

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

استفاده از هترو پلی اسیدها به عنوان کاتالیزور های سبز و سازگار با محیط زیست
در فرم های نانو ساختار و نهش یافته جهت تولید استیل سالیسیلیک اسید در مقیاس
پایلوت

پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری و انتقال گاز

نثارک اسلامی

اساتید راهنما

دکتر علی احمدپور

دکتر فاطمه فراش بامحرم

استاد مشاور

دکتر مجید ممهد هروی

خرداد ۱۳۹۰

فهرست

چکیده..... ۱

فصل اول: معرفی پلی اکسومتالات ها

۱-۱-مقدمه ۲

۲-۱-کاتالیزورها ۴

۳-۱-انواع سیستم های کاتالیزوری ۶

۴-۱-تاریخچه پلی اکسومتالات ها ۹

۵-۱-تقسیم بندی پلی اکسومتالات ها ۹

۱-۵-۱-ایزوپلی اکسومتالات ها (ایزوپلی آنیونها) $[M_mO_y]^{q-}$ ۸

۲-۵-۱-هتروپلی آنیون ها ۱۲

۶-۱-طبقه بندی هتروپلی آنیون ها بر اساس نوع اتم ۱۰

۱-۶-۱-هتروپلی آنیون های اولیه(مرکزی) ۱۲

۲-۶-۱-هتروپلی آنیون های ثانویه(قشری) ۱۳

۷-۱-ساختمان هترو پلی آنیون ها در حالت جامد ۱۳

۸-۱-ویژگی های هترو پلی آنیون ها ۱۴

۹-۱-انواع هترو پلی آنیون ها ۱۵

۱۰-۱-کاربرد ها و استفاده های پلی اکسومتالات ها ۱۶

۱-۱۰-۱-جمع آوری زباله های اتمی ۱۶

۲-۱۰-۱-پزشکی ۱۶

- ۱۰-۳-۱- رنگها، رنگدانه ها و جوهر ها ۱۶
- ۱۰-۴-۱- سل های الکترو شیمیایی ۱۷
- ۱۰-۵-۱- به عنوان پوشش های مقاوم خوردگی ۱۷
- ۱۰-۶-۱- سفید کردن خمیر کاغذ چوب ۱۸
- ۱۰-۷-۱- خواص کاتالیزوری ۱۸
- ۱۱-۱- قدرت اسیدی هتروپلی اسیدها ۱۹
- ۱۲-۱- سیستم های کاتالیزوری ناهمگن هتروپلی اسیدها ۲۰
- ۱۲-۱-۱- کاتالیزور های نوع سطح ۲۱
- ۱۲-۲-۱- کاتالیزور های نوع توده (I) ۲۱
- ۱۲-۳-۱- کاتالیزور های نوع توده (II) ۲۱
- ۱۳-۱- کاتالیست های نهش یافته ۲۲
- ۱۴-۱- واکنش های هتروپلی اسیدها ۲۴
- ۱۴-۱-۱- واکنش های همگن ۲۴
- ۱۴-۲-۱- واکنش های ناهمگن ۲۴

فصل دوم: استیل سالیسیلیک اسید (آسپرین)

- ۲-۱- مقدمه ۲۷
- ۲-۲- آسپرین به عنوان دارو ۲۸
- ۲-۳- سنتز آسپرین ۳۰
- ۲-۴- تست های استاندارد شناسایی آسپرین ۳۲
- ۲-۴-۱- تشخیص ۳۲
- ۲-۴-۲- کاهش وزن در اثر خشک کردن ۳۳

۳۳ تست خاکستر ۳-۴-۲
۳۳ مواد نامحلول در سدیم کربنات ۴-۴-۲
۳۳ تست کلراید ۵-۴-۲
۳۴ تست سولفات ۶-۴-۲
۳۴ فلزات سنگین ۷-۴-۲
۳۵ حد سالیسیلیک اسید به صورت آزاد ۸-۴-۲
۳۵ خلوص ۹-۴-۲

فصل سوم: طراحی آزمایش

۳۷ مقدمه ۱-۳
۳۸ بهبود کیفیت با طراحی آزمایش ها ۲-۳
۳۹ طراحی آزمایش ۳-۳
۴۰ آشنائی با تعاریف و اصطلاحات طراحی آزمایش ۱-۳-۳
۳۷ مراحل انجام طراحی آزمایش ها ۲-۳-۳
۴۷ طراحی آزمایش به روش فاکتوریل ۴-۳
۴۸ طراحی آزمایش ها به روش فاکتوریل در دو سطح (2^k) ۵-۳
۴۹ طراحی به روش پلاکت برمن ۶-۳
۵۰ روش سطح پاسخ ۷-۳
۵۱ روش سرازیری سربالایی ۸-۳
۵۲ پارامترهای مهم برای ارزیابی مدل ارائه شده ۹-۳

فصل چهارم: بخش تجربی

۵۶	۱-۴-مقدمه
۵۷	۲-۴-مواد اولیه مورد نیاز
۵۷	۱-۲-۴-مواد اولیه لازم برای سنتز هتروپلی اسیدها
۵۷	۲-۲-۴-مواد اولیه لازم برای سنتز استیل سالیسیلیک اسید
۵۷	۳-۲-۴-سیلیکاژل
۵۸	۴-۲-۴-تنگستو فسفریک اسید (کگین)
۵۸	۳-۴-روش سنتز کاتالیست های پرایسلر و داوسون
۵۸	۱-۳-۴-تهیه نمک پرایسلر و داوسون
۵۹	۲-۳-۴-تهیه اسید پرایسلر ($H_{14}PW_{12}O_{110}$) اسید داوسون ($H_6P_2W_{18}O_{62}$)
۶۱	۳-۳-۴-تعیین تعداد پروتون های اسید پرایسلر و داوسون
۶۱	۴-۴-تهیه کاتالیزور نهش یافته بر پایه سیلیکاژل به روش تلقیح
۶۲	۱-۴-۴-کلسینه کردن کاتالیست نهش یافته
۶۳	۵-۴-آزمایش های سنتز آسپرین
۶۳	۱-۵-۴-سنتز آسپرین
۶۳	۲-۵-۴-تبلور مجدد کریستال های آسپرین و حذف ناخالصی ها و بازیابی کاتالیست
۶۵	۶-۴-روش محاسبه بازده واکنش سنتز آسپرین
۶۶	۷-۴-تست های تعیین کیفیت و خلوص
۶۶	۱-۷-۴-تست فریک کلراید
۶۶	۲-۷-۴-تست نقطه ذوب
۶۷	۳-۷-۴-تست IR

فصل پنجم: نتایج و بحث

۶۸	۱-۱-مقدمه
۶۹	۲-۲-طراحی آزمایش
۶۹	۱-۲-۵-طراحی آزمایش با کاتالیست کگین به روش مرکب مرکزی
۷۲	۲-۲-۵-تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده
۷۷	۳-۲-۵-تاثیر متغیرهای عملیاتی بر میزان بازده واکنش سنتز آسپرین
۸۰	۴-۲-۵-تعیین شرایط بهینه
۸۰	۳-۵-بررسی تاثیر پایه کاتالیست بر بازده واکنش سنتز آسپرین
۸۰	۱-۳-۵-مقایسه عملکرد کاتالیست کگین با دو پایه متفاوت
۸۱	۴-۵-تولید آسپرین با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید نوع داوسون
۸۲	۵-۵-تولید آسپرین با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید نوع پرایسلر
۸۲	۶-۵-تولید آسپرین در مقیاس نیمه صنعتی
۸۳	۷-۵-هتروپلی اسید در مقایسه با اسید سولفوریک

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۸۴	۱-۶-نتیجه گیری
۸۶	۲-۶-پیشنهادات
۸۹	ضمیمه
۹۴	مراجع و منابع

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): انواع اتم های هترو در هتروپلی آنیون ها ۱۲
- جدول (۲-۱): مقایسه اسید های معدنی با هتروپلی اسیدها ۲۰
- جدول (۱-۴): ویژگی نانو سیلیکاژل و سیلیکاژل ۵۷
- جدول (۱-۵): فاکتور ها و سطوح بکار گرفته شده در طراحی مرکب مرکزی ۷۰
- جدول (۲-۵) طراحی آزمایش به روش مرکب مرکزی ۷۱
- جدول (۳-۵): خلاصه ای از مدل های پیشنهادی برای بازده واکنش سنتز آسپرین ۷۲
- جدول (۴-۵): جدول ANOVA برای پاسخ درصد بازده واکنش سنتز آسپرین ۷۳
- جدول (۵-۵): تعیین شرایط بهینه برای واکنش سنتز آسپرین ۸۰
- جدول (۶-۵): مقایسه عملکرد کاتالیست کگین با دو پایه متفاوت ۸۱
- جدول (۷-۵): بازده واکنش سنتز آسپرین با کاتالیست داوسون با دو پایه متفاوت ۸۱
- جدول (۸-۵): بازده واکنش سنتز آسپرین با کاتالیست پرایسلر با دو پایه متفاوت ۸۲

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): ساختار کگین ۹
- شکل (۲-۱): نمونه ای از ایزوپلی آنیون ها ۱۰
- شکل (۳-۱): نمونه ای از هتروپلی آنیون ها ۱۱
- شکل (۴-۱): ساختار اولیه ، ثانویه و نوع سوم هتروپلی اسید کگین (به ترتیب از چپ به راست) ۱۴
- شکل ۳-۱: آزمایش فاکتوریل با دو فاکتور در دو سطح ۴۸
- شکل ۲-۳: طبیعت مرحله‌ای بودن طراحی به روش RSM ۵۱
- شکل ۳-۳: نحوه حرکت به سوی نقطه بهینه به روش سرازیری سربالایی ۵۲
- شکل (۱-۴): تصویر ستون رزین (سمت راست) و فیلتر خلا (سمت چپ) استفاده شده در آزمایشگاه ۶۰
- شکل (۲-۴): نمونه ای از آسپرین سنتز شده ۶۵
- شکل (۱-۵): نحوه استقرار نقاط در طراحی به روش مرکب مرکزی ۶۳
- شکل (۲-۵): نمودار احتمال نرمال برای بازده تولید آسپرین ۷۴
- شکل (۳-۵): نمودار باقی مانده ها بر حسب مقادیر پیش بینی شده برای بازده آسپرین ۷۵
- شکل (۴-۵): نمودار باقی مانده ها بر حسب مرتبه آزمایش ها برای بازده آسپرین ۷۶
- شکل (۵-۵): تاثیر بارگذاری کاتالیست بر میزان بازده واکنش سنتز آسپرین ۷۷
- شکل (۶-۵): تاثیر میزان کاتالیست بر میزان بازده واکنش سنتز آسپرین ۷۸
- شکل (۷-۵): تاثیر زمان بر میزان بازده آسپرین ۷۸
- شکل (۸-۵): تاثیر اثرات زمان واکنش و درصد بارگذاری کاتالیست بر میزان بازده واکنش سنتز آسپرین ۷۹
- شکل (۹-۵): مقایسه بازده واکنش سنتز آسپرین با دو کاتالیست $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]/\text{nanoSiO}_2$ و اسید سولفوریک ۸۳

چکیده

علاقه در جهت انجام پروسه های سبز و سازگار با محیط زیست منتهی به گسترش استفاده از کاتالیزور های جامد در فعالیت های تحقیقی در بخش های صنعتی و آکادمیک شده است. کاتالیزور های اسیدی جامد می توانند جایگزین اسید های مایع خورنده مورد استفاده در صنعت گردند. در این میان، هتروپلی اسید ها به عنوان کاتالیزور های اسیدی جامد دارای کاربرد گسترده تری بوده و در راستای سنتز و تهیه ترکیبات مختلف می توانند در پروسه های صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. در این پروژه سنتز استیل سالیسیلیک اسید یا آسپرین در دمای اتاق از طریق استیلاسیون سالیسیلیک اسید در حضور یکی از انواع هتروپلی اسیدها برای کمک به داشتن تکنولوژی پاک که نیاز اساسی جامعه است، مورد بررسی قرار گرفته است. آسپرین یک داروی مهم می باشد که معمولاً با فرایند کاتالیزوری اسیدی تهیه می شود. کاتالیست های معمولی که برای این واکنش مورد استفاده قرار می گیرند اسید سولفوریک و اسید فسفریک غلیظ می باشند. در این پروژه کاتالیست های معمول که بسیار خورنده و خطرناک هستند با هترو پلی اسید ها به صورت نانوساختار و نهش یافته که همگی قابل استفاده مجدد می باشند، جایگزین شده است. کاتالیست های مورد استفاده شامل کگین، پرایسلر و داوسون بود که به صورت نهش یافته با بارگذاری های مختلف بر روی سلیکاژل و نانوسلیکاژل بکار گرفته شد. از بین این کاتالیست ها داوسون و پرایسلر در آزمایشگاه سنتز شد و کگین به همراه سایر مواد اولیه خریداری شد. در ادامه آزمایش های مربوط به سنتز آسپرین به منظور بدست آوردن شرایط بهینه برای داشتن بازده بالا انجام گرفت. برای سنتز آسپرین تاثیر سه فاکتور بارگذاری کاتالیست، درصد وزنی کاتالیست و زمان واکنش بر روی میزان بازده واکنش مورد بررسی قرار گرفت. برای صرفه جویی در زمان و هزینه آزمایش ها و نیز بدست آوردن شرایط بهینه ای که در آن بازده واکنش سنتز آسپرین بالا باشد از نرم افزار طراحی آزمایش design Expert استفاده گردید. نتایج، بیانگر این مطلب بود که از بین کاتالیست ها، کگین نهش یافته بر روی نانوسلیکاژل کاتالیست مناسبی برای سنتز آسپرین می باشد و با درصد وزنی ۰/۰۶۹ با بارگذاری ۵۰٪ به مدت ۶۳ دقیقه، بیشترین بازده یعنی ۷۲٪ قابل حصول است که در مقایسه با استفاده از کاتالیزور اسید سولفوریک بازده بالاتری است.

کلمات کلیدی: استیل سالیسیلیک اسید، آسپرین، هتروپلی اسید، بازده، نهش یافته، سلیکاژل

فصل اول

معرفی پلی اکسومتالات ها^۱

۱-۱- مقدمه

کاتالیزورها از اهمیت زیادی در صنایع مختلف از جمله صنعت داروسازی برخوردارند. به طور ساده کاتالیزورها موجب بهبود واکنش شیمیایی، تسریع آن، انجام آن در شرایط عادی و متعادل می‌شوند. هر صنعتی که به واکنش‌های شیمیایی متکی باشد از کاتالیزورهای پیشرفته سود می‌برد. علاقه در جهت انجام پروسه‌های سبز و سازگار با محیط زیست منتهی به گسترش استفاده از کاتالیزورهای جامد در فعالیت‌های

^۱ Polyoxometalate

تحقیقی در بخش های صنعتی و آکادمیک شده است. کاتالیزور های اسیدی جامد می توانند جایگزین اسید های مایع خورنده مورد استفاده در صنعت گردند. در این میان، هتروپلی اسید ها به عنوان کاتالیزور های اسیدی جامد دارای کاربرد گسترده تری می باشند و در راستای سنتز و تهیه ترکیبات مختلف مورد توجه قرار گرفتند. این کاتالیزورها می توانند در پروسه های صنعتی مورد استفاده قرار گیرند. هتروپلی اسیدها که زیر مجموعه ای از پلی اکسومتالات ها می باشند، ترکیبات معدنی هستند که از واکنش های تراکمی بین اکسو آنیون های ساده بعضی از فلزات واسطه مانند W، Mo، Ta و Nb در محیط اسیدی به وجود می آیند [۱].

پلی اکسومتالات ها کاربردهای زیادی در زمینه های داروسازی، پزشکی، شیمی بالینی، کاتالیستی، بیوشیمی، مولکولهای فعال بیولوژیکی دارند [۱].

این نوع ترکیبات علاوه بر کاربردهای گوناگون، دارای ویژگی های مختلف و خاصی از جمله سوپر اسید بودن، اندازه بزرگ، شکل متنوع، دانسیته بالا، خواص شیمیایی منحصر به فرد، تحرک بسیار بالای پروتون، حلالیت مناسب در حلال های مختلف از قبیل حلال های قطبی و غیر قطبی، جرم بالا، قابلیت نگهداری فعالیت شبکه اکسیژن و اسیدیته برونشند بالای فرم های اسیدی می باشند [۲].

از فرایند های صنعتی بسیار جدید می توان به اکسیداسیون مستقیم اتیلن به اسید استیک کاتالیز شده توسط پالادیم و اسید هتروپلی اکسومتالات اشاره کرد که سالانه حدود ۱۰۰۰۰ تن محصول تولید می کند [۳].

در این فصل ابتدا به تعریف کاتالیست و انواع سیستم های موجود پرداخته می شود و در ادامه در مورد پلی اکسومتالات ها و ساختمان و انواع این نوع مواد بحث خواهد شد.

۱-۲- کاتالیزورها

کاتالیزورها از اهمیت زیادی در صنایع مختلف از جمله صنعت داروسازی برخوردارند. به طور ساده کاتالیزورها موجب بهبود واکنش شیمیایی، تسریع آن، انجام آن در شرایط عادی و متعادل یا انجام آن به صورت یک مرحله‌ای می‌شوند. هر صنعتی که به واکنش‌های شیمیایی متکی باشد از کاتالیزورهای پیشرفته سود می‌برد؛ به عنوان مثال می‌توان به صنعت داروسازی و تولیدکنندگان مواد شیمیایی برای مصارف گوناگون از جمله کودهای شیمیایی، حشره‌کش‌ها و صنعت نفت که به شدت به کاتالیزورها وابسته است، اشاره کرد.

برای اولین بار، عبارت کاتالیزور در سال ۱۸۲۶ به وسیله برزیلوس ارائه گردید. کاتالیزور از دو لغت کاتا و لیزور تشکیل شده است. در زبان یونانی کاتا به معنی پایین، یا پایین افتادن و لیزور به معنی قطعه قطعه کردن می‌باشد. در برخی از زبان‌ها کاتالیزور را به معنی گرد هم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده‌اند. تجربه نشان داده است که واکنش با کاتالیزور در دمای پایین صورت می‌گیرد [۴].

به طور کلی انقلاب در زمینه تکنولوژی استفاده از کاتالیزور مربوط به نیمه قرن ۱۹ یعنی بین سال‌های (۱۹۵۰-۱۹۸۰) می‌باشد و اولین تحقیق در توضیح اینکه چرا یک واکنش کاتالیزوری انجام می‌گیرد و کاتالیزور چه نقشی دارد توسط فارادی انجام شده و بیشترین بهره برداری از کاتالیزور در جنگ جهانی دوم بوده است. دهه ۱۹۵۰-۱۹۶۰ دهه‌ای است که با تولید کاتالیزورهای زیگلر و ناتا^۱ ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک در صنایع پلیمری به وجود آمده است.

در مورد تهیه کاتالیست چندین تعریف وجود دارد و وجود دارد از جمله: "تهیه کاتالیست رازی برای بدست آوردن فعالیت و انتخاب پذیری و طول عمر مطلوب می‌باشد." این تعریف و تعاریف مشابه نشان می‌دهد

^۱ Zigler & Nata

که تهیه کاتالیست ها فرایند استراتژیکی است که نباید آشکارا بیان شود و باید به صورت ثبت اختراع حمایت شود و از طرفی مسائل اقتصادی هم باید لحاظ شود[۵].

امروزه تعریف مناسبی برای کاتالیزور ارائه شده که عبارتست از: کاتالیزور ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را برای رسیدن به حالت تعادل می افزاید، بدون اینکه طی واکنش شیمیایی مربوطه به مصرف برسد. با توجه به این نکته، واکنش هایی که از لحاظ ترمودینامیکی انجام نمی گردند را نمی توان به وسیله کاتالیزور انجام داد[۶]. در مورد واکنش های کاتالیزوری سه نکته زیر را باید در نظر داشت:

الف - کاتالیزور انرژی فعال سازی واکنش ها را از طریق تغییر مسیر آن ها کاهش می دهد و این کاهش برای واکنش های رفت و برگشت به یک اندازه می باشد[۷].

ب - کاتالیزور یک ترکیب حد واسط با واکنشگرها در مرحله اول مکانیسم تشکیل می دهد و در مرحله شکل گیری محصولات، محصول از کاتالیزور جدا می گردد و کاتالیزور آزاد شده و دوباره وارد سیکل آزمایش می گردد.

ج- کاتالیزور ها بر آنتالپی یا انرژی گیبس مواد اولیه یا محصولات اثر نمی گذارند و اثری بر روی ثابت های ترمودینامیکی (T, P, V) واکنش ندارند، ولی سرعت رسیدن به تعادل را بالا می برند.

به طور کلی واکنش کاتالیزوری به این ترتیب خلاصه می شود:

۱. مواد اولیه یا واکنشگرها به خلل و فرج ریز داخلی، برای پیدا نمودن مکان های فعال نفوذ می کنند.

۲. در روی مکان های فعال جذب سطحی انجام می گردد.

۳. برای تولید محصولات جذب شده واکنش شیمیایی انجام می پذیرد.

۴. محصولات بدست آمده به طور سطحی جدا می گردند.

۵. در انتها محصولات بدست آمده به خارج از سطح نفوذ می کنند.

۱-۳- انواع سیستم های کاتالیزوری

به طور کلی دو نوع سیستم کاتالیزوری داریم:

۱- کاتالیزور همگن^۱ - کاتالیزور ناهمگن^۲

وقتی که فاز مواد واکنش دهنده در سیستم، جدا از فاز کاتالیزور نباشد و یا به اصطلاح هیچ مرزی بین دو فاز فوق موجود نباشد، عمل کاتالیزور همگن می باشد ولی اگر فاز مواد واکنش دهنده در سیستم، جدا از فاز کاتالیزور باشد و یا به اصطلاح دیگر مرزی بین دو فاز وجود داشته باشد، عمل کاتالیزور ناهمگن می باشد.

کاتالیزور های هتروژن به طور قطع نوعی تکنولوژی شیمیایی به شمار می آیند. واکنش های شیمیایی بی شماری توسط کاتالیزورها تسهیل می گردند. به طور کلی کاتالیزور های هتروژن به راحتی از مخلوط واکنش و محصولات جدا می گردند و خالص سازی محصول به دست آمده بسیار آسان است و نسبت به کاتالیزور های هموزن برتری فوق را دارند [۸]. در فرایند کاتالیزوری پیوند های شیمیایی شکسته شده و پیوند های جدید شیمیایی به وجود می آیند. این وقایع بدون هیچ گونه تغییر شاخصی در کاتالیزور مرتباً تکرار می گردند.

همان طور که اشاره شد اگر مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در دو فاز مختلف ظاهر شوند، کاتالیزور را ناهمگن یا هتروژن گویند. از جمله خصوصیات مهم این ترکیبات، مقاومت در درجه حرارت های بالا است

^۱ homogeneous

^۲ heterogeneous

و به همین دلیل در صنایع مختلف کاربرد دارد [۹]. در کاتالیزور هتروژن بایستی به خواص شیمیایی سطح ماده انتخاب شده توجه کرد.

فارادی یکی از نخستین دانشمندانی بود که قابلیت پلاتین را در سرعت بخشیدن واکنش های اکسیداسیون مورد بررسی قرار داد. در ادامه فرایند های کاتالیتیکی دیگری همچون هیدروژناسیون، ایزومریزاسیون و واکنش های پلیمریزاسیون گسترش پیدا کرد. فلزات اصلی به عنوان کاتالیزور اکسیداسیون کاربردی ندارند. این فلزات، در دمای لازم به طور خیلی سریع همه ماده مورد نظر را اکسید می کنند. فلزات نجیبی همچون پالادیم، پلاتین و نقره که در دمای مناسب در مقابل اکسیداسیون مقاوم هستند به عنوان کاتالیزور اکسیداسیون مورد استفاده قرار می گیرند.

تمامی واکنش های کاتالیتیکی (بالاخص هتروژنی) در گسترش و پیشرفت انقلاب صنعتی نقش کلیدی دارا بوده است. فرایند کاتالیزوری تبدیل نفت خام به انواع سوخت ها و سایر محصولات شیمیایی حاصل از آن ادامه یافت تا اینکه در سال ۱۹۰۰ با جامعه و شیوهی زندگی امروزی ارتباط پیدا کرد. در قرن حاضر تصور داشتن یک زندگی بدون در نظر گرفتن شیوه های کاتالیزوری هتروژن تقریباً غیر ممکن می باشد.

البته در مورد انواع کاتالیزورها می توان گفت که کاتالیزورهای بسیار متنوع و مختلف در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند، که ترکیبات پیچیده آلی، آلی - معدنی، ترکیبات معدنی و میکروب ها، قارچ ها و بعضی از انواع ویروس ها، و آنزیم ها تعدادی از انواع بسیار متنوع کاتالیزورها می باشند. البته آنزیم ها نه کاتالیزور همگن و نه همگن هستند، بلکه کاتالیزور های بیولوژیکی هستند که با فعالیت حیاتی بافت های گیاهی و حیوانی ارتباط تنگاتنگ دارند. حدود ده هزار فرآیند شیمیایی در یک سلول زنده به وسیله آنزیم ها انجام می شود. محققین کاتالیزورهای سوپراسید جامدی ساخته اند که کاتالیزور های بسیار جذاب و جالبی

برای شیمیدانان بوده اند و در راستای سنتز و تهیه ترکیبات مختلف مورد توجه قرار گرفتند. این کاتالیزورها می توانند در پروسه های صنعتی مورد استفاده قرار گیرند [۱۰].

۱-۴- تاریخچه پلی اکسومتالات ها

اولین بار برزیلیوس^۱ در سال ۱۸۲۶ میلادی تشکیل رسوب زرد رنگی را از افزودن آمینو مولیدات به اسید فسفریک گزارش کرد. ترکیب تولید شده آمینو ۱۲-مولیدو فسفات به فرمول شیمیایی $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ بود که توسط استراو سوانبرگ^۲ در سال ۱۸۴۸ میلادی در شیمی تجزیه مورد توجه و استفاده قرار گرفت [۱۱].

در سال ۱۹۳۳ میلادی برای اولین بار ساختار $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)}$ ، مورد توجه قرار گرفت که به دنبال آن کگین در سال ۱۹۳۳ برای اولین بار ساختار $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را توسط پراش اشعه X تعیین نمود و مشخص کرد که این ساختار از اتصال هشت وجهی های WO_6 از طریق گوشه ها و لبه ها به وجود می آید (شکل (۱-۱)) [۱۲].

در سال ۱۹۶۶، کوتون^۳ برای اولین بار مفهوم کلاستر را برای توضیح ترکیبات فلز-فلز به کار برد. در سال ۱۹۲۹ میلادی پاولینگ^۴ پیشنهاد داد که ساختمان این ترکیبات از به هم پیوستن هشت وجهی های MO_6 از طریق اکسیژن ها در اطراف یک اتم هتروی مرکزی XO_4 به وجود می آیند، که در واقع او ساختمان ترکیب را فقط بر اساس هشت وجهی های MO_6 گوشه مشترک توصیف نمود. پیشرفت و توسعه دستگاه ها و فنون و تکنولوژی پرتو X دانشمندان و شیمیدانان را موفق نمود که ۶۶ ساختار از این ترکیب را در سال های ۱۹۸۷ و ۱۹۸۸ گزارش دهند [۱۳]. در سال های اخیر از تلفیق تکنیک های دیگری مانند NMR، IR، ESR، روش

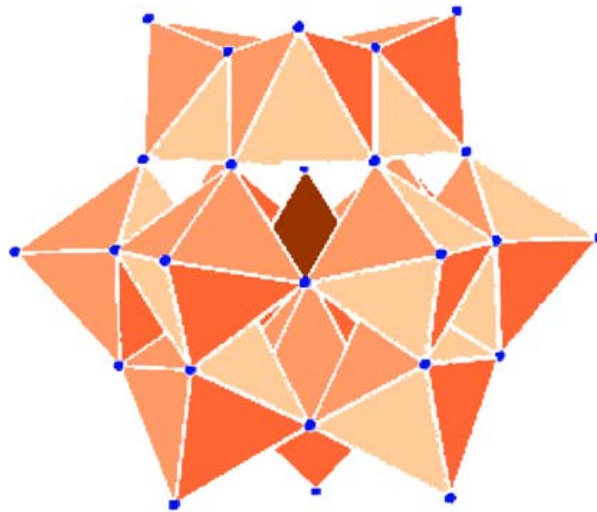
¹ Berzelius

² Struve Svanberge

³ F.A.Cotton

⁴ Paoling

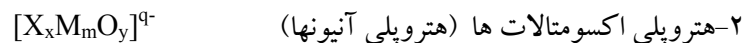
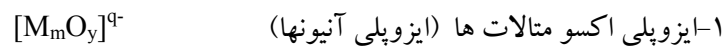
های الکتروشیمی و فنون تجزیه ای مانند بمباران سریع اتمی^۱ در طیف سنجی جرمی، برای تعیین ساختار پلی اکسومتالات ها در حالت جامد و در محلول به طور خیلی وسیعی مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۱-۱: ساختار کگین

۱-۵-۵- تقسیم بندی پلی اکسومتالات ها

به طور کلی ترکیبات پلی اکسومتالات ها به دو گروه تقسیم می گردند:

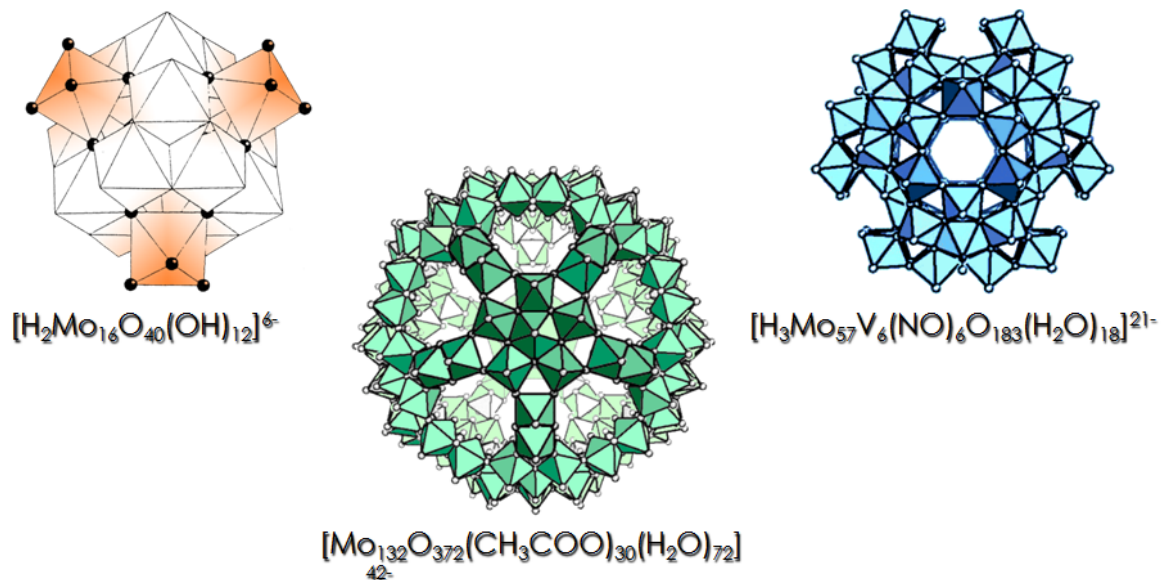


۱-۵-۱-۱- ایزوپلی اکسومتالات ها (ایزوپلی آنیونها) $[M_mO_y]^{q-}$

این دسته از پلی اکسومتالات ها شامل فقط عنصر M به همراه اکسیژن و گاهی هیدروژن می باشد که M شامل Mo، W، V، Nb و Ta می باشد، و نمونه هایی از ایزوپلی آنیونها در شکل (۱-۲) مشاهده می

شوند [۱۴، ۱۵].

^۱ FAB

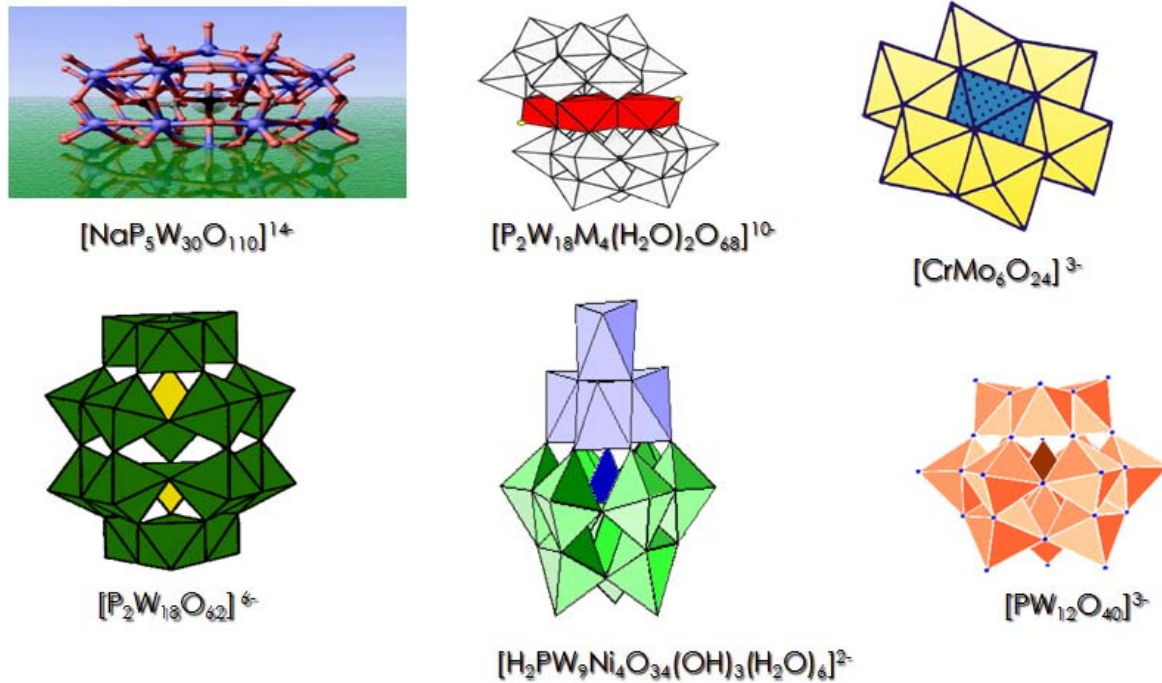


شکل (۲-۱): نمونه ای از ایزوپلی آنیون ها

در هنگام تهیه پلی اکسو آنیون ها اگر واکنش تراکمی تنها با حضور اکسوآنیون های فلزی انجام گردد محصول واکنش را ایزوپلی آنیون می نامند. عواملی همانند طبیعت یون مخالف و قدرت یونی، اثرات قابل توجهی در تعادلات و واکنش های ایزوپلی آنیون ها دارند. وانادات ها، مولیدات ها و تنگستات ها مثال هایی از ایزوپلی آنیون ها با پیوند های فلز-اکسیژن می باشند [۱۶].

۱-۵-۲- هتروپلی آنیون ها

هتروپلی آنیون ها، با فرمول کلی $[X_xM_mO_y]^{q-}$ پلی اکسو متالات هایی هستند که علاوه بر اتم فلز و اتم اکسیژن شامل یک یا دو عنصر دیگر به عنوان هترو می باشند. شکل (۳-۱) نمونه ای از هتروپلی آنیون ها می باشد. اکثر عناصر جدول تناوبی می توانند به عنوان اتم هترو به پلی اکسو متالات ها ملحق گردند [۱۷].



شکل (۱-۳). نمونه ای از هتروپلی آنیون ها

اتم هایی که نقش هترو را در هتروپلی آنیون ها بازی می کنند در جدول (۱-۱) نشان داده شده اند. P^{5+} بیش از هر اتم دیگری در تشکیل هتروپلی آنیون ها شرکت می نماید. هترو اتم می تواند هر یک از کئوردیناسیون های چهاروجهی یا هشت وجهی را پذیرا باشد.

مشهور ترین گروه هتروپلی آنیون ها با محصور گردیدن هترو اتم توسط گروه های قفس مانند از اکتاهدرال های MO_6 به وجود می آیند، که از طریق به اشتراک گذاشتن گوشه ها و لبه ها مرتب می گردند. معمولترین هشت وجهی های تشکیل شده شامل یک گروه اکسوی $M=O$ انتهایی و پنج گروه با پل های اکسوی $M-O-M$ است که به هشت وجهی های نوع I معروف می باشند. ساختاری که شامل دو گروه اکسوی انتهایی و چهار گروه با پلهای اکسوی $M-O-M$ است به هشت وجهی های نوع II معروف می باشند و فراوانی کمتری

نسبت به هشت وجهی های نوع I دارند [۱۸]. عناصر فلزی که در ساختار هتروپلی آنیون ها شرکت می کنند در جدول (۱-۱) آورده شده است.

جدول (۱-۱): انواع اتم های هترو در هتروپلی آنیون ها

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	(Rf)	(Ha)													
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

۱-۶-۱- طبقه بندی هتروپلی آنیون ها بر اساس نوع اتم

هتروپلی آنیون ها بر اساس نوع اتم به دو دسته طبقه بندی می گردند.

۱-۶-۱-۱- هتروپلی آنیون های اولیه (مرکزی)

برای کامل شدن و حفظ بقای ساختمان شبکه کلاستری این هتروپلی آنیون ها اتم هترویی اولیه ضروری و الزامی می باشد، مانند اتم فسفر در ساختمان های: $[(PO_4)_2Mo_5O_{15}]^{6-}$, $[P_2W_{18}O_{63}]^{6-}$, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ یا