
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های فلزی نشانده شده بر بستر زیرکونیای عامل‌دار شده و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

دانشجو:

مهدیه شهرکی

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسمانشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هرچه آموخته‌ام در کتب عشق آنان بوده و هرچه بگو شدم قطره‌ای از دریای میکران مهربانشان

را پاس نتوانم گفت.

خواهر و برادرانم

به‌رمان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم بودند.

و دوستانی که

نحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور آن‌هاست.

شکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی اش توفیق داد تا این پایان نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پیوندگان و رهروان علم و دانش را خواهم نمود.

اینک که حاصل همه تلاش ها به ثمر رسید بر خود واجب می دانم تا در مجال ادب و احترام مراتب سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان نامه یاری نموده اند ابراز داشته به ویژه از اساتید بزرگوارم جناب آقایان دکتر، دکتر مهدی میرزایی، بهرام بهرامیان که از مشاوره و راهنمایی های بی شائبه ایشان بهره بردم.

تعهد نامه

اینجانب مهدیه شهرکی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس های فلزی نشانده شده بر بستر زیرکونیای عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mirzaee M., Bahramian B., Shahraki M., (۱۳۹۲), “Preparation and Characterization of $\text{MoO}_3(\text{acac})_3$ Supported on Nano- Zirconia”, ۱۵th Iranian Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

Mirzaee M., Bahramian B., Shahraki M., (۱۳۹۲), “Catalytic Application of $\text{MoO}_3(\text{acac})_3$ Supported on Nano- Zirconia in Epoxidation of Alkenes”, ۱۵th Iranian Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

چکیده

اخیرا به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی، فرایندهای دوست‌دار محیط زیست در صنایع شیمیایی رو به گسترش هستند. یکی از این شیوه‌ها استفاده دوباره از کاتالیست‌ها و مواد شیمیایی می‌باشد. در این پژوهش، اکسید معدنی نانو زیرکونیا به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان با روش سل-ژل تهیه شد. و سپس با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار شد. در ادامه برای تهیه کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس مولیبدن به نانو زیرکونیای عامل‌دار شده افزوده گردید. این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد و بازده واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. این کاتالیزگر ۳ بار بدون کاهش بازده، بازیافت و دوباره مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نانو زیرکونیا، اپوکسایش، سل-ژل، ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سیکلو اکتن، کمپلکس مولیبدن دی اکسواستیل استناتو.

فهرست مطالب

- ۱-۱ زیرکونیا ۱
- ۲-۱ شیمی مولیبدن ۳
- ۱-۲-۱ Mo (VI) ۳
- ۳-۱ کاتالیزگرها ۴
- ۱-۳-۱ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن ۴
- ۴-۱ ویژگی‌ها و برتری‌های به کارگیری نگهدارنده‌ها ۷
- ۵-۱ اپوکسایش اولفین‌ها ۱۰
- ۱-۵-۱ اپوکسایش اولفین‌ها با کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر بستر ۱۱
- ۲-۵-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر مولیبدن ۱۶
- ۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده ۲۰
- ۲-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده ۲۰
- ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۲۰
- ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری ۲۱
- ۳-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT IR) ۲۱
- ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ۲۲
- ۵-۲-۲ دستگاه TEM ۲۲
- ۳-۲ تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا ۲۲
- ۱-۳-۲ تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین [AFNZ] ۲۲
- ۲-۳-۲ تهیه کاتالیزگر مولیبدن دی اکسو استیل استناتو نشانده شده بر روی نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین [Mo-AFNZ] ۲۳
- ۴-۲ بررسی فرایند اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ ۲۳

۲۳	۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال
۲۴	۲-۴-۲- بررسی اثر زمان
۲۴	۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۲۵	۴-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده
۲۵	۵-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده
۲۶	۶-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال
۲۶	۷-۴-۲- بررسی اثر دما
۲۶	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۲۷	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
۳۱	۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۳۸	۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۳۸	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال
۴۰	۲-۲-۳- بررسی اثر زمان
۴۲	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۴	۴-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده
۴۶	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۸	۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال
۴۹	۷-۲-۳- بررسی اثر دما
۵۱	۸-۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۵۳	۹-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo - AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
۵۴	۱۰-۲-۳- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo - AFNZ
۵۵	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن (VI)

۳-۳ نتیجه گیری ۵۷

۳-۴ آینده نگری ۵۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ۲۱
- جدول (۱-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌لیتر سیکلو اکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه ۳۹
- جدول (۲-۳) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۱
- جدول (۳-۳) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۲
- جدول (۴-۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۴
- جدول (۵-۳) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۷
- جدول (۶-۳): داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال ۵۲
- جدول (۷-۳) بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo - AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه ۵۳
- جدول (۸-۳) شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن ۵۵

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزورها. ۵.....
- شکل (۲-۱): به کارگیری زئولیت Y برای کپسول کردن یک کاتالیزگر مولیبدن. ۶.....
- شکل (۳-۱): شیوه‌های گوناگون ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر (A) کوپلیمریزاسیون یک سالن عامل‌دار شده (B) اتصال از سمت دی آمینی به بستر (C) اتصال از قسمت سالیسیل آلدهید به بستر. ۶.....
- شکل (۴-۱): به کارگیری نانولوله‌های کربنی برای ناهمگن کردن کاتالیزورها با اتصال کووالانسی. ۷.....
- شکل (۵-۱): قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن بر روی نانولوله‌های کربنی. ۹.....
- شکل (۶-۱): کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۰.....
- شکل (۷-۱): اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید. ۱۰.....
- شکل (۸-۱): نشانده کمپلکس Mo بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۲.....
- شکل (۹-۱): نشانده کمپلکس مولیبدن بر روی MCM-۴۱ عامل دار شده. ۱۳.....
- شکل (۱۰-۱): نشانده کمپلکس‌های مولیبدن و تنگستن بر روی MCM-۴۱. ۱۴.....
- شکل (۱۱-۱): نشانده کمپلکس مولیبدن بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۵.....
- شکل (۱۲-۱): چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن. ۱۷.....
- شکل (۱-۳): پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو زیرکونیا. ۳۱.....
- شکل (۲-۳): تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ. ۳۲.....
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR زیرکونیا. ۳۳.....
- شکل (۴-۳): طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده AFNZ. ۳۴.....
- شکل (۵-۳): طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ. ۳۴.....
- شکل (۶-۳): طیف FT-IR کمپلکس مولیبدن. ۳۵.....

- شکل (۳-۷) : طیف آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ ۳۶
- شکل (۳-۸) : تصویر TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ ۳۷
- شکل (۳-۹) : واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر Mo-AFNZ ۳۸
- شکل (۳-۱۰) بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۴۰
- شکل (۳-۱۱) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ ۴۲
- شکل (۳-۱۲) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۳
- شکل (۳-۱۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۶
- شکل (۳-۱۴) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۸
- شکل (۳-۱۵) : بررسی اثر مقدار حلال کلروفرم در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی - مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۴۹
- شکل (۳-۱۶) بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی لیتر TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ در مدت ۲۷۰ دقیقه ۵۰
- شکل (۳-۱۷) : بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo - AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۵۴
- شکل (۳-۱۸) : مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس مولیبدن. ۵۶

بخش نخست

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱ زیرکونیا

زیرکونیوم توسط مارتین هانریش کلاپروت، شیمیدان آلمانی در سال ۱۷۸۹ کشف شد. وی این عنصر را از آنالیز ترکیب جارگون $ZrSiO_4$ بدست آورد. این عنصر در سال ۱۸۲۴ توسط یک شیمیدان سوئدی به نام

ژاکوب برزیلیوس^۱ جدا شد و عاقبت در سال ۱۹۱۴ خالص سازی شد. زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2) اکسید کریستالی سفید رنگی است که به نام زیرکونیا شناخته شده است. در طبیعت به صورت ساختار کریستالی منوکلینیک در کانی بدلایت^۲ دیده می شود. زیرکون $ZrSiO_4$ یکی از کانی های زیرکونیوم است که می تواند ساختارهای متفاوتی داشته باشد. کریستال های فاز مکعبی زیرکون به دلیل شباهت در ساختار بلوری و ضریب شکست بالا شبیه الماس بوده و در جواهرسازی به کار می رود [۱].

زیرکونیا سه فاز بلوری پایدار ترمودینامیکی دارد، یکی فاز منوکلینیک که زیر $1170^\circ C$ پایدار است. دیگری فاز تتراگونال که در محدوده $1170^\circ C - 2370^\circ C$ دیده می شود و فاز مکعبی که در محدوده $2680^\circ C - 2370^\circ C$ تشکیل می شود. فازهای مکعبی و تتراگونال در شرایط محیط ناپایدارند به همین سبب کاتیون های دو یا سه ظرفیتی همچون Mg^{+2} ، Ca^{+2} ، Y^{+3} ، Sc^{+3} به مقدار کم در زیرکونیا دوپه می شود تا این فازها پایدار شوند [۲]. منوکلینیک تنها فاز پایدار بلور زیرکونیا در دمای اتاق و فشار معمولی است که در کاتالیست ها، دی الکتریک ها و پوشش های بیواکتیو روی ایمپلنت های استخوان به کار می رود [۳].

فاز مکعبی زیرکونیا به دلیل هدایت یونی بالای اکسیژن در سنسورهای اکسیژن و غشاهای سلول های سوختی به کار گرفته می شود. زیرکونیا در دمای بالا به یون های اکسیژن اجازه می دهد که آزادانه اطراف ساختار بلوری حرکت کنند. این هدایت یونی بالا، زیرکونیا را به یکی از مفیدترین الکتروسرامیک ها تبدیل می کند [۴].

کاربرد کاتالیستی زیرکونیوم اکسید به جهت ویژگی آموختاری گروه های هیدروکسیل سطح آن و پایداری حرارتی و شیمیایی بالای آن نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی است [۵]. زیرکونیا به عنوان بستر در CO_2

^۱ Berzelius

^۲ Baddelite

واکنش‌های مهم صنعتی بسیاری همچون اکسایش الکل‌ها، سنتز متانول، متان دار کردن، هیدروژناسیون و واکنش Fischer-Tropsch مناسب عمل می‌کند [۷۶]. نتایج مطالعات ku cuk و همکارانش روی زیرکونیا نشان می‌دهد، این ماده اکسیدی به سبب داشتن ماهیت سرامیکی، شرایط عایق گرمایی مناسبی را فراهم می‌کند. رسانایی گرمایی این ماده سرامیکی به مراتب از رسانایی گرمایی فلزات، آلیاژها و بسیاری از سرامیک‌ها بهتر است [۸].

۱-۲ شیمی مولیبدن

شیمی مولیبدن دارای تنوع بسیار گسترده‌تری نسبت به دیگر عناصر واسطه است. مولیبدن با بسیاری از عناصر غیرفلزی ترکیبات دوتایی تشکیل می‌دهد که برخی از آنها همچون هالیدها، اکسیدها، سولفیدها، کاربیدها، نیتريد‌ها و سیلیسیدها از نظر صنعتی مورد توجه اند.

مهمترین حالت‌های اکسایش مولیبدن ۶ و ۵، ۴، ۳، ۲، ۰ می‌باشد. حالت‌های اکسایش بالاتر در ترکیبات مولیبدن با اتم‌های الکترون‌گاتیو مانند اکسیژن و هالوژن‌ها شناسایی شده است [۹].

۱-۲-۱ Mo (VI)

مولیبدن شش ظرفیتی در سیستم‌های صنعتی و بیولوژیکی دارای اهمیت بسیار زیادی است. رفتار آن به شدت وابسته به pH است. در pHهای بیشتر از ۷ مولیبدن VI به صورت اکسی آنیون چهاروجهی مولیبدات $(MoO_4)^{2-}$ وجود دارد در حالیکه در pHهای کمتر از ۷ یک سری تعادلات پیچیده وابسته به غلظت، دما و pH وجود دارد [۱۰].

فلز مولیبدن دارای شمار بسیاری حالت اکسایش پایدار و در دسترس است و جایگاه ویژه‌ای در واکنش‌های صنعتی و بیولوژیکی دارد. کمپلکس‌های مولیبدن کاتالیست‌های کارآمدی برای انتقالات کاهشی هستند [۱۱]. از آن میان کمپلکس $[MoO_4]^{+2}$ به خاطر تهیه آسان، انعطاف پذیری ساختار و پایداری بالا به طور گسترده بررسی شده است [۱۲]. آنزیم‌های حاوی مولیبدن نیز در همه شکل‌های حیات از باکتری‌ها تا انسان وجود دارند، و بسیاری از واکنش‌ها را در متابولیسم کربن، گوگرد و نیتروژن کاتالیز می‌کنند.

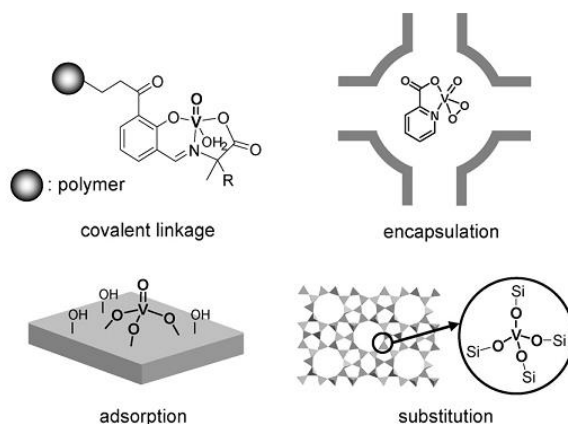
۱-۳ کاتالیزگرها

نخستین واکنش کاتالیزوری صنعتی در سال ۱۷۵۰ شناسایی شد. این واکنش اکسایش SO_2 به SO_3 با استفاده از NO به عنوان کاتالیزگر همگن، در فاز گازی بود. با این حال نخستین بار برزیلیوس در سال ۱۸۳۶ واژه کاتالیزگر را در واکنش‌های شیمیایی به کار گرفت، اما کاتالیزگرها جایگاه ویژه‌ی خود را در قرن ۲۰ در صنایع شیمیایی نشان دادند [۱۳].

۱-۳-۱ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن

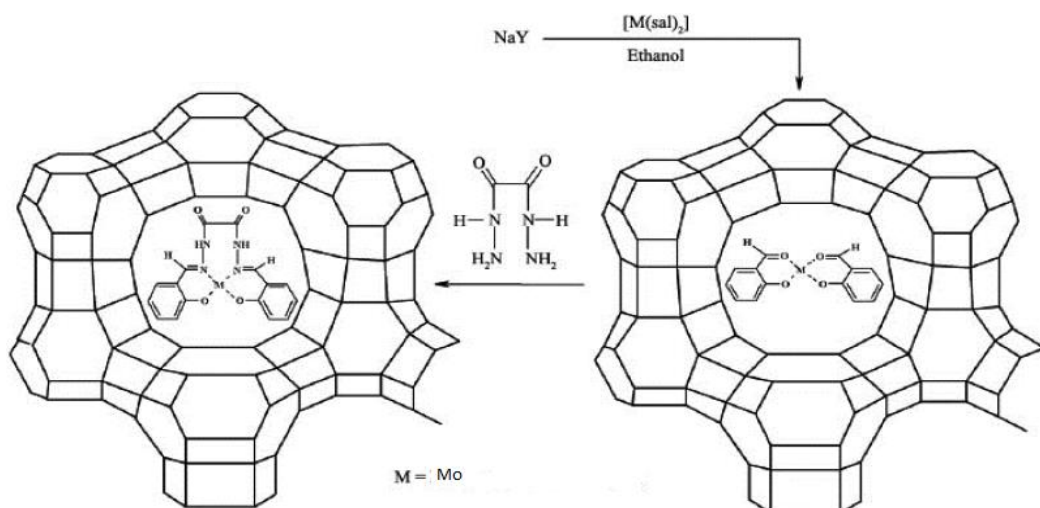
در سالهای گذشته تلاش‌های بسیاری برای گسترش شیوه‌های بازیابی کمپلکس‌های همگن صورت گرفته است. یکی از این شیوه‌ها، قرار دادن عوامل فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن است که نسبت به سیستم‌های همگن دارای برتری‌های بسیاری همچون جداسازی ساده‌تر کاتالیزگر از واکنش‌گرها و فرآورده‌ها، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای گونه‌ها و فلزات سمی، سادگی روش‌های بازیابی و به کارگیری دوباره‌ی کاتالیزگرها می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



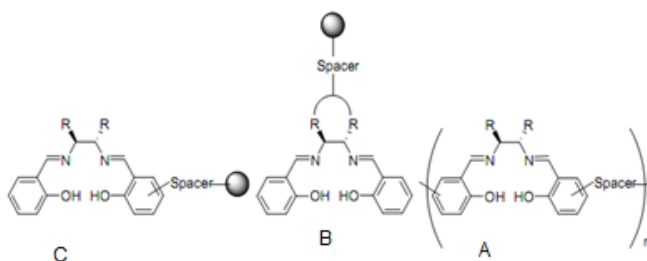
شکل (۱-۱): شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۱۵].

یکی از این شیوه‌ها جذب سطحی است که برهم کنش کاتالیزگر و بستر با پیوندهای ضعیف و اندروالس یا پیوند هیدروژنی همراه است. شیوه‌ی دیگر کپسول کردن است که نیازی به برهم کنش بستر و کاتالیزگر ندارد.



شکل (۲-۱): به کارگیری زئولیت Y برای کپسول کردن یک کاتالیزگر مولیبدن [۱۴].

شیوه دیگر ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر است که خود دو شیوه دارد. یکی از آنها کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل دار شده با یک پلیمر آلی می‌باشد (شکل ۱-۳-A) و دیگری اتصال کاتالیزگر به یک بستر پیش ساخته است که با یک اتصال دهنده از مکان‌های مختلف امکان پذیر می‌باشد (شکل ۱-۳-B,C) [۱۶].



شکل (۳-۱): شیوه‌های گوناگون ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر (A) کوپلیمریزاسیون یک سالن عامل دار شده (B) اتصال از سمت دی آمینی به بستر (C) اتصال از قسمت سالیسیل آلدهید به بستر [۱۶].

برتری کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل دار شده، داشتن بیشترین مراکز فعال می‌باشد. در حالی که اتصال به یک پلیمر ساخته شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به سادگی طراحی می‌شود. علاوه بر بسترهای پلیمری، بسترهای معدنی نظیر سیلیکا و همچنین نانو تیوب‌های کربنی تک لایه (SWNTS) و چند لایه (MWNTS) نیز به این شیوه بررسی شده‌اند [۱۷].