**Prof. R. Islampour**  
**Prof. H. R. Aghabozorg**  
**Prof. S. Taghvaei**  
**Prof. A. R. Mahjoub**

### *Head of Secretariat:*

**M. Alem (Ph. D)**

### *Designer:*

**M. Saki Entezami**

### **Address:**

**Shahid Babae Highway (West to East), Tehran, Shahid  
Abbaspour Blvd., Haghhighieh Haghmiyeh, Tehran, Iran.**

**Tel-Fax: 021-77009848**

**Email: [jacr@iau-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iau-tnb.ac.ir)**

**[www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)**



# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 1, Spring 2024

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **A review on modern odorants for natural gas: Structural investigation, synthesis methods, and applications** 107  
N. Majdodin, S. Bani Yaghoob, K. Tahvildari, A. Vahid
- **Study of CO hydrogenation to valuable products in the presence of iron-based catalyst with and without gamma-alumina support promoter** 108  
N. Choodri Milani, Y. Zamani, S. Baniyaghoob, A. NakhaeiPour
- **Performance of carboxymethyl cellulose and alginate nanocomposite hydrogel containing graphene oxide nanosheets for removal of methylene blue dye** 109  
S.J. Peighambaroust, A. Mostafaei, P. Mohammadzadeh Pakdel, M. Mohammadpourfard
- **Production of ZSM-5 zeolite catalyst and its evaluation in the transalkylation reaction of toluene with C9 aromatics** 110  
S. Shehni, S.M. Tabatabaee Ghomshe
- **Investigation and feasibility study of graphite production process from poplar wood waste, tire and straw** 111  
A. Faraji Bakhshkandi, M. Gholizadeh, A. Babapour, H. Aghdasinia
- **Graphitic carbon nitride mesoporous nanosheets: Synthesis, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties in comparison with bulk graphite carbon nitride** 112  
M. Khademalrasool, A. Davoudi Yeganeh
- **Application of solid phase microextraction method using polypyrrole/curcumin coated fiber for measurement of agricultural toxins by gas chromatography** 113  
A. Noura, H. Ahmar, M. Jafari, M.H. Banitaba