





گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش  
شیمی معدنی)

عنوان:

**محبوس کردن کمپلکس‌های شیفباز فلزات واسطه  
درون نانو حفرات زئولیت Y: تهیه، شناسایی  
و مطالعات کاتالیستی**

استاد راهنما:

**دکتر مژگان زنده دل**

استاد مشاور:

**دکتر حمید خانمحمدی**

توسط:

**معصومه مختاری**

وری شهر 1388



Department of Chemistry

M.SC.Thesis (Inorganic Chemistry)

**Subject**

**Encapsulation of transition metal salen- Schiff base complexes in nanodimensional pores of zeolite Y: Preparation, characterization and catalytic study**

**Researcher**

*Masoumeh Mokhtari*

**Advisor:**

*Dr. Zendehtel*

**Reader:**

*Dr. Khanmohamadi*

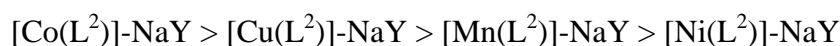
Arak University

September-2009

## چکیده

فرایند اکسایش یکی از مهم‌ترین واکنش‌های متابولیسم در موجودات زنده است. آنزیم‌های بسیاری شناخته شده‌اند که کاتالیزورهای واکنش‌های فوق می‌باشند. به منظور شبیه‌سازی سیستم‌های آنزیمی تحقیقات وسیعی جهت تهیه پورفیرین‌ها، فتالوسیانین‌ها و بازهای شیف صورت گرفته است که در واقع مدل‌هایی از موقعیت‌های فعال آنزیمی می‌باشند. به علاوه امروزه مطالعات وسیعی جهت جای‌گزینی قسمت پروتئینی آنزیم‌های طبیعی با بسترهایی با چارچوب ساختاری مشخص نظیر زئولیت‌ها صورت گرفته است. در این تحقیق سعی ما بر این بود که به تقلید از سیستم‌های طبیعی کاتالیزورهای جدیدی با استفاده از کمپلکس‌های بازشیف فلزات واسطه محبوس شده در زئولیت Y تهیه نماییم. به این منظور پس از مبادله یون‌های  $Mn(II)$ ،  $Ni(II)$ ،  $Co(II)$  و  $Cu(II)$  با زئولیت Y آن را با لیگاند لیگاند N, N - بیس (۳، ۵ - دی ترشیو بوتیل سالیسیلیدن) - ۲، ۲ - دی متیل ۱، ۳ - دی آمینو پروپان از طریق روش لیگاند انعطاف‌پذیر مجاور نموده و کاتالیزورهای ناهمگن  $[M(L^2)]/NaY$  (M: Mn, Co, Ni, Cu) به دست آمد. کاتالیزورهای فوق با استفاده از داده‌های آنالیز عنصری، آنالیز XRD، طیف سنجی FTIR، DRS و آنالیز TGA و مساحت سطح (BET) شناسایی شدند.

کاتالیزورهای ناهمگن فوق جهت اکسایش بنزیل الکل با ترشیو بوتیل هیدرو پراکساید (TBHP) به عنوان اکسیدان در حلال استو نیتریل مورد استفاده قرار گرفت. محصولات به دست آمده با استفاده از گاز کروماتوگرافی مورد شناسایی قرار گرفتند. بر اساس نتایج GC بنزآلدهید و بنزوئیک‌اسید به عنوان محصولات اصلی تشخیص داده شد. بالاترین درصد تبدیل مولی مربوط به کاتالیزور  $[Co(L^2)]/NaY$  است. ترتیب فعالیت این کاتالیزورها به صورت زیر است:



عوامل متعددی از جمله: حلال، اکسنده، غلظت کاتالیزور و... بر روی درصد تبدیل محصول در واکنش اکسایش بنزیل الکل تاثیر می‌گذارد. عوامل فوق بررسی و بهترین شرایط برای واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل در نظر گرفته شد. مکانیسم تشخیص داده شده برای واکنش یک مکانیسم رادیکالی است.

## فهرست

عنوان.....صفحه

### فصل اول : مقدمه

#### ۱-۱- زئولیت‌ها

- ۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها ..... ۱
- ۲-۱-۱- ساختار زئولیت‌ها ..... ۲
- ۳-۱-۱- تاریخچه‌ی کاربرد زئولیت‌ها ..... ۳
- ۴-۱-۱- دسته‌بندی زئولیت‌ها ..... ۷
- ۵-۱-۱- زئولیت Y ..... ۱۰
- ۶-۱-۱- توزیع کاتیون‌ها در فاجاسیت ..... ۱۲

#### ۲-۱- بازشیف‌ها

- ۱-۲-۱- مقدمه‌ای بر بازشیف‌ها ..... ۱۴
- ۲-۲-۱- تعریف و تهیه بازشیف‌ها ..... ۱۵
- ۳-۲-۱- بازشیف‌های چهاردندانه‌ای ..... ۱۷
- ۱-۳-۲-۱- مشتقات  $\beta$  - دی‌کتون‌ها ..... ۱۸
- ۲-۳-۲-۱- مشتقات سالیسیل آلدهید ..... ۱۹
- ۴-۲-۱- کاربرد کمپلکس‌های بازشیف‌ها ..... ۲۰

### فصل دوم: کمپلکس‌های محبوس شده درون نانو حفرات زئولیت

- ۱-۲- شیمی میزبان (زئولیت Y) - میهمان (کمپلکس‌های بازشیف) ..... ۲۲

۲۲	..... ۱-۱-۲- مقدمه‌ای بر شیمی میزبان (ژئولیت Y) - میهمان (کمپلکس‌های بازشیف)
۲۵	..... ۲-۱-۲- شیمی میزبان - میهمان
۳۰	..... ۳-۱-۲- خاصیت اکسندگی و کاهندگی
۳۰	..... ۴-۱-۲- تهیه غربال‌های مولکولی اکسایشی - کاهشی
۳۱	..... ۵-۱-۲- محبوس کردن کمپلکس‌های فلزهای واسطه درون غربال‌های مولکولی
۳۳	..... ۶-۱-۲- روش‌های محبوس کردن کمپلکس درون غربال‌های مولکولی
۳۳	..... ۱-۶-۱-۲- روش لیگاند انعطاف پذیر (درون پویا)
۳۴	..... ۲-۶-۱-۲- روش تهیه کشتی -درون -بطری
۳۵	..... ۳-۶-۱-۲- استفاده از کمپلکس فلز به‌عنوان قالب‌گیر در هنگام سنتز
۳۶	..... ۷-۱-۲- عوامل موثر در کاربرد غربال‌های مولکولی اکسایشی و کاهشی
۳۶	..... ۱-۷-۱-۲- اثر ساختار غربال مولکولی
۳۷	..... ۲-۷-۱-۲- اثر نوع اکسید کننده
۳۷	..... ۳-۷-۱-۲- اثر نوع حلال
۳۷	..... ۸-۱-۲- شستشوی یون فاز
۳۸	..... ۹-۱-۲- کاربرد
	..... ۲-۲- تکنیک‌های شناسایی ترکیبات میزبان (ژئولیت Y) - میهمان (کمپلکس‌های بازشیف)
۴۰	..... بازشیف)
۴۲	..... ۱-۲-۲- روش پراش پرتو X (XRD)
۴۶	..... ۲-۲-۲- روش طیف سنجی زیرقرمز (IR)
۴۹	..... ۳-۲-۲- طیف‌سنجی UV- Vis
۵۰	..... ۴-۲-۲- آنالیز حرارتی (TGA, DSC)
۵۲	..... ۵-۲-۲- مساحت سطح (BET)

## فصل سوم: عملیات تجربی

۵۳	..... ۱-۳- دستگاهها
۵۳	..... ۱-۱-۳- طیف سنج مادون قرمز (FT - IR)
۵۳	..... ۲-۱-۳- پراش اشعه X (XRD)
۵۳	..... ۳-۱-۳- آنالیز حرارتی (DSC , TGA)
۵۳	..... ۴-۱-۳- طیف سنج الکترونی (DRS)
۵۳	..... ۵-۱-۳- دستگاه GC
۵۴	..... ۶-۱-۳- دستگاه آنالیز عنصری
۵۴	..... ۲-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده
	..... ۳-۳- آزمایشها
۵۵	..... بخش اول - سنتز کمپلکس های باز شیف در محیط ناهمگن
۵۵	..... آزمایش ۱- تهیه زئولیت NaY به عنوان بستر کاتالیزور
۵۵	..... آزمایش ۲- ساخت زئولیت های حاوی فلزات واسطه به روش تبادل یونی
۵۶	..... آزمایش ۳- تهیه کمپلکس های باز شیف سالن $H_2L^2$ درون نانو حفره های زئولیت Y
۵۷	..... بخش دوم- بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس های ناهمگن سنتز شده
۵۷	..... آزمایش ۱- انجام واکنش اکسیداسیون الکل با کاتالیزورهای ناهمگن مختلف
۵۷	..... بخش سوم - بررسی اثر عوامل مختلف بر واکنش اکسایش بنزیل الکل
۵۷	..... آزمایش ۱- بررسی اثر نوع حلال
۵۸	..... آزمایش ۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۵۸	..... آزمایش ۳- بررسی اثر نوع اکسید کننده
۵۸	..... آزمایش ۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست بازیابی شده

## فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۹	..... ۱-۴: مقدمه
۶۰	..... ۲-۴: بررسی طیف FT-IR
۶۱	..... ۱-۲-۴: بررسی طیف مادون قرمز زئولیت Y
۶۱	..... ۲-۲-۴: بررسی طیف مادون قرمز M-NaY
۶۳	..... ۳-۲-۴: بررسی طیف مادون قرمز لیگاند $H_2L^2$
۶۳	..... ۴-۲-۴: بررسی طیف مادون قرمز $[M(L^2)]/NaY$
۶۶	..... ۳-۴: بررسی طیف XRD
۶۶	..... ۱-۳-۴: بررسی الگوی XRD نانو ساختارهای $(M:Mn,Co,Ni,Cu)$ , $[M(L^2)]-NaY$
۶۷	..... ۴-۴: بررسی طیف DRS
۶۷	..... ۱-۴-۴: بررسی طیف الکترونی نانو ساختار $[Mn(L^2)]/NaY$
۶۷	..... ۲-۴-۴: بررسی طیف الکترونی نانو ساختار $[Co(L^2)]/NaY$
۶۸	..... ۳-۴-۴: بررسی طیف الکترونی نانو ساختار $[Ni(L^2)]/NaY$
۶۸	..... ۴-۴-۴: بررسی طیف الکترونی نانو ساختار $[Cu(L^2)]/NaY$
۶۹	..... ۵-۴: آنالیز حرارتی (DSC , TGA)
	..... ۱-۵-۴: بررسی طیف آنالیز گرمایی نانوساختارهای $[M(L^2)]/NaY$
۷۰	..... (M:Mn,Co,Ni,Cu)
۷۲	..... ۶-۴: آنالیز عنصری ترکیبات $[M(L^2)]/NaY$
۷۵	..... ۷-۴: مساحت سطح (BET)
۷۶	..... ۸-۴: اهمیت واکنش های اکسایش کاتالیزوری
	..... ۹-۴: بررسی واکنش اکسایش الکلها در حضور کاتالیزور $[M(L^2)]/NaY$
۷۶	..... ( M:Mn,Co,Ni,Cu)



۷۶	..... اثر نوع فلز مرکزی بر اکسایش بنزیل الکل
۷۸	..... مقایسه کاتالیزگر همگن و ناهمگن
۸۰	..... اکسایش بنزیل الکل توسط TBHP در حضور کاتالیزور ناهمگن
۸۱	..... اثر نوع اکسید کننده در واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل
۸۲	..... اثر مقدار کاتالیزور در اکسایش بنزیل الکل
۸۴	..... بررسی اثر بازیابی کاتالیزور ناهمگن
۸۶	..... بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل
۸۷	..... مکانیسم واکنش
۸۹	..... نتیجه گیری
۹۱	..... مقایسه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن
۹۳	..... طیف‌ها
۱۱۷	..... منابع

پیوست

چکیده انگلیسی

## فهرست طیف‌ها

عنوان..... صفحه

- طیف شماره ۱: طیف FT-IR لیگاند N,N - بیس (۳، ۵- دی ترشیو بوتیل سالیسیلیدن) -
- ۹۳ ..... ۲، ۲ - دی متیل ۱، ۳ - دی آمینو پروپان به صورت قرص KBr
- ۹۴ ..... طیف شماره ۲: طیف FT-IR زئولیت Y به صورت قرص KBr
- ۹۵ ..... طیف شماره ۳: طیف FT-IR زئولیت Mn-NaY به صورت قرص KBr
- ۹۶ ..... طیف شماره ۴: طیف FT-IR زئولیت Co-NaY به صورت قرص KBr
- ۹۷ ..... طیف شماره ۵: طیف FT-IR زئولیت Ni-NaY به صورت قرص KBr
- ۹۸ ..... طیف شماره ۶: طیف FT-IR زئولیت Cu-NaY به صورت قرص KBr
- ۹۹ ..... طیف شماره ۷: طیف FT-IR زئولیت [Mn(L<sup>2</sup>)]-NaY به صورت قرص KBr
- ۱۰۰ ..... طیف شماره ۸: طیف FT-IR زئولیت [Co(L<sup>2</sup>)]-NaY به صورت قرص KBr
- ۱۰۱ ..... طیف شماره ۹: طیف FT-IR زئولیت [Ni(L<sup>2</sup>)]-NaY به صورت قرص KBr
- ۱۰۲ ..... طیف شماره ۱۰: طیف FT-IR زئولیت [Cu(L<sup>2</sup>)]-NaY به صورت قرص KBr
- ۱۰۳ ..... طیف شماره ۱۱: الگوی XRD ترکیب نانو ساختار NaY
- ۱۰۴ ..... طیف شماره ۱۲: الگوی XRD ترکیب نانو ساختار [Mn(L<sup>2</sup>)]-NaY
- ۱۰۵ ..... طیف شماره ۱۳: الگوی XRD ترکیب نانو ساختار [Co(L<sup>2</sup>)]-NaY
- ۱۰۶ ..... طیف شماره ۱۴: الگوی XRD ترکیب نانو ساختار [Ni(L<sup>2</sup>)]/ NaY
- ۱۰۷ ..... طیف شماره ۱۵: الگوی XRD ترکیب نانو ساختار [Cu(L<sup>2</sup>)]-NaY
- ۱۰۸ ..... طیف شماره ۱۶: طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار [Mn(L<sup>2</sup>)]-NaY
- ۱۰۹ ..... طیف شماره ۱۷: طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار [Co(L<sup>2</sup>)]-NaY

- طیف شماره ۱۸: طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار [Ni(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۰
- طیف شماره ۱۹: طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار [Cu(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۱
- طیف شماره ۲۰: ترموگرام TGA-DSC, NaY ..... ۱۱۲
- طیف شماره ۲۱: ترموگرام TGA-DSC, [Mn(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۳
- طیف شماره ۲۲: ترموگرام TGA-DSC, [Co(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۴
- طیف شماره ۲۳: ترموگرام TGA-DSC, [Ni(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۵
- طیف شماره ۲۴: ترموگرام TGA-DSC, [Cu(L<sup>2</sup>)]-NaY ..... ۱۱۶

## فهرست شکل‌ها، جداول و نمودارها

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۱: نمونه‌ای از واکنش‌های کاتالیز شده توسط زئولیت‌ها .....	۶
شکل (۱-۱) واحدهای ساختمانی ثانویه .....	۸
شکل (۲-۱) واحدهای ساختمانی چند وجهی‌های بزرگ تر .....	۸
شکل (۳-۱) تصویر شماتیک ساختارهایی با کانال‌های: (a) موازی (یک بعدی) (b) نردبانی (دو بعدی) (c) درهم رونده (سه بعدی) .....	۹
شکل (۴-۱) واحد سودالیت .....	۱۰
شکل (۵-۱) نمایش زئولیت فاجاسیت .....	۱۱
شکل (۶-۱) قطر حفرات زئولیت های $Y$ , $A$ .....	۱۲
شکل (۷-۱) ساختار سلول واحد زئولیت‌های خانواده فاجاسیت ( $Y$ , $X$ ) و نواحی که کاتیون‌های قابل تعویض اشغال می‌کنند. ....	۱۳
شکل (۸-۱) رایج‌ترین روش تهیه‌ی باز شیف .....	۱۶
شکل (۹-۱) گونه‌های مختلف ترکیبات بازشیف چهار دندان‌ای .....	۱۷
شکل (۱۰-۱) بازهای شیف چهار دندان‌ای با پل مرکزی اتیلن دی آمین .....	۱۸
شکل (۱۱-۱) توتومری $acacen H_2$ .....	۱۸
شکل (۱۲-۱) توتومر آلدیمین (a) و توتومر کتو آمین در دو فرم رزونانسی (b) و (b')	۲۰
$H_2$ تنها نصف مولکول نشان داده شده است. ....	۲۰
شکل (۱-۲) تهیه کمپلکس‌های ناهمگن به روش لیگاند انعطاف پذیر .....	۳۴
شکل (۲-۲) تهیه کاتالیست ناهمگن به روش کشتی درون بطری .....	۳۵
جدول ۱-۲: ابعاد حفره و ابعاد ساختار غربال ملکولی .....	۳۶
شکل (۳-۲) برخورد نور تک‌فام پرتو $X$ با زاویه $\theta$ و طول موج $\lambda$ با صفحه‌های بلوری به فاصله $d$ .....	۴۳

۴۴	..... شکل (۴-۲) نمونه‌ای از کارت ASTM
۴۵	..... شکل (۵-۲) الگوی XRD مربوط به زئولیت NaY
۴۶	..... شکل (۶-۲) الگوی XRD (a) NaY, (b) Cu(II)-NaY, (c) [Cu(sal-dach)]/ NaY
۴۷	..... شکل (۷-۲) طیف زیر قرمز میانی زئولیت NaY
۴۹	..... شکل (۸-۲) FTIR (a) NaY و (b) [Mn (salophen)]/ NaY
۵۰	..... شکل (۹-۲) طیف الکترونی (a) [Cu(sal-dach)] و (b) [Cu(sal-dach)]/ NaY
۵۱	..... شکل (۱۰-۲) ترموگرام های TGA, DSC زئولیت NaY
۵۴	..... شکل (۱-۳) شمایی از لیگاند $H_2L^2$
۵۶	..... شکل (۲-۳) قرار دادن کمپلکس درون نانو حفرات زئولیت به شیوه لیگاند انعطاف پذیر
۶۲	..... جدول ۴-۱: داده‌های FT-IR ترکیبات NaY و M(II)-NaY (M: Mn,Co,Ni,Cu)
۶۳	..... جدول ۴-۲: داده‌های FT-IR لیگاند $H_2L^2$
	..... جدول ۴-۳: داده‌های DRS,FT-IR ترکیبات $H_2L^2$ و [M(L <sup>2</sup> )]-NaY ،
۶۴	..... (M:Mn,Co,Ni,Cu)
۶۵	..... شکل (۱-۴) مقایسه طیف FT-IR ترکیبات NaY، Cu(L <sup>2</sup> )، [Cu(L <sup>2</sup> )]-NaY
۶۹	..... شکل (۲-۴) طیف UV-Vis [Cu(L <sup>2</sup> )]-NaY(a) و [Cu(L <sup>2</sup> )](b)
	..... جدول ۴-۴: نتایج آنالیز گرمایی کمپلکس‌های ناهمگن [M(L <sup>2</sup> )]-NaY ،
۷۱	..... (M:Mn,Co,Ni,Cu)
	..... جدول ۴-۵: نتایج آنالیز عنصری مربوط به NaY، [M(L <sup>2</sup> )]-NaY ،
۷۴	..... (M:Mn,Co,Ni,Cu)
	..... جدول ۴-۶: داده‌های مساحت سطح و حجم حفره برای کمپلکس‌های [M(L <sup>2</sup> )]-NaY ،
۷۵	..... (M:Mn,Co,Ni,Cu)
۷۷	..... جدول ۴-۷: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
	..... نمودار ۴-۱: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
۷۸	..... توسط TBHP در حضور نانو ساختارهای [M(L <sup>2</sup> )]-NaY در حلال استونیتریل

- ۷۹ نمودار ۲-۴: درصد تبدیل به محصولات در اکسایش همگن و ناهمگن بنزیل الکل توسط TBHP
- نمودار ۳-۴: اثر حضور لیگاند در اطراف فلز مرکزی بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری
- ۸۰ محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل توسط TBHP در حلال استونیتریل .....  
جدول ۸-۴: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
- ۸۱ توسط TBHP و  $H_2O_2$  .....  
نمودار ۴-۴: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
- ۸۲ توسط TBHP و  $H_2O_2$  .....  
نمودار ۵-۴: بررسی اثر غلظت  $[Co(L^2)]-NaY$  در فعالیت کاتالیزی آن در اکسایش ناهمگن
- ۸۲ بنزیل الکل .....  
نمودار ۶-۴: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
- ۸۳ توسط TBHP در غلظت‌های مختلف از کاتالیزور  $[Co(L^2)]-NaY$  .....  
نمودار ۷-۴: درصد تبدیل و گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن بنزیل الکل
- ۸۴ توسط TBHP در حلال استونیتریل در حضور نانو ساختارهای  $[Co(L^2)]-NaY$  بازیابی شده ..  
نمودار ۸-۴: درصد تبدیل به محصولات در اکسایش ناهمگن بنزیل الکل توسط TBHP در
- ۸۵ حضور نانو ساختارهای  $[Co(L^2)]-NaY$  تازه و بازیابی شده .....  
نمودار ۹-۴: بررسی اثر حلال در فعالیت کاتالیزی  $[Co(L^2)]-NaY$  در اکسایش ناهمگن بنزیل
- ۸۶ الکل .....  
نمودار ۱۰-۴: درصد تبدیل به محصولات در اکسایش ناهمگن بنزیل الکل توسط TBHP در
- ۸۷ حضور نانو ساختارهای  $[Co(L^2)]-NaY$  در حلال‌های مختلف .....
- ۸۸ طرح (۴-۱) مکانیسم واکنش اکسیداسیون بنزیل الکل با کاتالیست ناهمگن در حضور TBHP .....

## ۱-۱- زئولیت‌ها

## ۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها

واژه زئولیت از ریشه یونانی زئو<sup>۱</sup> به معنی جوشش و لیتوس<sup>۲</sup> به معنی سنگ است [۱]. زئولیت‌ها ترکیبات حفره دار آلومینوسیلیکات هستند که دارای خواص و کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند [۲]. زئولیت‌ها در اثر حرارت آب از دست می‌دهند [۱]. این ترکیبات دارای شبکه سه بعدی می‌باشند. که از عناصر گروه اول، مانند سدیم و پتاسیم و یا از عناصر گروه دوم، مانند منیزیم و کلسیم تشکیل یافته‌اند [۳]. نخستین بار شیمی‌دان و کانی‌شناس سوئدی به نام اکسل فردریک کرونستدت<sup>۳</sup> در سال ۱۷۵۹ این ترکیبات را زئولیت نامید.

در واقع بیش از ۲ قرن است که از شناخت زئولیت‌ها می‌گذرد. زئولیت‌ها به‌طور کلی به دو دسته طبیعی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. زئولیت‌های طبیعی در اثر دما و فشار زیاد مواد رسوبی در حفره‌ها و شکاف‌های صخره‌ها ایجاد می‌شوند. این زئولیت‌ها نخستین بار در صخره‌های آتشفشانی به دست آمدند و تاکنون بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی شناخته شده است [۲].

از انواع زئولیت‌های طبیعی می‌توان به مواردی مثل: زئولیت چابازیت<sup>۴</sup> (با بلورهای تری گونال)، زئولیت هیولاندیت<sup>۵</sup> (دارای ساختار لایه ای با بلورهای مونوکلینیک) و زئولیت ناترولیت<sup>۶</sup> و تامسونیت<sup>۷</sup> (دارای ساختار رشته‌ای که هر رشته نمایان‌گر یک منشور بلند است) اشاره کرد [۴].

---

<sup>۱</sup> - Zeo

<sup>۲</sup> - Lithos

<sup>۳</sup> - Axel Fredric Cronstedet

<sup>۴</sup> - Chabazite

<sup>۵</sup> - Heulandite

<sup>۶</sup> - Natrolite

<sup>۷</sup> - Thamsonite

زئولیت‌های سنتزی از محلول‌های نمک‌های معدنی و درپاره‌ای موارد با استفاده از مولکول‌های آلی که به‌عنوان قالب‌گیر<sup>۱</sup> عمل می‌کنند سنتز می‌شوند [۲]. اولین زئولیت سنتزی در سال ۱۸۹۰ توسط دولتر<sup>۲</sup> ساخته شد [۳]. هر چند که بسیاری از زئولیت‌های سنتزی دارای گونه‌های مشابه انواع طبیعی هستند، اما برای برخی از زئولیت‌های سنتزی نوع طبیعی آن یافت نشده است. زئولیت‌های سنتزی به‌دلیل خلوص بالا، در دسترس بودن، تشکیل شدن از یک نوع خاص و نه مخلوط، و از همه مهم‌تر اندازه روزنه‌های ویژه نسبت به انواع طبیعی در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۵].

### ۱-۱-۲- ساختار زئولیت‌ها

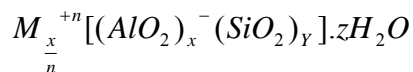
زئولیت‌ها دارای شبکه سه بعدی هستند که از به‌هم پیوستن چهاروجهی‌ها  $TO_4$  (T اتم‌های Si, Al) تشکیل شده‌اند. این چهاروجهی‌ها به‌وسیله اتم‌های اکسیژن به‌یکدیگر متصل می‌شوند. به‌طوری که هر کدام از چهار اکسیژن بین چهاروجهی سیلیسیم و یا آلومینیم قرار می‌گیرد و بار ۲- اکسیژن برای دو اتم مرکزی دو چهاروجهی محاسبه می‌شود. به‌همین دلیل برای هر اتم اکسیژن بار ۱- در نظر گرفته می‌شود. هر سیلیسیم بار ۴+ دارد که به‌وسیله چهار اتم اکسیژن خنثی می‌شود پس چهاروجهی  $SiO_4$  از نظر بار الکتریکی خنثی است هر آلومینیم بار ۳+ دارد که به‌وسیله چهار اتم اکسیژن اطرافش احاطه می‌شود پس چهاروجهی  $AlO_4$  از نظر بار الکتریکی خنثی نیست و دارای بار الکتریکی ۱- است. این بار الکتریکی منفی به‌وسیله کاتیون‌ها به‌ویژه کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و یا کاتیون هیدروژن و حتی کاتیون‌های آلی کوچک جبران می‌شود [۶].

<sup>1</sup> - Template

<sup>2</sup> - Dolter



فرمول مولکولی زئولیت‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:



$M^{+n}$  کاتیونی است که بار منفی چهاروجهی آلومینیوم را خنثی کرده‌است. این کاتیون‌های فلزی خنثی کننده بار شبکه که جزء اسکلت نیستند، می‌توانند با یون‌های دیگر تعویض شوند. مولکول‌های آب حجم باقی‌مانده درون شبکه ساختاری را پر می‌کنند. آب درون بلور زئولیت می‌تواند به وسیله حرارت خارج شود. و این از دست دادن آب بدون تخریب شبکه کریستالی زئولیت است.

### ۱-۱-۳- تاریخچه کاربرد زئولیت‌ها

بارر<sup>۱</sup> در سال ۱۹۴۵ نخستین کاربرد را برای زئولیت‌ها با استفاده از گونه طبیعی چابازیت گزارش کرد. از آن تاریخ این ترکیب‌ها به‌عنوان غربال مولکولی مورد استفاده قرار گرفتند [۷]. از سال ۱۹۵۴ به بعد این ترکیب‌ها به‌عنوان جذب‌کننده برای جداسازی و خالص‌سازی‌های صنعتی به‌کار رفتند. استفاده از زئولیت‌ها در فرایند پتروشیمی از سال ۱۹۶۰ متداول شده و در سال ۱۹۷۹ رشد تجاری زئولیت‌ها به‌عنوان غربال‌های مولکولی قابل توجه بود [۲].

به‌طور کلی کاربرد عمده جاذب‌های زئولیتی در صنعت شامل سه بخش جداسازی و تصفیه مایعات صنعتی، فرایندهای جداسازی هیدروکربن‌ها [۹] و جداسازی اکسیژن از هوا است [۱۰]. سه عامل شیمی ساختاری، فراوانی، قابلیت دسترسی و ارزش اقتصادی مهم‌ترین عامل‌های تعیین‌کننده تجاری و صنعتی زئولیت‌ها هستند. در شیمی ساختاری تعداد بار و ترکیب شیمیایی شبکه زئولیت از عوامل مهم به‌شمار می‌روند. برای مثال هرچه درصد سیلسیم در

<sup>۱</sup> - Barrer

زئولیت‌ها افزایش یابد، پایداری بیشتری را نسبت به افزایش دما نشان می‌دهند [۱۱]. وضعیت هندسی و وجود اجزای غیر ساختاری نظیر آب، کاتیون‌ها و سایر مولکول‌های به‌دام افتاده تعیین‌کننده حجم حفره‌های داخلی هستند. توانایی تبادل یون، تأثیر مطلوب در واکنش‌های کاتالیستی، پایداری زیاد در شرایط متفاوت، توانایی در جذب گاز، بخار و مایع از جمله ویژگی‌های مهم زئولیت‌ها هستند. جداسازی فلزهای سنگین از قبیل سرب، مس، روی از آب‌ها و برطرف کردن یون‌های سخت  $Mg^{+2}$  و  $Ca^{+2}$  در آب (شوینده‌ها) از دیگر کاربردهای زئولیت‌ها است.

خواص کاتالیستی زئولیت‌ها به ماهیت حفره‌های آن بستگی دارد. آن‌ها می‌توانند به‌صورت تجاری در واکنش‌های پتروشیمی مانند هیدروکراکینگ، هیدروژن‌دار شدن و هیدروژن‌زدایی، تبدیل متانول به بنزن، ایزومری‌شدن و پارافین‌گیری به‌کار روند [۱۲].

زئولیت‌ها به‌دلیل پایداری بسیار زیاد در برابر پرتوهای رادیواکتیو و محلول‌های آبی گرم، در جداسازی رادیوایزوتوپ‌ها اهمیت زیادی دارند. هم‌چنین زئولیت‌ها در جداکردن آمونیاک به‌صورت آمونیوم از فاضلاب به‌کار می‌روند [۱۳].

اخیراً توجه زیادی به جداسازی رادیونوکلئیدها در پسمان‌های مایع با اکتیویته بالا به‌کار می‌روند [۱۴ و ۱۵]. زئولیت‌ها با نسبت  $Si/Al$  پایین و گزینش‌پذیری تبادل یون بالا، برای جداسازی رادیونوکلئیدها مفیدتر بوده و کاربرد بیش‌تری دارند [۱۶].

استفاده از زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیست‌های اسید جامد می‌توانند انتشار فرآورده‌های مضر محیطی را کاهش دهند و ضررهای اسید محلول در آب را ندارند. جداکردن و جمع‌آوری محصولات با استفاده از آن‌ها آسان می‌باشد و نیز خطرات محیطی و ایمنی را کاهش می‌دهند. زیرا اسیدهای جامد، اسیدیته خود را به‌طور داخلی نگه می‌دارند جابجایی آن‌ها آسان است و می‌توانند به‌راحتی و با اطمینان در کف دست انسان نگهداری می‌شوند.

اولین دسته از انواع کاتالیزورهای اسیدجامد که به طریق صنعتی استفاده می‌شوند، ژل‌های آلومینا-سیلیکا هستند. این ژل‌ها ساختار مشخصی ندارند و شامل تعداد زیادی حفره‌های ریز با اندازه‌های متغیر هستند. این ترکیبات فعالیت خود را در مدت واکنش از دست می‌دهند زیرا محصولات بزرگ حاصل از پلیمریزاسیون محصولات اولیه کاتالیست در حفره‌های آن تشکیل می‌گردد. ژل‌ها برخلاف کریستال، ساختار با قاعده ندارند، پروتون‌ها در آن به‌طور غیر یکنواخت پخش شده‌اند و بنابراین کنترل فرایند کاتالیزوری به‌طور دقیق مشکل است [۱۷].

بعد از سال‌های ۱۹۶۰ ژئولیت‌ها جایگزین ژل‌های آلومینا-سیلیکا شدند. ژئولیت‌ها معایب ژل‌های آلومینا-سیلیکا را ندارند. با تغییر در نسبت Si/Al میزان اسیدیته ژئولیت تغییر می‌کند. برای مثال با کاهش نسبت Si/Al به میزان حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد، اسیدیته ژئولیت افزایش و در نتیجه کاتالیست مناسب‌تری جهت واکنش‌های کراکینگ به‌وجود می‌آید [۱۱]. تعدادی از واکنش‌هایی که توسط اسیدهای جامد ژئولیتی کاتالیز می‌شوند در جدول (۱-۱) ارائه شده‌است [۱۸].

پاره‌ای از غربال‌های مولکولی واکنش‌های اکسایش انتخابی در شرایط معتدل در فاز مایع را کاتالیز می‌کند. در سال‌های اخیر ژئولیت‌های سنتزی و ترکیب فلزهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده در ساختار آن‌ها مورد توجه بوده‌است.

تنوع ساختاری شامل فلزهای متناوب، شکل کمپلکس‌های فلزی درون ساختار، اندازه و پلاریته حفره، احتمال طراحی کاتالیست‌های جامد برای اکسایش با اکسیدکننده‌هایی نظیر  $H_2O_2$  و  $O_2$ ،  $RO_2H$  را ایجاد می‌کنند [۱۹].

جدول ۱-۱: نمونه‌ای از واکنش‌های کاتالیز شده توسط زئولیت‌ها

واکنش	کاتالیزور
واکنش فریدل-کرافتس	LaY
ایزومره شدن اتیل بنزن و تسهیم نامتناسب تولوئن به پارا زایلن	HZSM-5
تبدیل متانول به بنزن	HZSM-5
تبدیل متانول به آلکن‌های سبک	SAPO-34, NiSAPO-34
تشکیل اثرها و استرها	خاک‌های رسی اسیدی, H-ZSM5
آلکیل دارشدن فنول با متانول	SAPO-5, 11, 34
تهیه متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE) از ۲-متیل پروپن و متانول	خاک‌های رسی اسیدی
استیله شدن آلدهیدها	H-ZSM-5
تهیه متیل آمین	H-Rho, H-ZSM-5
اضافه کردن کربونیل به متانول و تهیه‌ی اسید استیک	Rh(III)-X, Rh(III)-Y
تهیه‌ی هیدروکینون از فنل	Ti-Silicalite
تهیه‌ی پروپن اکسید	Ti-Silicalite
ایزومره‌شدن ترکیبات آلیفاتیک	Na-ZSM-5
هیدروژن‌دار کردن و هیدروژن‌زدایی	Na-ZSM-5
تبدیل آلکان‌های سبک به آروماتیک‌ها	Na-ZSM-5
اولیگومری کردن آلکن‌های سبک	Ni-ZSM-5, Ni/Zn-ZSM-5 SAPO-11, MeAPO-11