

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

## تهیه و شناسایی نانوکاتالیزور پالادیم بر پایه سیلیکا و کاربرد آن در واکنش‌های هک و سونوگاشیرا

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

دنیا ولیخانی

استاد راهنما

دکتر مهران غیائی



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی خانم دنیا ولیخانی  
تحت عنوان

**تهیه و شناسایی نانوکاتالیزور پالادیم بر پایه سیلیکا و کاربرد آن در واکنش‌های هک و  
سونوگاشیرا**

در تاریخ 1388/12/3 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مهران غیاثی

استاد راهنمای پایان نامه

دکتر شادپور ملک پور

استاد مشاور پایان نامه

دکتر حسن حداد زاده

استاد داور

دکتر امیر عبدالملکی

استاد داور

دکتر بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که به هر زبانی مذکور است و بر هر احسانی مشکور و در هر مکانی معبود، خداوندی که ما را به طریق علم و دانش رهنمون ساخت و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

خدای را بسی شاکرم که از روی لطف و کرم، پدر و مادری فداکار نصیب کرده تا در سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

مراتب سپاس صمیمانه خود را از استاد بزرگوار جناب آقای **دکتر مهران غیاثی** دارم که در تمام مراحل این تحقیق، با رهنمودهای ارزنده خود راهگشای اینجانب بوده است. آرزومندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سربلند باشند.

از اساتید ارجمند جناب آقای **دکتر ملک پور، دکتر حدادزاده و دکتر عبدالملکی** که با اظهارات ارزشمند خود مرا در تدوین این پایان نامه یاری نموده و زحمات داوری و بازخوانی آن را به عهده داشتند، کمال تشکر را دارم.

از همه اساتید محترم گروه شیمی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشته ام، تشکر و قدردانی می نمایم.

در پایان از دوستان عزیزم در آز.تحقیقاتی دکتر غیاثی خانم‌ها انصاری، صادقی و آقایان کریمی، آقابرداری، ارشدی و صداقت صمیمانه سپاسگذاری می نمایم.

دنیا ولیخانی

اسفند 1388

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این  
پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقديم به:

هر آنکه در این راه یاور من بود

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست جداول.....	یازده
فهرست اشکال.....	دوازده
چکیده.....	1

### فصل اول: مقدمه

1-1- معرفی کاتالیزور.....	2
2-1- تاریخچه.....	3
3-1- دسته بندی سیستم های کاتالیزوری.....	4
1-3-1- کاتالیزور همگن.....	6
2-3-1- کاتالیزور ناهمگن.....	6
4-1- خصوصیت کاتالیزور ناهمگن.....	6
1-4-1- فعالیت.....	6
2-4-1- گزینش پذیری.....	7
3-4-1- پایداری.....	8
5-1- مراحل انتخاب و بهینه کردن یک کاتالیزور برای واکنش مورد نظر.....	8
6-1- ترکیبات لازم برای تهیه کاتالیزور.....	9
1-6-1- پایه ی کاتالیزور.....	9
2-6-1- بهبوددهنده ها.....	9
3-6-1- نگهدارنده ها.....	10
7-1- چرخه کاتالیزوری.....	10
8-1- مشخصات اصلی کاتالیزورها.....	10
9-1- معرف های تثبیت شده.....	11
10-1- سیلیکا.....	16
11-1- واکنش های کوپلاژ کربن-کربن.....	18
1-11-1- واکنش سوزوکی.....	18
2-11-1- واکنش استایل.....	19
3-11-1- واکنش کربونیل سیون.....	19
4-11-1- واکنش سیانید دار کردن آریل هالیدها.....	19

- 12-1- واکنش هک ..... 19
- 13-1- واکنش سونو گاشیرا ..... 27

### فصل دوم: بخش تجربی

- 1-2- مواد مصرفی ..... 35
- 2-2- تجهیزات و دستگاه‌های استفاده شده ..... 35
- 3-2- مراحل انجام کار در این پروژه ..... 37
- 1-3-2 تهیه  $\text{Si-NH}_2$  ..... 37
- 2-3-2 تهیه  $\text{Si-Cyanuric-Cl}$  ..... 37
- 3-3-2 تهیه  $\text{Si-Cyanuric-SH}$  ..... 38
- 4-3-2 تهیه  $\text{Si-Cyanuric-SH-Pd}$  ..... 38
- 4-2- انجام واکنش هک توسط کاتالیست سنتز شده ..... 39
- 5-2- انجام واکنش سونو گاشیرا توسط کاتالیست سنتز شده ..... 40

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- 1-3- هدف ..... 41
- 2-3- طیف FT-IR ..... 43
- 3-3- آنالیز عنصری (CHNS) ..... 44
- 4-3- آنالیز ICP ..... 44
- 5-3- میکروسکوپ الکترونی ..... 47
- 6-3- آنالیز BET ..... 48
- 7-3- واکنش هک ..... 49
- 1-7-3 بررسی اثر زمان بر روی راندمان ..... 50
- 2-7-3 بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر روی راندمان ..... 61
- 3-7-3 بهینه کردن زمان ..... 61
- 4-7-3 بازیافت کاتالیزور ..... 61
- 5-7-3 مکانیسم واکنش ..... 62
- 8-3- واکنش سونو گاشیرا ..... 66
- 1-8-3 بررسی اثر دما بر روی پیشرفت واکنش ..... 69
- 2-8-3 بررسی اثر میزان کاتالیزور ..... 69



70.....	3-8-3 بررسی اثر حلال.....
71.....	4-8-3 بازیافت کاتالیزور.....
72.....	5-8-3 مکانیسم واکنش .....
72.....	9-3 مروری بر کارهای انجام شده در این پروژه.....
73.....	10-3 آینده‌نگری.....
74.....	مراجع.....
80.....	چکیده انگلیسی.....

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
16	1-1- نقاط ایزوالکتریک چندین اکسید.....
23	2-1- نتایج واکنش هک با استفاده از کاتالیزورهای FSM-SH-Pd, FSM-Pd, SiO <sub>2</sub> -SH-Pd.....
24	3-1- نتایج واکنش هک بر روی بستر SBA-15.....
24	4-1- نتایج واکنش هک توسط پالادیم تثبیت شده بر روی سیلیکای اصلاح شده.....
26	5-1- نتایج واکنش هک توسط نانو ذرات پالادیم بر روی بستر SBA-15.....
31	6-1- نتایج واکنش سونوگاشیرا توسط پالادیم تثبیت شده بر روی زئولیت.....
36	2-1- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پروژه.....
44	3-1- آنالیز عنصری (CHNS).....
49	3-2- مساحت سطح کل.....
61	3-3- بررسی اثر دما بر روی راندمان واکنش هک.....
61	3-4- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر روی راندمان واکنش هک.....
62	3-5- نتایج بازیافت کاتالیزور در واکنش هک.....
69	3-6- بررسی اثر میزان کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا.....
71	3-7- بررسی اثر حلال در واکنش سونوگاشیرا.....
71	3-8- بازیافت کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا.....
73	3-9- نتایج حاصل از واکنش سونوگاشیرا.....
74	3-10- نتایج حاصل از واکنش هک.....

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
1-1- اثر کاتالیزور و حضور تثبیت کننده در سخت شدن یک کاتالیزور.....	12
1-2- میزان بزرگ شدن حفره در نتیجه آمیختگی واحد اصلی (الف) به اجزاء بزرگتر.....	14
1-3- تشکیل منفذ در یک فرم جامد شده توسط پلیمریزاسیون خطی ترکیب اصلی.....	15
1-4- تشکیل سطح باردار شده روی یک بستر اکسید.....	15
1-5- اثر دما روی سیلیکا.....	17
1-6- واکنش سوزوکی با مشتقات آریل برمید.....	18
1-7- واکنش استایل با آریل یدید.....	19
1-8- واکنش کربونیل‌سیون با مشتقات آریل برمید و آریل یدید.....	19
1-9- واکنش سیانید دار کردن با مشتقات آریل یدید.....	19
1-10- واکنش هک با واکنشگر استیرن.....	20
1-11- مکانیسم تبدیل پالادیم (0) به پالادیم (+2).....	21
1-12- مکانیسم تبدیل پالادیم (+2) به پالادیم (+4).....	22
1-13- واکنش هک در حضور مایع یونی.....	23
1-14- واکنش هک بر روی بستر SBA-15.....	23
1-15- کاتالیزور پالادیم بر روی بستر اصلاح شده سیلیکا.....	24
1-16- واکنش هک توسط کاتالیزور پالادیم بر روی سیلیکای اصلاح شده.....	24
1-17- سه نوع کاتالیزور سنتز شده بر روی بتر سیلیکا.....	25
1-18- واکنش هک توسط کاتالیزورهای سنتز شده بر روی بستر سیلیکا.....	25
1-19- واکنش هک توسط نانوذرات پالادیم بر روی سیلیکاژل فلوئوردار.....	26
1-20- سنتز ناپروکسن توسط کاتالیزور پالادیم.....	27
1-21- ساختار اکتیل متوکسی سینامات.....	27
1-22- واکنش سونوگاشیرا با مشتقات آریل برمید و آریل یدید.....	27
1-23- چرخه کاتالیزوری واکنش سونوگاشیرا.....	28
1-24- کاتالیزور پالادیم سنتز شده بر بستر سیلیکا.....	29
1-25- پالادیم تثبیت شده بر روی بستر تیتانیم اکسید.....	29
1-26- پالادیم تثبیت شده بر روی MCM-41 اصلاح شده.....	30
1-27- واکنش سونوگاشیرا با مشتقات آریل یدید.....	30
1-28- واکنش سونوگاشیرا توسط پالادیم تثبیت شده بر روی زئولیت.....	31

- 29-1- پالادیم تثبیت شده بر روی سیلیکای اصلاح شده..... 32
- 30-1- واکنش سونوگاشیرا و محصولات بدست آمده از واکنش..... 32
- 31-1- پالادیم نشانده شده بر روی بستر اصلاح شده MCM-41..... 33
- 32-1- سنتز مشتقات فناترولین توسط واکنش سونوگاشیرا..... 33
- 1-2-  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ..... 37
- 2-2-  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-Cl}$ ..... 38
- 3-2-  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-SH}$ ..... 38
- 4-2-  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-SH-Pd}$ ..... 39
- 5-2- واکنش هک توسط کاتالیزور سنتز شده..... 39
- 6-2- واکنش سونوگاشیرا توسط کاتالیزور سنتز شده..... 40
- 1-3- ساختار  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ..... 41
- 2-3- ساختار  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-Cl}$ ..... 42
- 3-3- ساختار  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-SH}$ ..... 42
- 4-3- ساختار  $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-SH-Pd}$ ..... 43
- 5-3- مراحل سنتز کاتالیزور..... 45
- 6-3- طیف‌های FT-IR..... 46
- 7-3- نمونه‌ای از TEM با بزرگنمایی 100 نانومتر..... 47
- 8-3- نمونه‌ای از TEM با بزرگنمایی 50 نانومتر..... 48
- 9-3- واکنش هک با واکنشگرهای متیل آکریلات و یدوبنزن..... 49
- 10-3- کروماتوگرام واکنش متیل آکریلات و یدوبنزن..... 50
- 11-3- طیف MS متیل سینامات..... 51
- 12-3- نحوه قطعه قطعه شدن متیل سینامات..... 51
- 13-3- واکنش هک با واکنشگرهای متیل وینیل کتون و یدوبنزن..... 52
- 14-3..... 52
- 15-3..... 52
- 16-3- کروماتوگرام واکنش هک با واکنشگرهای متیل وینیل کتون و یدوبنزن..... 53
- 17-3- طیف MS 4-فنیل-3-بوتن-2-ان..... 54
- 18-3- نحوه قطعه قطعه شدن 4-فنیل-3-بوتن-2-ان..... 54
- 19-3- واکنش هک با واکنشگر استیرن و یدوبنزن..... 55
- 20-3- طیف MS فرم ترانس 1،2-دی‌فنیل اتیلن..... 55

- 21-3- طیف MS فرم سیس 1،2-دی فنیل اتیلن.....55
- 22-3- کروماتوگرام واکنش هک با واکنشگرهای استیرن و یدوبنز.....56
- 23-3- واکنش هک در حضور واکنشگرهای ترشیوبوتیل آکریلات و یدوبنز.....57
- 24-3- طیف MS ترشیوبوتیل سینامات.....57
- 25-3- کروماتوگرام واکنش هک با واکنشگرهای ترشیوبوتیل آکریلات و یدوبنز.....58
- 26-3- نحوه قطعه قطعه شدن ترشیوبوتیل سینامات.....59
- 27-3- واکنش هک با واکنشگرهای برموبنز و متیل آکریلات.....59
- 28-3- کروماتوگرام واکنش هک برموبنز و متیل آکریلات.....60
- 29-3- مکانیسم واکنش هک تبدیل پالادیم (+2) به پالادیم (+4).....64
- 30-3- مکانیسم واکنش هک تبدیل پالادیم (0) به پالادیم (+2).....65
- 31-3- واکنش سونوگاشیرا با آریل یدید.....66
- 32-3- طیف MS دی فنیل استیلن.....66
- 33-3- طیف MS 1،4-دی فنیل بوتادی ین.....67
- 34-3- کروماتوگرام واکنش سونوگاشیرا با آریل یدید.....67
- 35-3- واکنش سونوگاشیرا با آریل برمید.....68
- 36-3- کروماتوگرام واکنش سونوگاشیرا با آریل برمید.....69
- 37-3- مکانیسم واکنش سونوگاشیرا.....72

## چکیده:

امروزه بیشتر مطالعات انجام شده بر روی نانوذرات فلزی است. این ترکیبات به دلیل سطح زیادی که نسبت به حجمشان دارند در مقایسه با فرم حجیم خود از ویژگی‌های منحصر به فردی در زمینه‌های نوری، مغناطیسی، الکتریکی و شیمیایی برخوردار می‌باشند. در این میان نانوذرات فلزی واسطه از خاصیت کاتالیزوری بالایی برخوردار هستند. نانوذرات فلزی واسطه‌ای که به صورت محلول در واکنش فعالیت کاتالیزوری خود را انجام می‌دهند، مشکلاتی در زمینه بازیافت کاتالیزور را به همراه دارند. برای حل این مشکل، آنها را بر روی بستری جامد تثبیت می‌کنند که در این میان سیلیکا به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که دارد به عنوان بستری مناسب شناخته شده است. در میان فلزات واسطه پالادیم کاربرد زیادی در واکنش‌های کوپل شدن کربن-کربن دارد که شامل واکنش‌های هک، سونوگاشیرا، استایل، سوزوکی، سیانید دار شدن و کربونیل دار شدن می‌باشد. در این پروژه هدف اصلی سنتز نانوکاتالیزور جدیدی از پالادیم بر پایه سیلیکاژل است. بر این اساس ابتدا بستر توسط 3-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان آمین دار شد. سپس سیانوریک کلرید به بستر اصلاح شده اضافه گردید. برای نشان دادن پالادیم بر روی این بستر، 1، 2-اتان‌دی‌تیول به بستر افزوده و به این ترتیب بستر برای نشست پالادیم آماده شد. برای اطمینان از سنتز نانوکاتالیزور مورد نظر از تکنیک‌های FT-IR، BET، TEM، CHNS و ICP استفاده شد. در نهایت از این نانوکاتالیزور برای انجام واکنش‌های هک و سونوگاشیرا استفاده شد. برای افزایش راندمان و گزینش‌پذیری محصولات، شرایط مختلف واکنش از جمله دما، حلال، زمان واکنش و مقدار کاتالیزور مصرفی بهینه گردید. راندمان و گزینش‌پذیری محصولات با دستگاه GC دنبال شد و محصولات توسط تکنیک GC-MS شناسایی شد. بازیافت کاتالیزور نیز در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که تیول یک لیگاند مناسب برای پالادیم می‌باشد.

## کلمات کلیدی

نانوکاتالیزور، کاتالیزور ناهمگن، پالادیم، واکنش هک، واکنش سونوگاشیرا

## فصل اول

### مقدمه

#### 1-1 معرفی کاتالیزور<sup>1</sup>

اساساً کاتالیزور به عنوان یک ترکیب شیمیایی معرفی می‌شود که در حضور آن سرعت انجام واکنشی که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است، افزایش می‌یابد [1].

کاتالیزور سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد. سرعت یک واکنش به ثابت سرعت واکنش‌های بنیادی پیش بینی شده در یک مکانیسم بستگی دارد و کاتالیزور، مسیر و یا به عبارت دیگر مکانیسم جدیدی را در یک واکنش فراهم می‌کند تا بتواند پیش برود. انرژی فعال‌سازی مسیری که واکنش به کمک کاتالیزور طی می‌کند، کمتر از انرژی فعال‌سازی مسیری است که همان واکنش بدون کاتالیزور طی می‌کند. این واقعیتی است که علت سریع‌تر شدن واکنش را توجیه می‌کند. وقتی کاتالیزور به کار برده می‌شود، مولکول‌های نسبتاً بیشتری انرژی لازم برای یک برخورد مؤثر را پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، عده کل برخوردهای مؤثر در واحد زمان که موجب انجام واکنش می‌شود، افزایش می‌یابد.

کاتالیزورها علاوه بر سرعت، برگزینش‌پذیری واکنش نیز تأثیر می‌گذارند، بدون آنکه در وضعیت ترمودینامیکی اثری داشته باشند. کاتالیزور در ابتدا مواد اولیه واکنش‌دهنده را به هم نزدیک و احتمالاً فعال می‌سازد و آن‌ها را به محصول تبدیل می‌کند، سپس محصول از سطح کاتالیزور جدا می‌شود و جای خود را به مولکول‌های واکنش‌نده برای ادامه واکنش روی سطح کاتالیزور می‌دهد. در حقیقت می‌توان واکنش‌های کاتالیزوری را به صورت یک چرخه بسته در نظر گرفت که در ابتدا کاتالیزور وارد واکنش می‌شوند و سپس در انتهای چرخه به شکل اولیه خود بازیابی می‌شوند [2].

عمل یک کاتالیزور را کاتالیز کردن می‌گویند. «کاتا» کلمه‌ای یونانی و به معنی پایین و «لیزین» به معنی بیدار کردن

## 1-2 تاریخچه

قدمت استفاده از کاتالیزور به گذشته‌های دور باز می‌گردد. به عنوان مثال، می‌توان از کاربرد آن در تولید سرکه با واکنش تخمیر و همچنین استفاده از آن در تهیه صابون از چربی و روغن نام برد. اما آنچه از نظر علمی به آن استناد می‌شود مربوط به قرن نوزدهم میلادی می‌باشد [3]. در سال 1814، کیرشهف<sup>1</sup> به بررسی هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آن به گلوکز پرداخت. او اسید را به عنوان کاتالیزور در تولید گلوکز معرفی کرد و بدین ترتیب کاتالیزور پا به عرصه وجود گذاشت [4].

دومین گزارش از فعالیت کاتالیزوری مربوط به سال 1817 است که توسط هامفری داوی<sup>2</sup> ارائه شد. این محقق متوجه شد که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و این پدیده را این گونه توجیه کرد که در این آزمایش اکسایش انجام می‌شود بدون اینکه ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییر کند. در سال 1820 ادmond داوی<sup>3</sup> ذرات پلاتین را جایگزین سیم پلاتین کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. در ادامه فعالیت‌ها دو براینر<sup>4</sup> در سال 1823 با بررسی‌های بیشتر متوجه شد بخار اتانل با اکسیژن در حضور پلاتین واکنش داده و استیک اسید حاصل می‌شود. هنری<sup>5</sup> در سال 1824 نشان داد در فعل و انفعال هیدروژن و اکسیژن ترکیبی مانند اتیلن می‌تواند به عنوان بازدارنده و خنثی کننده نقش پلاتین عمل کرده و از این فعل و انفعال جلوگیری کند. فعالیت‌ها در زمینه کاتالیزور پلاتین ادامه پیدا کرد تا اینکه پرگرین فیلیپس<sup>6</sup> در سال 1831 اکسایش  $SO_2$  به  $SO_3$  را توسط این کاتالیزور و همچنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد. بعد از آن پیشرفت در زمینه کاتالیزور از دیدگاه علمی و تکنیکی محدود گردید و کشف کاتالیزورهای جدید صرفاً با شانس و تصادف همراه بود. به عنوان مثال، دماسنجی در مخلوط گرم سولفوریک اسید و نفتالین تصادفاً توسط گروب<sup>7</sup> شکسته شد و جیوه آزاد شده از آن نفتالین را اکسید و آن را به انیدرید فتالیک تبدیل کرد و بدین صورت جیوه به عنوان کاتالیزور در این زمینه شناخته شد [4].

در سال 1888 لودویگ<sup>8</sup> تبدیل هیدروکربن در فاز بخار به مخلوط هیدروژن و کربن منواکسید در حضور کاتالیزور نیکل را گزارش کرد. در همین سال جیمز دیوئر<sup>9</sup> جذب و واجذب اکسیژن را بر روی ذغال مورد بررسی قرار داد و بدین ترتیب مبداء پیدایش کارهای مربوط به جذب شیمیایی و جذب فیزیکی شد. ساباتیه<sup>10</sup> و ایپاتیف<sup>11</sup> در اوایل قرن بیستم فعالیت‌های جدیدی را در زمینه واکنش‌های آلی انجام دادند. در اولین

---

۱- Kirchhoff  
 ۲- Hamfry Davy  
 ۳- Edmond Davy  
 ۴- Dobreiner  
 ۵- Henry  
 ۶- Pergreen Philips  
 ۷- Grobe  
 ۸- Ludwing  
 ۹- James Dewar  
 ۱۰- Sabatieh  
 ۱۱- Ipatief



دهه قرن بیستم هابر و میتاش<sup>۱</sup> از هیدروژناسیون کاتالیزوری نیتروژن، آمونیاک را سنتز کردند. در سال 1836 برزیلیوس<sup>۲</sup> به بررسی اکتشافات انجام شده پرداخت. وی با مطالعه کارهای انجام شده طی 30 تا 40 سال، متوجه وجوه مشترکی در واکنش‌های شیمیایی گزارش شده گردید و چنین اظهار نظر کرد: «... من باید آن را توان کاتالیزوری مواد بنامم که واکنش‌ها توسط این توان کاتالیزوری انجام می‌شود. در واقع توان کاتالیزوری به این معناست که کاتالیزورها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش قادر به فعال ساختن واکنش دهنده‌ها در دمایی هستند که بدون حضور کاتالیزور انجام واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد.» [3].

کاربرد صنعتی کاتالیزورهای ناهمگن با هیدروژن‌دار کردن کربن‌مونواکسید، به وسیله کاتالیزور  $ZnO-Cr_2O_3$  به منظور تولید صنعتی متانل توسط یک شرکت آلمانی توسعه یافت و در سال 1923 تولید آن با ظرفیت روزانه بین 10 تا 20 تن شروع شد. در سال‌های اخیر، کالاهای گوناگون شیمیایی با ارزش سالانه بیش از 3/2 تریلیون دلار، با استفاده از کاتالیزورها و روش‌های گوناگون تهیه می‌شوند. تولید این حجم از مواد بدون استفاده از کاتالیزورهای مختلف ممکن نیست و بی‌شک بدون کاتالیزورها بشر در تهیه مواد مختلف مورد نیاز خود مانند کود شیمیایی، دارو، الیاف و ... با کمبود شدید روبرو می‌شود. در واقع 90 درصد همه مواد شیمیایی در مرحله‌ای از تولید مواد اولیه خود به استفاده از کاتالیزور نیاز دارند [4].

استاندارد زندگی در یک کشور با میزان مصرف مواد گوناگون و با ویژگی‌های متفاوت که در خدمت بشر قرار می‌گیرد، سنجیده می‌شود که تهیه این مواد با میزان و گستردگی کاربرد کاتالیزورهای مختلف در صنایع آن کشور ارتباط پیدا می‌کند، از طرفی استفاده از فرآورده‌های گوناگون با خواص و کاربرد ویژه در بستر یک محیط زیست سالم که سلامت و حیات انسانی را به بهترین نحو ممکن سازد، منطقی و مورد نظر است و از آن‌جا که استفاده از کاتالیزور به کاهش فرآورده‌های جانبی و بی‌مصرف در صنایع شیمیایی منتهی می‌شود، استفاده از آن در خدمت محیط زیست نیز خواهد بود.

امروزه استفاده از کاتالیزورهای مختلف در آگروز اتومبیل‌ها، در دودکش کارخانه‌ها و پساب‌های صنعتی و حتی خانگی در جهت حذف مواد سمی و آلوده‌کننده و یا تبدیل آن‌ها به مواد قابل تجزیه در طبیعت به شکل روز افزونی گسترش یافته است.

### 3-1 دسته‌بندی سیستم‌های کاتالیزوری

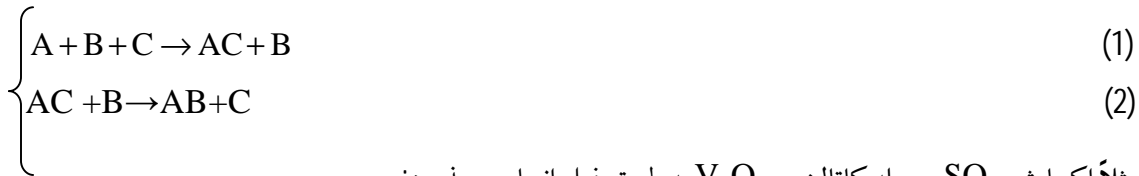
به طور کلی کاتالیزورها از نظر نحوه عمل بر روی واکنش‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول کاتالیزورهای مثبت<sup>۳</sup> به ماده یا مخلوطی اطلاق می‌شوند که با حضور در یک سیستم شیمیایی سرعت فعل و انفعال را افزایش می‌دهد ولی در محصول نهایی ظاهر نمی‌شود. کاتالیزور مثبت را در ساده‌ترین شکل می‌توان با فعل و انفعال عمومی زیر نشان داد. در این واکنش A و B در

۱-Habber and Mitasch

۲-Bersilios

۳-Positive Catalysts

حضور کاتالیزور C با یکدیگر واکنش داده و AB را تولید می نمایند حال آن که نهایتاً کاتالیزور C بدون تغییر باقی می ماند.



مثلاً اکسایش SO<sub>2</sub> بوسیله کاتالیزور V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به طریق ذیل انجام می پذیرد:



به طور کلی خاصیت یک کاتالیزور این است که به تعادل رسیدن یک فعل و انفعال را تسریع می نماید ولی قادر نیست شرایط تعادل را تغییر دهد، در ضمن در مقایسه با واکنش شیمیایی بدون کاتالیزور فعل و انفعالات کاتالیزوری در دمای کمتری انجام می شود.

دسته دوم کاتالیزورهای منفی<sup>۱</sup> به مواد یا مخلوط‌هایی اطلاق می شوند که سرعت پیشبرد یک فعل و انفعال را کاهش می دهند. کاتالیزورهای منفی در مقایسه با کاتالیزورهای مثبت چندان مورد مطالعه قرار نگرفته اند ولی در هر صورت در فعل و انفعالات از اهمیت خاصی برخوردارند. اهمیت صنعتی کاتالیزور منفی در مواردی مانند اکسایش روغن‌ها، چربی‌ها، ترکیبات ضد ضربه برای سوخت‌های موتور و جلوگیری از خوردگی فلزات بخوبی روشن می شوند.

همچنین کاتالیزورها با در نظر گرفتن فازی که در آن فعل و انفعالات انجام می شوند به دو گروه همگن<sup>۲</sup> و ناهمگن<sup>۳</sup> تقسیم می شوند.

الف) وقتی کاتالیزور با واکنش دهنده در یک فاز باشد و هیچ مرزی بین آن‌ها وجود نداشته باشد، واکنش کاتالیزوری را همگن یا یکنواخت می نامند.

ب) وقتی یک مرز فازی، کاتالیزور را از واکنش دهنده‌ها جدا می کند، از کاتالیز شدن هتروژن یا ناهمگن صحبت به میان می آید.

یک گروه بسیار مهمی از بیومولکول‌ها که در این تقسیم‌بندی نمی گنجد نیز وجود دارند. آنزیم‌ها جز هیچ دو دسته کاتالیزورهای همگن و ناهمگن نیستند. آن‌ها مولکول‌های پیچیده آلی بزرگی بوده که معمولاً پروتئینی هستند و یک کلونید آب‌گریز ایجاد می نمایند. چنین سیستمی، نه یک سیستم همگن است و نه ناهمگن، بلکه حدواسطی بین

۱-Negative Catalysts

۲-Homogeneous

۳-Heterogeneous

این دو است. بنابراین، بیوکاتالیزورها یا آنزیم‌ها باید کاملاً متفاوت از دو دسته دیگر مورد بررسی قرار گیرند [5،6 و7].

### 1-3-1 کاتالیزور همگن

این نوع از کاتالیزورها به دلیل هم‌فاز بودن با واکنشگرها باعث سهولت واکنش می‌شوند. کاتالیزورهای همگن در حالات زیراتفاق می‌افتند: 1) در فاز گازی، به عنوان مثال وقتی نیتروژن اکسید اکسیداسیون  $SO_2$  را کاتالیز می‌کند. 2) در فاز مایع، به عنوان مثال وقتی که اسیدها و بازها موتاراتاسیون<sup>1</sup> گلوکز را کاتالیز می‌کنند [7].

### 1-3-2 کاتالیزور ناهمگن

در اکثر موارد کاتالیزور ناهمگن، کاتالیزور جامدی است که از تماس با آن واکنشگرهای گازی یا مایع، متحول می‌شوند و در نتیجه خیلی اوقات عبارت « کاتالیزور تماسی » برای نامیدن کاتالیزور ناهمگن به کار می‌رود [1]. عمل کاتالیز شدن اساساً یک پدیده شیمیایی است. توانایی یک ماده برای عمل کردن بصورت یک کاتالیزور در یک سیستم ویژه به طبیعت شیمیایی آن بستگی دارد. در کاتالیزورهای ناهمگن باید به خواص شیمیایی سطح ماده انتخاب شده توجه نمود. البته این خواص از شیمی توده‌ی ماده‌ی جامد نیز تأثیر می‌پذیرد و بعضی از اطلاعات مفید در مورد فعالیت‌های سطحی کاتالیزورها از اطلاعات مربوط به خواص توده‌ی جامد حاصل می‌شود. برای آن که یک واکنش کاتالیزوری رخ دهد، باید یک فعل و انفعال شیمیایی بین کاتالیزور و سیستم واکنش‌دهنده رخ دهد، اما این فعل و انفعال نباید طبیعت شیمیایی کاتالیزور را تغییر دهد [7].

در صنایع مختلف شیمیایی، نفت و پتروشیمی بیشتر از فرآیندهای کاتالیزوری ناهمگن استفاده می‌شود. این فرآیندها را می‌توان در رابطه با فازی که در آن فعل و انفعالات انجام می‌شود بصورت زیر تعریف کرد:

کاتالیزور جامد، برای افزایش سرعت واکنش بین مایعات و یا گازها بکار می‌رود.

کاتالیزور مایع، برای افزایش سرعت واکنش بین مایعات مخلوط نشدنی یا مایعات و گازها بکار می‌رود.

### 1-4-4 خصوصیات کاتالیزور ناهمگن

هر کاتالیزوری دارای خصوصیتی است که در هنگام عمل آن کاتالیزور باید مدنظر قرار بگیرند. این خصوصیات به ویژه برای کاتالیزورهای ناهمگن حائز اهمیت می‌باشند، که به شرح زیر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

#### 1-4-1-1 فعالیت<sup>2</sup>

فعالیت کاتالیزور در ارتباط با سرعت واکنش تا رسیدن به مرحله تعادل مطرح می‌گردد. بسته به اینکه واکنش

<sup>1</sup> -Mutarotation

<sup>2</sup> -Activity

در چه راکتوری انجام بگیرد متفاوت است. فعالیت در یک راکتور پیوسته<sup>1</sup> و یا در یک راکتور ناپیوسته<sup>2</sup> اندکی با هم تفاوت دارند و این تفاوت در محاسبات در نظر گرفته می‌شوند. در بررسی فعالیت کاتالیزور ساده‌ترین روش ابتدایی‌ترین آن محاسبه درصد تبدیل<sup>3</sup> می‌باشد. به ویژه هنگامی که کاتالیزورها از نظر خصوصیات به هم نزدیک باشند یعنی دارای درصد یکسانی از فلز باشند، از طریق بدست آوردن درصد تبدیل می‌توان گفت کدام کاتالیزور از کاتالیزور دیگر از نظر فعالیت مناسب‌تر است.

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{\text{مقدار ماده واکنشگر تبدیل شده}}{\text{مقدار ماده واکنشگر اولیه}} \times 100$$

بر اساس این تعاریف کاتالیزوری از نظر فعالیت مناسب است که اولاً دارای درصد تبدیل بالایی باشد، ثانیاً این درصد تبدیل با گذشت زمان ثابت بماند که مطلب اخیر در برگیرنده خصوصیت دیگری از کاتالیزورها به نام پایداری است.

#### 1-4-2- گزینش پذیری<sup>4</sup>

در یک فعل وانفعال شیمیایی از زمان شروع تا زمان رسیدن به حالت تعادل ممکن است تعداد زیادی ترکیبات شیمیایی واسطه و یا انرژی آزاد تولید شود.

گزینش کاتالیزور در ارتباط با ترکیبات حدواسطه یا واسطه مطرح می‌شود. هر چه نوع کاتالیزور مورد استفاده، واکنش را در جهت تولید محصولات دلخواه سوق دهد به اصطلاح آن کاتالیزور گزینش‌پذیرتر است. گزینش معمولاً به فشار، دما و ترکیبات شرکت‌کننده در فعل و انفعال و همچنین طبیعت کاتالیزور بستگی دارد. گزینش معمولاً بر حسب درصد مصرف‌شونده‌ای که از آن محصول موردنظر حاصل می‌شود و نیز میزان تولید این محصول تعریف می‌شود و معمولاً تابعی از درجه تبدیل و شرایط فعل و انفعال است.

$$\text{گزینش} = \frac{\text{مقدار محصول تشکیل شده}}{\text{مقدار ماده اولیه تبدیل شده}}$$

یک کاتالیزور ممکن است از نظر گزینش، فعالیت و یا هر دو فاکتور مناسب باشد ولی در صورتی که تنوع محصولات در یک فعل و انفعال کاتالیزوری میسر باشد، فاکتور گزینش از اهمیت بیشتری برخوردار است. گرچه معمولاً افزایش دما باعث نقصان عمر کاتالیزور می‌شود ولی در عین حال فعالیت را بالا می‌برد. در صورتیکه فعل و انفعالات گرمازا باشد، افزایش دما باعث کاهش درصد تبدیل شده و دامنه فعل و انفعال بوسیله تعادل ترمودینامیکی محدود می‌شود. از این رو برای حالت عمومی واکنش گرمازا نظیر  $A \rightarrow B \rightarrow C$  اگر B محصول موردنظر است

۱-Contineous  
 ۲-Uncontineous  
 ۳-Conversion  
 ۴-Selectivity