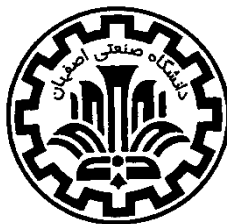


کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده‌ی شیمی

سنتز و شناسایی نانوذرات هیبرید شده‌ی Co-Mn تثبیت شده بر بنتونیت
اصلاح شده برای اکسایش پارازایلن (p-Xylene) به ترفتالیک اسید (TA)

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد شیمی آلی

مهدی مستاجران

استاد راهنما

دکتر مهران غیاثی



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی مهدی مستاجران
تحت عنوان

سنتز و شناسایی نانوذرات هیبرید شده ی Co-Mn تثبیت شده بر بنتونیت اصلاح شده برای اکسایش پارازایلن (p-Xylene) به ترفتالیک اسید (TA)

در تاریخ ۱۳۸۹/۱۲/۱۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر مهران غیائی |
| ۲- استاد مشاور پایان نامه | پروفسور شادپور ملک پور |
| ۳- استاد داور | دکتر امیر عبدالملکی |
| ۴- استاد داور | دکتر سید محمد قریشی |
| سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده | پروفسور بیژن نجفی |

تقدیم

اور

شکر و قدردانی

یکانه آفریدگارم را سپاس می گویم که بیچ گناه تنهائیم نگذاشت و هر چه دارم نعمت های اوست.
خدای راسبی ساکرم که از روی لطف و کرم، پدر و مادری فداکار و خانواده ای صمیمی نصیبم کرده تا در سایه وجودشان در راه پرپیچ و خم زندگی تنهانامم و بتوانم برای رسیدن به اهداف و آرزوهایم تلاش نمایم. والدینی که وجودشان، معنا بخش حیات است برایم.
مراتب سپاس صمیمانه خود را از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مهران غیاثی دارم که در تمام مراحل این تحقیق، بار، بنمودهای ارزنده خود در احوالهای اینجانب بوده است؛ استادی که نه تنها معلمی دلسوز بلکه رفیقی با مرام و با محبت هستند. فراموش نمی کنم خطاتی را که در اوج ناامیدی، فقط و فقط صحبت های دلگرم کننده ی ایشان نیرو بخش ادامه ی کار بود. آرزو مندم که ایشان در تمامی مراحل زندگی موفق و سر بلند باشند.

از اساتید ارجمند جناب آقای پروفور ملک پور، دکتر عبدالملکی و دکتر قریشی که با اظهارات ارزشمند خود مرا در تدوین این پایان نامه یاری نموده و زحمت داوری و بازخوانی آن را بر عهده داشتند، کمال شکر را دارم.
همچنین از کلیه دوستانم در آزمایشگاه تحقیقاتی آلی دکتر غیاثی، آقایان ارشدی، صداقت و آقاباری و خانم ها قلی زاده، صادقی و زرقانی صمیمانه سپاسگزاری می نمایم.

در پایان از کلیه ی ورودی های ۸۷ آلی دانشکده ی شیعی دانشگاه صنعتی اصفهان به خصوص از سرکار خانم الهام قلی زاده که بدون راهبانی های راه گشای ایشان این پایان نامه به ثمر نمی رسید و همچنین جناب آقای وحید شاکسکی که مونس و بهدم غم و شادی بنده در دوره ی کارشناسی ارشد بودند شکر می کنم.

مهدی مسابجران

اسفند ۱۳۸۹

چکیده:

امروزه بیشتر بر روی نانوذرات فلزی مطالعه انجام شده 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 توزیع 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 به همراه دارند. برای حل این مشکل، آن‌ها را بر روی بستری جامد تثبیت می‌کنند. همانطور که می‌دانیم امروزه مبحث نانو و تهیه نانوذرات یکی از مباحث مورد علاقه محققان است. نانوذرات (nanoparticles) خواص بسیار مفید و جالبی را در مقایسه با مواد توده‌ای (bulk) از خود نشان می‌دهند و کارایی و کاربرد بیشتری نسبت به مواد با سایز میکرومتر دارند. این ترکیبات به عنوان کاتالیزور، مواد فتولومینسانس، فتوکاتالیزور کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند. در مبحث کاتالیزورهای هتروژن یکی از فاکتورهای مهم در تهیه کاتالیزور، کنترل اندازه ذرات آن می‌باشد. با کنترل اندازه ذرات کاتالیزور می‌توانیم فعالیت و گزینش‌پذیری آن را به طور دلخواه تغییر دهیم. در تحقیقات قبلی انجام شده در زمینه کاتالیزورهای ناهمگن، از بسترهای متنوعی برای تثبیت کاتالیزورها استفاده شده که از آن جمله می‌توان به مواد پلیمری و کامپوزیتی، سیلیکا و بنتونیت یا همان خاک رس اشاره کرد. در آزمایشگاه تحقیقاتی آلی دکتر غیاثی، طی سال‌های گذشته از خاک رس که معادن آن نیز در داخل کشور موجود می‌باشد به عنوان بستری برای تثبیت کاتالیزور استفاده می‌شود. هدف از انجام این پروژه استفاده از این بستر برای سنتز ریز ذرات ذکر شده و بررسی کاربرد آنها می‌باشد. در حال حاضر دی‌متیل ترفتالات بر پایه‌ی اکسایش پارازیلین به کمک کاتالیزورهای Mn-Co در شرایط هموزن انجام می‌شود و تا کنون به طور عمده از کاتالیست‌های هموزن برای تولید دی‌متیل ترفتالات (DMT) از طریق اکسایش پارازیلین (p-Xylene) استفاده شده است و تنها چند گزارش در رابطه با استفاده از کاتالیزورهای هتروژن برای این سنتز انتشار یافته است. در پروژه‌ی حاضر تلاش شده است کاتالیستی مناسب برای این واکنش در مقیاس نانو تهیه شود که این کار جدید بوده و برای اولین بار است که این واکنش مهم و اساسی در مقیاس نانو انجام می‌شود. در این پروژه تلاش شده است که کاتالیست‌های Mn-Co به صورت نانو ذره در آورده شود و ضمناً روی یک بستر هتروژن تثبیت گردد تا ضمن افزایش کارایی کاتالیزور، بازیابی و استفاده‌ی مجدد از کاتالیزور با سهولت به مراتب بهتری انجام شود. ضمناً به دلیل انجام این واکنش با کاتالیست‌های نانوذره و مصرف به مراتب کمتر کاتالیست، این کار از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشد. شرایط ۰/۱۵ گرم بنتونیت دولایه که نسبت فلزات تثبیت شده روی آن به صورت $Co/Mn = 10/1$ می‌باشد، ۳٪ وزنی از محرک Br^- ، $170^{\circ}C$ ، ۱۷ اتمسفر و زمان ۳ ساعت، شرایط بهینه‌ای است که برای این واکنش بدست آمد. درصد تبدیل ۱۰۰ درصد و نیز انتخابگری بیش از ۹۷ درصد برای ترفتالیک اسید، حاکی از موفقیت آمیز بودن این پژوهش است.

کلمات کلیدی

نانوذرات هیبرید شده Co-Mn، درخت‌سان، ستیل‌پریدینوم برمید، بنتونیت، همی میسل، اکسیداسیون پارازیلین، ترفتالیک اسید

فهرست مطالب

| عنوان | صفحه |
|---|------|
| فهرست مطالب | هفت |
| چکیده | ۱ |
| فصل اول: مقدمه | |
| ۱-۱- اهمیت روزافزون کاتالیزور در توسعه یافتگی | ۲ |
| ۲-۱- تعریف کاتالیزور | ۲ |
| ۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن | ۳ |
| ۲-۲-۱- کاتالیزورهای ناهمگن | ۳ |
| ۳-۱- اهمیت تثبیت کاتالیزورها روی یک بستر جامد | ۴ |
| ۴-۱- ساختار رس | ۴ |
| ۱-۴-۱- چگونگی تشکیل صفحات رس در خاک | ۴ |
| ۲-۴-۱- چگونگی باردار شدن سطح صفحات رسی | ۸ |
| ۳-۴-۱- بررسی ساختار بنتونیت | ۸ |
| ۴-۴-۱- بررسی خواص رس | ۹ |
| ۵-۱- درخت سان‌ها | ۱۰ |
| ۱-۵-۱- هسته‌ی درخت سان‌ها | ۱۱ |
| ۲-۵-۱- قسمت درونی درخت سان | ۱۱ |
| ۳-۵-۱- پیرامون (قسمت بیرونی) درخت سان | ۱۲ |
| ۶-۱- روش تهیه‌ی درخت سان | ۱۲ |
| ۷-۱- کاربردهای درخت سان | ۱۳ |
| ۸-۱- ویژگی‌های کاتالیزوری درخت سان‌ها | ۱۳ |
| ۱-۸-۱- مراکز فعال کاتالیزوری در هسته | ۱۴ |
| ۲-۸-۱- مراکز فعال کاتالیزوری در پیرامون | ۱۵ |

- ۱-۸-۳- مراکز فلزی داخل ساختار درخت سان ۱۵
- ۱-۸-۴- کاتالیزورهای درخت سان پشتیبانی شده ۱۶
- ۹-۱- نانو ذرات ۱۹
- ۱-۹-۱- روش های سنتز نانو ذرات ۱۹
- ۲-۹-۱- روش میسل معکوس ۲۱
- ۳-۹-۱- ویژگی های کاتالیزوری نانو ذرات ۲۱
- ۱۰-۱- بهره گیری از درخت سان ها در تهیه ی نانو ذرات و تولید نانو کپسول ۲۲
- ۱۱-۱- مروری بر تحقیقات صورت گرفته در اکسایش پارازایلن به ترفتالیک اسید ۲۴
- ۱۲-۱- هدف طرح ۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۸
- ۲-۲- تجهیزات و دستگاه های استفاده شده ۲۹
- ۳-۲- تهیه ی بستر بتونیت اصلاح شده توسط CPB و DAEP ۳۰
- ۱-۳-۲- تهیه ی درخت پار پلی آمیدو آمین نسل نیم (G۰/۵) ۳۰
- ۲-۳-۲- تهیه ی درخت پار پلی آمیدو آمین نسل یک (G۱/۰) ۳۱
- ۳-۳-۲- تهیه ی درخت پار پلی آمیدو آمین نسل یک و نیم (G۱/۵) ۳۱
- ۴-۳-۲- آماده سازی خاک رس ۳۲
- ۳-۲-۴- الف- شستشو با آب و جداسازی ذرات ریز تر ۳۲
- ۳-۲-۴- ب- آماده سازی خاک رس به وسیله ی بافر استاتی ۳۲
- ۳-۲-۴- ج- هموژن کردن خاک رس ۳۳
- ۴-۲- بررسی جذب سورفاکتانت کاتیونی ستیل پیریدینیوم برمید روی خاک ۳۳
- ۱-۴-۲- اصلاح بتونیت به وسیله ی سورفاکتانت به صورت تک لایه ۳۳
- ۲-۴-۲- اصلاح بتونیت تک لایه به وسیله ی سورفاکتانت G۱/۵ و تهیه ی خاک رس دو لایه ای ۳۳
- ۵-۲- تهیه ی کاتالیزورهای کبالت و منگنز و انجام واکنش اکسایش پارازایلن ۳۴
- ۱-۵-۲- تهیه ی کاتالیزورهای کبالت و منگنز ۳۴

۲-۵-۲- انجام واکنش اکسایش پارازایلن بر روی کاتالیزور $\text{Co}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ -Ben-DAEP-modified..... ۳۴

فصل سوم: بخش بحث و نتیجه گیری

۳-۱-۱- هدف تفاسیر و بحث‌های انجام شده..... ۳۶

۳-۲-۱- سنتز و شناسایی سورفاکتانت جدید DAEP..... ۳۶

۳-۲-۲- طیف FT-IR..... ۳۸

۳-۲-۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ محصول های $\text{G}0/5$ و $\text{G}1/0$ ۳۹

۳-۳-۱- اصلاح سطح بنتونیت به منظور تثبیت سورفاکتانت ها و نانوذرات..... ۴۱

۳-۳-۲- اصلاح بنتونیت با سورفاکتانت CPB و تهیه بنتونیت تک لایه..... ۴۲

۳-۳-۳- اصلاح بنتونیت تک لایه با سورفاکتانت DAEP و تهیه بنتونیت دو لایه..... ۴۲

۳-۳-۴- بررسی طیف FT-IR..... ۴۲

۳-۳-۵- بررسی طیف های FESEM و SEM-EDX بستر در حالات مختلف..... ۴۴

۳-۳-۶- تعیین میزان سطح موثر بنتونیت در مراحل تهیه بنتونیت اصلاح شده..... ۴۶

۳-۴-۱- تهیه نانوذرات بر روی بستر..... ۴۷

۳-۴-۲- تهیه نانوذرات بر روی خاک اصلاح شده..... ۴۸

۳-۴-۳- بررسی نتایج آنالیز ICP..... ۴۸

۳-۴-۴- بررسی تصاویر TEM نانوذرات..... ۴۹

۳-۴-۵- بررسی طیف UV-Vis نانوذرات..... ۵۰

۳-۵-۱- استفاده از نانوذرات کبالت و منگنز در اکسایش پارازایلن..... ۵۱

۳-۵-۲- بررسی طیف های جرمی محصولات تولید شده و شناسایی آن ها..... ۵۳

۳-۵-۳- الف- پارازایلن..... ۵۳

۳-۵-۴- ب- ۱-۴- متیل بنزآلدهید..... ۵۴

۳-۵-۵- ج- ۱-۴- متیل متیل بنزوات..... ۵۴

۳-۵-۶- د- ۱-۴- بنزن دی آلدهید..... ۵۵

۳-۵-۷- ه- ۱-۴- فرمیل متیل بنزوات..... ۵۶

۳-۵-۸- و- ۱-۴- متیل دی بنزوات..... ۵۶

۳-۵-۹- بررسی اثر دما بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول ها در واکنش اکسایش پارازایلن..... ۵۷

- ۳-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازایلن ۵۷
- ۳-۵-۴- بررسی اثر مقدار محرک بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازایلن ۵۸
- ۳-۵-۵- تعیین اثر نسبت فلزات تثبیت شده بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازایلن ۶۰
- ۳-۵-۶- بررسی اثر زمان بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازایلن ۶۲
- ۳-۵-۷- بررسی اثر فشار بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازایلن ۶۳
- ۳-۵-۸- بازیافت کاتالیزور ۶۴
- ۳-۵-۹- حصول اطمینان از صحت کاتالیزور انتخاب شده برای واکنش ۶۵
- ۳-۵-۹-الف- استفاده از بستر تک لایه ۶۵
- ۳-۵-۹-ب- استفاده از فلزات کبالت و منگنز به صورت مجزا در واکنش اکسایش پارازایلن ۶۶
- ۳-۶-۱- ارائه‌ی مکانیسم واکنش اکسایش پارازایلن به ترفتالیک اسید ۶۷

فهرست جداول

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۲۳ | جدول ۱-۱. خواص فیزیکی درخت‌سان‌های PAMAM..... |
| ۲۵ | جدول ۱-۲. الگوی مصرف PET جامد (گرید بطری) در سال ۲۰۰۳..... |
| ۲۸ | جدول ۱-۲. مشخصات مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پروژه..... |
| ۴۶ | جدول ۱-۳. مساحت سطح ویژه کاتالیزور طی مراحل مختلف..... |
| ۵۷ | جدول ۲-۳. بررسی اثر دما در اکسایش پارازیلن در حضور کاتالیزور ۱:۱..... |
| ۵۸ | جدول ۳-۳. بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اکسایش پارازیلن..... |
| ۵۹ | جدول ۳-۴. بررسی اثر مقدار محرک بر روی درصد تبدیل و گزینش پذیری محصول‌ها در واکنش اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۰ | جدول ۳-۵. استفاده از کاتالیزور $Co/Mn/Br = 10/1/1$ در واکنش اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۱ | جدول ۳-۶. بررسی توزیع محصولات در اکسایش پارازیلن در حضور کاتالیزور $Co/Mn = 10/1$ |
| ۶۲ | جدول ۳-۷. بررسی توزیع محصولات در اکسایش ۴-متیل بنزوئیک اسید در حضور کاتالیزور ۱۰/۱..... |
| ۶۲ | جدول ۳-۸. بررسی اثر زمان در اکسایش پارازیلن در حضور کاتالیزور ۱۰/۱..... |
| ۶۳ | جدول ۳-۹. بررسی اثر مقدار کاتالیزور ۱۰/۱ در اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۴ | جدول ۳-۱۰. بررسی اثر فشار در اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۴ | جدول ۳-۱۱. بررسی قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیزور در واکنش اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۵ | جدول ۳-۱۲. استفاده از بنتونیت تک لایه در اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۶ | جدول ۳-۱۳. استفاده از فلزات مجزا در واکنش اکسایش پارازیلن..... |
| ۶۷ | جدول ۳-۱۴. استفاده از فلزات مجزا در بسترهای جداگانه در واکنش اکسایش پارازیلن..... |

فهرست شکل‌ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۵ | شکل ۱-۱ سلول واحد چهار وجهی رس |
| ۵ | شکل ۱-۲ سلول‌های واحد هشت وجهی رس |
| ۵ | شکل ۱-۳ ردیف چهار وجهی رس |
| ۶ | شکل ۱-۴ ردیف هشت وجهی رس |
| ۶ | شکل ۱-۵ لایه‌ی رس ۱:۱ |
| ۷ | شکل ۱-۶ لایه‌ی رس ۲:۱ |
| ۷ | شکل ۱-۷ ساختار لایه‌ی رس بر اساس مدل پائولینگ |
| ۸ | شکل ۱-۸ ساختار صفحات رسی |
| ۱۱ | شکل ۱-۹ ساختار درخت‌سان |
| ۱۳ | شکل ۱-۱۰ توزیع واحدهای کاتالیزوری در درخت‌سان‌ها |
| ۱۴ | شکل ۱-۱۱ درخت‌سان‌ها بر پایه‌ی یک باز شیف پیریدینی در مرکز |
| ۱۵ | شکل ۱-۱۲ درخت‌سان‌ها بر پایه‌ی یک هسته‌ی دی فسفین |
| ۱۶ | شکل ۱-۱۳ پیوند دهنده‌های ۱و۴-بوتان دی ال بین استخوان بندی کربوسیلان و مراکز دی آمینو آریل نیکل (II) |
| ۱۶ | شکل ۱-۱۴ درخت‌سان‌های فسفین آلی |
| ۱۷ | شکل ۱-۱۵ کمپلکس‌های فلزی درخت‌سان تثبیت شده روی سیلیکا |
| ۱۷ | شکل ۱-۱۶ کمپلکس‌های فلزی درخت‌سان تثبیت شده روی رزین |
| ۱۸ | شکل ۱-۱۷ درخت‌پارهای پلی بنزیل اتر به رشته‌های پلی استایرن متصل شده‌اند |
| ۱۹ | شکل ۱-۱۸ بنتونیت دولایه شده توسط دو نوع سورفاکتانت |
| ۲۰ | شکل ۱-۱۹ انواع روش‌های تهیه‌ی نانوذرات |
| ۲۰ | شکل ۱-۲۰ انواع میسل‌هایی که در سیستم‌های مختلف حلال/سورفاکتانت به وجود می‌آید |
| ۲۱ | |
| ۲۱ | شکل ۱-۲۱ تصویر دو بعدی ساختارهای درخت‌سان نسل چهارم PAMAM با گروه‌های پایانی آمینی $[G_4-NH_2]$ و گروه‌های پایانی هیدروکسیلی $[G_4-OH]$ |
| ۲۳ | |

- شکل ۱-۲۲. مسیر واکنش اکسایش پارازایلن و محصولات واسطه‌ای ممکن..... ۲۶
- شکل ۲-۱. پلی آمیدو آمین نسل نیم (G_{0/5})..... ۳۱
- شکل ۲-۲. پلی آمیدو آمین نسل یک (G_{1/0})..... ۳۱
- شکل ۲-۳. پلی آمیدو آمین نسل یک و نیم (G_{1/5})..... ۳۲
- شکل ۲-۴. بتنویت اصلاح شده با سورفاکتانت..... ۳۳
- شکل ۲-۵. بتنویت دو لایه شده توسط CPB و DAEP..... ۳۴
- شکل ۳-۱. واکنش تولید نسل اول از DAEP(G_{0/5})..... ۳۷
- شکل ۳-۲. واکنش تولید نسل دوم از DAEP(G_{1/0})..... ۳۷
- شکل ۳-۳. واکنش تولید نسل سوم از DAEP(G_{1/5})..... ۳۷
- شکل ۳-۴. طیف FT-IR نسل‌های ۰/۵، ۱/۰ و ۱/۵ از سورفاکتانت‌های DAEP..... ۳۸
- شکل ۳-۵. طیف ¹H-NMR ترکیب G_{0/5}..... ۴۰
- شکل ۳-۶. طیف ¹H-NMR ترکیب G_{1/0}..... ۴۱
- شکل ۳-۷. نمایش برهمکنش‌های موجود بین مولکول‌های سورفاکتانت و سطح خاک..... ۴۲
- شکل ۳-۸. طیف FT-IR (الف) بتنویت اصلاح نشده (ب) بتنویت اصلاح شده به صورت تک لایه با سورفاکتانت CPB (ج) بتنویت اصلاح شده به صورت دو لایه با سورفاکتانت CPB و DAEP..... ۴۳
- شکل ۳-۹. تصاویر FESEM (الف) بتنویت (ب) بتنویت اصلاح شده به صورت تک لایه با سورفاکتانت CPB (ج) بتنویت اصلاح شده به صورت دو لایه با سورفاکتانت CPB و سورفاکتانت DAEP (د) بتنویت حاوی نانوذرات کبالت و منگنز..... ۴۴
- شکل ۳-۱۰. تصاویر SEM-EDX بتنویت دو لایه حاوی فلزات کبالت و منگنز به نسبت ۱۰/۱ در بزرگ‌نمایی‌های مختلف..... ۴۵
- شکل ۳-۱۱. نحوه‌ی تشکیل درخت‌سان‌ها و سنتز نانوذرات کبالت و منگنز بر روی بتنویت دو لایه..... ۴۷
- شکل ۳-۱۲. نحوه‌ی تثبیت یون‌های فلزی در شاخه‌های درخت‌سان..... ۴۸
- شکل ۳-۱۳. تصاویر TEM از بتنویت اصلاح شده توسط سورفاکتانت‌های CPB و DAEP حاوی نانوذرات کبالت و منگنز به نسبت ۱۰ به ۱..... ۴۹
- شکل ۳-۱۴. طیف UV-Vis بتنویت در مراحل مختلف پس از تثبیت نانوذرات فلزی روی آن..... ۵۰

- شکل ۳-۱۵. نمونه ای از کروماتوگرام بدست آمده از دستگاه GC (۱) پیک مربوط به پارازایلین (۲) ۴-متیل بنزآلدهید (۳)
- ۴-متیل متیل بنزوات (۴) ۴-فرمیل بنزوات (۵) ۱،۴-بنزن دی آلدهید (۶) ۱،۴-متیل دی بنزوات ۵۲
- شکل ۳-۱۶. طیف جرمی مربوط به پارازایلین ۵۳
- شکل ۳-۱۷. نحوه ی قطعه قطعه شدن پارازایلین ۵۳
- شکل ۳-۱۸. طیف جرمی مربوط به ۴-متیل بنزآلدهید ۵۴
- شکل ۳-۱۹. نحوه ی قطعه قطعه شدن ۴-متیل بنزآلدهید ۵۴
- شکل ۳-۲۰. طیف جرمی مربوط به ۴-متیل متیل بنزوات ۵۴
- شکل ۳-۲۱. نحوه ی قطعه قطعه شدن ۴-متیل متیل بنزوات ۵۵
- شکل ۳-۲۲. طیف جرمی مربوط به ۱،۴-بنزن دی آلدهید ۵۵
- شکل ۳-۲۳. نحوه ی قطعه قطعه شدن ۱،۴-بنزن دی آلدهید ۵۵
- شکل ۳-۲۴. طیف جرمی مربوط به ۴-فرمیل متیل بنزوات ۵۶
- شکل ۳-۲۵. نحوه ی قطعه قطعه شدن ۴-فرمیل متیل بنزوات ۵۶
- شکل ۳-۲۶. طیف جرمی مربوط به ۱،۴-متیل دی بنزوات ۵۶
- شکل ۳-۲۷. نحوه ی قطعه قطعه شدن ۱،۴-متیل دی بنزوات ۵۶
- شکل ۳-۲۸. مکانیسم اکسایش پارازایلین به ترفتالیک اسید ۶۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت روزافزون کاتالیزور در توسعه یافتگی

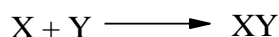
انسان امروزی از تمام ظرفیت‌ها و امکانات خود به منظور هر چه راحت‌تر کردن محیط زندگی خود بهره می‌گیرد و با اختراع روش‌ها و تکنولوژی‌های جدید، آسایش را برای خود و دیگران به ارمغان می‌آورد. کاتالیزور یکی از دستاوردهای علم شیمی است که به حق تاثیرهای شگرفی در کیفیت و چگونگی زندگی ما انسان‌ها داشته است. کاتالیزور و فرآیندهای کاتالیزوری دارای کاربرد بسیار وسیعی هستند. به طوری که از واکنش‌های شیمیایی ساده گرفته تا تولید مواد دارویی، پلیمری، رنگ‌های غذایی و صنعتی، ترکیب‌های معطر، حشره‌کش‌ها، پاک‌کننده‌ها، آنالیز مواد آلی و معدنی و هزاران مورد دیگر، استفاده از کاتالیزور بهترین نتایج را حاصل نموده است.

در حال حاضر تکنولوژی کاتالیزور تا بدان جا پیشرفت کرده است که امروزه تقریباً تمامی واکنش‌های مهم صنعتی، بدون کاتالیزور انجام نمی‌شوند و یا بسیار کند انجام می‌شوند که از لحاظ اقتصادی به صرفه نیستند. در کشور خودمان سالانه مبالغ هنگفتی جهت تهیه و تامین کاتالیزورهای صنعتی هزینه می‌شود و این در حالی است که با تکیه بر تحقیقات در حال انجام در مجامع دانشگاهی و تحقیقاتی کشور می‌توان گام مهمی در جهت خودکفایی در این زمینه برداشت.

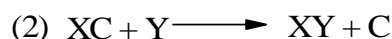
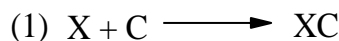
۱-۲- تعریف کاتالیزور^۱

تعریفی که معمولاً برای کاتالیزور بیان می‌شود، آنرا ترکیبی عنوان می‌کند که سرعت یک واکنش شیمیایی را بدون آن که در واکنش مصرف شود، زیاد می‌کند، بنابراین از لحاظ نظری می‌توان کاتالیزور را بدون تغییر در پایان واکنش بازیابی نمود. یک واکنش کاتالیز شده دارای مسیر یا مکانیسم ویژه‌ای است که با واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد. مثلاً فرض کنید که واکنش کاتالیز نشده با برخورد بین مولکول‌های Y, X صورت گیرد:

¹ Catalyst



واکنش کاتالیز شده ممکن است مکانیسمی دو مرحله‌ای داشته باشد:



که در آن C ترکیبی است که در انتهای واکنش مجدداً بازتولید شده است و بنابراین آنرا کاتالیزور می‌نامیم. توجه داریم که کاتالیزور در مرحله اول به مصرف می‌رسد و در مرحله دوم دوباره تولید می‌شود. بنابراین می‌توان از کاتالیزور به طور مکرر در واکنش استفاده نمود [۱]. کاتالیزورها علاوه بر افزایش سرعت واکنش‌ها، در گزینش-پذیری^۱ نیز تاثیر بسزایی دارد. بطور کلی کاتالیزورها به دو دسته عمده تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.

۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن^۲

کاتالیزور همگن به کاتالیزوری گفته می‌شود که با مواد واکنش دهنده و محصولات هم فاز باشد. لذا در هنگام واکنش شیمیایی، کاتالیزور دارای ابعاد مولکولی بوده و با مواد واکنش دهنده و محصولها به صورت همگن در می‌آید. بنابراین بایستی بعد از اتمام واکنش به روش شیمیایی یا فیزیکی (معمولاً شیمیایی) از اجزاء فعال در واکنش جدا شود.

۱-۲-۲- کاتالیزور ناهمگن^۳

کاتالیزور ناهمگن به کاتالیزوری گفته می‌شود که با مواد واکنش دهنده و محصولات در دو یا چند فاز متفاوت قرار می‌گیرند. در این واکنش‌ها حداقل دو فاز مجزا قابل مشاهده است که عبارتند از: فاز کاتالیزور و فاز مواد شرکت کننده در واکنش (مواد اولیه و محصولات).

روش ساخت کاتالیزورهای ناهمگن معمولاً به این صورت است که کاتالیزور روی یک بستر جامد تثبیت می‌شود و واکنش شیمیایی روی مواضع فعال تثبیت شده بر سطح این بستر انجام می‌شود و پس از پایان واکنش، با استفاده از یک روش جداسازی ساده فیزیکی مثل فیلتراسیون یا سانتریفوژ از مخلوط واکنش جدا می‌شود.

تا کنون تحقیقات بسیاری جهت بدست آوردن بسترهای مطلوب برای تثبیت کاتالیزورها انجام شده است و از بسترهای بی اثری همچون مواد پلیمری و کامپوزیتی، سیلیکا، آلومینا و خاک رس استفاده شده است. از این بسترها جهت ایجاد یک پشتیبان برای کاتالیزورهای فلزی و آنزیم‌ها جهت انجام واکنش‌ها استفاده می‌شود. با توجه به

^۱ Selectivity

^۲ Homogeneous Catalyst

^۳ Heterogeneous Catalyst

اهمیت تثبیت کاتالیزورها روی یک بستر جامد، در ادامه ابتدا اهمیت تثبیت کاتالیزورها روی یک سطح جامد بیان شده و سپس درخت‌سان‌ها و چگونگی ساختن نانوذرات فلزی تبیین خواهد شد.

۱-۳- اهمیت تثبیت کاتالیزورها روی یک بستر جامد

در واکنش‌هایی که از کاتالیزور همگن استفاده می‌شود، جداسازی کاتالیزور از مخلوط پس از واکنش یا به هیچ عنوان میسر نمی‌باشد یا نیازمند روش‌ها و تجهیزات پیچیده است. در بیشتر موارد، کاتالیزور دور ریخته می‌شود که این خود از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. این در حالی است که با تثبیت کاتالیزور روی یک بستر مناسب می‌توان عمل جداسازی را به سهولت بسیار بیشتری انجام داد و از کاتالیزور در مراحل بعدی نیز استفاده‌ی مجدد نمود. می‌توان به عنوان مزیت‌های تثبیت کاتالیزور به موارد زیر اشاره کرد:

۱- کاتالیزور را می‌توان به طور پیوسته به کار گرفت و امکان بازیابی کاتالیزور وجود دارد.

۲- کنترل واکنش راحت‌تر انجام می‌شود.

۳- معمولاً بازدهی واکنش را افزایش می‌دهد.

۴- معمولاً باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود [۲].

۵- از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است.

۶- آلودگی محیط زیست را کاهش می‌دهد.

تحقیقات گسترده‌ای برای پیدا کردن بستر مناسب برای تثبیت کاتالیزورها انجام گرفته است. واکنش‌های متعددی توسط محققان مختلف با کاتالیزورهای انتقال فاز انجام شده که در آن از بسترهای متنوعی استفاده شده است. از اولین محققانی که از این دسته از کاتالیزورها استفاده کرده است، می‌توان به استیون ریگن اشاره کرد که در سال ۱۹۷۵ جایگزینی یون سانید در ۱-برموکتان و ۱-کلروکتان را مورد بررسی قرار داد [۳]. او از رزین پلی استایرن به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده کرد. یاناگیدا در سال ۱۹۷۹ با تثبیت NaOH روی سطح پلی استایرن واکنش‌های موردنظر خود را به انجام رسانید [۴]. اولین گزارش‌های مربوط به استفاده از بستر آلومینا و سیلیکا مربوط به تاندو در سال ۱۹۸۲ می‌شود [۵].

در این پروژه از خاک رس بنتونیت معدن سلفچگان قم بعنوان بستر برای تثبیت کاتالیزورها استفاده شد [۲]. بنابراین در ادامه، آشنایی با خاک رس و بنتونیت ضروری خواهد بود.

۱-۴- ساختار خاک رس

رس‌ها مواد بلوری با دانه‌بندی بسیار ریز از حدود کمتر از ۱ تا ۱۵۰ میکرون هستند. بر اساس مدل ارائه شده توسط پائولینگ که با روش پراش اشعه ایکس^۱ نیز تایید شد [۶]، رس‌ها دارای ساختار صفحه‌ای باردار (عمدتاً منفی) هستند.

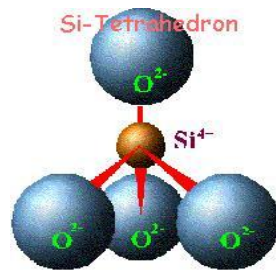
^۱ X-Ray Diffraction (XRD)

۱-۴-۱- چگونگی تشکیل صفحات رس در خاک

تشکیل صفحات رسی در خاک را می‌توان به ۴ مرحله تقسیم‌بندی نمود:

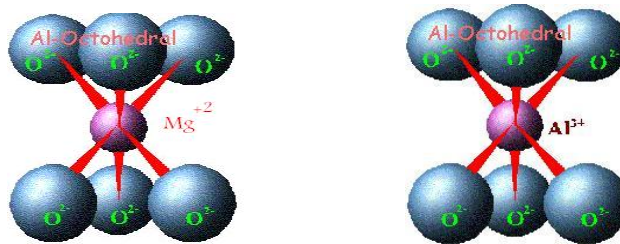
مرحله ۱: تشکیل سلول‌های واحد چهار وجهی و هشت وجهی از عناصر مختلف موجود در خاک در ساختار رس‌ها عمدتاً دو نوع سلول واحد مشاهده می‌شود.

۱- سلول واحد چهاروجهی که از یک کاتیون (عموماً Si^{4+}) در مرکز و گروه‌های OH^- و O^{2-} در گوشه‌های مکعب تشکیل شده است.



شکل ۱-۱: سلول واحد چهار وجهی رس [۲]

۲- سلول واحد هشت وجهی که از کاتیون‌های فلزی (عموماً Mg^{2+} یا Al^{3+}) در مرکز و گروه‌های OH^- و O^{2-} در گوشه‌ها تشکیل شده است.

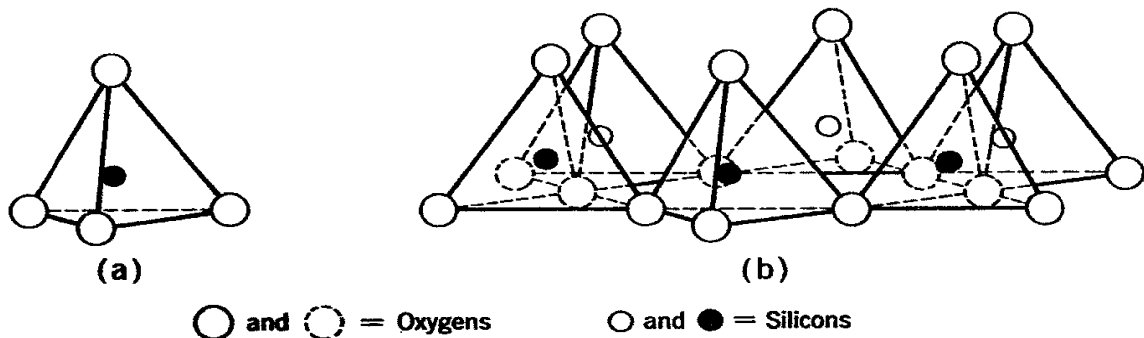


شکل ۲-۱: سلول‌های واحد هشت وجهی رس [۲]

مرحله ۲: تشکیل ردیف‌های رسی از واحدهای سلولی

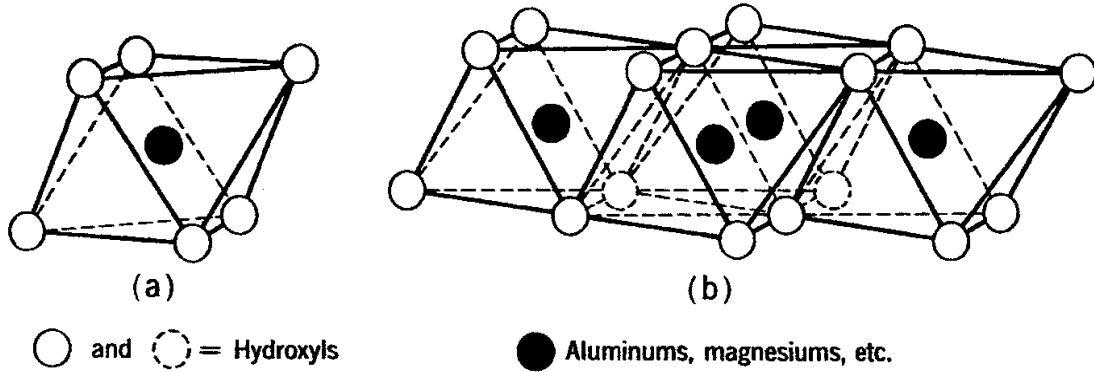
دو نوع ردیف رسی موجود هستند:

۱- ردیف‌های رسی چهاروجهی که از کنار هم قرار گرفتن سلول‌های واحد چهاروجهی تشکیل شده است.



شکل ۳-۱: ردیف چهار وجهی رس [۲]

۲- ردیف‌های رسی هشت وجهی که از کنار هم قرار گرفتن واحدهای هشت وجهی تشکیل شده است.



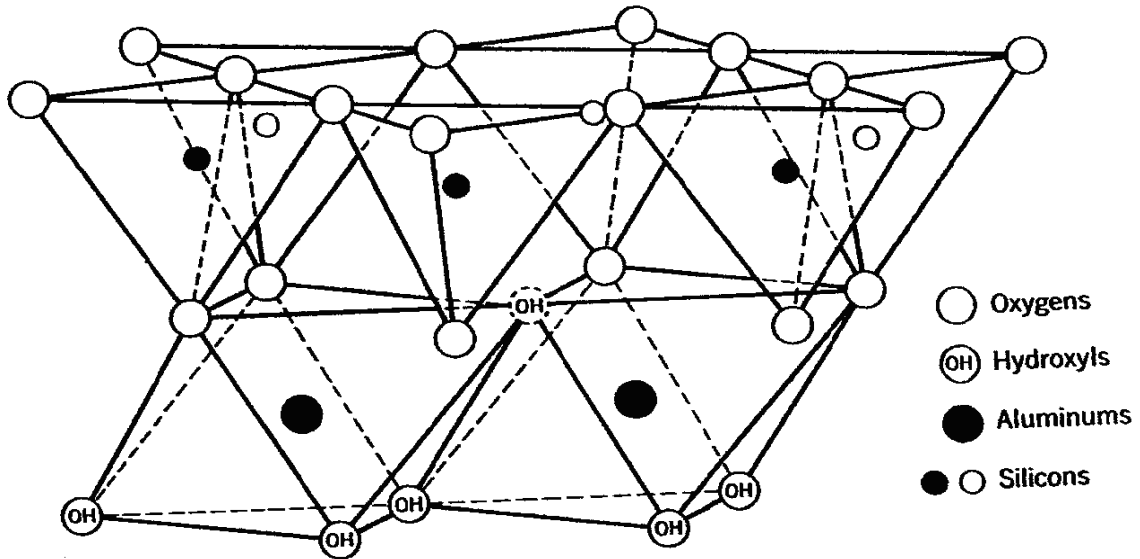
شکل ۱-۴: ردیف هشت وجهی رس [۲]

مرحله ۳: تشکیل لایه‌های رسی از ردیف‌های رسی مختلف تشکیل شده از واحدهای چهاروجهی و هشت وجهی

از کنار هم قرار گرفتن ردیف‌های رسی تشکیل شده با نظم مشخص، ۳ نوع لایه ی رسی مختلف تشکیل می-شود که عبارتند از:

۱- لایه‌های رسی ۱:۱

همانطور که در شکل زیر مشخص است، این نوع لایه‌ی رسی ۲ ردیف دارد که از روی هم قرار گرفتن یک ردیف چهاروجهی و یک ردیف هشت وجهی تشکیل می‌یابد.



شکل ۱-۵: لایه رسی ۱:۱ [۲]