

به نام فدای فوبم



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و

بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن

دانشجو:

اعظم اشرفیان

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

ماحصل آموخته هایم را تقدیر میکنم به او که مهر آسمانی اش آرام بخش آلام زمینی ام است،

"مادرم"

امروز هستی ام به امید توست و فردا کلید باغ بهشتت رضای تو

ره آوردی گران سنگ تر از این نداشتم تا به خاک پایت نثار کنم.

باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه ، غبار فستکیت را بزداید.

بوسه بر دستان پر مهرت

من باور دارم همیشه باید کسانی که صمیمانه دوستشان دارم را با کلمات و عبارات زیبا و دوستانه ترک گویم، شاید دیگر فرصت نداشته باشم...

سپاسگزارم فدای فوبم، مثل همیشه کنارم بودی، مثل همیشه لطفت شامل عالم شد. سپاس که تنوایم نگذاشتی.

سپاسگزارم از بهترین استاد دنیا، آقای دکتر مهدی میرزایی، بزرگواری که اندیشیدن را به من آموخت نه اندیشه ها را. بابت همه ی راهنماییها، همه ی زحمتهایی که برایم کشیدید، همه ی وقت هایی که برایم صرف کردید، همه ی انرژی هایی که به من دادید و ناامیدی هایم را به امید بدل ساقطید بی نهایت سپاسگزارم.

استاد ارجمندم، آقای دکتر بهرام بهرامیان، کمک ها و راهنمایی های شما همواره گره از کارم گشود. همیشه راه گشایم بودید. بابت همه ی زحمتهایی که به خاطر بنده ی فقیر متحمل شدید صمیمانه سپاسگزارم.

درد می فرستم به روح پدر بزرگوارم، او که آرزوهایش را ندید اما من همواره حضورش را کنارم حس کردم. روست آرام پدر قدردانی میکنم از معربان مادرم، او که پاییز شد تا بهاریم کند. به خاطر همه ی دلتنگی هایم، همه ی صبوری هایم و همه ی امیدهایی که به من دادی از آغاز زنده بودنم تا کنون سپاس مادر فوبم.

برادری دارم همچون کوه، استوار، تکیه گاهم بوده اند همواره تا به امروز. عمید عزیزم، مهدی فوبم و عباس معربانم. یگانه فواهرم فاطمه که بودنش در کنارم همواره نمونه ی بارز لطف فراونگر بوده و هست. سپاس بهترین های زندگی.

اما دوستانم که مثل گندمنده یعنی یک دنیا برکت و نعمت و من چه فوشبتم که فوشه های طلایی گندم در اطرافم موج میزند. بهترین همکلاسی های دنیا، بهترین هم اتاقی های دنیا، بهترین دوستان دنیا هیچ گاه فراموششان نفواهم کرد. نام و یادتان همواره در قلم جاودانه است. سپاس فوب های من.

اعظم اشرفیان

زمستان ۱۳۹۲

## تعهد نامه

اینجناب اعظم اشرفیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و آقای دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجناب 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 اخلاق 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.

1. M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafian, "Heteropolyacids Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite for Catalytic Epoxidation of Alkyls", 15<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran, September 3-4, 2013.

2. M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafian, "Heteropolyacids Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite for Catalytic Production of Biodiesel", 15<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran, , September 3-4, 2013.

## چکیده

هتروپولی‌اسیدها گروهی از پلی‌اکسومتال‌ها هستند که از قرار گرفتن هتروپولی‌انیون در کنار پروتون به عنوان جفت کاتیون تشکیل می‌شوند. ویژگی‌های کاهشی و اسیدی منحصر به فرد، این ترکیبات را به کاتالیزگرهای قدرتمندی تبدیل می‌کند که می‌توان آن‌ها را در سطح اتمی و مولکولی کنترل کرد. با وجود این، مساحت سطح کم هتروپولی‌اسید ( $1-5 \text{ m}^2/\text{g}$ )، یکی از محدودیت‌های بکارگیری آن‌ها به عنوان کاتالیزگر می‌باشد. بنابراین نشان دادن هتروپولی‌اسیدها روی بسترهای جامد، با افزایش مساحت سطح موثر آن‌ها، کارایی کاتالیزوری این ترکیبات را بهبود می‌بخشد. در این پژوهش، نانوبوهمیت با مساحت سطح بالا ( $326 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، بر پایه‌ی روش سل ژل-هیدروترمال با پیش‌ماده‌ی آلومینیوم-۲- بوتواکسید، به عنوان بستر کاتالیزوری تهیه شد و با تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NSiO}_3$ )، آمین‌دار گردید (AFNB). سپس گروهی از هتروپولی‌اسیدهای کگین بر بستر بوهمیت آمین‌دار نشانده شد و کاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB، تهیه گردید. کاتالیزگرهای تهیه‌شده با بکارگیری روش‌های طیف‌سنجی ارتعاشی، UV-Vis، پراش پرتو X و ICP مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌های مختلف بکار گرفته شد. سپس پارامترهای موثر بر واکنش بهینه گردید. برای کاتالیزگر PMo/AFNB، مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP و ۰/۵ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن به‌عنوان حلال، در دمای ۷۷ درجه‌ی سانتیگراد به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. واکنش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در این شرایط پس از گذشت ۱۵ دقیقه با بیشترین بازده انجام شد. کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB، توانایی کاتالیزوری کمتری نشان داد و در شرایط مشابه، پس از گذشت ۳۰ دقیقه با بازده یکسانی انجام شد. توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده، در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان با اتانول بررسی شد. بعضی ویژگی‌های بیودیزل به‌دست آمده اندازه‌گیری و با نمونه‌های استاندارد مقایسه شد.

کلمات کلیدی: هتروپولی‌اسید، نانوبوهمیت، اپوکسایش، ترانس‌استریفیکاسیون.

## فهرست

### ۱ بخش اول:

- ۱-۱ پلی اکسومتال ها ..... ۲
- ۱-۱-۱ ایزوپلی آنیون ..... ۳
- ۱-۱-۲ هتروپلی آنیون ها ..... ۴
- ۱-۱-۲-۱ ساختار هتروپلی اکسومتال ها (هتروپلی اسیدها) ..... ۵
- ۱-۱-۲-۱-۱ ویژگی اسیدی هتروپلی اسیدها در حالت جامد و محلول ..... ۱۰
- ۱-۱-۲-۱-۳ پایداری گرمایی هتروپلی اسیدها ..... ۱۴
- ۱-۱-۲-۱-۴ هتروپلی اسیدها در محلول ..... ۱۵
- ۱-۱-۲-۱-۵ ویژگی های کاهش هتروپلی اکسومتال ها ..... ۱۶
- ۱-۱-۳ کاربردهای پلی اکسومتال ها ..... ۱۷
- ۱-۱-۳-۱ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش هیدراسیون آلکن ها ..... ۱۸
- ۱-۱-۳-۲ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران ..... ۱۸
- ۱-۱-۳-۳ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش اپوکسایش آلکن ها ..... ۱۹
- ۱-۱-۳-۴ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش ترانس استریفیکاسیون (فرآیند تولید بیودیزل) ..... ۲۲
- ۱-۱-۴ هتروپلی اسیدهای نشانده شده روی بسترهای معدنی ..... ۲۴
- ۱-۲ نانوبوهمیت ..... ۲۶

### ۲ بخش دوم:

- ۱-۲ بررسی ویژگی های کاتالیزوری هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت آمین دار شده در



- واکنش اپوکسایش و ترانس استریفیکاسیون ..... ۳۰
- ۱-۱-۲ مواد بکار گرفته شده ..... ۳۰
- ۲-۱-۲ دستگاه‌های بکار گرفته شده ..... ۳۱
- ۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ..... ۳۱
- ۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ..... ۳۱
- ۳-۲-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ..... ۳۲
- ۴-۲-۱-۲ دستگاه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ..... ۳۲
- ۵-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری گرانروی ..... ۳۲
- ۶-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری Flash point ..... ۳۲
- ۷-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی ..... ۳۲
- ۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسیدها ..... ۳۳
- ۱-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  ..... ۳۳
- ۲-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  ..... ۳۳
- ۳-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  ..... ۳۴
- ۴-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  ..... ۳۴
- ۴-۱-۲ تهیه بستر نانو بوهمیت و کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB ..... ۳۵
- ۱-۴-۱-۲ تهیه بستر نانوبوهمیت ..... ۳۵
- ۲-۴-۱-۲ آمین‌دار کردن نانوبوهمیت ..... ۳۵
- ۳-۴-۱-۲ نشان دادن هتروپلی‌اسیدهای کگین تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار شده .. ۳۶
- ۵-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۳۶
- ۱-۵-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال ..... ۳۷

- ۳۷..... ۲-۵-۱-۲ بررسی اثر نوع اکسنده
- ۳۸..... ۳-۵-۱-۲ بررسی اثر زمان
- ۳۸..... ۴-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
- ۳۸..... ۵-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده
- ۳۹..... ۶-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار حلال
- ۳۹..... ۷-۵-۱-۲ بررسی اثر دما
- ۳۹..... ۸-۵-۱-۲ بررسی توانایی کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش سیکلواکتن
- ۴۰..... ۹-۵-۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر PMo-AFNB
- ۴۰..... ۱۰-۵-۱-۲ بررسی کاتالیزگرهای SiMo-AFNB, SiW-AFNB و PW-AFNB
- ۴۰..... ۶-۱-۲ بررسی توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش ترانس استریفیکاسیون

### بخش سوم

- ۴۴..... ۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها
- ۴۴..... ۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی‌اسیدها
- ۴۸..... ۲-۱-۳ شناسایی بستر نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین‌دار تهیه شده
- ۵۰..... ۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی‌اسیدهای تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار
- ۵۳..... ۴-۱-۳ شناسایی کاتالیزگرهای HPA/AFNB و بررسی پایداری گرمایی آن‌ها

۲-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده و بهینه‌سازی عوامل موثر در واکنش

- ۶۶..... اپوکسایش
- ۶۶..... ۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال
- ۶۸..... ۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

۷۰	..... ۳-۲-۳ بررسی اثر زمان
۷۲	..... ۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۷۳	..... ۵-۲-۳ بررسی مقدار اکسنده
۷۵	..... ۶-۲-۳ بررسی اثر مقدار حلال
۷۶	..... ۷-۲-۳ بررسی اثر دما
۷۸	..... ۸-۲-۳ بازیابی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن
۷۹	..... ۹-۲-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش آلکن‌های دیگر ...
۱۰-۲-۳	بررسی توانایی کاتالیزوری کاتالیزگرهای SiMo/AFNB، PW/AFNB و
۸۲	..... SiW/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن
۱۱-۲-۳	مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر PMo/AFNB در حضور اکسنده‌ی
۸۳	..... TBHP
۱۲-۲-۳	مقایسه‌ی توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن PMo/AFNB و SiMo/AFNB با دیگر
۸۸	..... کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها
۳-۳	بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPA/AFNB تهیه شده در واکنش ترانس
۸۹	..... استریفیکاسیون (تولید بیودیزل)
۱-۳-۳	شناسایی محصولات واکنش ترانس استریفیکاسیون.....
۲-۳-۳	بررسی ویژگی‌های فیزیکی و سوختی نمونه‌ی بیودیزل تهیه شده با کاتالیزگرهای
۹۲	..... HPA/AFNB
۳-۳-۳	مکانیسم پیشنهادی واکنش ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای
۹۳	..... HPA/AFNB
۹۵	..... ۴-۳ آینده نگری

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ایزوپلی‌انیون‌ها ..... ۳
- شکل ۲-۱: ساختار کگین ..... ۶
- شکل ۳-۱: اتم‌های اکسیژن مختلف در ساختار کگین: (O1) اکسیژن انتهایی (O2) ..... ۷
- شکل ۴-۱: ساختار آندرسون-اوانس ..... ۸
- شکل ۵-۱: ساختار ولز-داوسن ..... ۹
- شکل ۶-۱: ساختار دکستر-سیلورتون ..... ۹
- شکل ۷-۱: (۱) ساختار نوع اول (۲) ساختار نوع دوم (۳) ساختار نوع سوم ..... ۱۰
- شکل ۸-۱: طیف  $^{17}\text{O-NMR}$   $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$  (۱) محلول ۰/۱۲ مولار (۲)  $^{17}\text{O MAS-NMR}$  با سرعت چرخش 11kHz ..... ۱۲
- شکل ۹-۱: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید بدون آب ..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید آبدار ..... ۱۳
- شکل ۱۱-۱: اپوکسایش دوفازی اولفین کاتالیز شده با پروکسوپلی‌اکسومتال‌ها ..... ۲۰
- شکل ۱۲-۱: واکنش ترانس استریفیکاسیون ..... ۲۲
- شکل ۱۳-۱: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با اسیدها ..... ۲۳
- شکل ۱۴-۱: ساختار بوهمیت ..... ۲۷
- شکل ۱-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$  ..... ۴۵
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید  $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$  ..... ۴۶
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$  ..... ۴۷
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید  $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$  ..... ۴۷
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت (۲) نانوبوهمیت آمین‌دار شده ..... ۴۸
- شکل ۶-۳: تصویر احتمالی برهمکنش لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین با بستر نانوبوهمیت ..... ۴۹

- شکل ۳-۷: طیف UV-Vis محلول  $0.00023$  مولار  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  (۱) قبل از واکنش با نانوبوهمیت آمین دار (۲) ۱ ساعت پس از واکنش (۳) ۲ ساعت پس از واکنش (۴) ۳ ساعت پس از واکنش (۵) ۴ ساعت پس از واکنش (۶) ۵ ساعت پس از واکنش (۷) ۶ ساعت پس از واکنش. .... ۵۰
- شکل ۳-۸: تغییرات شدت جذب  $\lambda_{max} = 210 \text{ nm}$  بر حسب زمان. .... ۵۱
- شکل ۳-۹: طیف UV-Vis محلول  $0.00023$  مولار  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش. .... ۵۲
- شکل ۳-۱۰: : طیف UV-Vis محلول  $0.00023$  مولار  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  (۱) قبل (۲) بعد از واکنش. .... ۵۲
- شکل ۳-۱۱: طیف UV-Vis محلول  $0.00023$  مولار  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش. .... ۵۳
- شکل ۳-۱۲: تصویر احتمالی شیوهی برهمکنش هتروپولی اسید با بستر نانوبوهمیت آمین دار. .... ۵۵
- شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت آمین دار (۲) کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB (۳) کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB (۴) کاتالیزگر ناهمگن PW/AFNB (۵) کاتالیزگر ناهمگن SiW/AFNB ... ۵۶
- شکل ۳-۱۴: الگوی XRD نانوبوهمیت. .... ۵۸
- شکل ۳-۱۵: : الگوی XRD کاتالیزگر PMo/AFNB. .... ۵۹
- شکل ۳-۱۶: الگوی XRD کاتالیزگر SiMo/AFNB. .... ۶۰
- شکل ۳-۱۷: الگوی XRD کاتالیزگر PW/AFNB. .... ۶۱
- شکل ۳-۱۸: الگوی XRD کاتالیزگر SiW/AFNB. .... ۶۲
- شکل ۳-۱۹: نمودار TG/DSC نانوبوهمیت. .... ۶۵
- شکل ۳-۲۰: نمودار TG/DTG کاتالیزگر PMo/AFNB. .... ۶۵
- شکل ۳-۲۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش  $0.5$  میلی مول سیکلواکتن در مدت  $60$  دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB. .... ۶۷

- شکل ۳-۲۲: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در مدت زمان ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۴: بررسی مقدار کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن ..... ۷۳
- شکل ۳-۲۵: بررسی مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۱۵ دقیقه. .... ۷۴
- شکل ۳-۲۶: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در ۱۵ دقیقه. .... ۷۶
- شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۷۷
- شکل ۳-۲۸: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن ..... ۷۹
- شکل ۳-۲۹: مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر  $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$  ..... ۸۴
- شکل ۳-۳۰: مکانیسم احتمالی کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن TBHP ..... ۸۶
- شکل ۳-۳۱: طیف FT-IR (۱) روغن (۲) بیودیزل ..... ۹۰
- شکل ۳-۳۲: طیف FT-IR محصول جانبی ترانس استریفیکاسیون (گلیسرول) ..... ۹۱
- شکل ۳-۳۳: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی ..... ۹۳

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: ساختار بلوری برای  $[H_3PW_{12}O_{40}]_n \cdot H_2O$  با تعداد مختلف مولکول آب ..... ۵
- جدول ۱-۲: ثابت تفکیک هتروپلی‌اسید و اسیدهای معدنی در استیک اسید در دمای محیط و قدرت یونی صفر ..... ۱۱
- جدول ۱-۳: ثابت تفکیک هتروپلی‌اسیدها در استون ..... ۱۴
- جدول ۱-۴: مروری بر پژوهش‌های پیشین ..... ۲۱
- جدول ۱-۵: مروری بر پژوهش‌های پیشین ..... ۲۴
- جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی ..... ۳۱
- جدول ۱-۳: مقادیر فلز و هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر در کاتالیزگرهای HPA/AFNB ..... ۵۴
- جدول ۲-۳: مقایسه داده‌های حاصل از XRD کاتالیزگرها با نمونه‌ی نانوبوهمیت ..... ۶۱
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۶۷
- جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۶۹
- جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۷۱
- جدول ۳-۶: بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۷۳
- جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ..... ۷۴

جدول ۳-۸: بررسی مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن

PMo/AFNB

۷۶.....

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن

PMo/AFNB.....۷۷

جدول ۳-۱۰: بررسی توانایی کاتالیزگر PMo/AFNB بازیابی شده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری

سیکلواکتن.....۷۹

جدول ۳-۱۱: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش سایر آلکن -

ها.....۸۱

جدول ۳-۱۲: مقایسه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن PMo/AFNB و SiMo/AFNB با کاتالیزگرهای

مشابه.....۸۸

جدول ۳-۱۳: برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سوختی بیودیزل تهیه شده با کاتالیزگرهای ناهمگن

HPA/AFNB و مقایسه با استانداردهای

جهانی.....۹۲



۱ بخش اول:

---

# دیاچه

## ۱-۱ پلی اکسومتال‌ها

پلی اکسومتال‌ها دسته‌ای از ترکیبات خوشه‌ای دارای پیوند فلز-اکسیژن هستند که بیشتر، از عناصر گروه ۵ و ۶ جدول تناوبی همچون مولیبدن، تنگستن و وانادیم در بالاترین درجه اکسایش تشکیل شده‌اند [۱]. نخستین پژوهش‌ها در زمینه‌ی پلی اکسومتال در سال ۱۸۲۶ توسط برزیلیوس<sup>۱</sup> انجام شد. با پیشرفت روش‌های تجزیه‌ای در شناسایی این ترکیبات، گونه‌های جدیدی از آن‌ها تهیه و شناسایی شد. ده سال پس از برزیلیوس، حدود ۶۰ نوع از این ترکیبات شناسایی شد. بعد از آن طی ۳۰ سال رزنهایم<sup>۲</sup> بیشترین پژوهش را روی این ترکیبات انجام داد [۲]. با استفاده از نظریه‌ی پائولینگ<sup>۳</sup> مشخص شد اتم‌های مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) شعاع‌های بلوری مناسبی برای کوئوردیناسیون هشت‌وجهی با اتم‌های اکسیژن دارند و ساختار ۱۲:۱ برای این کمپلکس‌ها پذیرفته شد. اما پائولینگ فقط اشتراک از طریق گوشه را پیش‌بینی کرده بود [۳]، درحالی‌که کگین<sup>۴</sup> در سال ۱۹۳۳ ساختار تعدادی پلی اکسومتال با نسبت ۱۲:۱ از فلز و هترواتم را از طریق مطالعه‌ی اثر پراش اشعه‌ی x کشف کرد.

وی مطالعاتش را بر اساس فسفوتنگستیک اسید ۵آبه ( $H_3[PW_{12}O_{40}].5H_2O$ ) انجام داد. او تأیید کرد که ساختار بر اساس واحدهای هشت‌وجهی  $WO_6$  است و اشتراک از طریق لبه هم وجود دارد [۲]. به وسیله‌ی الگوی پراش پرتو X ساختار تعداد زیادی از پلی اکسومتال‌ها شناخته شد، اما شناسایی ساختار پلی اکسومتال‌ها در حالت محلول به سبب انعطاف‌پذیری بالای ساختار این ترکیبات ممکن نبود. این مشکل با بکارگیری فنون آزمایشگاهی نظیر پلاروگرافی ولتامتری، پراکندگی پرتو X، طیف سنجی الکترونی و طیف‌سنجی ارتعاشی برطرف شد [۳]. امروزه پلی اکسومتال‌ها هم در حالت محلول و هم در حالت جامد قابل شناسایی و بررسی می‌باشند.

<sup>۱</sup> Berzelius

<sup>۲</sup> Rozenhaim

<sup>۳</sup> Pauling

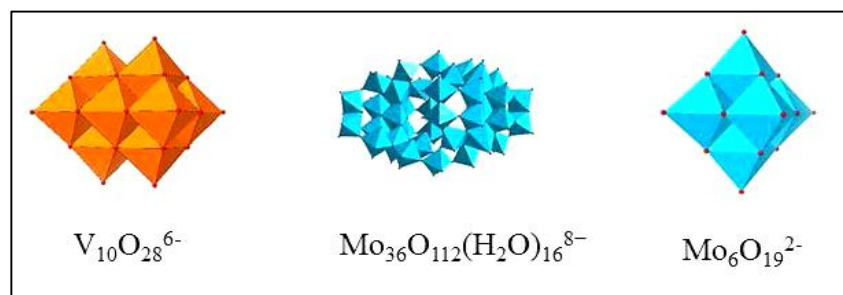
<sup>۴</sup> Keggin

به طور کلی پلی‌اکسومتال‌ها طی یک فرآیند خودتجمعی<sup>۱</sup> در یک محلول آبی اسیدی شکل می‌گیرند و سپس می‌توانند با جفت کاتیون مناسب به حالت جامد از محلول جدا شوند. از دیدگاه ساختاری پلی‌اکسومتال‌ها در دو دسته‌ی کلی شامل ایزوپلی‌آنیون<sup>۲</sup> و هتروپلی‌آنیون<sup>۳</sup> طبقه‌بندی می‌شوند [۲] که در ادامه معرفی کوتاهی از آن‌ها ارائه خواهد شد.

## ۱-۱-۱ ایزوپلی‌آنیون

ایزوپلی‌آنیون‌ها ترکیباتی شامل یک چارچوب اکسید فلزی می‌باشند که از فلزهای واسطه با آرایش الکترونی  $d^0$  و یون‌های اکسید تشکیل شده‌اند. این دسته از پلی‌اکسومتال‌ها فاقد هترواتم داخلی بوده و اغلب ناپایدارتر از همتای هتروپلی‌آنیون خود هستند. با این وجود ایزوپلی‌آنیون‌ها هم ویژگی‌های جالب توجهی مثل بار زیاد و اکسیژن‌های به شدت بازی دارند که باعث می‌شود واحدهای ساختاری مناسبی در تهیه‌ی ابرمولکول‌های فلزی به شمار آیند [۴].

این گونه‌ها محدوددهی وسیعی از آنیون‌های کوچک نظیر  $[V_2O_4]^{4-}$ ،  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  تا آنیون‌های غول‌پیکر نظیر  $[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_8]^{16-} \cdot 400H_2O$  را دربر می‌گیرند [۵]. در شکل ۱-۱ تعدادی از ایزوپلی‌آنیون‌ها نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: ایزوپلی‌آنیون‌ها [۵].

<sup>۱</sup> Self-assembly

<sup>۲</sup> Isopoly anion

<sup>۳</sup> Heteropoly anion

## ۱-۱-۲ هتروپولی آنیون‌ها

هتروپولی آنیون‌ها به مراتب مهم‌تر و پرکاربردتر هستند. اساس به وجود آمدن هتروپولی آنیون‌ها بر پایه‌ی تشکیل تعدادی هشت‌وجهی در اطراف هترواتم در محیط آبی است. بار مثبت زیاد اتم مرکزی باعث به وجود آمدن جاذبه‌ی شدید بین آن اتم و اتم‌های اکسیژن بیرونی می‌شود. اتم‌های Mo، W و V با اکسیژن انتهای پیوند دوگانه تشکیل می‌دهند. این پیوند دوگانه طول پیوند بین اتم مرکزی و اکسیژن‌های انتهایی را در هشت‌وجهی کاهش می‌دهد. به علت کشیده شدن اتم‌های اکسیژن انتهایی به سمت اتم مرکزی در واحدهای هشت‌وجهی واپیچشی به وجود می‌آید. واپیچش هشت‌وجهی‌ها سبب می‌شود که لایه‌ی بیرونی شامل اکسیژن‌های انتهایی و لایه‌ی زیرین شامل اتم‌های فلزی مرکز هشت‌وجهی به هم نزدیک شده و یک فضای خالی درون اکسوآنیون ایجاد شود [۶]. اتم‌های گوناگونی مثل  $B^{3+}$ ،  $Ge^{4+}$ ،  $Si^{4+}$ ،  $As^{5+}$  و  $P^{5+}$  می‌توانند داخل فضای خالی بین هشت‌وجهی‌ها قرار گیرند و به وسیله‌ی اکسیژن‌ها احاطه شوند [۲].

در ادامه با اسیدی شدن محلول آبی، هتروپولی آنیون‌ها با قرار گرفتن در کنار کاتیون‌های  $H^+$ ،  $H_3O^+$ ،  $H_5O_2^+$  خنثی شده و هتروپولی اسیدها<sup>۱</sup> را که مهم‌ترین زیرمجموعه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها هستند، تشکیل می‌دهند [۲،۷].

ترکیبات هتروپولی اسید معمولاً به صورت بلورهای یونی هستند که حفره‌های شبکه‌ی آن‌ها با آب تبلور اشغال شده است. تعداد مولکول‌های آب می‌تواند به ۳۰ مولکول هم برسد. این مولکول‌های آب از طریق پیوند هیدروژنی وارد ساختار شبکه شده و به آسانی و با حرارت ۱۰۰-۱۵۰ درجه سانتیگراد حذف می‌شوند. ساختار بلوری ترکیبات هتروپولی با تغییر در تعداد مولکول‌های آب تغییر می‌کند. به عنوان مثال فسفوتنگستیک اسید،  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ، با داشتن تعداد مولکول‌های آب گوناگون در ساختارهای بلوری متفاوتی متبلور می‌شود که در جدول ۱-۱ نشان داده شده است [۲،۸].

<sup>۱</sup> Heteropoly acids