

بررسی تأثیر سنتز مشتق هگزادسیل آمین فولرن از دوده حاوی مخلوط فولرن‌ها در هیدروکربن‌های سوختی و تأثیر آن بر کاهش آلاینده‌های زیست محیطی

پژوهش نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۵
صفحه ۴۶-۳۴، ۱۳۹۰

بهرام قنبری، علی اصغر خلیلی*، یداله پیرزاده، فروزان حاجی علی اکبری و مهرداد معینی شاد
پژوهشگاه صنعت نفت
Khaliliaa@ripi.ir

چکیده

در این تحقیق، مشتقاتی از دوده حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$) با قابلیت انحلال زیاد در ترکیبات نفتی تهیه شد. مخلوط فولرن‌های موجود در دوده تجارتي با آمین‌های چرب مانند هگزادسیل آمین واکنش داده شدند و بدین منظور سنتز آنها از دو روش مورد ارزیابی قرار گرفت که در روش اول با استفاده از حلال و روش دوم بدون حلال در فاز گازی و دمای بالا تحت خلاء انجام شد. با تقطیر در خلاء، آمین‌های اضافی شرکت نکرده در واکنش، جداسازی و محصول خالص سازی گردید. در سنتزها نسبت مولی برداشته شده از گروه‌های افزایشی، چندین برابر فولرن‌های موجود در دوده می‌باشد و بر این اساس از روش‌هایی استفاده گردید که حداکثر تعداد استخلاف چربی دوست ممکن، بر روی مخلوط فولرن‌های موجود در دوده قرار گیرد. مشتق‌های تولید شده به‌عنوان مواد افزودنی در بنزین حل شده و با روش‌های استاندارد، تأثیر آنها بر میزان عدد اکتان بنزین، کاهش مصرف سوخت و انتشار آلاینده‌ها از آگروز در سه خودروی پژو ۴۰۵، سمند و پراید مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزایش این مواد تأثیر چندانی بر اندیس

اکتان و کاهش مصرف سوخت ندارد و تنها باعث کاهش آلاینده‌های منتشر شده مانند HC، CO و NO_x از آگروز خودرو می‌گردد. در ادامه میزان رسوب انژکتور موتور با بنزین محتوی مشتق آمینی فولرن استخراج شده از دوده و همچنین تشکیل رسوب بر روی انژکتور موتور در یک سیکل ۱۵۰ ساعته مورد ارزیابی قرار گرفت که مشاهده گردید هیچ گونه رسوبی بر روی انژکتور تشکیل نمی‌شود.

واژه‌های کلیدی: فولرن، دوده، آمین‌دار شدن، مشتقات، نانو ذرات، آلاینده‌گی بنزین

مقدمه

به‌طور کلی با کم‌ستر فولرن‌ها یا به عبارت ساده‌تر «فولرن‌ها» گروهی از آلوتروپی کربن هستند که در هر مولکول آنها ۲۸ تا ۱۲۰ کربن وجود دارد. اتم‌های کربن در این مولکول‌ها فقط به یکدیگر متصل می‌باشند و به این ترتیب ساختار نهایی مولکول، از نوع بیست وجهی خواهد بود. شاید بتوان گفت متداول‌ترین نوع فولرن دارای ساختاری با

آریل دارشدن^۳ و آلکیل دارشدن^۴ بر روی این مولکول به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶]. به دلیل وجود همین پیوندهای دوگانه و امکان انجام چندین واکنش افزایشی بر روی این مولکول، تشکیل ایزومرهای مختلف عملی است [۷].

به طور کلی واکنش‌هایی مانند آلکیلاسیون [۸]، اپوکسیداسیون [۹] و هالوژناسیون [۲۰-۱۰] جزء فرآیندهایی محسوب می‌شوند که بر روی مولکول قابل انجام است. اساساً این مولکول در واکنش‌های رادیکالی با رادیکال‌های آلکیل و آریل مانند $R \cdot = Me \cdot, Et \cdot, Ph \cdot, PhS \cdot, PhCH_2 \cdot, CBr_3 \cdot, CF_3 \cdot, Me_2CH \cdot$ به طور کلی واکنش‌هایی مانند آلکیلاسیون [۸]، اپوکسیداسیون [۹] و هالوژناسیون [۲۰-۱۰] جزء فرآیندهایی محسوب می‌شوند که بر روی مولکول قابل انجام است. اساساً این مولکول در واکنش‌های رادیکالی با رادیکال‌های آلکیل و آریل مانند $R \cdot = Me \cdot, Et \cdot, Ph \cdot, PhS \cdot, PhCH_2 \cdot, CBr_3 \cdot, CF_3 \cdot, Me_2CH \cdot$ شرکت می‌کنند و به این ترتیب محصولات افزایشی تشکیل می‌گردد. جهت افزایش حلالیت دوده حاوی ماده مؤثر فولرن در مشتقات نفتی، نیاز به یک استخلاف چربی دوست در حلقه آن می‌باشد که این عامل از گروه‌هایی با زنجیره بلند از قبیل هگزادسیل آمین، اکتادسیل آمین و سایر آمین‌ها که دارای خاصیت چربی دوستی و استخلاف‌پذیری در حلقه فولرن موجود در دوده تجاری می‌باشند، انتخاب گردیده است. با توجه به ساختار مولکول فولرن‌ها از جمله فولرن C_{60} ، همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد، پیوندهای π در سراسر این مولکول، به طور یکنواخت وجود دارد. به دلیل وجود این پیوندهای دوگانه، واکنش‌های افزایشی بر دور این مولکول امکان پذیر است.

در این تحقیق، واکنش افزایشی و یا مشتق‌سازی ماده



شکل ۱- ساختار مولکول فولرن C_{60}

1. Hydrogenation
2. Halhyogenation
3. Arylation
4. Alkylation

۶۰ اتم کربن است که برای نخستین بار در نوامبر ۱۹۸۵ گزارش شد [۱-۳].

ساختارهای دیگر فولرن نیز پس از آن شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفت [۴]. برای ساخت این کلاسترهای کربنی، از فرآیند تبخیر الکترودهای گرافیتی توسط قوس الکتریکی در فشار 100 mmHg و در اتمسفر هلیوم استفاده می‌شود. دوده‌ای از کربن به این ترتیب بر روی جداره داخلی محفظه دستگاه متراکم می‌شود و با استخراج توسط هیدروکربن‌های آروماتیک مانند بنزن و تولوئن از دوده مذکور، مخلوطی از فولرن‌های C_{70} و C_{60} به دست می‌آید.

در سال ۱۹۹۳ مدتی پس از کشف فولرن، در یک پتنت آمریکایی برای نخستین بار استفاده از فولرن‌ها در ترکیب سوخت گزارش گردید [۵]. نگارنده پتنت در گزارش خود مخلوطی از فولرن‌های C_{70} و C_{60} را با نسبت وزنی ۹۰ به ۱۰ در بنزینی با عدد اکتان ۸۹ استفاده نمود. در این آزمایش ضمن تغییر رنگ بنزین، سوختی حاصل می‌شود که در آزمایش‌های بعدی به عنوان سوخت در موتورهای دوزمانه مورد استفاده می‌گیرد. با توجه به اینکه در این موتورها از مخلوط بنزین و روغن به عنوان سوخت استفاده می‌شود، براساس مشاهدات انجام شده در این گزارش، به کارگیری مخلوط فولرن‌ها در بنزین، در مرحله نخست در حدود ۲/۳٪ میزان مصرف روغن موتور را کاهش می‌دهد. به طور کلی حضور مخلوط فولرن‌ها تا حد زیادی اثرات روان‌کاری روغن را بهبود می‌بخشد. از سوی دیگر، نتایج حاصل نشان می‌دهد که با این جایگزینی، میزان سایش رینگ و پیستون موتور در درون محفظه سیلندر به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد که مبین اصطکاک کمتر میان قطعات است. همچنین مبتکر این روش مدعی است که میزان آلاینده‌های خروجی از آگروز این موتور به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد، به طوری که از دود حاصل از سوختن روغن مخلوط شده با بنزین که معمولاً در این موتورها به چشم می‌خورد، اثری مشاهده نمی‌شود.

در این تحقیق هدف این است که حلالیت دوده فولرن را با روش مشتق‌سازی و بدون استخراج و خالص‌سازی با استفاده از ماده مؤثر موجود در آن ($\alpha > 7\%$) تا حد امکان افزایش داد. واکنش‌هایی مانند هیدروژن دارشدن^۱، هالوژن دارشدن^۲،

حرارت داده می‌شود. (در صورتی که دمای مخلوط در حد نقطه جوش تولوئن باشد، زمان فرآیند به ۸۰ ساعت تقلیل می‌یابد). شرایط بهینه مربوط به تهیه مشتق فولرن با تغییر نسبت مولی آمین به ماده مؤثر فولرن موجود در دوده در جدول ۱ ارائه شده است.

بعد از اتمام زمان واکنش، حلال مخلوط واکنش با تقطیر جدا شده و به باقیمانده هگزان اضافه می‌شود تا دوده واکنش نداده، جدا گردد. آنگاه مخلوط حاصل با کاغذ صافی فیلتر شده و در خاتمه، محلول زیر صافی تبخیر و محصول واکنش پس از خالص سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای خالص سازی محصول سنتزی این مشتق، از روش حرارت دادن در خلاء استفاده شد. به این ترتیب که مخلوط واکنش بر روی حمام روغن در دمای 170°C در خلاء کمتر از ۵ mmHg به مدت چندین ساعت حرارت داده می‌شود تا تمام آمین‌های واکنش نداده از آن خارج شود. نتایج حاصل از آزمایشات که در جدول ۱ آمده، نشان می‌دهد که بهترین نسبت مولی آمین به فولرن موجود در دوده، ۱۲ می‌باشد که در این حالت نسبت به سایر نسبت‌های مولی، محصول بیشتری به دست آمده است.

بسیار توجه به طولانی بودن زمان واکنش، لزوم استفاده از حلال و همچنین تقطیر مجدد، روش بدون استفاده از حلال مورد بررسی قرار گرفت که مراحل انجام آن در زیر آورده شده است.

سنتز مستقیم مشتق هگزاادسیل آمین فولرن از دوده تجاری حاوی ۷٪ فولرن در شرایط خلاء بدون استفاده از حلال
در این روش مطابق شکل ۲ از راکتور شیشه‌ای متصل به پمپ خلاء با قابلیت تأمین فشار در محدوده ۱ mmHg استفاده گردید.

مؤثر در دوده حاوی فولرن از دو طریق حلال و بدون حلال با استفاده از هگزاادسیل آمین انجام می‌گیرد.

در هر دو روش نسبت مولی آمین به ماده مؤثر در دوده حاوی فولرن با نسبت بیشتری در نظر گرفته شده است تا استخلاف پذیری در ساختار آنها به طور مؤثر انجام پذیرد. با شناسایی ساختار مشتق هگزاادسیل آمین فولرن و حلالیت کامل آن در مشتقات نفتی از جمله بنزین، آزمون‌های موتوری استاندارد برای اندازه‌گیری آلاینده‌های منتشره از آگروز و نیز بررسی کاهش مصرف سوخت نسبت به سوخت پایه، مورد ارزیابی قرار گرفت. (مانند: CH_4 ، C_2H_4 ، C_2H_6 ، C_3H_6 ، CH_2O ، HC ، CO ، CO_2 ، NO_x ، همچنین میزان رسوب انژکتور با بنزین حاوی مشتق آمینی دوده فولرن، در یک سیکل ۱۵۰ ساعته با بنزین پایه بررسی شد که نتایج نشان داد که هیچ گونه رسوبی بر روی انژکتور محفظه احتراق تشکیل نمی‌گردد.

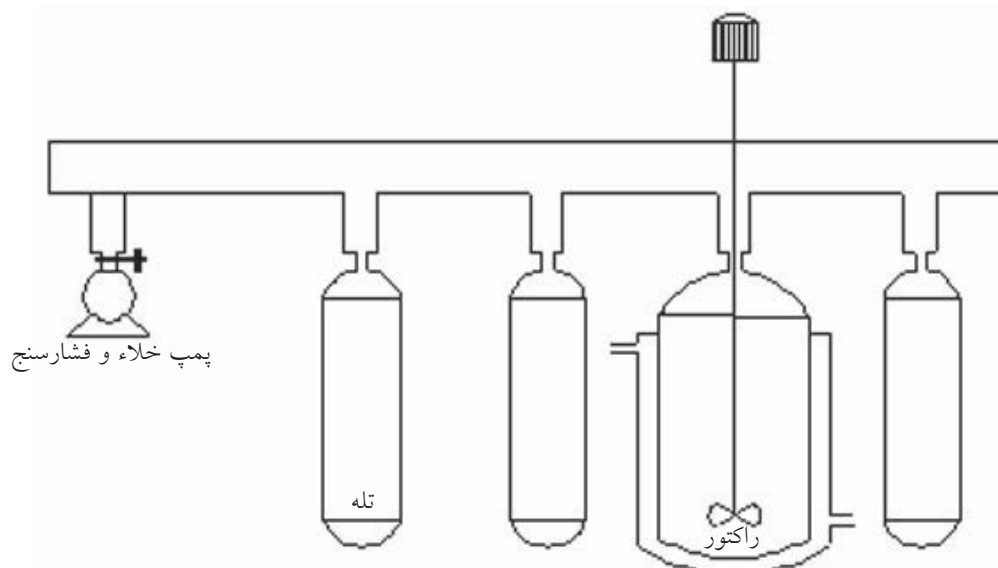
بخش تجربی

سنتز مشتق هگزاادسیل فولرن از دوده حاوی مخلوط فولرن

دوده حاوی فولرن (دوده حاوی ۷٪ مخلوط فولرن) و هگزاادسیل آمین (با نسبت‌های مولی فولرن به آمین ۱ به ۶، ۱ به ۸، ۱ به ۱۰ و ۱ به ۱۲) بر اساس دستور العمل مرجع [۲۱] با مقادیر مشخص شده در جدول ۱ در حلال تولوئن مخلوط و در دمای ثابت 42°C وارد واکنش شدند. برای این منظور ۱۵ gr دوده فولرن در ۲۵۰ cc حلال تولوئن با هم زدن حل می‌شود. سپس مقدار معینی از هگزاادسیل آمین مطابق جدول ۱ به این مخلوط اضافه شده و مخلوط به مدت ۱۵۰-۱۶۰ ساعت در دمای 42°C ، ضمن هم زدن

جدول ۱- شرایط واکنش برای تهیه مشتق فولرن با هگزاادسیل آمین در دمای 42°C

نسبت مولی آمین به فولرن موجود در دوده	وزن دوده حاوی ۷٪ وزنی فولرن (gf)	وزن فولرن موجود در دوده (gr)	وزن آمین (gr)	وزن دوده و آمین بازایی (gr)	وزن محصول پس از خالص سازی (gr)	مقدار تولوئن (cc)	زمان واکنش (hr)
۱۲	۱۴/۵	۱/۰۰	۴/۵۰	۱۶/۵	۰/۸	۲۵۰	۱۵۱
۱۰	۱۴/۵	۱/۰۰	۳/۷	۱۶	۰/۳	۲۵۰	۱۶۰
۸	۱۴/۵	۱/۰۰	۳	۱۷	۰/۱	۲۵۰	۱۴۸
۶	۱۴/۵	۱/۰۰	۲/۲	۱۶	۰/۱	۲۵۰	۱۶۰



شکل ۲- دستگاه ساخت مستقیم مشتقات دوده فولرن

سوخت (بنزین) باید مورد توجه قرار گیرد، این است که مشتقات فولرن به کار رفته باید به قدر کافی در بنزین محلول و یا حداقل قابل پخش باشند، تا بدین وسیله از جوش خوردن قطعات داخل موتور به یکدیگر و همچنین تشکیل رسوبات کربن در محفظه احتراق در اثر سوختن در موتور، جلوگیری شود.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی

طیف زیر قرمز^۱ هگزادسیل آمین فولرن حاصل از سنتز دوده حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$) با هگزادسیل آمین پس از خالص سازی در شکل ۳ دیده می شود که تفسیر آن به شرح زیر است:

نواحی 1428 cm^{-1} و 1343 cm^{-1} (یک باند) بیانگر حضور گروه آمین نوع دوم در ساختار فولرن می باشد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی پروتون $^1\text{H NMR}$ 500Mhz

نتایج طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون مشتق فولرن هگزادسیل آمین که در شکل ۴ نشان داده شده، حاکی از ظهور گروه های متیلن و اتیلنی متصل به گروه افزایشی هگزادسیل آمین می باشد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C NMR}$)

در ابتدا مخلوط مشتق هگزادسیل آمین فولرن از دوده حاوی فولرن ($\alpha > 7\%$) تهیه و به کمک حلال هپتان جداسازی گردید.

با طراحی و ساخت این دستگاه، روش مستقیم ساخت مشتقات دوده فولرن به شرح زیر انجام گردید.

شرح آزمایش

۱۲ gr دوده حاوی ۷٪ مخلوط فولرن در راکتور واکنش ریخته شده و توسط گرم کن و همزن مکانیکی تحت دمای 120°C و خلاء 1 mmHg به مدت ۳۰ دقیقه خشک گردید. پس از خنک کردن به آن ۴ gr هگزادسیل آمین افزوده شد و این مخلوط در شرایط 1 mmHg و دمای 175°C به مدت یک تا یک و نیم ساعت هم زده شد تا آمین با فولرن به خوبی واکنش دهد.

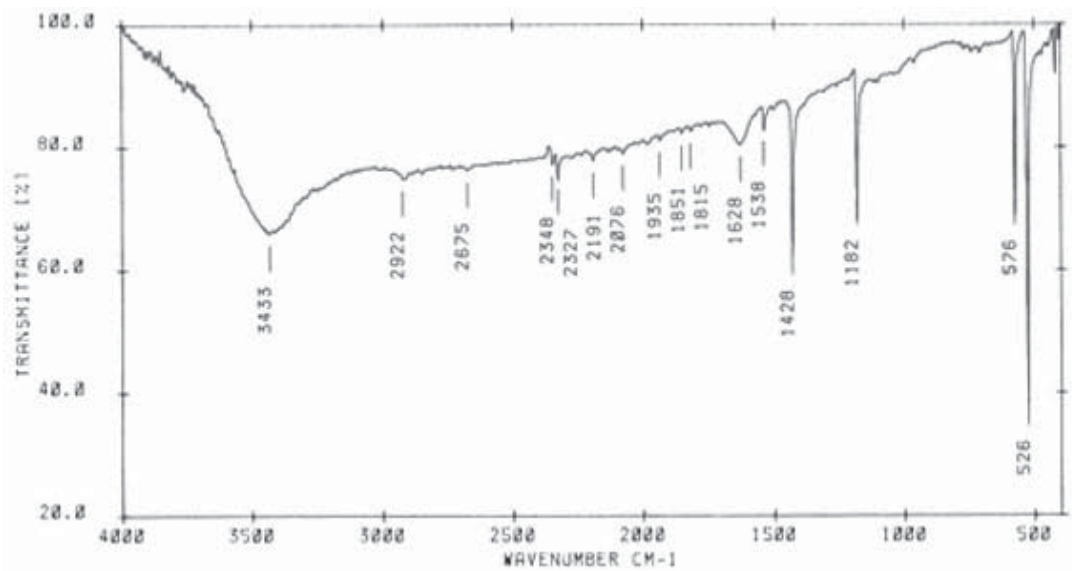
با خنک نمودن واکنش تا دمای محیط و آزادسازی راکتور، آمین های واکنش نکرده با اتانول جداسازی گردید. سپس مخلوط واکنش به حلال هپتان اضافه شد تا توسط کاغذ صافی و طی چند مرحله، دوده و آمین واکنش نکرده از مخلوط جدا شود.

حلال هپتان و آمین های اضافی باقی مانده در محلول زیر صافی که شامل هگزادسیل آمین فولرن می باشد، با تقطیر اتمسفریک و تقطیر در خلاء، به طور کامل خارج گردید. در انتها و پس از تخلیص، $0/8 \text{ gr}$ محصول نهایی به دست آمد.

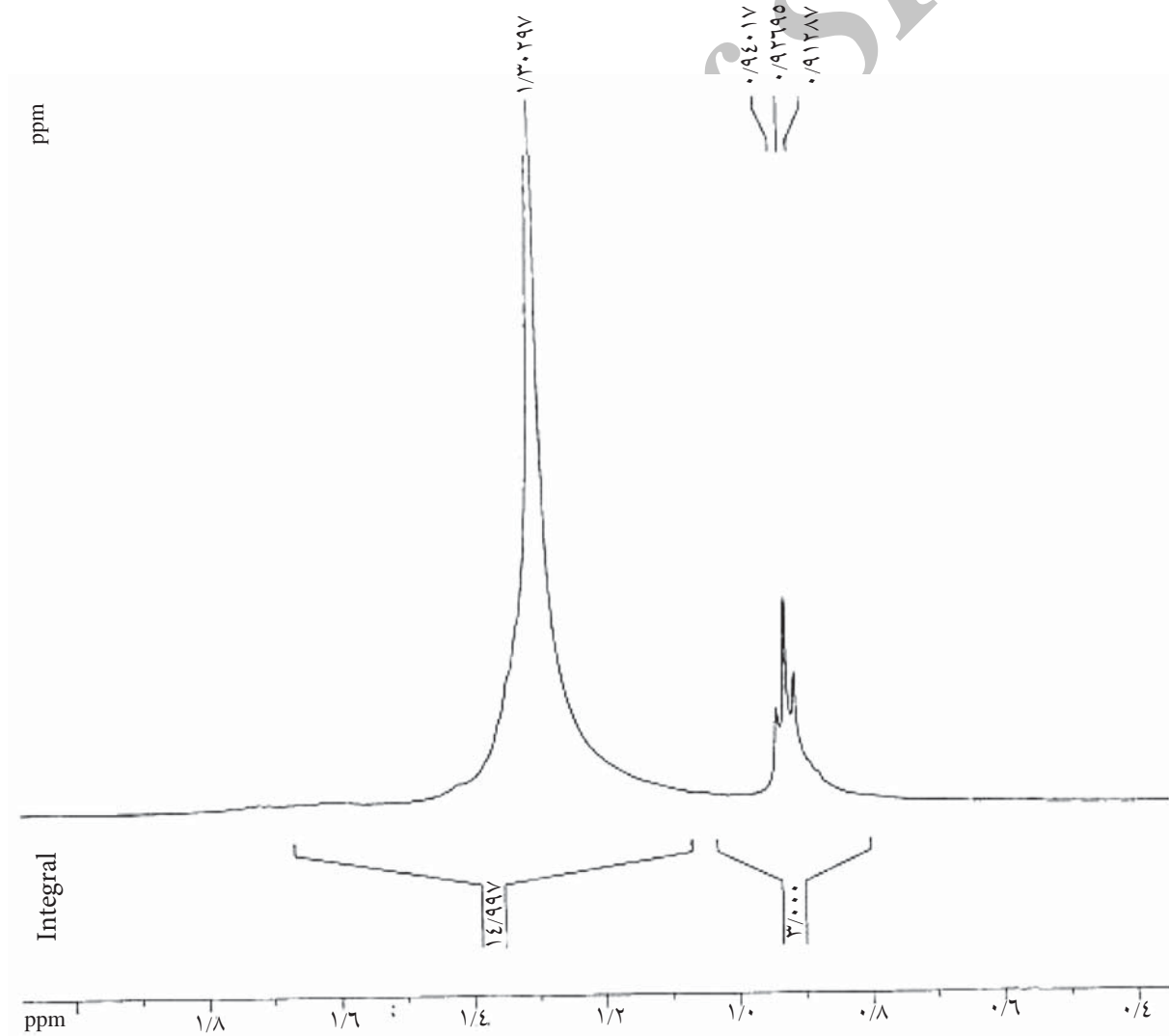
بحث و نتایج

نخستین نکته ای که هنگام استفاده از مشتقات فولرن در

1. IR



شکل ۳- طیف زیر قرمز مشتق هگزادسیل آمین فولرن پس از خالص سازی از دوده تجاری

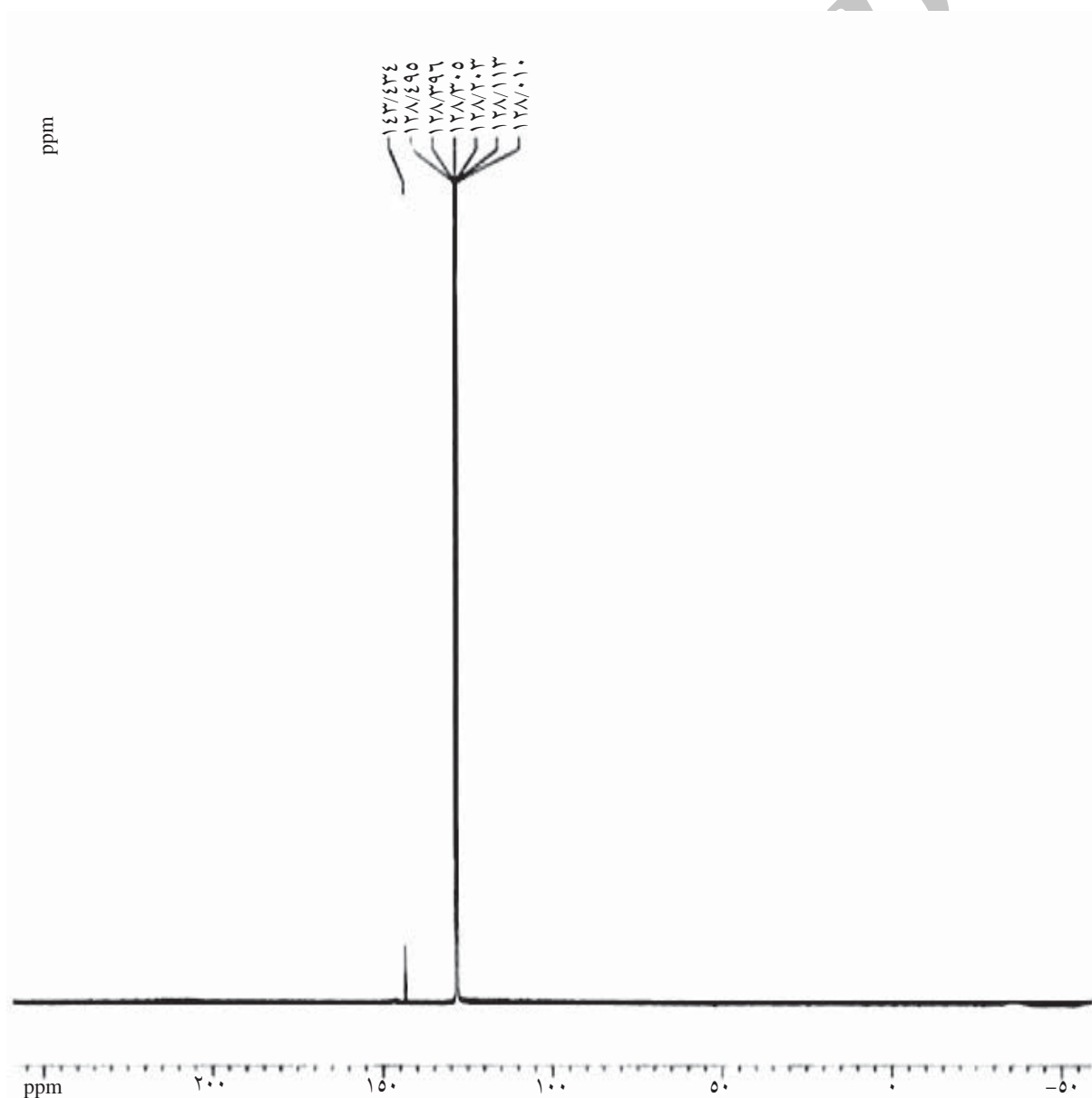


شکل ۴- طیف 1H NMR مشتق هگزادسیل آمین فولرن پس از خالص سازی از دوده تجاری

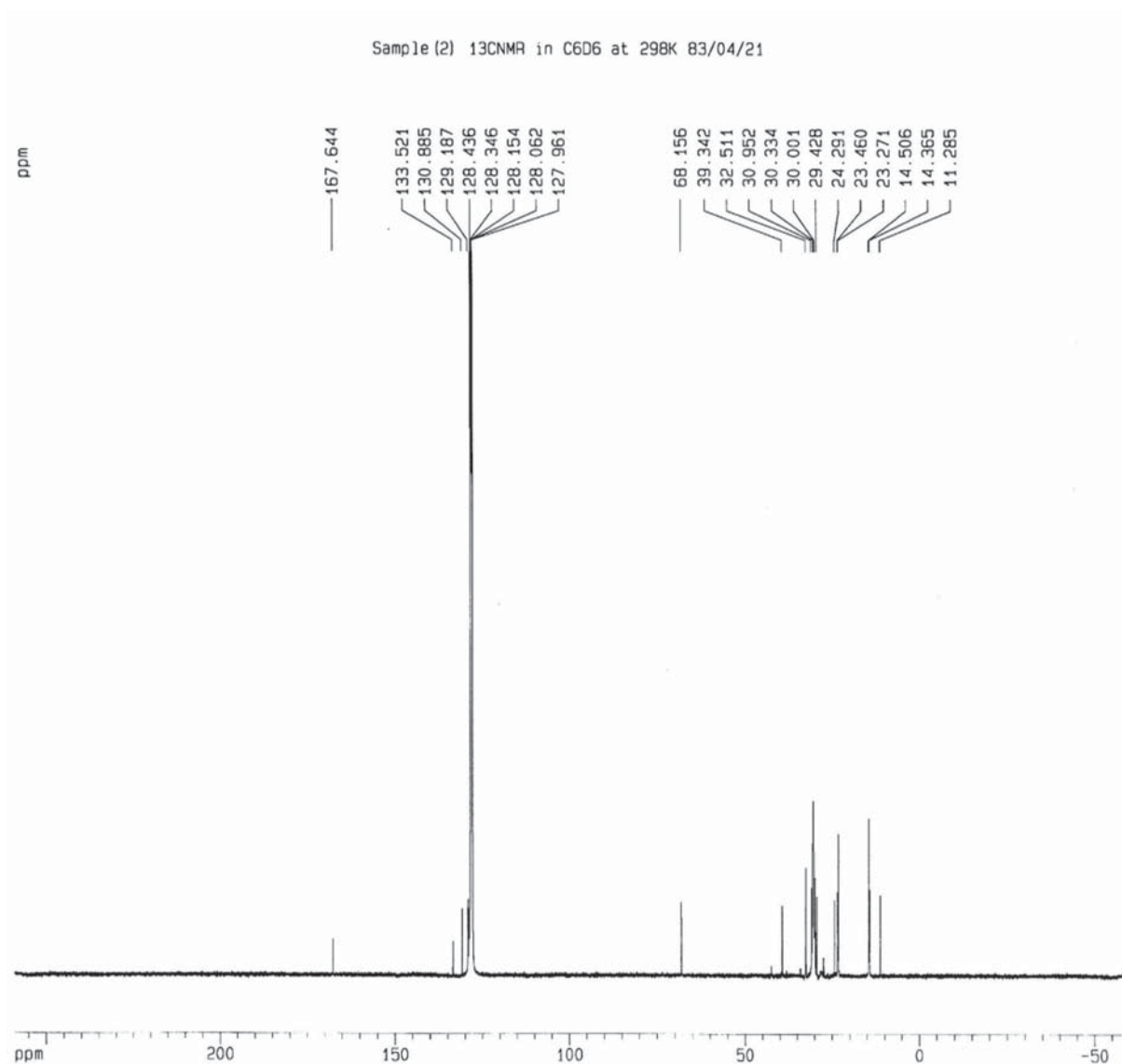
شناسایی از طریق آنالیز عنصری (C.H.N)

شناسایی مشتق هگزادسیل آمین فولرن با استفاده از C.H.N نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آنالیز عنصری آن در جدول شماره ۲ آورده شده است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری، حاکی از حضور گروه نیتروژن در ترکیب سنتزی می‌باشد که با توجه به نسبت ۱۲ مول از آمین به فولرن موجود در دوده، تمامی باندهای دوگانه آروماتیک وارد واکنش نشده و مقداری از آمین به صورت ناخالصی در ترکیب باقی مانده است که با تقطیر در خلاء خالص سازی می‌شود. با توجه به ساختار مولکولی پیچیده فولرن، محاسبه دقیق در این مورد بسیار مشکل می‌باشد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی فولرن خاص و هسته کربن در حلال C_6D_6 (بنزن دوتره) در شکل‌های ۵ و ۶ رسم شده است. مطابق شکل ۵ یک نوار جذبی شاخص در ناحیه ppm $143 \sim$ در طیف فولرن خالص دیده می‌شود. در فرآیندهای مشتق‌سازی و قرار گرفتن گروه‌های عاملی بر روی ساختار فولرن، به علت کاهش تقارن ساختار کروی آن، همان‌گونه که در شکل ۶ مشهود است، به جای یک نوار، چندین نوار ظاهر می‌شود که مشخصه تشکیل مشتقات در ساختار فولرن می‌باشد. همچنین گروه‌های متیلنی و اتیلنی و پیوند کربن و نیتروژن در ناحیه بین ppm $50 - 0$ ظاهر گردیده است.



شکل ۵- ^{13}C NMR فولرن C_{60} خالص



شکل ۶- ^{13}C NMR مشتق هگزادسیل آمین فولرن

جدول ۲- نتایج آنالیز عنصری مشتق هگزادسیل آمین فولرن، تهیه شده با نسبت مولی ۱۲ از آمین به فولرن

عناصر	درصد کربن	درصد هیدروژن	درصد نیتروژن
مقادیر محاسبه شده	۸۲/۹۳	۱۲/۱۲	۴/۹۵
مقادیر تجربی	۸۳/۵	۱۱/۶	۳/۸

حلالیت در هیدروکربن‌های سوختی

حلالیت دوده تجاری حاوی مخلوط فولرن در بنزین و هیدروکربن‌های نفتی بسیار پایین است. با توجه به هدف اولیه از این سنتزها مبنی بر تهیه مشتقاتی از فولرن با قابلیت انحلال زیاد در ترکیبات نفتی، تلاش شد که بر اساس روش‌های انتخاب شده حداکثر تعداد استخلاف‌های چربی دوست ممکن بر روی فولرن قرار

گیرد. بدیهی است که با افزایش تعداد استخلاف‌های قرار گرفته بر روی مخلوط فولرن، جرم مولکولی آنها افزایش می‌یابد. این افزایش جرم مولکولی از نظر تجربی به سهولت قابل مشاهده است. زیرا با اینکه مخلوط فولرن در حلال‌های آلیفاتیک حلالیت قابل توجهی ندارد، مشتقات تهیه شده در این حلال‌ها کاملاً محلولند. در ادامه با مشتق سازی هگزادسیل آمین فولرن از دوده

میزان انحراف معیار (خطای آزمایش) نتایج آزمایشات در حد قابل قبولی بوده و خطای ۱٪ را نشان می‌دهد تغییرات میانگین مصرف سوخت خودروها حداکثر $\pm 15\%$ (لیتر در ۱۰۰ کیلومتر) و حداقل $\pm 7\%$ (لیتر در ۱۰۰ کیلومتر) می‌باشد. این داده‌ها نشان‌دهنده آن است که دقت نتایج آزمون‌ها برای ارزیابی کاهش مصرف سوخت بالاتر از ۱٪ مناسب می‌باشد. میزان تغییرات ارائه شده در جدول کمتر از ۱٪ بوده و در حد خطای آزمایشات می‌باشد. در شکل ۷ میانگین درصد کاهش مصرف سوخت سه خودروی پژو ۴۰۵، سمند، پراید آورده شده است که بیشترین کاهش در مصرف سوخت را خودروی سمند داشته است.

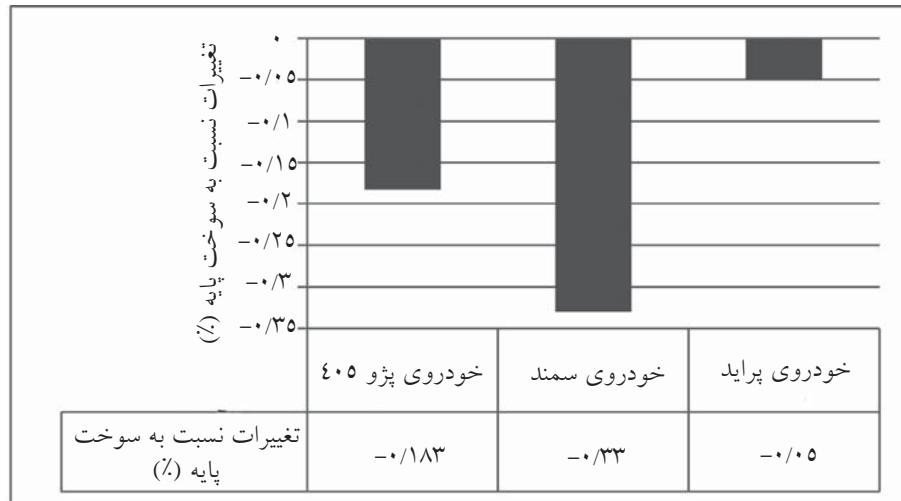
تجاری حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$)، سه نمونه بنزین با نام‌های اختصاری C_1 ، C_2 و C_3 و غلظت‌های ۱۰۰۰، ۵۰۰، و ۲۵۰ ppm تولید و میزان مصرف سوخت در سه دستگاه خودروی پژو ۴۰۵، سمند و پراید با بنزین پایه مقایسه گردید.

مصرف سوخت خودروها طبق سیکل شهری اروپا در حالت گرم اندازه‌گیری و برای حصول اطمینان، هر نمونه حد اقل سه بار تکرار شد.

نتایج مربوط به میانگین مصرف سوخت خودروها با نمونه‌های تهیه شده در مقایسه با بنزین معمولی (پایه) با محدوده اطمینان ۹۰٪ به همراه انحراف معیار داده‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- میانگین مصرف سوخت خودروها با بنزین فرمول‌بندی شده با مشتق هگزادسیل آمین فولرن تهیه شده از دوده حاوی فولرن و بنزین معمولی (پایه)

ردیف	نوع خودرو	نوع سوخت	مصرف سوخت (لیتر در ۱۰۰ کیلومتر)	میزان تغییرات (%)	انحراف معیار	دامنه تغییرات با ۹۰٪ اطمینان
۱	پژو ۴۰۵	بنزین معمولی	۱۰/۵۸	-	۰/۰۶۲	$\pm 0/15$
۲		بنزین نمونه C_1	۱۰/۵۷	-۰/۱۰	۰/۰۳۷	$\pm 0/09$
۳		بنزین نمونه C_2	۱۰/۶۰	۰/۱۸	۰/۰۵۹	$\pm 0/15$
۴		بنزین نمونه C_3	۱۰/۵۱	-۰/۶۳	۰/۰۴۳	$\pm 0/11$
۵	سمند	بنزین معمولی	۱۰/۶۶	-	۰/۰۳۷	$\pm 0/09$
۶		بنزین نمونه C_1	۱۰/۶۰	-۰/۵۶	۰/۰۴۴	$\pm 0/11$
۷		بنزین نمونه C_2	۱۰/۶۲	-۰/۳۸	۰/۰۳۱	$\pm 0/08$
۸		بنزین نمونه C_3	۱۰/۶۵	-۰/۰۷	۰/۰۰۴	$\pm 0/1$
۹	پراید	بنزین معمولی	۷/۲۵	-	۰/۰۲۷	$\pm 0/07$
۱۰		بنزین نمونه C_1	۷/۲۶	۰/۱۲	۰/۰۵۷	$\pm 0/14$
۱۱		بنزین نمونه C_2	۷/۲۱	-۰/۵۶	۰/۰۴۶	$\pm 0/11$
۱۲		بنزین نمونه C_3	۷/۲۸	۰/۲۹	۰/۰۲۹	$\pm 0/07$



شکل ۷- مقایسه درصد کاهش مصرف سوخت خودروها با بنزین‌های نمونه نسبت به بنزین پایه

بررسی تاثیر بنزین فرمول‌بندی شده با مشتق هگزادسیل آمین فولرن تهیه شده از دوده حاوی فولرن ($\alpha > 7\%$) بر آلاینده‌های زیست محیطی خروجی از آگروز خودروها در این مرحله بنزین پایه با مشتق هگزادسیل آمین فولرن با غلظت 500 ppm (C_2) تهیه گردید و میزان آلاینده‌های زیست محیطی از جمله منواکسید کربن (CO),

هیدروکربن‌های نسوخته (HC) و اکسیدهای ازت (NO_x) منتشره از آگروز خودروهای پژو ۴۰۵، سمند و پراید بر روی شاسی دینامومتر از سیکل شهری اروپا (ECE14-40) در حالت گرم با حداقل سه بار تکرار برای هر نمونه، مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جداول ۴ تا ۶ ارائه شده است.

جدول ۴- میانگین آلاینده‌های هیدروکربن‌های نسوخته (HC) منتشره از آگروز خودروها با بنزین فرمول‌بندی شده با مشتقات آمینه فولرن در مقایسه با بنزین معمولی (پایه)

ردیف	نوع خودرو	نوع سوخت	هیدروکربن‌های نسوخته (g/km)	میزان تغییرات (%)	انحراف معیار	فاصله اطمینان % ۹۵
۱	پژو	بنزین معمولی	۲/۳۹۷	-	۰/۰۵۰	$\pm 0/12$
۲		بنزین نمونه C_2	۲/۰۴۷	-۱۴/۶۰	۰/۰۸۶	$\pm 0/21$
۳	سمند	بنزین معمولی	۱/۲۷۳	-	۰/۱۴۴	$\pm 0/36$
۴		بنزین نمونه C_2	۱/۱	-۱۳/۵	۰/۰۴۲	$\pm 0/10$
۵	پراید	بنزین معمولی	۲/۵۷۷	-	۰/۰۴۸	$\pm 0/12$
۶		بنزین نمونه C_2	۲/۳۳۷	-۹/۳۱	۰/۱۰	$\pm 0/25$

جدول ۵- میانگین آلاینده (CO) منتشره از آگروز خودروها با بنزین فرمول‌بندی شده با مشتقات آمینه فولرن در مقایسه با بنزین معمولی (پایه)

ردیف	نوع خودرو	نوع سوخت	منو اکسید کربن (g/km)	میزان تغییرات (%)	انحراف معیار	فاصله اطمینان % ۹۵
۱	پژو	بنزین معمولی	۲/۱۹۰	-	۰/۳۰	$\pm 0/75$
۲		بنزین نمونه C_2	۱/۷۴۳	-۲۰/۴۰	۰/۳۴۷	$\pm 0/86$
۳	سمند	بنزین معمولی	۲/۱۷۰	-	۰/۲۶۶	$\pm 0/66$
۴		بنزین نمونه C_2	۱/۸۳۳	-۱۵/۵۱	۰/۰۸۷	$\pm 0/21$
۵	پراید	بنزین معمولی	۱/۶۱۰	-	۰/۰۹۹	$\pm 0/25$
۶		بنزین نمونه C_2	۱/۴۰	-۱۳/۰۴	۰/۱۰	$\pm 0/25$

جدول ۶- میانگین آلاینده‌های ازت (NO_x) منتشره از آگروز خودروها با بنزین فرمول‌بندی شده با مشتقات آمینه فولرن در مقایسه با بنزین معمولی (پایه)

ردیف	نوع خودرو	نوع سوخت	اکسیدهای ازت (NO_x) (g/km)	میزان تغییرات (%)	انحراف معیار	فاصله اطمینان ۹۵%
۱	بنزین	بنزین معمولی	۰/۳۳۷	-	۰/۰۸۳	$\pm 0/21$
۲		بنزین نمونه C_2	۰/۳۰۷	-۸/۹۱	۰/۰۵۴	$\pm 0/14$
۳	سمند	بنزین معمولی	۰/۱۶۳	-	۰/۰۲۱	$\pm 0/05$
۴		بنزین نمونه C_2	۰/۱۵۰	-۷/۹۷	۰/۰۸۷	$\pm 0/21$
۵	بنزین	بنزین معمولی	۰/۶۰۷	-	۰/۱۲۳	$\pm 0/31$
۶		بنزین نمونه C_2	۰/۵۵	-۹/۳	۰/۱۰	$\pm 0/25$

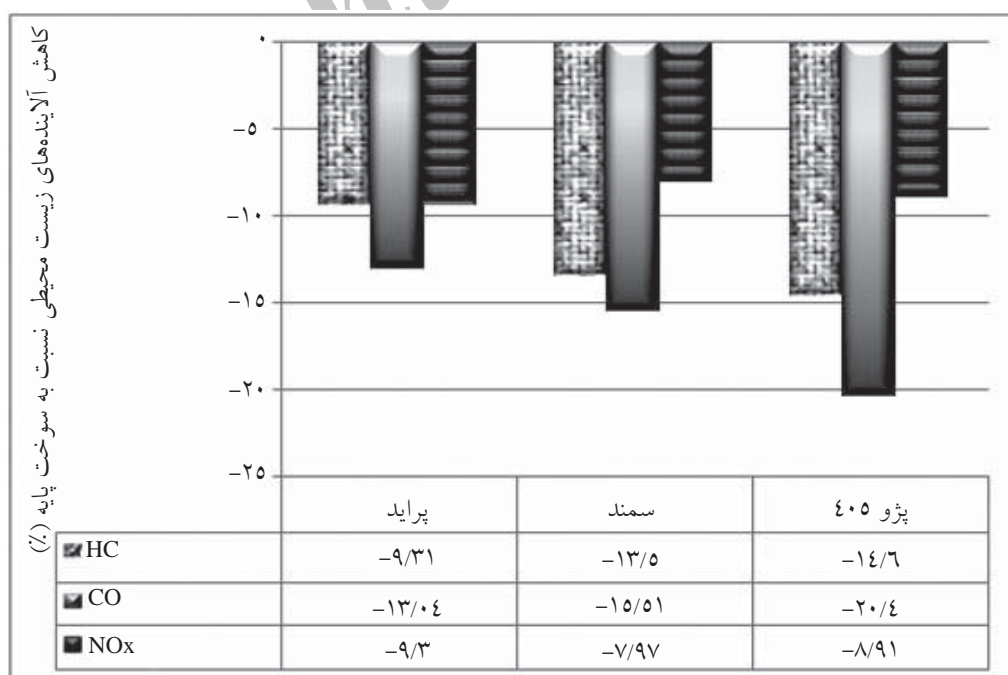
بنزین فرمول‌بندی شده با مشتقات آمینه فولرن در مقایسه با بنزین معمولی (پایه)، آزمایشاتی طبق سیکل ۱۵۰ ساعته بر روی موتور پژو XU7JP/L3 انجام شد. این آزمایشات دو بار برای هر سوخت تکرار گردید. میانگین نتایج آزمایشات در جدول ۷ ارائه شده است. طبق این نتایج، میزان افت جریان سوخت انژکتورها با بنزین معمولی (پایه) ۱/۳٪ و با سوخت نمونه C_2 ۱/۴۳٪ می‌باشد. با توجه به اینکه طبق استاندارد، حداکثر ۵٪ افت جریان سوخت بین انژکتورها در قبل و بعد از آزمون مجاز می‌باشد، لذا افت جریان مشاهده شده قابل قبول بوده و تفاوتی بین بنزین پایه و نمونه مورد بررسی وجود ندارد.

با توجه به انحراف معیار محاسبه شده برای هریک از نمونه‌ها و فاصله اطمینان ۹۵٪، می‌توان گفت خطای آزمایشات برای اظهار نظر در مورد تغییرات، هر سه آلاینده CO ، NO_x و HC قابل قبول می‌باشد.

با توجه به نتایج تست‌های موتوری که در شکل ۸ رسم شده، مشخص می‌گردد که درصد کاهش آلاینده‌گی نمونه فرمول‌بندی شده در موتور پژو ۴۰۵ نسبت به موتور سمند و پراید بیشتر بوده و دارای عملکرد مناسبی می‌باشد.

بررسی نتایج اندازه‌گیری تشکیل رسوب در انژکتور خودروها

برای بررسی میزان تشکیل رسوب در انژکتور موتور با



شکل ۸- مقایسه میانگین درصد آلاینده‌های زیست محیطی سوخت خودروها با بنزین فرمول‌بندی شده نسبت به بنزین پایه

جدول ۷- نتایج اندازه‌گیری میانگین جریان سوخت انژکتور موتور پژو ۴۰۵ با بنزین فرمول‌بندی شده با مشتقات آمینه فولرن تهیه شده از دوده حاوی فولرن ($\alpha > 7\%$) و بنزین معمولی (پایه) برحسب (gr/20 sec)

نوع سوخت	شرایط	انژکتور ۱	انژکتور ۲	انژکتور ۳	انژکتور ۴	میانگین
بنزین معمولی (پایه)	قبل از آزمون	۱۶/۷۱	۱۶/۸۲	۱۶/۷۸	۱۶/۶۳	۱۶/۷۴
	بعد از آزمون	۱۶/۵۶	۱۶/۷۱	۱۶/۵۴	۱۶/۲۷	۱۶/۵۲
	میزان افت جریان	%۰/۹۰	%۰/۶۵	%۱/۴۳	%۲/۱۶	%۱/۳۰
بنزین نمونه C ₂	قبل از آزمون	۱۶/۹۳	۱۶/۶۷	۱۶/۸۲	۱۶/۹۱	۱۶/۸۳
	بعد از آزمون	۱۶/۷۹	۱۶/۲۳	۱۶/۵۵	۱۶/۸۰	۱۶/۵۹
	میزان افت جریان	%۰/۸۳	%۲/۶۴	%۱/۶۱	%۰/۶۵	%۱/۴۳

نتیجه‌گیری

هدف اولیه از سنتز مشتقات هگزادسیل آمین فولرن، تهیه مشتقاتی از ماده اولیه دوده حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$) با قابلیت انحلال زیاد در ترکیبات نفتی است. به همین دلیل بر اساس روش‌های انتخاب شده، سعی شد تا حداکثر استخلاف‌های چربی دوست ممکن، بر روی فولرن قرار گیرد. در سنتزها نسبت مولی آمین برداشته شده چندین برابر فولرن می‌باشد، با افزایش تعداد استخلاف‌های قرار گرفته بر روی فولرن‌های موجود در دوده، جرم مولکولی آن افزایش یافته و در بنزین قابل حل می‌باشد. سنتز مشتق هگزادسیل فولرن از دو روش با استفاده از حلال و روش مستقیم تحت خلاء با ماده اولیه دوده حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$) انجام گردید که پس از تخلیص، تشکیل مشتقات از روش‌های مختلف طیف سنجی مورد تأیید قرار گرفت.

پس از انجام مراحل ساخت، ماده سنتزی با بنزین معمولی به‌عنوان شاهد در غلظت‌های مختلف فرمول‌بندی شد و تست‌های تشخیص کاهش مصرف سوخت و کاهش آلاینده‌گی و تشکیل رسوب در انژکتور بر روی خودروهای پژو ۴۰۵، سمند و پراید انجام گردید. نتایج آزمایشات انجام شده با سوخت‌های فرمول‌بندی

شده با غلظت‌های مختلفی از مشتقات آمینه فولرن حاصل از دوده حاوی مخلوط فولرن ($\alpha > 7\%$) در مقایسه با بنزین معمولی (پایه) بر روی خودروها به شرح ذیل است:

- مشتق آمینه تهیه شده از دوده حاوی فولرن تأثیر بسیار کمی بر کاهش مصرف سوخت خودروها داشته است.
- مشتق هگزادسیل آمین تهیه شده از دوده حاوی فولرن ($\alpha > 7\%$) با حلالیت بالا در بنزین، باعث کاهش آلاینده‌گی در سه خودروی پژو ۴۰۵، سمند و پراید گردید که بیشترین کاهش آلاینده‌گی در خودروی پژو ۴۰۵ مشاهده شد.
- نخستین نکته‌ای که در استفاده از مشتقات فولرن در سوخت (بنزین) باید مورد توجه قرار گیرد، این است که مشتقات فولرن مورد استفاده به قدر کافی در بنزین محلول یا حداقل قابل پخش باشد تا بتواند از جوش خوردن قطعات داخل موتور به یکدیگر جلوگیری کند و همچنین از تشکیل رسوبات کربن در محفظه احتراق در اثر سوختن در موتور ممانعت نماید.
- بر اساس آزمایش تشکیل رسوب در انژکتور موتور پژو، مشخص شد که میزان رسوب تشکیل شده مشتق فوق در حد قابل قبولی بود و تفاوتی با بنزین پایه نداشت.
- طبق آزمایشات انجام شده این مشتقات بر اندیس اکتان تأثیرگذار نمی‌باشند.

منابع

- [1] Nakamura E., "Process for producing fullerene derivative", U.S. Patent: 2010/004834 A₁, 2010.
- [2] Nakamura E., Matsuo Y., Zhong Y.W. & Muramatsu A., "Fullerene derivatives", U.S. Patent: 2009/024777 A₁, 2009.
- [3] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. & Smalley R.E., "*C*₆₀: Buckminsterfullerene", Nature, Vol. 318, pp. 162–164, 1985.
- [4] Haufler R.E., Conceicao J., Chibante L.P.F., Chai Y., Byrne N.E., Flannagan S., Haley M.M., O'Brien S.C., Pan C., Xiao Z., Billups W.E., Ciufolini M.A., Hauge R.H., Margrave J.L., Wilson L.J., Curl R.F., Smalley R.E., "Efficient production of C₆₀ (buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the solvated buckide ion", J. Phy. Chem, Vol. 94, No24, pp 8634–8636, 1990.
- [5] [5]Christopher J, Whewell, Chesterland, *Fuel compositions comprising fullerenes*, U.S. Patent: 5258048, 1993
- [6] Taylor R., "Surprises, serendipity, and symmetry in fullerene chemistry", Synlett, Vol. 6, pp. 0776, 2000.
- [7] A. Hirsch, "Fullerenes and related structures", *topics in current chemistry*, Vol. 199, pp. 1, 1999.
- [8] Bausch J.W., Surya Prakash G.K., Olah G.A.; Tse D.S., Lorents D.C.; Bae Y.K. & Malhotra R., "Considered novel aromatic systems. 11. Diamagnetic polyanions of the C₆₀ and C₇₀ fullerenes: preparation, 13C and 7Li NMR spectroscopic observation, and alkylation with methyl iodide to polymethylated fullerenes", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, No. 8, pp. 3205–3206, 1991.
- [9] (a) Wood J.M., Kahr B., Hoke S.H., Dejarne L., Cooks R.G & Amotz D.B., "Oxygen and methylene adducts of C₆₀ and C₇₀", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, No. 15, pp. 5907-5908, 1991. (b) Creegan K.M., Robbins J.L., Robbins W.K., Millar J.M., Sherwood R.D., Tindall P. J., Cox D.M., McCauley Jr.J.P., Jones D.R., "Synthesis and characterization of C₆₀O, the first fullerene epoxide", J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, No. 3, pp. 1103–1105, 1992.
- [10] (a) Selig H., Lifshitz C., Peres T., Fischer J.E., McGhei A.R.; Romanow W.J., McCauley Jr.J.P. & Smith, A.B., "Fluorinated fullerenes", J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, pp. 5475–5476, 1991. (b) Olah G. A., Busci I., Lambert C., Aniszfold R., Trivedi N.J., Sensharma D.K. & Surya Prakash G.K., "Chlorination and bromination of fullerenes. Nucleophilic methoxylation of polychlorofullerenes and their aluminum trichloride catalyzed Friedel-Crafts reaction with aromatics to polyarylfullerenes", J. Am. Chem. Soc., Vol.113, pp. 9385–9387, 1991. (c) Tebbe F. N., Becker J. Y., Chase D.B., Fiment L.E., Holler E.R., Malone B.S., Krusic P.J. & Wasserman E., "Multiple, reversible chlorination of C₆₀", J. Am. Chem. Soc, Vol. 113, No. 26, pp. 9900–9901, 1991.
- [11] Morton J.R., Negri F. & Preston K.F., "Addition of Free Radicals to C₆₀", Acc. Chem. Res., Vol. 31, No. 2, pp. 63–69, 1998.
- [12] Morton J.R., Preston K.F., Krusic P. J. & Hill S.A., "Wasserman E., ESR studies of the reaction of alkyl radicals with fullerene (C₆₀)", J. Phys. Chem., Vol. 96, pp. 3576–3578, 1992.
- [13] Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A. & Wasserman E., "The dimerization of fullerene RC₆₀ radicals [R = alkyl]", J. Am. Chem. Soc., Vol. 114, pp. 5454–5455, 1992.
- [14] Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J. & Wasserman E., "Electron paramagnetic resonance spectra of R-C₆₀

- radicals. Evidence for RC60C60R dimmers”, J. Chem. Soc. Perkin Trans., Vol. 2, pp. 1425-1429, 1992.
- [15] Morton J.R., Negri F. & Preston K.F., “Addition of Free Radicals to C₆₀”, Acc. Chem. Res., Vol. 31, pp. 63-69, 1998.
- [16] Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J. & Knight Jr. L.B., “The proton hyperfine interaction in HC₆₀, signature of a potential interstellar fullerene”, Chem. Phys. Lett., Vol. 204, No. 5-6, pp. 481-485, 1993.
- [17] Borghi R., Lunazzi L. & Placucci G., “Photolysis of Dialkoxy Disulfides: A Convenient Source of Alkoxy Radicals for Addition to the Sphere of Fullerene C₆₀”, J. Org. Chem., Vol. 61, pp. 3327–3331, 1996
- [18] Tumanskii B.L. & Kalina O.G., “Radical reactions of fullerenes and their derivatives”, Vol. 2, 1st. ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [18] Tumanskii B.L., Kalina O.G., “Radical Reactions of Fullerenes and their Derivatives”, Vol. 2, 1st. ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [19] Shu-Hsien Wang & Susan A. Jansen “Addition Chemistry of C₆₀: A Theoretical Analysis of Substitutional Preferences for Halogenation and Hydrogenation of C₆₀” J. Phys. Chem., Vol. 99, No. 21, pp 8556–8561, 1995
- [20] Krusic P.J., Wasserman E., Parkinson B. A., Malone B., Holler Jr. E.R., Keizer P.N., Morton J.R. & Preston K.F., “Electron spin resonance study of the radical reactivity of C₆₀”, J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, pp. 6274–6275, 1991.
- [21] Shriver G. W. & et al., “Substituted fullerene as flow improvers”, U.S. Patent: 5503643, 1996.

Archive of SID