

آبکافت کاتالیستی متیل ترت بوتیل اتر (MTBE) در آبهای زیر زمینی

احمد نیک پی*⁺، سیدباقر مرتضوی، حسن اصیلیان، علی خوانین، عباس رضایی، اردلان سلیمانان
تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای و محیط، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵

حسین کاظمیان

تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، آزمایشگاه تحقیقاتی جابربن حیان

چکیده: در این پژوهش، رفتار کاتالیست ZSM-5 و موردنیت در زمینه تبدیل کاتالیستی MTBE در دمای اتاق، از دیدگاه تولید فراورده‌هایی با تجزیه بیولوژیک بهتر در آب‌های زیرزمینی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی فراورده‌های حاصل از آبکافت با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (GC/FID) انجام شد. نتیجه‌ها گویای آن است که کاتالیست‌های اسیدی ZSM-5 از قابلیت آبکافت MTBE برخوردار بوده و می‌توان از آنها، در زمینه اصلاح در محل (in-situ) و همچنین به عنوان مانع واکنش‌گر کاتالیستی نفوذ پذیر (PRBs) در اطراف چاه‌ها و مخازن دارای نشستی استفاده کرد. این کاتالیست نه تنها به عنوان جاذب سطحی MTBE و فراورده‌های حاصل از آبکافت عمل می‌کند، بلکه به نحو موثری آبکافت MTBE به مواد با تجزیه بیولوژیک بهتر مانند ترشیری بوتیل الکل (TBA)، متانول (meoh) والکن‌ها را تسهیل می‌کند که به وسیله‌ی سویه‌های میکروبی معمولی هم قابل تجزیه بیولوژیک هستند. کاتالیست اسیدی موردنیت از نظر جذب سطحی و آبکافت MTBE به‌طور کامل بی‌اثر بود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی MTBE، تبدیل کاتالیستی، کاتالیست ZSM-5، کاتالیست موردنیت.

KEY WORDS: MTBE contamination, Catalytic conversion, Catalytic hydrolysis ZSM-5 catalyst, Mordenite catalyst.

مقدمه

افزایش می‌دهد، از سوی دیگر با دارا بودن اکسیژن در ساختار مولکولی، محتوی اکسیژن بنزین را که به‌طور متوسط ۰/۵ درصد وزنی است را به حدود ۲/۷ درصد وزنی می‌رساند. به این ترتیب احتراق سوخت کامل شده و از انتشار آلاینده‌هایی مانند کربن مونو اکسید، ازن و به‌ویژه سرب به شدت کاسته می‌شود [۱-۵].

Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) با ساختار شیمیایی متوکسی اتر، از ترکیب دو ماده ارزان قیمت متانول و ایزوبوتن تهیه می‌شود. MTBE با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، به عنوان جایگزین تترا اتیل سرب، به نسبت ۱۵ درصد حجمی/حجمی در بنزین استفاده می‌شود. این میزان عدد اکتان بنزین را به‌نحو مطلوبی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: nikpey_a@yahoo.com

ج - مدت زمان به نسبت پایین وجود MTBE در طبیعت، به طوری که سویه‌های میکروبی بومی هنوز فرصت لازم برای توسعه سیستم‌های آنزیمی تجزیه کننده را پیدا نکرده‌اند.

حذف MTBE از آب‌های زیرزمینی به واسطه‌ی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد، مانند آب‌دوستی، ثابت هانری بسیار پایین و تمایل بسیار پایین به اغلب جاذب‌های سطحی از چالش‌های زیست محیطی امروز به شمار می‌رود [۱۰].

برخی از روش‌های عملی حذف MTBE عبارت‌اند از:

۱- عریان سازی با هوا^(۲): نیازمند تصفیه بعدی هوای آلوده به MTBE است.

۲- اکسایش پیشرفته با ازن و پراکسیدها: فراورده‌های خطرناکی مانند آلدهیدها را تولید می‌کند.

۳- جذب سطحی روی زغال فعال: نیازمند تعویض دوره‌ای بستر و کنترل بخارهای آزاد شده در حین فرایند بازجذب است [۱۱].

۴- تصفیه بیولوژیک در محل، به‌وسیله سویه‌های باکتریایی ویژه که قادر به تجزیه MTBE هستند: در این خصوص ابهاماتی در زمینه سازگاری زیست محیطی دراز مدت، به‌ویژه در مورد چاه‌های آب آشامیدنی آلوده، که از اکسیژن محلول بسیار کمی برخوردارند، وجود دارد [۲ و ۱۱].

تاکنون به کاربرد کاتالیست‌های جامد که قادر به جذب سطحی و تبدیل MTBE به ترکیب‌هایی با تجزیه بیولوژیک بهتر هستند، کمتر توجه شده است.

مایکل و همکاران [۱۲] گزارش کردند که ژئولیت‌های با نسبت $SiO_2/Al_2O_3 = 1000-2000$ از جذب سطحی خوبی برای تری اتیلن کلریک و MTBE نسبت به زغال فعال برخوردار هستند.

در این مطالعه با افزودن ۵ میلی گرم ژئولیت پودری به ۲۵ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۱۰۰ میکروگرم MTBE در لیتر، بیش از ۹۶ درصد از MTBE در مدت ۱۵ دقیقه جذب سطحی شد.

ریلی و همکاران [۱۳] آبکافت MBTE را در شرایط اسیدی متوسط با اسیدیته یک و کمتر بررسی کرده و گزارش کردند که MTBE مستعد واکنش‌های آبکافت اسیدی کاتالیست شده می‌باشد و بر اثر آبکافت، ترشیری بوتیل الکل (TBA)^(۳) و متانول (Meoh) تولید می‌شود.

سنٹی و همکاران [۱۴] رفتار ژئولیت‌های MFI,H-BEA و موردنیت را، با هدف آبکافت MTBE به فراورده‌های با تجزیه

اگرچه با استفاده از MTBE سلامتی جامعه و محیط زیست ارتقاء می‌یابد، اما تولید بالای آن در جهان (۲۶ میلیون تن در سال) و کاربرد وسیع آن در ایران (۹۰۰/۰۰۰ تن) موجب آزادسازی مقادیر بسیار زیاد MTBE به محیط می‌شود، که می‌تواند اثرهای زیان‌آوری بر سلامتی انسان‌ها و محیط زیست داشته باشد.

حد آستانه چشایی و بویایی MTBE به ترتیب ۲،۲/۵ میکروگرم در لیتر است، از این رو، MTBE در غلظت‌های بسیار پایین هم مصرف آب شرب را از نظر احساسی، نامطلوب می‌سازد. سازمان EPA^(۱) حد مجاز توصیه‌ای ۲۰ تا ۴۰ میکروگرم در لیتر را بر مبنای حدود آستانه بویایی و چشایی MTBE ارایه کرده است. اعتقاد بر این است که در این غلظت، بو و مزه نامطلوب MTBE احساس نخواهد شد و فاصله ایمنی مناسبی از اثرهای سرطان‌زایی بالقوه MTBE ایجاد خواهد شد [۶]. آلودگی منابع آبی به MTBE ناشی از نشتی تانک‌های سوخت زیرزمینی، خطوط انتقال، پر شدن مخازن روزمینی و ریخت و پاش در پمپ بنزین‌ها است [۷].

ترکیب‌های BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلین) از بخش‌های مهم تشکیل دهنده‌ی بنزین محسوب می‌شوند، احالیات پایین در آب و قابلیت تجزیه بیولوژیک مناسبی برخوردارند، از این رو در صورت آزادسازی بنزین، این بخش، از تجزیه سریع و اندیس مهاجرت پایینی برخوردار می‌باشند، درحالی که MTBE تمایل ناچیزی به جذب سطحی روی خاک و ترکیب‌های آلی داشته و به دلیل حالالت بالا در آب و مقاومت در برابر تجزیه بیولوژیک به آسانی موجب آلودگی آب‌های زیر زمینی می‌شود، به طوری که MTBE همانند ترکیب‌های کلرینه از آلاینده‌های مهم و ماندگار در آب‌های زیرزمینی محسوب می‌شود [۷ و ۸].

مشخصه عمومی MTBE غیرفعال بودن و پایداری در شرایط متفاوت تجزیه بیولوژیک است، به طوری که بیشتر محققین معتقدند که MTBE تجزیه مشکلی دارد و حتی برخی دیگر به‌واسطه نیاز به دوره‌های انطباق طولانی بیشتر از شش ماه، آن‌را در گروه مقاوم در برابر تجزیه بیولوژیک طبقه‌بندی کرده‌اند [۹].

مقاومت MTBE در برابر تجزیه بیولوژیک به دلایل زیر است: الف - پیوند اتری غیرفعال و پایدار که فقط در شرایط اسیدی می‌شکند.

ب - گروه حجیم tert-Butyl، با ایجاد ممانعت فضایی، مانع از دسترسی راحت میکروب‌ها به پیوند اتری می‌شود.

(۱) Environmental protection agency

(۲) Air stripping

(۳) Tert-Butyl alcohol

سدیم هیدروکسید به عنوان پیش سازنده سدیم، تتراپروپیل آمونیم بروماید و نرمال پروپیل آمین به عنوان قالب گیر^(۱) استفاده شد. همه مواد مورد استفاده دارای خلوص بیش از ۹۹ درصد و از شرکت Merck تهیه شدند.

پودر سدیم هیدروکسید، سیلیسیک اسید و تتراپروپیل آمونیم برماید را به خوبی مخلوط کرده و به آنها آب مقطر اضافه کرده و خوب بهم می‌زنیم. سپس نرمال پروپیل آمین را به مخلوط اضافه کرده، به خوبی به هم می‌زنیم تا ژل شیری رنگ پایه تهیه شود.

در ظرف جداگانه، محلول یک مولار آلومینیم سولفات را با سولفوریک اسید غلیظ به طور کامل مخلوط کرده و در حین هم‌زدن شدید، این محلول را به محلول اولیه افزوده و محلول نهایی را با آب مقطر به حجم می‌رسانیم.

ژل‌های کاتالیست با نسبت‌های Si/Al در حدود ۹۵-۲۵ با تغییر غلظت مولار سولفات آلومینیم در حین فرایند سنتز تهیه شدند.

سنتز کاتالیست در شرایط هیدروترومال، در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، در ظرف‌های فولادی با روکش تفلونی، در مدت زمان ۴۴ ساعت انجام شد. مخلوط حاصل را صاف کرده و پس از سه بار شستشو با آب مقطر روی کاغذ صافی، به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود.

کاتالیست سنتز شده حاوی کاتیون‌های آمین در کانال‌ها و کاتیون‌های قلیایی مانند سدیم است. کاهش کاتالیست که در واقع خارج سازی کاتیون‌های آمینی از ساختار کاتالیست است، در مدت ۲ ساعت، در کوره استوانه‌ای افقی با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط اتمسفر نیتروژن، انجام شد، تا از اثرهای نامطلوب حاصل از رطوبت روی کاتالیست جلوگیری شود. به این منظور از دو کوره استوانه‌ای دست‌ساز، به صورت سری استفاده شد. هسته مرکزی کوره که محل قرارگیری لوله‌های کوارتز حاوی کاتالیست و تامین شرایط اتمسفری نیتروژن است از فولاد ضد زنگ با درپوش پیچی ساخته شد. با انجام فرایند کلسینه کردن، کاتیون‌های آلی به تری پروپیل آمین، پروپیلن و آب تجزیه شده و به همراه جریان نیتروژن از ساختار کاتالیست خارج شده و مخلوطی از کاتیون‌های قلیایی و برخی پروتون‌ها در ساختار کاتالیست بر جای می‌مانند.

فرم سدیمی کاتالیست Na-ZSM-۵ با اتمام مرحله کلسینه کردن تهیه می‌شود. به منظور بررسی اثر اسیدی سازی بر عملکرد آبکافتی کاتالیست، بخشی از کاتالیست با محلول یک مولار آمونیم سولفات اصلاح شد. با جایگزینی یون آمونیم به جای کاتیون‌های

بیولوژیک بهتر در آب‌های زیر زمینی آلوده به MTBE انجام دادند. این پژوهش گویای آن بود که برخلاف موردنیت، زئولیت‌های H-MFI, H-BEA از جذب سطحی و آبکافت بسیار خوبی در زمینه تبدیل MTBE به ترشیری بوتیل الکل و متانول برخوردار هستند. در این مطالعه نسبت استوکیومتری ترشیری بوتیل الکل تولید شده، بسیار کمتر از مقدارهای مورد انتظار بود، که به جذب سطحی MTBE و فراورده‌های حاصل از واکنش روی کاتالیست نسبت داده شد.

فالکونر و همکاران [۱۵] گزارش کردند که تمامی زئولیت‌های سیلیکاتی بتا قادر به جذب سطحی MTBE از آب هستند. با توجه به مطالعات انجام شده، آبکافت احتمالی MTBE به ترکیب‌هایی مانند ترشیری بوتیل الکل و متانول در شرایط اسیدی و در دمای اتاق مورد انتظار است. از مزایای این تبدیل آن است که فراورده‌های حاصل، از تجزیه بیولوژیک بهتری نسبت به MTBE برخوردار بوده و به شکل قابل ملاحظه‌ای از زمان لازم برای انطباق جمعیت میکروبی بومی و آغاز فعالیت‌های تجزیه بیولوژیک MTBE می‌کاهد [۸].

کاتالیست با دارا بودن ساختار میکروپوری، در جذب سطحی آزادسازی بنزین موثر خواهد بود، همچنین با دارا بودن خواص هیدروفیلیک در جذب سطحی MTBE موثرتر از سایر ترکیب‌های بنزین عمل می‌کند. بر این اساس، هدف از این تحقیق، تجزیه و تحلیل رفتار کاتالیستی، کاتالیست ZSM-۵ سنتز شده در نسبت‌های سیلیس به آلومینیم متفاوت و شرایط اصلاح نشده (سدیمی) و اصلاح شده (اسیدی) و کاتالیست موردنیت از شرکت آلمانی سود شیمی در زمینه تبدیل کاتالیستی MTBE محلول در آب، در دمای اتاق بوده و تایید اینکه آیا می‌توان از این نوع کاتالیست به عنوان یک راه حل بالقوه در زمینه تصفیه آب‌های سطحی و زیر زمینی آلوده به MTBE استفاده کرد.

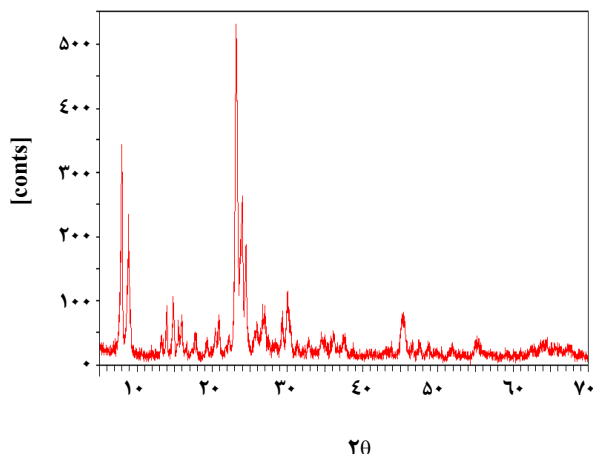
بخش تجربی

تهیه کاتالیست‌ها

کاتالیست‌های ZSM-۵ در نسبت‌های سیلیس به آلومینیم ۵۰-۹۴ تهیه شده و بخشی از این کاتالیست‌ها به فرم اسیدی، تبدیل شدند [۱۶].

از سیلیسیک اسید $(\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ به عنوان پیش سازنده سیلیس، سولفات آلومینیم $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ به عنوان پیش سازنده آلومینیم،

(۱) Template



شکل ۱- الگوی XRD کاتالیست ZSM-۵.

حجم محلول آبی حاوی MTBE، ۱۵ میلی لیتر، به همراه ۱۵۰ میلی گرم کاتالیست (نسبت حجم محلول آبی به کاتالیست در حدود ۳۸) است. رفتار کاتالیستی، در غلظت ۷۴۰ میلی گرم MTBE در لیتر که غلظت مورد انتظار در فاصله چند متری از محل آزادسازی است، در مدت ۱۵۰ ساعت، که زمان تقریبی برای عبور توده آلودگی^(۲) MTBE از درون بستر کاتالیستی است، انجام شد [۱۷].

نمونه برداری از ظرفها با سرنگ هامیلتون یک میکرولیتری در شرایط به‌طور کامل گازبندی، به‌وسیله‌ی سیتوم بوتیل رابر نصب شده روی در ظرف انجام شد، تا فراورده‌های فرار حاصل از آبکافت در حین نمونه برداری از ظرف خارج نشوند.

تجزیه MTBE و فراورده‌های آبکافتی احتمالی به‌روش کروماتوگرافی گازی و به‌صورت سه تایی در هر نمونه، با تزریق مستقیم یک میکرولیتر نمونه آبی به دستگاه کروماتوگراف گازی فیلیپس، مدل PU-۱۴۱۰۰ مجهز به دکتور یونش شعله‌ای FID انجام شد. جداسازی MTBE و فراورده‌های حاصل از آبکافت در ستون ۱/۵ متری پک (۳۰-SE ۱۰) درصد انجام شد. گاز حامل نیتروژن با خلوص ۹۹٫۹۹۹۵ درصد با دبی ۲۰ میلی لیتر در دقیقه و شرایط کاری دستگاه به شرح زیر است.

دمای آشکارساز: ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، دمای محل تزریق: ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، دمای ستون: ۵۰ درجه سانتی‌گراد، شیب افزایش دمایی ستون: ۵۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه، دمای بالایی ستون: ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان اولیه: ۱/۵ دقیقه.

در کروماتوگراف به ترتیب ترکیب مجهول، متانول MeOH،

سدیم، فرم آمونیاکی NH_۴-ZSM-۵ تهیه شد. کاتالیست اسیدی H-ZSM-۵ با تجزیه حرارتی شکل آمونیاکی کاتالیست در شرایط اتمسفری به مدت ۳ ساعت و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. فرایند حرارتی، سبب تجزیه کاتیون آمونیم و آزاد شدن گاز آمونیاک و برجای ماندن پروتون‌ها به صورت جفت یون می‌شود.

علیرغم کوشش بسیار، در زمینه سنتز کاتالیست با نسبت سیلیس به آلومینیم ۲۵، متأسفانه در هر بار سنتز، نمونه کلوخه و به‌طور کامل سیاه می‌شد، از این‌رو کاتالیست‌ها در نسبت‌های سیلیس به آلومینیم بالاتر از ۵۰ تهیه شدند. احتمال دارد این پدیده به‌واسطه بالا بودن سولفات در نمونه باشد.

برای مشخص کردن نمونه‌ها از علامت اختصاری استفاده شده، برای مثال کاتالیست سدیمی با نسبت سیلیس به آلومینیم ۹۰ با علامت Na-۹۰ و کاتالیست اسیدی با نسبت سیلیس به آلومینیم ۹۰ با علامت H-۹۰ نشان داده شده است.

شناسایی کاتالیست‌ها

پراش سنجی پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل X pert (XRD) و تشعشع تک فام Cu Kα در شرایط ۴۰Kv، ۲۰mA، scan rate: 1se انجام شد.

مقایسه نتیجه‌های الگوی پراش پرتو X نمونه با الگوی استاندارد، نشان دهنده سنتز کاتالیست ZSM-۵ است (شکل ۱).

تجزیه عنصری نمونه‌ها به روش فلورسانس پرتو X (XRF) با استفاده از دستگاه فیلیپس، مدل PW ۲۴۰۴ انجام شد (جدول ۱).

نسبت Si/Al حاصل از تجزیه، مطابقت خوبی با نسبت مورد انتظار دارد. وجود مقادیر بسیار ناچیز منگنز و گوگرد تری اکسید در برخی از نمونه‌ها به احتمال قوی ناشی از مقادیر بسیار ناچیز باقیمانده از سنتز کاتالیست‌های متفاوت (اثر حافظه^(۱)) در حفره‌های جداره تفلونی ظرف‌ها است.

بررسی عملکرد کاتالیست‌ها

آزمایش‌های تبدیل کاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های سنتزی ZSM-۵ در نسبت‌های سیلیس به آلومینیم متفاوت و در شرایط اصلاح نشده (سدیمی) و اصلاح شده (اسیدی) و کاتالیست موردنیت به‌شکل یودر میکرونیزه (بدون هرگونه آماده‌سازی) در شرایط استاتیک در ظرف‌های پلی اتیلن در بسته، به حجم ۱۵ میلی لیتر انجام شد تا به‌توان ارزیابی بهتری از رفتار کاتالیست در مورد تبدیل آنی داشت.

(۱) Memory effect

(۲) Plume

جدول ۱- نتیجه‌های تجزیه شیمیایی کاتالیست‌های ZSM-۵.

کاتالیست	SiO _۲	Al _۲ O _۳	Si/Al	Si/Al*	Na _۲ O	MgO	Fe _۲ O _۳	TiO _۲	Zr	SO _۳	Zn	Cl	Br
Na-۶۶	۹۳/۱۱	۱/۴۰	۶۶/۲۴	۵۰	۱/۳۷	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۶	۰/۰۱			۰/۰۳	۰/۰۳
H-۶۶	۹۴/۳۷	۱/۴۲	۶۶/۱۸	۵۰		۰/۱۱	۰/۰۷	۰/۰۶	۰/۰۱				
H-۹۰	۹۱/۵۰	۰/۹۰	۹۰	۹۰		۰/۱۷	۰/۰۹		۰/۰۱			۰/۰۳	
H-۹۲	۹۶/۴۰	۱/۰۴	۹۲/۵۲	۹۰		۰/۱۵	۰/۰۶		۰/۰۱			۰/۰۵	
Na-۹۰	۹۱/۵۰	۰/۹۰	۹۰	۹۰	۱/۰۶	۰/۱۷	۰/۰۹		۰/۰۱			۰/۰۳	
Na-۹۴	۹۴/۸۳	۱/۰۰	۹۴/۰۸	۹۰	۰/۸۹	۰/۳۳	۰/۰۷		۰/۰۱		۰/۰۳	۰/۴۵	۰/۰۳
H-۷۲	۹۴/۱۲	۱/۲۹	۷۲/۹۷	۸۰		۰/۱۵	۰/۱۱	۰/۰۴	۰/۰۱	۰/۰۶			
H-۵۰	۹۰/۰۰	۱/۷۹	۵۰/۱۱	۵۰		۰/۷۵	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۰		۰/۰۴	۰/۷۶	۰/۰۳

*نسبت مورد انتظار

کاتالیست‌های ZSM-۵ مشاهده شد، که به احتمال قوی ناشی از جذب سطحی MTBE روی کاتالیست است، چون در طول این مدت، تولید فرآورده‌های موازی حاصل از تجزیه مشاهده نشد. بعد از گذشت چند ساعت از شیب منحنی کاسته شده و به دنبال آن تولید فرآورده‌های حاصل از تجزیه، متانول، ترشیری بوتیل الکل، و حداقل یک ترکیب مجهول مشاهده شد، که دلالت بر انجام آبکافت MTBE دارد. با در نظر گرفتن MTBE مصرف شده و باقیمانده در محلول و استیوکیومتری واکنش، در کاتالیست H-۷۲، از آبکافت ۶/۷۹ میلی‌مول MTBE انتظار تولید همین مقدار متانول و ترشیری بوتیل الکل می‌رود. در عمل میزان تولید متانول ۶/۴۹ میلی‌مول است، که با خطای قابل قبولی در حد قابل انتظار است، اما میزان تولید ترشیری بوتیل الکل ۲/۸۰ میلی‌مول است که کمتر از نصف مقدار مورد انتظار است، ضمن آنکه حداقل یک ترکیب مجهول نیز تولید شده است، که با گذشت زمان از افزایش غلظت نیز برخوردار است. این ویژگی، به تقریب در تمامی کاتالیست‌های اسیدی مشاهده می‌شود. با توجه به نسبت استیوکیومتری مناسب تولید متانول، می‌توان انتظار داشت که MTBE جذب سطحی کاتالیست نشده است. با افزودن مجدد کاتالیست صاف شده و شستشو شده با آب مقطر روی کاغذ صافی به ظرف حاوی آب مقطر، مقدارهای ناچیزی بازجذب متانول،

ترشیری بوتیل الکل (TBA) و MTBE ثبت می‌شود. غلظت ترکیب‌ها با مقایسه نتیجه‌ها با منحنی‌های غلظت استاندارد که به طور روزانه تهیه می‌شد، محاسبه شده و از هگزانول به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

نتایج و بحث

رفتار آبکافتی کاتالیست اسیدی موردنیت با نسبت سیلیس به آلومینیم ۵۰ و کاتالیست‌های سنتز شده ZSM-۵ در نسبت‌های Si/Al مختلف و شرایط اسیدی کردن، مورد بررسی قرار گرفت. رفتار معمول جذب و آبکافت کاتالیست‌های ZSM-۵ در دامای اتاق، بعد از افزودن ۱۵۰ میلی‌گرم کاتالیست پودری به ۱۵ میلی‌لیتر محلول آبی حاوی MTBE در غلظت ۷۴۰ میلی‌گرم MTBE در لیتر در شکل ۲ ارایه شده است. از آنجایی که تعیین مقدار ماده مجهول در حال حاضر امکان‌پذیر نیست، به منظور مقایسه برخی از نمودارها بر حسب سطح زیر منحنی (mv) گزارش شده‌اند. به منظور مقایسه، رفتار محلول در غیاب کاتالیست نیز بررسی شد که نشان‌دهنده تغییر غلظت MTBE به واسطه جذب روی دیواره ظرف و یا تبدیل فوتوشیمیایی نیست. در یک ساعت اولیه پس از افزودن کاتالیست‌ها، کاهش بسیار سریعی در غلظت MTBE (حداکثر ۱۵/۹۱ میلی‌مول به ازای هر گرم کاتالیست) در تمام

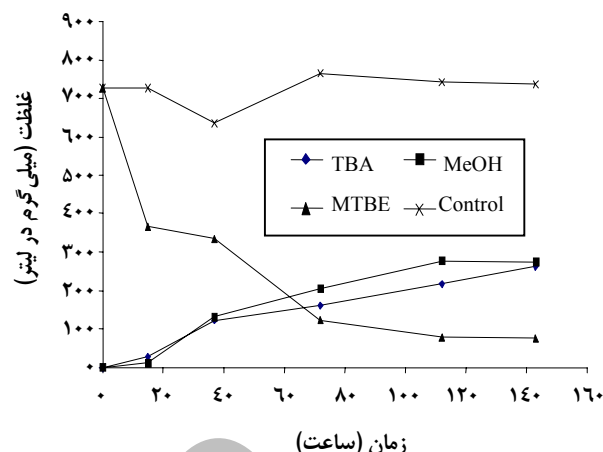
نشود. تزریق هم‌زمان یک میکرولیتر نمونه ایزوبوتن محلول در آب به‌همراه نمونه‌هایی حاوی ترکیب مجهول، به دستگاه کروماتوگراف گازی، موجب ایجاد یک پیک با دو قله در محل ظهور ترکیب مجهول شد. شناسایی کیفی ترکیب مجهول به روش برمه کردن با استفاده از محلول برم در کربن تتراکلرید، تایید کننده وجود ترکیب‌های الکنی در محیط است، با این‌همه شناسایی دقیق ترکیب در دست بررسی است.

ساختار کاتالیست، اسیدیته و نسبت سیلیس به آلومینیم از فاکتورهای موثر بر فعالیت آبکافتی کاتالیست محسوب می‌شوند. ساختار شبکه‌ای متفاوت موجب می‌شود که کاتالیست ZSM-5 از ویژگی‌های جذبی و آبکافتی مطلوبی برخوردار باشد، درحالی که کاتالیست موردنیت در عمل بی‌اثر است. قطر سینتیکی مولکول MTBE در حدود ۰٫۶۲ نانومتر می‌باشد، درحالی که قطر حلقه‌های ۱۰ عضوی کاتالیست ZSM-5 $5/5 \times 5/3$ آنگستروم است.

به‌واسطه وجود خمیدگی در پیوندهای سیلیس - اکسیژن - سیلیس و وجود برخی کاتیون‌ها در ساختار کاتالیست، قطر دهانه و در نتیجه خود حلقه که محل قرارگیری جایگاه‌های اسیدی است درون پویا بوده و اجازه ورود مولکول‌های بزرگ‌تر را هم می‌دهد، اگرچه در موردنیت نیز جایگاه‌های اسیدی وجود دارند، اما وجود یک حلقه ۸ عضوی با قطر $5/7 \times 2/6$ آنگستروم متصل به حلقه ۱۲ عضوی $5/7 \times 6/5$ آنگستروم باعث جلوگیری از ورود کوچک‌ترین مولکول‌های میهمان به کانال‌های ۱۲ اتمی که محل جایگاه‌های اسیدی است، شده و در عمل این کاتالیست از ویژگی‌های جذبی و آبکافتی MTBE برخوردار نمی‌باشد [۱۴ و ۲۵].

مقایسه نتیجه‌های کاتالیست‌های سدیمی Na-۶۶،۹۰،۹۴ و کاتالیست‌های اسیدی H-۶۶،۹۰،۹۲ به‌طور کامل مشابه، نشان‌دهنده نقش مهم اسیدیته در فعالیت‌های آبکافتی کاتالیست است (شکل ۳). کاتالیست‌های سدیمی از خاصیت آبکافتی بسیار ضعیفی برخوردار هستند، که آن‌هم، ناشی از وجود مقدارهای ناچیز پروتون باقیمانده (به تقریب ۱۷ درصد) در ساختار کاتالیست بعد از مرحله کلسینه‌شدن می‌باشد [۱۸].

کاتالیست‌های سدیمی در ساعات اولیه، از خاصیت جذبی به نسبت مشابه کاتالیست‌های اسیدی برخوردار هستند، اما به مرور با پر شدن موضع‌های جذبی و رسیدن به ظرفیت جذبی به تقریب $30/4$ میلی مول به ازای هر گرم کاتالیست، از نرخ جذب کاسته و حتی به واسطه ویژگی‌های آب‌گریزی کاتالیست مقداری از MTBE به محیط باز جذب می‌شود. درحالی که در کاتالیست‌های اسیدی



شکل ۲ - رفتار آبکافتی کاتالیست‌های اسیدی ZSM-5 در تبدیل ۷۴۰ میلی گرم MTBE در لیتر.

ترشیری بوتیل الکل و MTBE مشاهده شد، اما این مقدار به اندازه‌ای نبود که تایید کننده جذب ترشیری بوتیل الکل روی کاتالیست باشد. واکنش‌گری کاتالیست‌ها، ناشی از تولید کربوکاتیون و واسطه‌های کاتیونی رادیکالی است. توانایی تولید این کاتیون‌ها از یک سو ناشی از ساختار آنیونیک کاتالیست و از سوی دیگر به واسطه قطبیت بالا و وجود میدان‌های الکتریکی قوی ناشی از وجود گونه‌های باردار متفاوت در کاتالیست‌های با حفره‌های کوچک نظیر ZSM-5 می‌باشد. گونه‌های باردار، قادر به ایجاد گرادیان انرژی بالایی در حفره‌های کاتالیست هستند که افزون بر واکنش‌گری بر انتخاب‌گری (گزینش) کاتالیست نیز تاثیرگذار هستند [۱۸ و ۱۹].

در شکست ناجور کافت اترها، با قرارگیری پروتون روی پیوند اتری، این پیوند به نفع گروه متیل گسسته می‌شود، از این رو، نخستین فرآورده‌ی قطعی حاصل از شکست پیوند اتری، متانول است که در عمل نیز مشاهده شد. باقیمانده مولکول اتر، کربوکاتیون محسوب می‌شود که با توجه به شرایط تجزیه ای، مسیرهای جاننشینی هسته دوستی سینتیک درجه یک (S_N1) و یا مسیر حذفی درجه یک ($E1$) را طی می‌کند. مسیر S_N1 به تولید ترشیری بوتیل الکل و مسیر $E1$ به تولید الکن (در صورت ترجیح ایزوبوتن) منتهی می‌شود [۲۰ - ۲۲]. بر این اساس، انتظار می‌رود که ترکیب مجهول ایزوبوتن و یا اولیگومرهای ایزوبوتن باشد [۲۳].

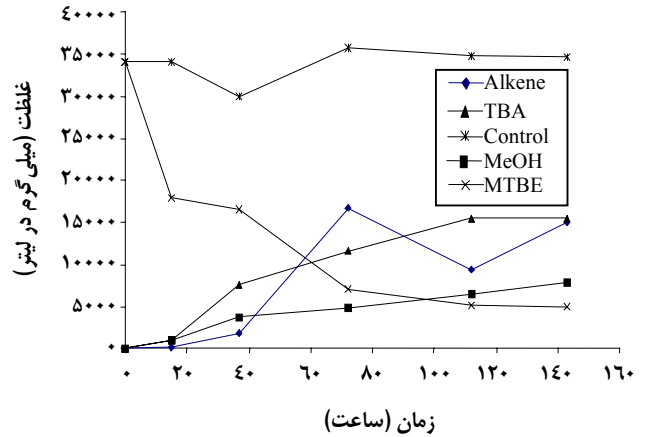
علیرغم تجزیه هوای بخش بالایی ظرف نمونه با استفاده از دستگاه TRACE GC/MS و ستون‌های DB5, CP Sili5 DB1, DB5، به‌واسطه اثر اشباع‌سازی رطوبت روی آشکارساز اسپکترومتری جرمی و نامناسب بودن ستون، شناسایی کمی و کیفی ترکیب میسر

همزمان با جذب MTBE فرآورده‌های آبکافتی از کاتالیست خارج شده و با خالی شدن موضع‌های اسیدی، به طور مداوم از غلظت MTBE کاسته می‌شود. با افزایش نسبت سیلیس به آلومینیم (افزایش تعداد جایگاه‌های اسیدی) انتظار افزایش فعالیت تبدیل کاتالیستی و کاهش سریع‌تری در غلظت MTBE می‌رود، از سوی دیگر، متناسب با افزایش این نسبت ویژگی‌های آب‌گریزی کاتالیست افزایش یافته و مانع از ورود آب و MTBE به جایگاه‌های فعال می‌شود، درحالی که در نسبت‌های پایین‌تر، جذب سطحی MTBE و فرآورده‌ی حاصل از آبکافت بر سطح کاتالیست افزایش یافته و فعالیت هیدرولیکی کاتالیست تابع میزان بازجذب فرآورده‌ها می‌شود. از این رو به نظر می‌رسد در نسبت بهینه سیلیس به آلومینیم بالاترین فعالیت جذب و تبدیل کاتالیستی وجود داشته باشد. بر این اساس کاتالیست‌های ۶۶، ۷۲، ۵۰ H- از بالاترین نرخ جذبی و تولید فرآورده‌های آبکافتی (ترشیری بوتیل الکل) در مسیر جانمایی هسته دوستی (S_N۱) برخوردار هستند. با افزایش نسبت سیلیس به آلومینیم در کاتالیست‌های H-۹۰، ۹۲، از نرخ جذب سطحی اولیه و در نتیجه تولید فرآورده‌های آبکافتی کاسته شده، هم‌چنین واکنش آبکافتی به شدت به سمت واکنش‌های حذفی (E۱) و تولید ترکیب‌های آلکنی و مقدارهای بسیار ناچیز ترشیری بوتیل الکل (۰/۴۸ میلی‌مول) هدایت شده است (شکل ۳).

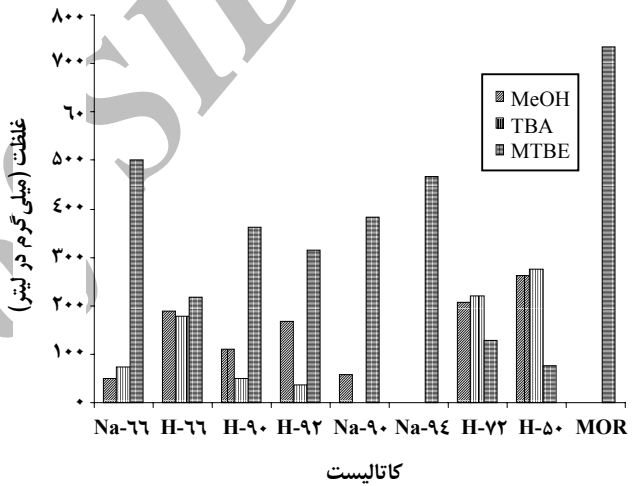
تولید ترکیب آلکنی مجهول در کاتالیست‌های سدیمی و مقدارهای به نسبت بالای این ترکیب در کاتالیست‌های Na-۹۰، ۹۴ نسبت به Na-۶۶ نشان دهنده تاثیر جدی نسبت سیلیس به آلومینیم بالا در تولید ترکیب مجهول است.

نتیجه گیری

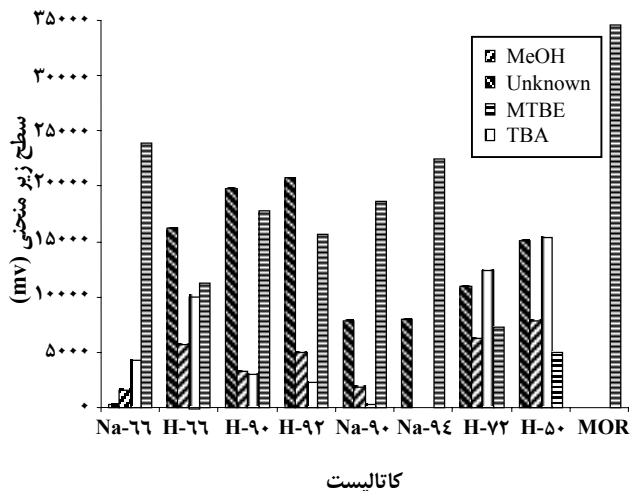
جذب سطحی و تبدیل کاتالیستی MTBE به فرآورده‌هایی مانند ترشیری بوتیل الکل، متانول و آلکن‌ها، به وسیله‌ی کاتالیست‌های اسیدی نظیر ZSM-۵ با ساختار کریستالی مناسب (ساختار کانالی و خلل و فرج) امکان پذیر است. ساختار شبکه‌ای تاثیر بسیار مهمی روی رفتار کاتالیستی زئولیت دارد، به طوری که زئولیت موردنیت علیرغم دارا بودن جایگاه‌های اسیدی در عمل بی‌اثر است. هم‌چنین علیرغم این که شکل‌های سدیمی زئولیت‌های ZSM-۵ از فعالیت آبکافتی ناچیزی برخوردار هستند، شکل‌های اسیدی در نسبت سیلیس به آلومینیم بهینه از فعالیت خوبی برخوردار هستند. از مزایای تبدیل کاتالیستی آن است که فرآورده‌های حاصل، افزون بر تجزیه بیولوژیک مناسب در شرایط بی‌هوازی لایه‌های



شکل ۱-۳- رفتار آبکافتی کاتالیست‌های اسیدی ZSM-۵ در تبدیل ۷۴۰ میلی‌گرم MTBE در لیتر.



شکل ۲-۳- مقایسه رفتار آبکافتی کاتالیست‌های ZSM-۵ در تبدیل MTBE در طول زمان.



شکل ۳-۳- مقایسه رفتار آبکافتی کاتالیست‌های ZSM-۵ در تبدیل MTBE در طول زمان.

حمایت از رشد میکروارگانیسم‌های تجزیه‌گر و بهبود و ارتقای تجزیه MTBE می‌شوند [۲۹].

تشکر و قدردانی

از آقای دکتر پرویز رشیدی رنجبر استاد محترم گروه شیمی آلی دانشگاه تهران، آقای دکتر یدالله یمینی دانشیار محترم گروه شیمی دانشگاه تربیت مدرس به جهت راهنمایی‌های ارزنده در مورد سینتیک واکنش و تجزیه‌های دستگاهی، و آزمایشگاه تحقیقاتی جابر این حیان سازمان انرژی اتمی ایران به‌ویژه آقایان حسین قاسمی مبتکر، علی ملکی نژاد و سید محمد پاکزاد به جهت فراهم آوردن تمامی امکانات صمیمانه سپاسگذاری می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۶/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۱/۲۹

درونی زمین، از زمان لازم برای انطباق میکروبی و شروع فعالیت‌های تجزیه‌ای MTBE حتی به‌وسیله‌ی گونه‌های میکروبی معمولی می‌کاهد [۲۸]. از روش تبدیل کاتالیستی می‌توان در قالب سدهای واکنش‌گر نفوذ پذیر^(۱) به‌عنوان یک روش جدید در زمینه حذف ترکیب‌های آلی و معدنی در آب‌های آلوده استفاده کرد [۲۶ و ۲۷]. از مهم‌ترین مزایای سدهای واکنش‌گر نفوذ پذیر، هزینه‌های پایین و ماهیت غیرفعال کنترل (پسیو) است. پس از نصب مانع، جریان آب زیر زمینی حاوی آلودگی با عبور از سد واکنش‌گر در یک زمان جذب و تبدیل می‌شود.

فیلم زیستی حاصل از فعالیت میکروبی به خوبی قادر به رشد روی جاذب‌هایی مانند زئولیت و زغال فعال است، از این‌رو، سدهای واکنش‌گر نفوذپذیر ساخته شده با کاتالیست، با ترکیب ویژگی‌های کاتالیستی و ظرفیت جذب سطحی بالا، ضمن داشتن ابعاد کوچک، با آزادسازی کنترل شده فراورده‌های حاصل از آبکافت موجب

مراجع

- [1] ARCO Chemical company. MTBE, Octane Enhancer. ARCO product literature. New town Square. (1998).
- [2] MTBE Fact Sheets, EPA510-F-97-014 and EPA510-F-97-015, Environmental Protection Agency. (1998).
- [3] Morales, M., Deshusses, M.A. and Revah, S., *Environmental Science & Technology*, **35**, 2 (2000).
- [4] Achten, C., Kolb, A., Puttmann, W., *Atmospheric Environment*, **35**, 6337 (2001).
- [5] Dupasquier, D., Revah, S. and Auria, R., *Environmental Science & Technology*, **36**, 2 (2002).
- [6] U.S. Environmental Protection Agency, EPA, 40 CFR Part 755. Vol 65, No. 58 (2000).
- [7] Johnson, R., Pankow, J., Bender, D. and Price, C., *J. Zagorski, Environ. Sci. Technol.*, **34**, 210A (2000).
- [8] Bradley, P.M., Landmeyer, J.E. and Chapelle, F.H., *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1877 (1999).
- [9] Sulfito, J.M. and Mormile, M.R., *Environmental Science & Technology*, **27**, 5 (1993).
- [10] Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. and Wilson, J.T., "Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface", John Wiley & Sons. (1999).
- [11] MTBE Blue Ribbon Panel Meeting, Environmental Protection Agency, Sacramento, CA, March, <http://www.epa.gov/OMS/consumer/fuels/oxypanel/sacdraft.pdf>. (1999).
- [12] Michael, A., *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 725 (2000).
- [13] Kirkt reilly, O., Michaele, M. and Christined, T., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3954 (2001).
- [14] Centi, G., Grande, A. and Perathoner, S., *Catalysis Today*, **75**, 69 (2002).

(1) Permeable Reactive Barriers

- [15] Falconer, J., Tuan, S. Vua. And Noble, R., *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4007 (2003).
- [16] Stan, Whittingham, The Research Foundation of SUNY, Copyright (1989-1995).
- [17] Einarson, M.D. and Mackay, D.M., *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 67A (2001).
- [18] Szostak, R., "Molecular Sieves, Principles of Synthesis & Identification", Van Npstrand Reinhold., pp. 26-30 (1989).
- [19] Ortiz, W., Cozens, F.L. and Schepp, N.P., *Org. Lett.*, **1** (1999).
- [20] March, J., "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1992).
- [21] Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd ed., Cornell University Press: Ithaca, NY. (1969).
- [22] Morrison, R.T. and Boyd, R.N., "Organic Chemistry", 4th ed., New York University (1983).
- [23] Le Van Mao, R., Carli, R., Ahlafi, H. and Ragaini, V., *Catal. Lett.*, **6**, 321 (1990).
- [24] Giaya, A. and Thompsom, R. W., *J. Chem. Phys.*, **117**, 3464 (2000).
- [25] Stephanie E. Sen, Sarah M. Smith, Katherine A. Sullivan, *Tetrahedron*, **55**, 12657 (1999).
- [26] Blowes, D., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T. and Bennet, T.A., *J. Contaminant Hydrol.*, **45**, 123 (2000).
- [27] Gavaskar, A.R., *J. Hazardous Mater*, **68**, 41 (1999).
- [28] Nikpey, A., Kazemian, H., Mortazavi, B., Rezaee, A., Asilian, H. and Khavanin, A., *American Journal of Applied Sciences*, **1**, 69 (2005).
- [29] U. S. Environmental Protection Agency, EPA, EPA/600/R-98/125 (1998).

Archive of SID