فصلنامه علمی-ترویجی پدافند غیرعامل

سال سوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۱، (پیاپی ۱۲): صص ۶۹-۷۸

سنتز و بررسی کاتالیست زئولیت Ag-NaY با رویکرد پدافند غیرعامل

سیدلطف‌الله شریفی آل‌هاشم[۱]، میثم صادقی[۲]

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۰۵
تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۵

چکیده

در این تحقیق، زئولیت NaY به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس با استفاده از روش تبادل یونی، یون‌های نقره در منافذ زئولیت NaY کپسوله گردیدند. مورفولوژی و ساختار نمونه‌ها به روش‌های SEM/EDAX، XRD، FTIR و AASمورد شناسایی قرار گرفت. واکنش رفع آلودگی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (2-CEPS) به‌وسیله کاتالیست زئولیتAg-NaY با روشGC بررسی شده است. نتایج آنالیز با GCنشان می‌دهد که این زئولیت قادر است پس از گذشت ۲۴ ساعت(با نسبت مولی ۱:۲۰) در دمای محیط، ۷۶ درصد از ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید را جذب کند. ثابت سرعت و نیمه‌عمر واکنش به‌ترتیب $۱/۶۸\times۱۰^{-۵}s^{-۱}$، $۴/۱۲۵\times۱۰^{+۴}s$ محاسبه شد. بدیهی است که رفع آلودگی شبه‌عامل خردلی به‌عنوان یک هدف مهم در پدافند غیرعامل مورد بررسی قرار گرفته است.

کلیدواژه‌ها: زئولیت NaY، زئولیت Ag-NaY، ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید، رفع آلودگی، پدافند غیرعامل

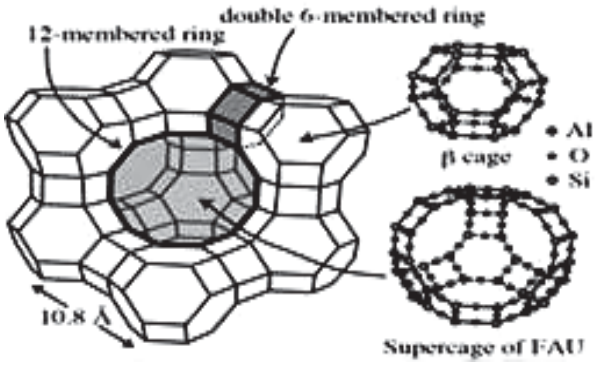
۱- مربی و عضو هیئت علمی دانشگاه جامع امام حسین(ع)

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشگاه جامع امام حسین(ع) Meysamsadeghi45@yahoo.com - نویسنده مسئول

۱- مقدمه

با توجه به سوء استفاده‌هایی که امروزه ابرقدرت‌های دنیا از مواد شیمیایی در قالب عوامل جنگ شیمیایی می‌کنند، بدیهی است که رفع آلودگی و جلوگیری از خطرات ناشی از این عوامل نیز می‌تواند یکی از فاکتورهای موثر در کاهش آسیب‌پذیری و از خاستگاه‌های پدافند غیرعامل باشد. آنچه بر همگان واضح است، این است که رشد و تعالی هر ارگان و سازمانی در سایه بهره‌گیری از فناوری‌های روز دنیا می‌باشد. بدیهی است که سازمان پدافند غیرعامل جدا از این امر نخواهد بود[۱و۲]. همان‌طور که می‌دانیم، سیستم‌های الک مولکولی غیر نانو در سال‌های اخیر روند رو به رشدی در تمام زمینه‌های علمی و فنی و به‌ویژه در حوزه نظامی و پدافند داشته و پیشرفت‌های اخیر صورت گرفته است. یکی از شاخص‌های این پروژه، بهره‌گیری از زئولیت‌ها به‌عنوان ماده رفع آلودگی شیمیایی می‌باشد[۳و۴]. واگنر و بارترام اولین افرادی بودند که به خنثی‌سازی شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید با استفاده از زئولیت‌های NaY و Ag-NaY پرداختند[۵و۶]. در این پروژه، هدف اصلی، رفع آلودگی یکی از شبه‌عامل‌های خردلی یعنی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید در قالب استفاده از کاتالیست زئولیتی Ag-NaY می‌باشد[۵]. گفتنی است عامل خردلی یکی از مخرب‌ترین عوامل شیمیایی است که در جنگ تحمیلی نیز خسارات جبران‌ناپذیری بر کشور تحمیل نمود. کاهش تاثیرپذیری عوامل مخرب، یکی دیگر از اهداف پدافند غیرعامل می‌باشد. استفاده از این زئولیت به‌عنوان پوشش مقاوم در برابر عوامل شیمیایی، یکی از اهداف مهمی است که می‌توان در آینده آن را مورد بررسی قرار داد. ارتباط این پروژه با پدافند غیر عامل از این حیث است که پدافند غیرعامل پایدارترین، ارزان‌ترین و صلح‌آمیزترین روش دفاع را فراهم ساخته و در سطح کلان امکان ایمن‌سازی مراکز حیاتی و حساس را مهیا می‌سازد و این درحالی است که هدف اصلی این پروژه، دست‌یابی به سطح مؤثر و بالایی از رفع آلودگی و کاهش خطرات ناشی از عوامل شیمیایی با صرف هزینه و زمان کمتر و در دسترس بودن می‌باشد.

زئولیت، یک نوع پلیمر معدنی به شمار آمده و از آلومینو سیلیکاتهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و در بعضی موارد از فلزات واسطه تشکیل شده‌اند. واحدهای تترا اکسید آلومینیوم و تترا اکسید سیلیسیم مهم‌ترین بنیان‌های تشکیل‌دهنده ساختمان زئولیت به‌شمار می‌آیند. از کنار هم قرار گرفتن این واحدهای اولیه، واحدهای ثانویه و از تکرار این واحدها، واحدهای نهایی سودالیت، پنتاسیل و غیره تشکیل خواهد شد که ساختار اصلی زئولیت‌ها از آن‌ها ناشی می‌شود[۷]. فرمول کلی زئولیت‌ها بر اساس ساختمان سه‌بعدی آن‌ها به‌صورت $M_{2/n}O.Al_2O_3.ySiO_2.wH_2O$ می‌باشد. در این فرمول، y،n و w به‌ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت کاتیون، تعداد اتم‌های سیلیسیم و تعداد مولکول‌های آب کوئوردینه‌شده می‌باشند. یکی از مهم‌ترین زئولیت‌ها، فوژاسیت یا زئولیت نوع-Y است. این زئولیت از دو قسمت قفس کوچک بتا و سوپر قفس آلفا تشکیل شده است. قطر منافذ آن بیشتر از ۷/۴ آنگستروم و دارای حلقه ۱۲ عضوی اکسیژن می‌باشد. از طرفی دارای حجم کسری ۰/۴۸ با نسبت سیلیسیم به آلومینیوم حدود ۲/۴۳ و در دمای ۷۹۳ درجه سانتی‌گراد آب موجود در منافذ خود را از دست می‌دهد (شکل ۱) [۷].



شکل ۱- ساختار زئولیت نوع-Y [۷]

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

سدیم هیدروکسید، آلومینیوم تترا هیدرات، سدیم سیلیکات، اسید کلریدریک، اسید سولفوریک و آب اکسیژنه از شرکت مرک آلمان، نقره نیترات، پتاسیم کربنات و لیتیوم تترا بورات از شرکت Loba Chimie کشور هندوستان، ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید با درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت Alfa Aesar، حلال هپتان و استاندارد درونی تولوئن با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند.

۲-۲- وسایل و دستگاه‌ها

دستگاهSEM و EDAX مدل 7353 (LEO 1455) که با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ برای تصویربرداری به‌کار گرفته شد. XRD مدلTT Sheifert 3003 که منبع نورX-ray مورد استفاده در آن تفنگ نشر کننده Cu kα و عمل خواندن در زاویه ۹۰-۴ درجه بود. دستگاهFTIR مدل100 Spectrum ساخت شرکتPerkin Elmer برای بررسی ساختارهای زئولیت‌ها و طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت Perkin Elmer با سوخت استیلن و لامپ کاتد توخالی(HCL) عنصر نقره و سیستم هیدریدHGA 400 Programmer برای تعیین مقدار درصد عنصر نقره در زئولیت به‌کار گرفته شد. از دستگاه مدل GCساخت شرکت Varian Star 3400 CX مجهز به دتکتور FID و ستون پر شده in OV-101 CW HP 80/100 2m×1.8 برای بررسی

واکنش خنثی‌سازی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید به‌وسیله زئولیت استفاده شد. دمای تزریق و دمای دتکتور ۲۳۰°C، دمای ثابت اولیه ۶۰°C برای ستون به مدت ۴ دقیقه، تغییر دما از ۶۰ به ۲۲۰°C با شیب ۲۰°C /min و ثابت ماندن دما در ۲۲۰°C برای ۱۳ دقیقه بود.

۲-۳- سنتز زئولیت سدیمی نوع Y-(NaY) به روش هیدروترمال

برای سنتز زئولیت NaY، ۱۰ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۰ گرم آب حل شد. سپس ۹/۷۵ گرم آلومینیوم تترا هیدرات به محلول اضافه شد و تا دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط هم زده شد. در ادامه، مخلوط در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس با ۲۰/۲۵ گرم آب مخلوط گردید. ۲۱/۹۷ گرم سدیم سیلیکات، ۶۱/۲ گرم آب و ۵/۹۱۲ گرم سدیم هیدروکسید با هم مخلوط شدند و سرانجام دو محلول خیلی سریع با هم مخلوط شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده شدند. در ادامه، سوسپانسیون به یک بطری پلی‌اتیلنی منتقل و در اتوکلاو به مدت ۸ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس محصول جامد صاف و با آب مقطر در pH حدود ۸ شسته و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره خشک شد[۸].

۲-۴- تهیه زئولیت نقره‌ای Ag-NaY به روش تبادل یونی

ابتدا ۲ گرم از زئولیت NaY سنتزشده به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. پس از کلسینه کردن، ۵۰ میلی‌لیتر $AgNO_3$ ۰/۱ مولار به آن اضافه شد. بعد مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. بعد از سنتز زئولیت Ag-NaY، صاف شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد(برای مشخص شدن ورود کاتیون‌های نقره به منافذ زئولیت، به محلول زیر صافی، پتاسیم کلرید اضافه شد؛ عدم تشکیل هرگونه رسوب نشان‌دهنده کپسوله شدن و ورود کاتیون‌های نقره در ساختار زئولیت NaY می‌باشد). بعد از شستشو دادن، زئولیت سنتزشده به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شود. در آخر، زئولیتAg-NaY خشک‌شده به کوره گرمایی انتقال یافته تا به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شود [۵].

۲-۵- رفع آلودگی شبه‌عامل 2-CEPS به‌وسیله زئولیت Ag-NaY با نسبت مولی ۱:۲۰ توسط تکنیک GC

در این مرحله، مقدار ۱۰ میکرولیتر از شبه‌عامل 2-CEPS در ۵ میلی‌لیتر حلال هپتان حل گردیده و ۱۰ میکرولیتر استاندارد درونی تولوئن به آن افزوده شد (علت استفاده از حلال غیر قطبی هپتان این بود که باعث پخش یکنواخت شبه‌عوامل بر روی زئولیت می‌شود بدون اینکه اثری منفی بر روی روند واکنش داشته باشد). در ادامه ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم از زئولیت سنتزشده را در این محلول ریخته و به‌وسیله هم‌زن مغناطیسی هم زده شدند. پس از گذشت زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۸ و ۲۴ ساعت به‌وسیله میکروسرنگ، ۱۰ میکرولیتر از محلول استخراج و به ستون دستگاه GC تزریق شد[۹].

۲-۶- روش کار با دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) برای بررسی میزان درصد عنصر نقره در زئولیت سنتزی

در این مرحله برای آماده‌سازی نمونه، مقدار ۰/۲۴۵ گرم از زئولیت را وزن کرده و در یک کروزه‌ی پلاتینی ریخته شد. سپس ظرف به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. بعد از آن، نمونه سرد شده و به آن ۰/۹ گرم از مخلوط مذاب پتاسیم کربنات و لیتیوم تترا بورات با نسبت وزنی (۲:۱) اضافه و بار دیگر مخلوط به مدت ۲ ساعت در کوره و در همان دمای قبلی گذاشته شد. این کار به تجزیه مخلوط کمک می‌کند. مخلوط سپس به یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتری منتقل شده و با مخلوطی از اسیدهای معدنی قوی شامل ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار و ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۱۰٪ ترکیب و دهانه ظرف به‌وسیله یک شیشه ساعت بسته شد. در ادامه، مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه بر روی حرارت قرار داده شد و در این حین ۴ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه کرده و چند دقیقه بر روش شعله گذاشته شد تا به جوش آید. در انتها، نمونه سرد شده و در یک فلاسک حجم‌سنجی قرار گرفته و با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق‌سازی شد.

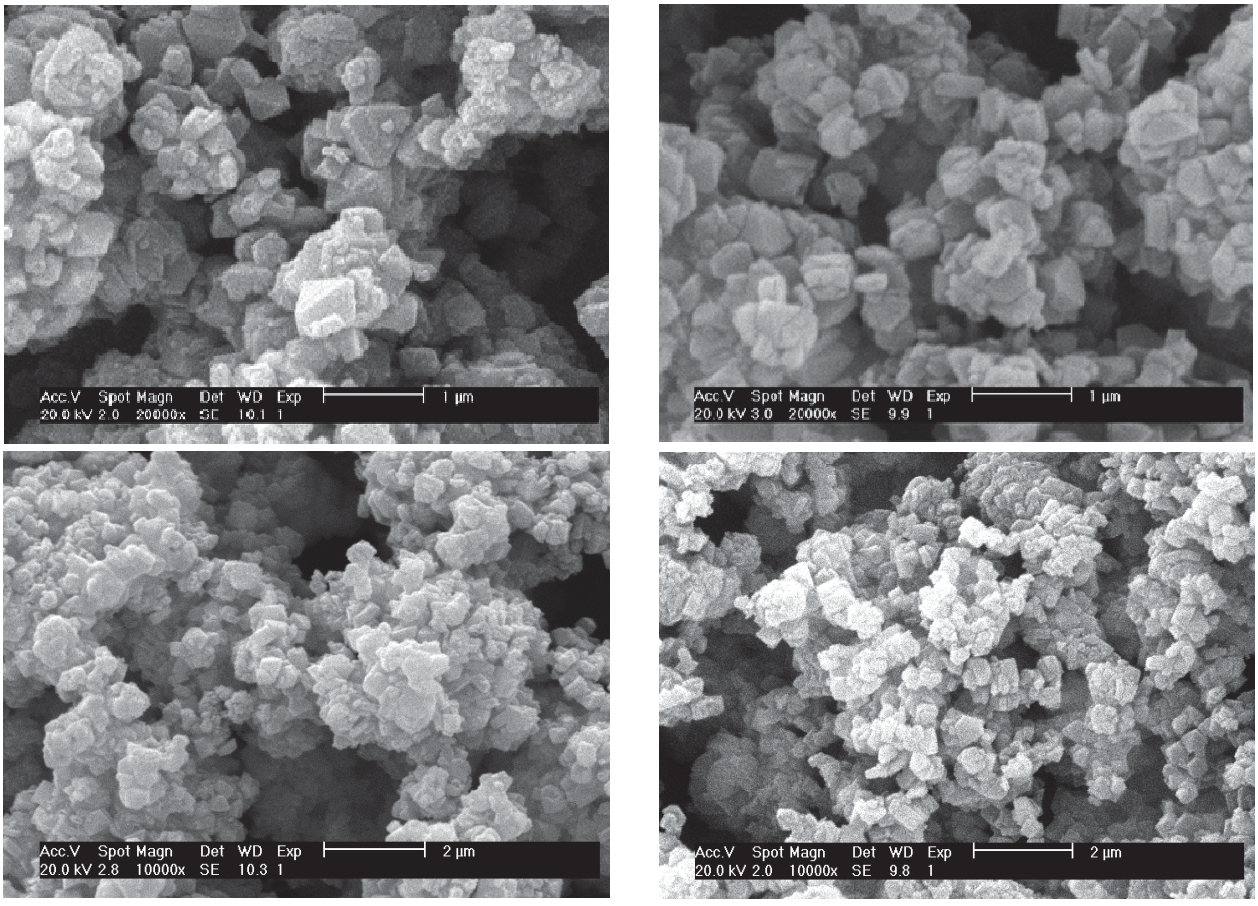
۳- بحث و نتایج

تبادل یونی تکنیکی است که در آن، ترکیب در یک محلول آبی از یک نمک قابل انحلال قرار می‌گیرد. این واکنش شامل جایگزین شده یک یون به جای یون دیگر است. Ag^+ یک کاتیون تک‌ظرفیتی آزاد بوده که به‌صورت ذراتی تک‌هسته‌ای با پایداری بالا می‌باشد و به علت اثر قوی بر روی خواص جذب زئولیت‌ها شناخته شده است. زئولیت سدیمی NaY (Si/Al=2-5) نسبت به زئولیت NaX (Si/Al=1-1.5) دارای مقدار آلومینیوم کمتری می‌باشد و به همین دلیل خاصیت کاتالیستی آن کاهش می‌یابد. لذا برای افزایش کارایی و عملکرد کاتالیستی این ترکیب از روش تبادل یونی استفاده شده و در طی آن یون‌های نقره به جای یون‌های سدیم در منافذ داخلی و کانال‌های زئولیت کپسوله شدند.

۳-۱- نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی ذرات سنتزشده به‌وسیله ریزنگارهای SEM

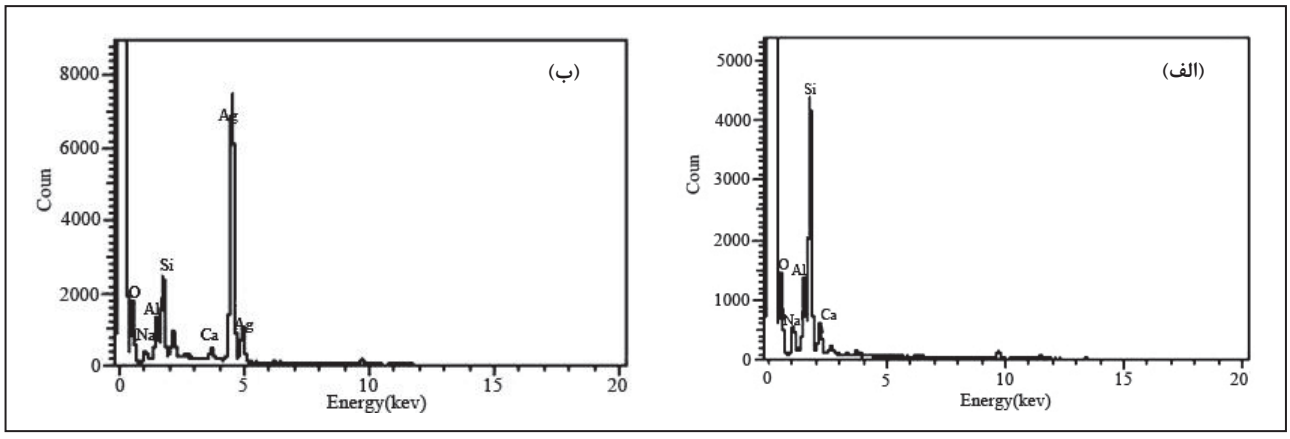
برای بررسی مورفولوژی زئولیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM) استفاده شد. نمونه‌ها را پس از ترکیب با اتانول به‌وسیله طلا پوشش داده و تحت پلاسما قرار می‌دهیم تا خشک شوند، سپس از آن‌ها تصاویر SEM با بزرگنمایی مختلف گرفته شد (شکل ۲). در اثر جایگزین کردن عنصر نقره به جای سدیم مورفولوژی، شکل و اندازه ذرات مکعبی تشکیل‌دهنده زئولیت Ag-NaY تغییر نخواهد کرد. از طرف دیگر چون ذرات نقره در منافذ و خلل و فرج‌های زئولیت کپسوله شده‌اند به‌طور ماکروسکوپی رؤیت نخواهند شد[۱۰]. بنابراین برای تعیین وجود عناصر تشکیل‌دهنده زئولیت‌ها به‌ویژه نقره، از آن‌ها الگوهای EDAX نیز گرفته شد (شکل ۳).



(الف) (ب)

شکل ۲- الگوهای SEM الف) NaY، ب) Ag-NaY



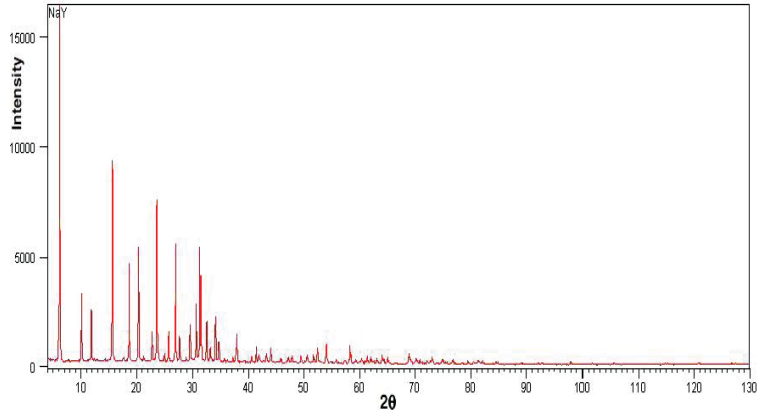
شکل ۳- الگوهای EDAX الف) NaY، ب) Ag-NaY

۳-۲- نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی زئولیت‌های سنتزشده به‌وسیله الگوی XRD

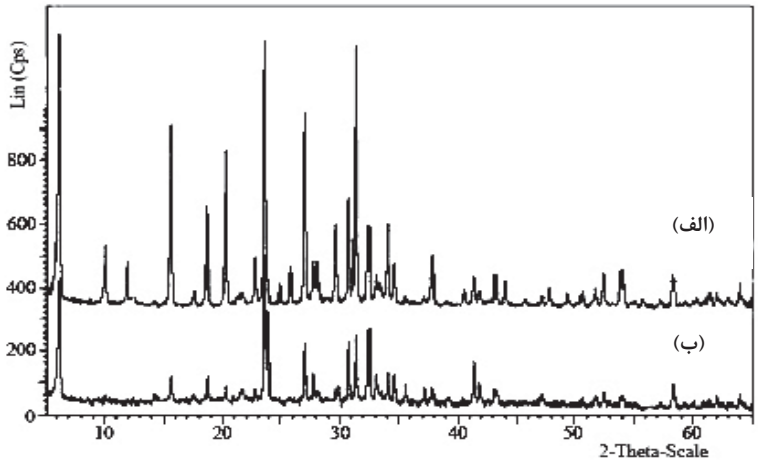
از الگوی XRDبرای بررسی خواص ذره‌ای و ساختاری زئولیت‌ها استفاده شده است (شکل‌های ۴ و ۵). عدم وجود هرگونه پیک اضافی در الگوی XRD زئولیت سنتزی NaY حاکی از خلوص آن می باشد. از مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت‌های NaY و Ag-NaY می‌توان گفت که با جایگزین شدن عنصر نقره به جای سدیم در ساختار زئولیت NaY، به‌جز کاهش جزئی در شدت پیک‌های زئولیت Ag-NaY هیچ‌گونه تغییر دیگری مشاهده نمی‌شود و این خود دلیلی بر این مدعاست که ساختار زئولیت در حین فرآیند تبادل یونی و کپسوله شدن کاتیون‌های نقره دچار تخریب نشده است[۱۱].

۳-۳- نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی ذرات سنتزشده به‌وسیله FTIR

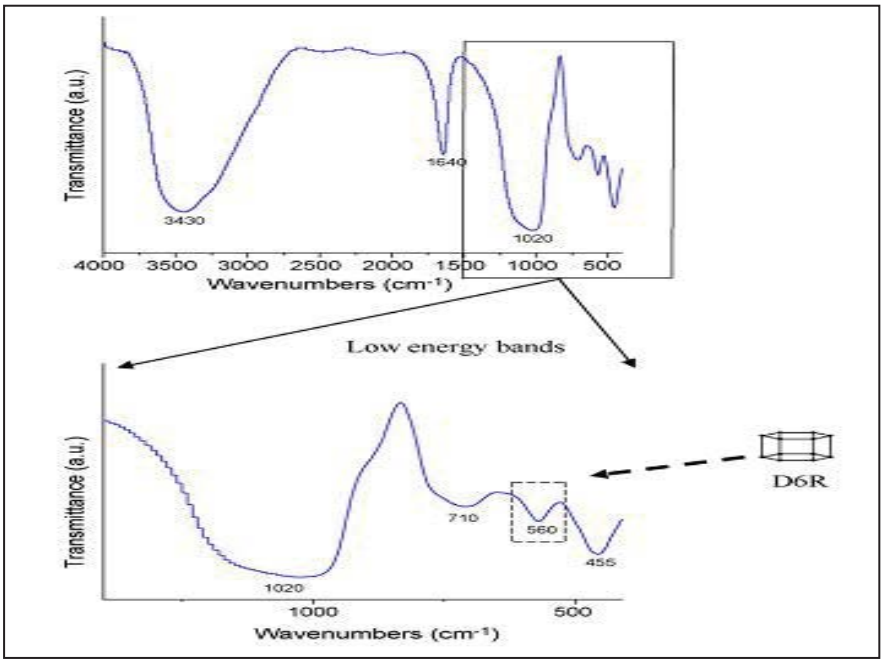
طیف FTIR زئولیت‌های مرجع NaY و سنتزشده NaY و Ag-NaY به ترتیب در شکل‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است. پیک‌های متعلق به H_2O جذبی کئوردینه‌شده در ساختار زئولیت‌ها، تقریباً در حوالی عدد موجی $3479cm^{-1}$ و ۱۶۳۴ ظاهر شده‌اند[۱۲]. پیک ظاهرشده در $3479\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی O-H، و پیک $1634cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H می‌باشد. پیک ظاهر شده در محدوده‌ی $1000-990cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن T-O (T=Si,Al) و پیک‌های ظاهرشده در محدوده زیر ۵۰۰ تا $990cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی متقارن T-O (D6R) است[۵]. پیکی که در $466\ cm^{-1}$ ظاهرشده مربوط به ارتعاش خمشی T-O می‌باشد[۵]. از مقایسه دو طیف مشخص می‌شود که با ورود یون‌های نقره به ساختار زئولیت سدیمی، تغییری در پیکربندی و ساختارش به‌وجود نمی‌آید [۱۲] .



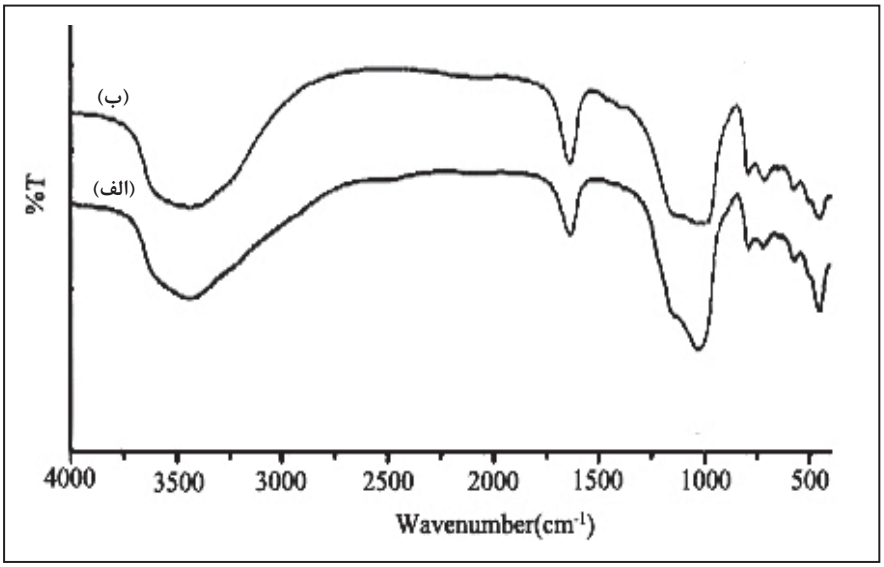
شکل ۴- الگوی XRD زئولیت مرجع[۱۱NaY]



شکل ۵- الگوهای XRD زئولیت‌های الف) NaY، ب) Ag-NaY



شکل ۶- طیف FTIR زئولیت مرجع NaY [۱۲]



شکل ۷- طیف‌های FTIR زئولیت الف) NaY، ب) Ag-NaY

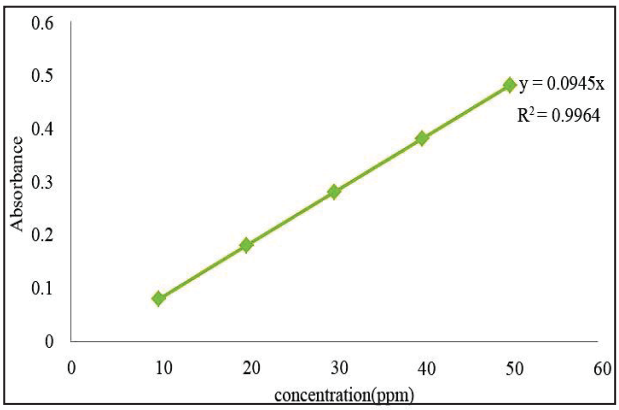
۳-۴- اندازه‌گیری مقدار عنصر نقره در زئولیت سنتزی با تکنیک AAS

برای بررسی میزان عنصر نقره در زئولیت، از روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز زئولیت مورد نظر جهت اندازه‌گیری عنصر نقره در شکل (۸) به صورت جذب بر حسب غلظت آورده شده است.

با توجه به منحنی استاندارد و به‌وسیله رقیق کردن نمونه، درصد عنصر از رابطه (۱) به‌دست آمد:

$$\% \, Ag = R_a/R_{std}\,(C_{std}/W_a)(V_a)(M/F)(D.F) \times 100 \qquad (۱)$$

در این معادله، R_a رگرسیون مشخص‌شده به‌وسیله منحنی برای نمونه محلول، R_{std} رگرسیون مشخص‌شده به‌وسیله منحنی برای نمونه استاندارد، C_{std} غلظت محلول استاندارد (ppm)، W_a وزن نمونه خشک‌شده، V_a حجم اصلی محلول نمونه استفاده شده(ml)، M وزن



شکل ۸- منحنی استاندارد جذب اتمی عنصر نقره

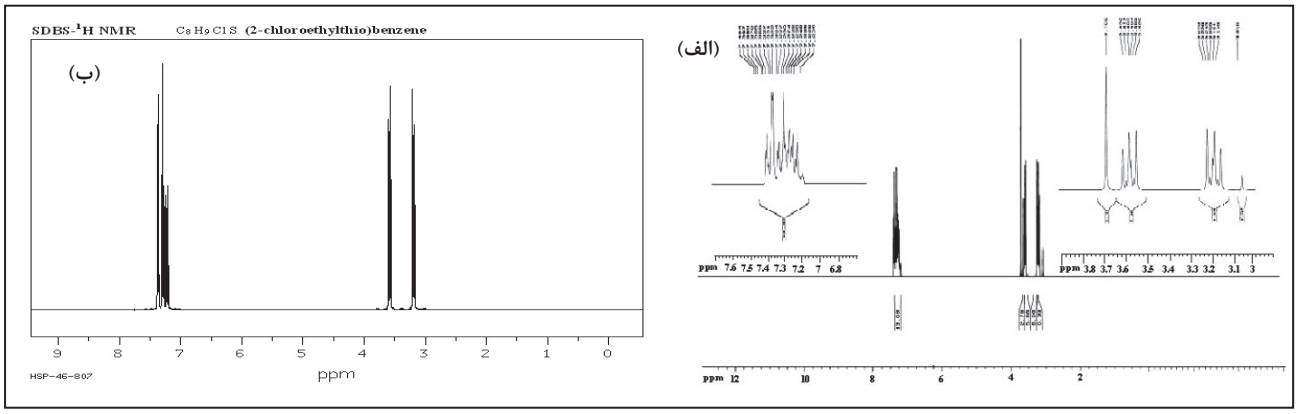
مولکولی عنصر نقره در اکسید (g/mol)، F وزن فرمولی عنصر نقره (g/mol) و D.F عامل رقیق‌سازی می‌باشد. برای محاسبه D.F از رابطه (۲) استفاده شد:

$$D.F: V_{ds}/V_{ad} \qquad (۲)$$

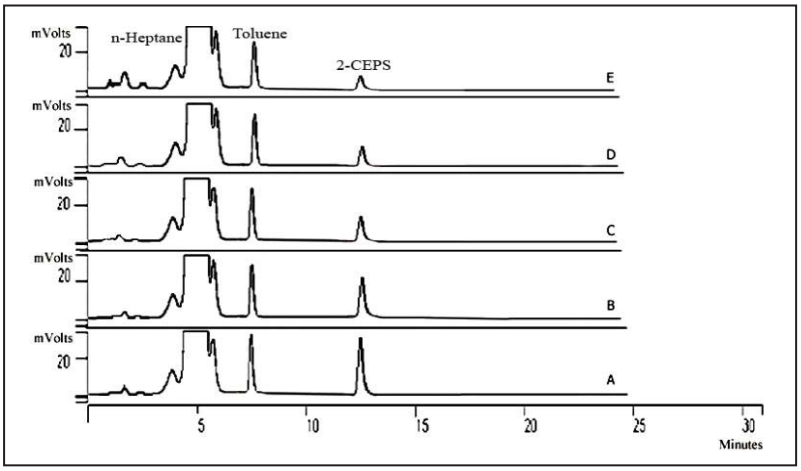
در این فرمول، Vds، حجم محلول رقیق‌شده و Vad، حجم کسری گرفته شده برای رقیق‌سازی است. با توجه به مقدار زئولیت (۳۷۰/۵۶ ppm)، درصد وزنی عنصر نقره حدود ۲۲/۱۴ به‌دست آمد.

۳-۴- بررسی میزان جذب شبه عامل 2-CEPS با روش GC

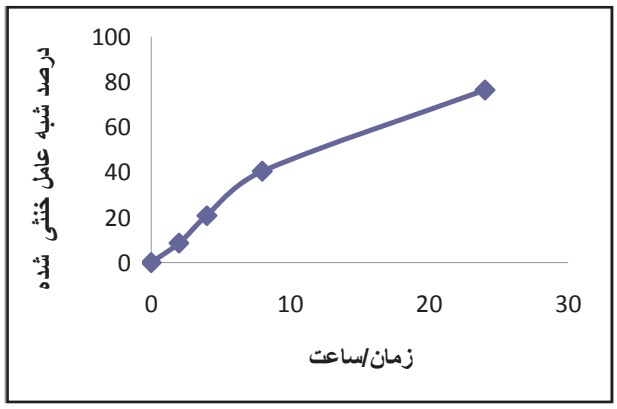
برای بررسی خلوص شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید از آن طیف ^{1}HNMR گرفته و با طیف مرجع مقایسه گردید (شکل ۹). عدم وجود هر گونه پیک اضافی، ناشی از خلوص نمونه می‌باشد. بررسی واکنش در دمای محیط با شبه‌عامل خردلی 2-CEPS به‌روش GC نشان می‌دهد که زئولیت AgY قابلیت بالایی برای رفع آلودگی شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید را دارد، به‌طوری که پس از ۲۴ ساعت، ۷۶ درصد از آن در تماس با زئولیت جذب می‌شود. کروماتوگرام‌ها و هم‌چنین داده‌های استخراج‌شده از آن‌ها در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) و جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که از کروماتوگرام‌ها مشخص است، از پایین به بالا یک روند و با افزایش زمان واکنش، کاهشی در سطح زیر پیک شبه‌عامل 2-CEPS نسبت به استاندارد درونی تولوئن دیده می‌شود.



شکل ۹- طیف ^{1}HNMR شبه عامل الف) خریداری شده، ب) مرجع



شکل ۱۰- کروماتوگرام GC مخلوط واکنش 2-CEPS با زئولیت Ag-NaY

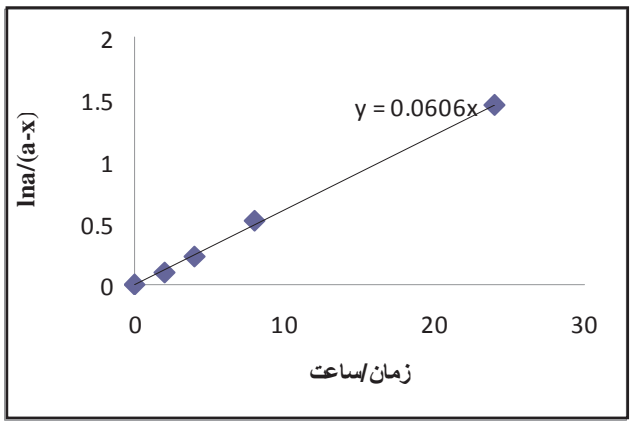


شکل ۱۱- نمودار درصد شبه‌عامل خنثی‌شده بر حسب زمان

جدول ۱- داده‌های استخراج‌شده از کروماتوگرام‌های واکنش شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (2-CEPS) با زئولیت Ag-NaY با نسبت مولی ۱:۲۰، در حلال هپتان و در زمان‌های مختلف

ردیف	زمان (ساعت)	سطح زیر پیک تولوئن	سطح زیر پیک 2-CEPS	نسبت سطح	درصد نسبی سطح
A	۰	۶۱۱۱۵	۳۱۲۰۱	۰/۵۱۰۵	۱۰۰
B	۲	۶۱۱۰۴	۲۸۴۹۳	۰/۴۶۶۳	۹۱/۳۴
C	۴	۵۹۹۷۸	۲۴۲۶۷	۰/۴۰۴۵	۷۹/۲۳
D	۸	۶۱۱۲۷	۲۰۲۱۶	۰/۳۳۰۷	۵۹/۴۹
E	۲۴	۶۱۰۹۲	۱۰۹۵۲	۰/۱۲۰۲	۲۳/۵۴

نمودار $\ln(a/(a-x))$ بر حسب زمان در شکل (۱۲) نشان داده شده است. منحنی خطی به‌دست آمده در این شکل نشان‌دهنده مرتبه اول بودن واکنش بوده و ثابت سرعت و نیمه‌عمر با استفاده شیب این منحنی به ترتیب $۱/۶۸\times۱۰^{-۵}s^{-1}$، $۴/۱۲۵\times۱۰^{+۴}$ s محاسبه شد.



شکل ۱۲- نمودار lna/(a-x) بر حسب زمان

۳-۵- مقایسه اثر افزایش نسبت مولی زئولیت به شبه‌عامل در افزایش واکنش جذب

با افزایش مقدار زئولیت به‌کاررفته نسبت به شبه‌عامل در آزمایش رفع آلودگی با نسبت‌های مولی ۱:۳۰ و ۱:۴۰، مقدار جذب ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید بر روی زئولیت افزایش خواهد یافت(جدول-۲).

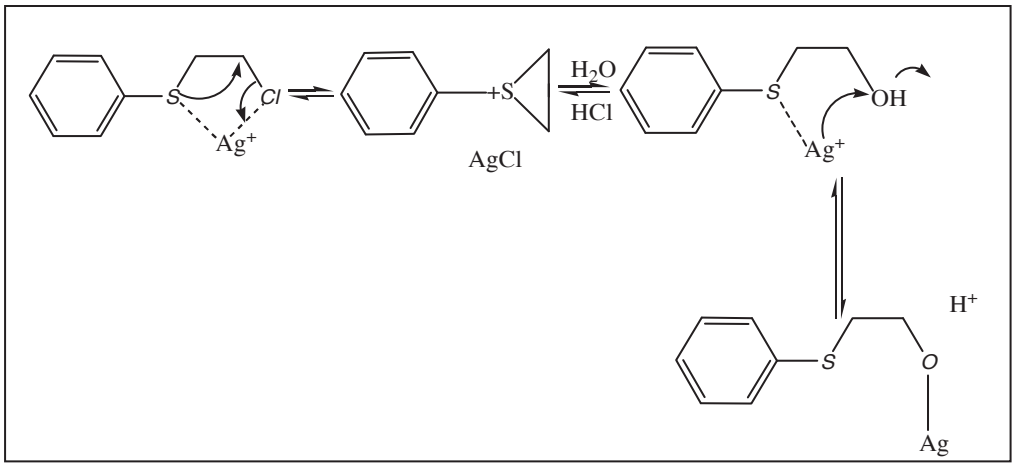
در شکل (۱۳) مکانیسم پیشنهادی جذب شبه‌عامل بر روی زئولیتAg-NaY به صورت زیر آورده شده است. در این مکانیسم، کاتیون‌های نقره با حمله نوکلئوفیلی به اتم‌های کلر و گوگرد شبه‌عامل، با نوآرایی و حذف اتم کلر (واکنش کلرزدایی) حلقه$+SCH_2CH_2$ تشکیل خواهد شد. در ادامه در حضور آب، با حمله‌های نوکلئوفیلی گروه هیدروکسید به قسمت اتیلنی حلقه و کاتیون‌های نقره به کاتیون گوگردی و حذف کلریدریک اسید، حلقه باز می‌شود. در پایان واکنش، با نوآرایی کاتیون نقره و اکسیژن هیدروکسیلی، کاتیونH^+ حذف می‌شود(واکنش هیدروژن زدایی)[۵].

۴- نتیجه‌گیری

باتوجه به نتایج و دستاوردهای این پروژه، ارتباط این پروژه با پدافند غیرعامل امری اجتناب ناپذیر خواهد بود چرا که در این پروژه، اولاً، رفع آلودگی عوامل شیمیایی جنگی که یکی از اهداف غیر قابل انکار پدافند غیرعامل خواهد بود، به‌عنوان هدف اصلی مورد بررسی قرار گرفته است؛ ثانیاً، از آنجایی که پدافند غیرعامل پایدارترین، ارزان-ترین و صلح‌آمیزترین روش دفاع را فراهم ساخته و در سطح کلان امکان ایمن سازی مراکز حیاتی و حساس را مهیا می‌سازد، در این پروژه نیز دست‌یابی به سطح مؤثر و بالایی از رفع آلودگی و کاهش خطرات ناشی از عوامل شیمیایی با صرف هزینه و زمان کمتر در سایه بهره‌گیری از سیستم‌های الک مولکولی زئولیتی به‌عنوان یکی از اهداف مد نظر قرار گرفته است. استفاده از زئولیت Ag-NaY جهت رفع آلودگی شبه عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که این ترکیب قادر است در مدت ۲۴ ساعت (با نسبت مولی ۱:۲۰)، حدود ۷۶ درصد از شبه‌عامل را جذب کند.

جدول۲- داده‌های استخراج‌شده از کروماتوگرام‌های واکنش شبه‌عامل ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (2-CEPS) با زئولیت Ag-NaY با نسبت‌های مولی ۱:۳۰ و ۱:۴۰، در حلال هپتان و در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)	نسبت ۱:۳۰	نسبت ۱:۴۰
۰	۱۰۰	۱۰۰
۲	۸۵/۱۷	۷۷/۲۰
۴	۶۷/۵۳	۵۳/۶۸
۸	۳۸/۶۱	۲۱/۸۲



شکل ۱۳- مکانیسم پیشنهادی جذب شبه‌عامل بر روی زئولیتAg-NaY [۵]

مراجع

1. Dishovsky, C., "Medical Treatment of Intoxications and Decontamination of Chemical Agents in the Area of Terrorist Attack", Springer, (**2006**).
2. FM 44-44, "Combined arms for air defence", .http://www.global security.org.
3. Szinicz, L., "History of Chemical and Biological Warfare Agents", Toxicology. Vol. 214, pp 167-181, (**2005**).
4. Bärlocher, C.h.; Meier, W.M.; Olson D.H., "Atlas of Zeolite Framework Types", Rev. Ed., Elsevier, Amsterdam. Vol. 18, pp. 147-160, (**2001**).
5. Kim, S.O.; Park, E.D.; Ko, E.Y., "Zeolite and Sorbent for Desurfurrization and Method of Preparing the Same", Patent 016, 25, 57 A1, (**2006**).
6. Koper O., Klabunde K..J., Martin L.S., Knappenberger K..B., Hladky L.L., Decker S.P., "Reactive nanoparticles as destructive adsorbents for biological and chemical contamination", US Pat. No. 0102136 A1, (**2008**).
7. Ghobarkar, H., Schläf, O, Guth U., "Zeolites – from Kitchen to Space", Prog. Solid. St. Chem.,vol. 27, pp. 29 – 73, (**1999**).
8. Milad, R., Nakisa, Y., Sahar, C., Mohammad, R. S., "Effect of Nanocrystalline Zeoliye Y on Meta-xylene Separation", Micropo. Mesopor. Mater, Vol. 11, pp.045, (**2011**).
9. Mahato, T.H., Prasad, G.K., Beer, S and Batram, K., "mMesoporous Manganese oxide nanobelts for decontamination of saron, sulphur mustard and CEPS by GC method", Meso and Micro,Elsevier, (**2009**).
10. Liliana, F., António M. F.,Gabriela B., Cristina Almeida-Aguiar., Isabel C., " Neves, Antimicrobial Activity of Faujasite Zeolites Doped with Silver Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 160, pp. 126-132 (**2012**).
11. Oliveira, M.L.M., Miranda, A.A.L., Barbosa C.M.B.M., Cavalcante C.L. Jr., Azevedo, D.C.S. and Rodriguez-Castellon, E., "Adsorption of Thiophene and Toluene on NaY Zeolites Exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II)", Fuel Vol. 88, pp. 1885-1892, (**2009**).
12. Alberto, C., Andrew, J., "A NaY Zeolite Synthesized from Colombian Industrial Coal by-Products: Potential Catalytic Application"; Catalysis Today. Elsevier, Vol. 8, pp.1-7, (**2012**).

Synthesis and Investigation of Zeolite Ag-NaY Catalyst with a Passive Defense Approach

S. L. Sharifi Al-e Hashem[1]

M. Sadeghi[2]

Abstract

In this research, Zeolite NaY was synthesized by hydrothermal method and then, by using ion-exchange method, silver ions were capsulated in the pores of Zeolite NaY. The morphology and the structure of samples have been identified and characterized via SEM/EDAX, XRD, FTIR and AAS techniques. The decontamination reaction of 2-chloroethyl phenyl sulfide (2-CEPS) has been investigated by zeolite Ag-NaY catalyst using the GC method. The analytical results of GC show that this zeolite can absorb about %76 2-CEPS after 24 hours (with a ratio of 1:20) at ambient temperature. The rate constant and half life reaction were calculated $4.125\times10^{+4}$ s, 1.68×10^{-5} s^{-1} respectively. It is evident that pseudo- active mustard decontamination as an important objective in passive defense has been studied.

Key Words: *Zeolite NaY,Zeolite Ag-NaY, 2-Chloro Ethyl Phenyl Sulfide, Decontamination, Passive Defense*

1- Imam Hossein Comprehensive University, Instructor and Academic Member
2- Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Imam Hossein Comprehensive University (Meyamsadeghi45@yahoo.com) - Writer in Charge