

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

اکسایش آلکن توسط کمپلکس وانادیم (V) کپسولی شده درون نانو واکنشگاه‌های زئولیت‌های NaX

و NaY

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

ارائه دهنده:

الهه نصیری

تیر ماه ۱۳۹۰

چکیده

اکسایش آلکن ها و هیدروکربن های متنوع توسط کمپلکس های اکسو وانادیم(V) کپسوله شده درون نانوحفرات زئولیت X و Y به عنوان کاتالیست بررسی شد.

کاتالیست های ناهمگن $V-L^1@Y$ (۳)، $V-L^2@Y$ (۴)، $V-L^1@X$ (۵)، $V-L^2@X$ (۶) با روش های لیگاند انعطاف پذیر و سنتز زئولیت درون نانواکنشگاه های زئولیت X و Y سنتز شدند. کمپلکس های اکسو وانادیم(V) قرار گرفته درون حفرات زئولیت از لیگاندهای دهنده ONO هیدرازون (۱) $VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^1)$ و (۲) $VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^2)$ سنتز شدند. این کمپلکس ها از واکنش نمک وانادیم اکسو بیس (استیل استونات) با لیگاندهای (E)-۱-(۲-۶-دی هیدروکسی بنزیلیدن) تیوسمی کاربازید (H_2L^1) و (E)-۱-(۲-۶-دی هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدن) تیوسمی کاربازید (H_2L^2) تهیه شدند. این کاتالیست ها به توسط SEM، آنالیز شیمیایی، آنالیز گرمایی (TGA, DTG, DTA) و روش های طیف بینی FT-IR، UV-Vis جامد و XRD شناسایی شدند. پتانسیل اکسایشی کاتالیست ها برای اکسایش آلکن ها و الکل ها با H_2O_2 مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر نسبت مولی اکسنده به آلکن، دما و حلال بررسی شد. بازده و انتخاب گزینی عالی برای اکسایش مشاهده شد.

کلید واژه: وانادیم(V)؛ کپسولی شدن؛ کاتالیست ناهمگن؛ زئولیت، نانواکنشگاه؛ اکسایش؛ هیدروژن پراکسید.

فهرست مطالب

فصل اول	صفحه
۱-۱ کشف زئولیت	۱
۲-۱ زئولیت	۲
۳-۱ مقدار آلومینیم و قدرت اسیدی	۵
۴-۱ کمپلکس های فلز واسطه	۷
۵-۱ فلز واسطه وانادیم	۸
۶-۱ لیگاندهای هیدرازون	۹
۷-۱ روش های ناهمگن کردن کاتالیست همگن	۹
۸-۱ نانو واکنشگاه ها	۱۰
۹-۱ اکسایش آلکن ها	۱۱
۱۰-۱ مروری بر مطالعات انجام شده	۱۲
۱۱-۱ هدف از انجام تحقیق	۳۹

فصل دوم

۱-۲ دستگاه ها	۴۰
۲-۲ مواد شیمیایی	۴۱
۳-۲ تهیه کمپلکس $[VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^1)]$ (۱)	۴۱

- ۴-۲ تهیه کمپلکس $[VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^2)]$ (۲)..... ۴۱
- ۵-۲ سنتز زئولیت Y..... ۴۲
- ۶-۲ سنتز زئولیت X..... ۴۲
- ۷-۲ جایگزینی فلز در حفرات زئولیت (V@Y)..... ۴۳
- ۸-۲ سنتز کاتالیست $[VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^1)]@Y$ با
روش لیگانداننعطاف پذیر(۳)..... ۴۴
- ۹-۲ سنتز کاتالیست $[VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^2)]@Y$ با
روش لیگانداننعطاف پذیر(۴)..... ۴۴
- ۱۰-۲ سنتز کاتالیست $[VO(OCH_2CH_3)(HOCH_2CH_3)(L^1)]@X$ با
روش سنتز زئولیت(۵)..... ۴۵
- ۱۱-۲ سنتز کاتالیست $[VO(\mu_2-OCH_2CH_3)(L^2)]@X$ با روش سنتز زئولیت(۶)..... ۴۶
- ۱۲-۲ خاصیت کاتالیستی..... ۴۷
- ۱-۱۲-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۴۷
- ۲-۱۲-۲ روش کلی برای اکسایش..... ۴۸
- ۳-۱۲-۲ بررسی اکسایش آلکن ها و هیدروکربن های مختلف با هیدروژن پراکسید..... ۴۹
- ۴-۱۲-۲ اندازه گیری کمی با GC به روش استاندارد داخلی..... ۵۲

۵۳.....۵-۱۲-۲ شناسایی محصولات اکسایش آلکن ها و هیدروکربن های مختلف.....

فصل سوم

۵۴.....۱-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^1$ (۱).....

۶۰.....۲-۳ بررسی و تفسیر کمپلکس $V-L^2$ (۲).....

۶۶.....۳-۳ بررسی و تفسیر سنتز زئولیت Y.....

۶۷.....۴-۳ بررسی و تفسیر سنتز زئولیت X.....

۶۹.....۵-۳ شناسایی کاتالیست ها.....

۷۰.....۶-۳ شناسایی کاتالیست $V-L^1@Y$ (۳).....

۷۰.....۱-۶-۳ مطالعه طیف FT-IR کاتالیست (۳).....

۲-۶-۳ مطالعه طیف DR-UV کاتالیست (۳) و مقایسه آن با

طیف الکترونی کمپلکس $V-L^1@Y$

۷۲.....۳-۶-۳ مطالعه آنالیز XRD کاتالیست (۳).....

۷۳.....۴-۶-۳ مطالعه تصویر SEM کاتالیست (۳).....

۷۵.....۵-۶-۳ مطالعه آنالیز EDX قبل از سوکسوله کردن کاتالیست $V-L^1@Y$ (۳).....

- ۳-۶-۶ مطالعه آنالیز EDX بعد از سوکسوله کردن کاتالیست V-L¹@Y (۳).....۷۶
- ۳-۶-۵ مطالعه طیف TGA کاتالیست (۳).....۷۷
- ۳-۶-۶ مطالعه آنالیز شیمیایی کاتالیست (۳).....۷۸
- ۳-۷-۷ بررسی و تفسیر کاتالیست V-L²@Y (۴).....۷۸
- ۳-۷-۱ مطالعه طیف FT-IR کاتالیست (۴).....۷۸
- ۳-۸-۸ بررسی و تفسیر کاتالیست V-L¹@X (۵).....۷۹
- ۳-۸-۱ مطالعه طیف FT-IR کاتالیست (۵).....۷۹
- ۳-۸-۲ مطالعه آنالیز XRD کاتالیست (۵).....۸۰
- ۳-۸-۳ مطالعه تصویر SEM کاتالیست (۵).....۸۱
- ۳-۸-۴ مطالعه آنالیز EDX بعد از سوکسوله کردن کاتالیست V-L¹@Y (۵).....۸۳
- ۳-۹-۹ بررسی و تفسیر کاتالیست V-L²@X (۶).....۸۴
- ۳-۹-۱ مطالعه طیف FT-IR کاتالیست (۶).....۸۴
- ۳-۱۰-۱۰ مطالعه فعالیت کاتالیستی۸۵
- ۳-۱۰-۱۱ اکسایش سیکلو اکتن۸۵
- ۳-۱۰-۲ بررسی اثر حلال.....۹۵
- ۳-۱۱-۲ بررسی اکسایش هیدروکربن‌های مختلف با کاتالیست های سنتز شده.....۹۶

۳-۱۱-۳ مقایسه کاتالیست های ناهمگن سنتز شده با کاتالیست های همگن آنها.....۱۰۴

۳-۱۱-۴ مقایسه این تحقیق با برخی از مطالعات انجام شده.....۱۰۶

۳-۱۲ نتیجه گیری.....۱۰۹

منابع و مراجع ۱۱۰

فصل اول

مقدمه

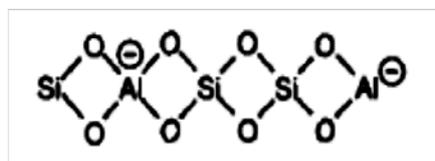
۱۲-۱ کشف زئولیت

در سال ۱۷۵۶ (حدود ۲۵۵ سال پیش) کانی شناس مشهور سوئدی^۱، مقاله ای را تحت عنوان «مشاهده و بررسی گونه های ناشناخته معدنی موسوم به زئولیت» چاپ کرد. ایشان موقع آزمایش با یک بلور معدنی متوجه شد که در اثر حرارت دادن از ساختار این ترکیب بخارات آب خارج می شود، به آن علت نام زئولیت که از واژه های یونانی گرفته شده است، را برگزید [۱]. کلمه زئولیت از دو قسمت "زئو" به معنی "جوشان" و "لیت" به معنی "سنگ" تشکیل شده است. اگرچه زئولیت ها به دلیل خصوصیات جذب سطحی شهرت داشتند، اما زئولیت ها از سال ۱۹۵۲، زمانی که اولین بار زئولیت سنتزی در آزمایشگاه ها تهیه شد، شهرت واقعی یافتند. از آن تاریخ به بعد زئولیت ها برای هدف های زیادی مورد استفاده قرار گرفتند که از مهم ترین کاربردهای آن ها استفاده به عنوان بستر در تهیه کاتالیست های ناهمگن از کاتالیست های همگن است [۸-۲].

۱۳-۱ زئولیت

¹Axel Fredrik Cronstedt

زئولیت ها مواد آلومیناسیلیکات بلوری نانو منفذدار هستند که کانال های به هم پیوسته تشکیل می دهند و برای مولکول های با اندازه مناسب در دسترس می باشند [۹]. به طور معمول کاتیون سیلیسیم، آلومینیم و آنیون اکسیژن شبکه زئولیت را تشکیل می دهند. کاتیون ها، آب و مولکول های دیگر درون حفره زئولیت قرار دارند. بنابراین می توان گفت زئولیت یک شبکه آلومیناسیلیکاتی متشکل از چهار وجهی های $[\text{SiO}_4]^{-4}$ و $[\text{AlO}_4]^{-5}$ می باشد، که توسط پل های اکسیژن به هم متصل شده اند. همچنین فرمول ساختاری زئولیت $M_{x/m}$ $\text{Al}_x \text{Si}_{2-x} \text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ می باشد که m ظرفیت کاتیون M ، n تعداد مولکول های آب و x بین صفر تا یک متغیر است. طرح کلی ساختار زئولیت در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۱۰]. گوناگونی در اندازه منافذ، شکل، توپولوژی و شبکه زئولیت خصوصیات و کاربردهای صنعتی متنوع و جالبی همچون کاتالیست ها، تبادل گرهای یونی و جاذب ها را فراهم می کنند [۱۱].

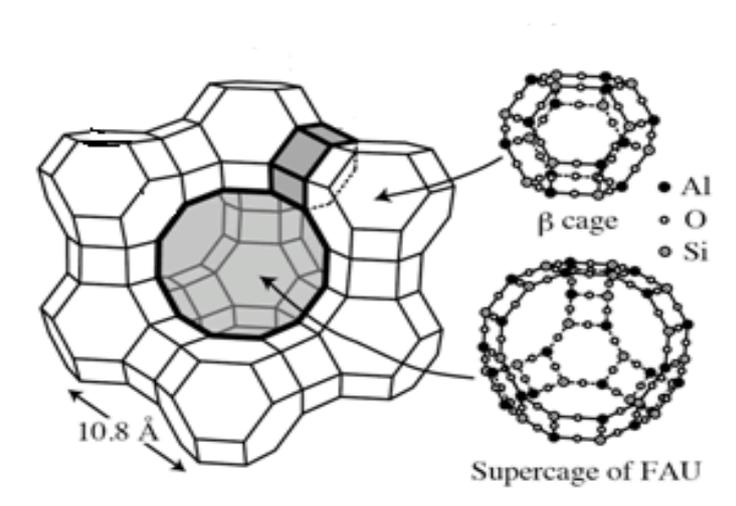


شکل ۱-۱ ساختار زئولیت

اتصالات شبکه آلومینا سیلیکات توسط پل های اکسیژن دو نوع قفس متفاوت در ساختار زئولیت ایجاد می کند. قفس های کوچک تر به قفس های سودالیت^۲ (قفس β) و قفس های بزرگ تر که از اتصال ۸ قفس سودالیت ایجاد می شود، به سوپر قفس^۳ (قفس α) مشهور هستند که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

^۲Sodalite

^۳Supercage



شکل ۱-۲ انواع قفس ها در ساختار زئولیت X و Y

تاکنون انواع مختلفی از زئولیت ها گزارش شده است. زئولیت های X ، Y ، A ، بتا^۴، موردنیت^۵ و ZMS-5 از معروف ترین زئولیت ها هستند. زمانی که نیمی از وجوه هشت وجهی به هم متصل شوند و منشورهای هگزاگونالی را تشکیل دهند، زئولیت Y و X ایجاد می شوند. زئولیت های Y و X به زئولیت های فوجاسیت^۶ معروف شده اند. این دو زئولیت در نسبت Si/Al تفاوت دارند. نسبت Si/Al در زئولیت X بین ۱ تا ۱/۵ و در زئولیت Y بیش از ۱/۵ است. قطر منافذ زئولیت های X و Y ، $7/4\text{Å}$ و $11/8\text{Å}$ می باشند [۱۲].

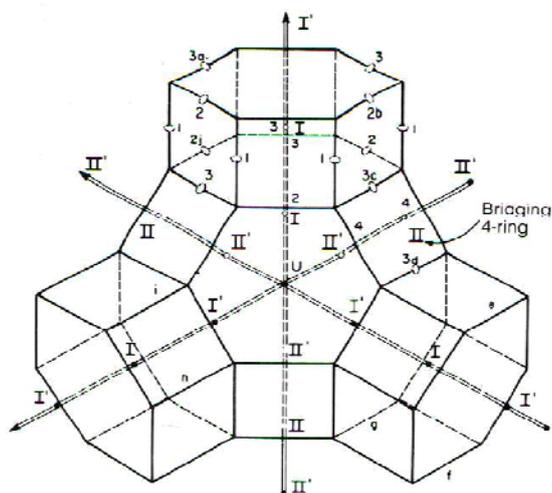
با استفاده از داده های پرتو اشعه X موقعیت دقیق کاتیون های موجود در ساختار زئولیت X و Y تعیین شده است که این کاتیون ها بار منفی AlO_4^{-5} چهاروجهی را خنثی می کنند. در شکل ۱-۳ محل های چهار کاتیون تشریح شده است. محل های کاتیون نوع I که در مراکز منشورهای هگزاگونالی، محل های کاتیون نوع I' که در قفس های سودالیت، میان وجوه هگزاگونالی (محل های کاتیون نوع I) قرار گرفته اند. محل های کاتیون

⁴ Beta

⁵ Modernit

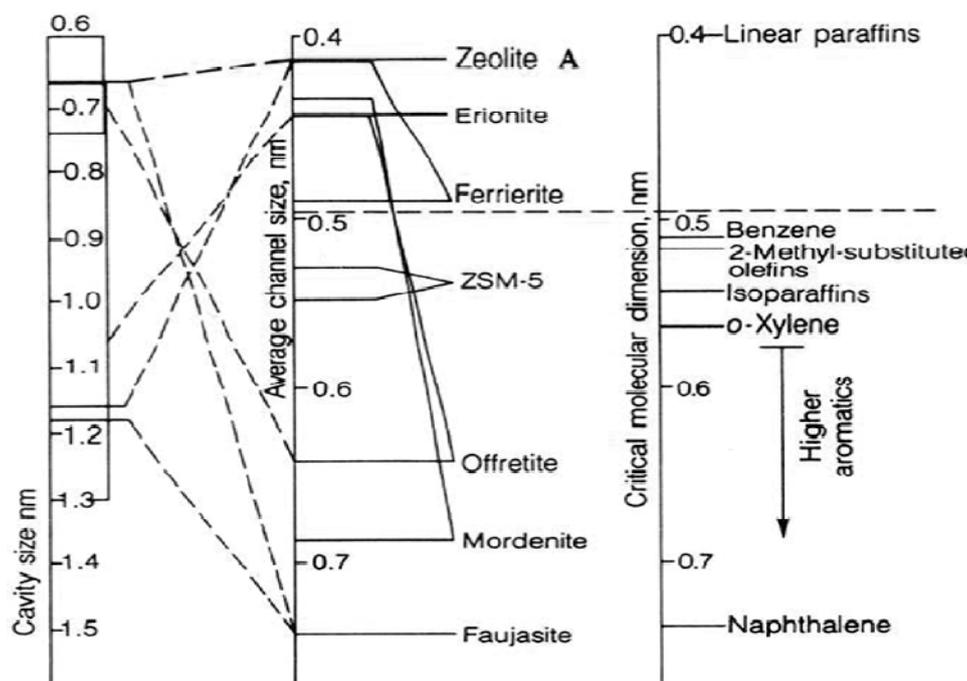
⁶ Faujasite

نوع II در ابر قفس ها مجاور وجوه هگزاگونالی متصل شده، و محل های کاتیون نوع II دورتر از وجوه هگزاگونالی نسبت به محل های کاتیون نوع II قرار گرفته اند.



شکل ۱-۳ محل قرارگیری کاتیون ها در ژئولیت X و Y

میانگین اندازه کانال های برخی از ژئولیت ها، اندازه حفرات (ابرقفس ها) و ابعاد مولکولی تعدادی از هیدروکربن های که واکنش دهنده های مناسب برای واکنش های کاتالیست شده با ژئولیت هستند، در شکل ۱-۴ خلاصه شده است. این شکل خاصیت ژئولیت هایی را که به عنوان غربال مولکولی انتخاب می شوند تشریح می کند. برای مثال آیزوپارافین ها آنقدر مولکول های بزرگی هستند که وارد حفره ژئولیت A نمی شوند. این تفاوت اندازه در فرایندهای صنعتی برای خالص سازی گاز توسط غربال های مولکولی جاذب اهمیت دارد [۱۳].



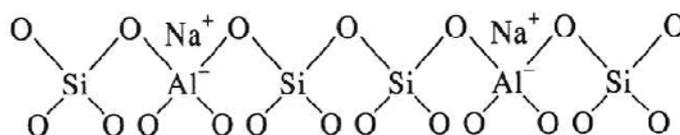
شکل ۱-۴ ابعاد حفرات زئولیت ها و برخی از هیدروکربن های مهم

۱۴-۱ مقدار آلومینیم و قدرت اسیدی

با توجه به ترکیب شیمیایی شبکه، مهم ترین پارامتر نسبت Si/Al است [۱۴]. زئولیت ها علاوه بر ساختار بر اساس ترکیب اجزای سازنده، یعنی نسبت Si/Al نیز گروه بندی می شوند [۱۵]. آلومینیم یا هر اتم سه ظرفیتی دیگر موجود در سیلیکات، تعداد کاتیون های درون شبکه و خواص دیگر مانند پایداری شیمیایی و حرارتی یا قطبیت سطوح الکترونی را تعیین می کند. معمولاً زئولیت ها با مقدار آلومینیم زیاد (زئولیت X) از لحاظ شیمیایی و حرارتی کمتر پایدارند. در چنین مواردی آب زدایی در حرارت بالا ممکن است تا حدودی منجر به از دست دادن آلومینیم به وسیله آب همراه با کاهش درجه بلوری شود. با توجه به ساختار بلوری زئولیت ها، نظم در گسترده ای زیاد از چهار وجهی های اولیه، حفره ها و کانال های غیر انعطاف پذیر با ابعاد دقیق یک شمای در مقیاس مولکولی (ابعاد نانومتر) می سازد [۱۴ و ۱۶]. همین حالت تخلخل سبب می شود که زئولیت ها در میان

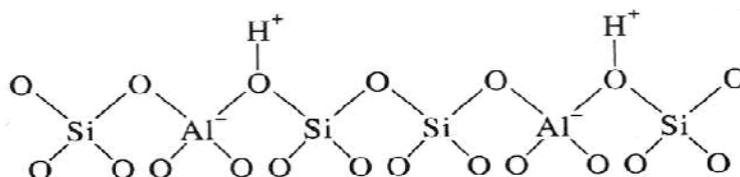
هر نوع جامدی با بیشترین مساحت سطح به واحد وزن باشد، مساحت سطح کل زئولیت ها با مجموع مساحت سطوح داخلی و خارجی برابر است.

مکان های اسید برونشده در زئولیت ها ناشی از گروه های هیدروکسیل پل بین اتم Si و Al است [۱۷]. پایداری شبکه بلوری نیز با افزایش نسبت Si/Al افزایش می یابد، گستره دمای تجزیه زئولیت های مختلف به طور تقریبی از ۷۰۰ تا ۱۳۰۰°C می باشد [۱۵]. زئولیت ها با نسبت های Si/Al بالا در اسیدهای غلیظ پایدارند، اما زئولیت ها با نسبت های Si/Al پایین پایدار نیستند، این روند در محلول های قلیایی برعکس می شود. روند-های قدرت اسیدی بر اساس نسبت Si/Al نیز وجود دارد. به منظور درک قدرت اسیدی زئولیت ها در نظر گرفتن نمایش ساده ای از نواحی درونی حفره ها که جذب شونده ها یا واکنشگر ها با کاتالیست واکنش می دهند، مفید است. یک بخش از زئولیت در فرم سدیم در شکل ۱-۵ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۵ فرم سدیم در ساختار زئولیت

فرم هیدروژن زئولیت در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. با وجود این، باید دقت کرد که پروتون در داخل ساختار متحرک می باشد [۱۸].



۱-۱۵ کمپلکس های فلز واسطه

کمپلکس های فلز واسطه معمولاً انتخاب پذیری و فعالیت کاتالیستی بالا نشان می دهند، به همین دلیل به طور گسترده، به عنوان کاتالیست های همگن و ناهمگن موفق در واکنش های شیمیایی گوناگون مورد استفاده قرار می گیرند [۱۹-۲۵]. نیاز به کاتالیست های ارزان و سازگار با محیط زیست پایه فعالیت تحقیقاتی روی کاتالیست های ناهمگن می باشد، که به دلیل مزیت های همچون جداسازی آسان از مخلوط واکنش، انتخاب گزینی، بازیافت توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲۶ و ۲۷]. کمپلکس های فلزی کپسولی شده درون الک های مولکولی (زئولیت ها) با اندازه حفرات مناسب و ساختار منظم همچون زئولیت Y، VPI-5 و MCM-41 درشت حفره با پیوندهای کووالانسی و یونی، برای کاربردهای ویژه مانند کاتالیست نوری و مقلد زیستی بسیار جالب هستند [۲۹-۳۰]. این گروه ها برای بازیافت آسان کمپلکس های کپسولی شده از محصولات واکنش مطلوب می باشند. در نتیجه بسیاری از مزایای مشترک بین کاتالیست های همگن و ناهمگن بهره می برند. از طرف دیگر، کمپلکس های کپسولی شده در حفرات زئولیت ویژگی های خاص از جمله تحرک پایین [۳۱-۳۲]، مجزا بودن از مولکول های دیگر به وسیله شبکه زئولیت [۳۲]، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا را نشان می دهند. بنابراین، این ترکیبات ممکن است خصوصیات جالبی که شرایط معمولی دیده نمی شود، را نشان دهند. استفاده از کمپلکس های فلزی تثبیت شده روی بستر جامد به عنوان کاتالیست ناهمگن برای فرایندهای صنعتی خیلی مهم است [۳۳]، از آن جمله در صنعت پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرد. ساختار متخلخل و منظم بلوری، دو خاصیت مهم زئولیت های کاتالیستی می باشند. محل های فلزی فعال فقط برای مولکول هایی که دارای اندازه های کوچک هستند در دسترس می باشد. در حالی که مولکول های بزرگتر به این حفرات راه

پیدا نمی کنند. کاتالیست فلز تثبیت شده درون زئولیت به دلیل خاصیت غربال گری مولکول ها توسط زئولیت، کاندید عالی برای کاتالیست با انتخاب پذیری بالا می باشد [۳۴-۳۵].

۱-۱۶ فلز واسطه وانادیم

وانادیم عنصر مناسب زیستی است که در آسیدیان^۷ دریایی، قارچ ها و کرم های پلی کات^۸ یافت می شود [۳۶] مطالعه کمپلکس های اکسو وانادیم مشتق شده از لیگاندهای گوناگون به طور گسترده ای در سال های اخیر گسترش یافته است. این کمپلکس ها اکثراً به دلیل ویژگی های زیستی و کاربرد های کاتالیستی و دارویی جالب خود مورد توجه هستند [۳۷-۴۱].

۱-۱۷ لیگاندهای هیدرازون

باز شیف هیدرازون، توجه قابل ملاحظه ای را در رفتار شیمیایی [۴۲-۴۴] و زیستی به خود معطوف کرده است [۴۳-۴۹]. توجه شیمیدان ها به دلیل توانایی کوئوردینه شدن لیگاند هیدرازون از طریق لیگاندهای دهنده اکسیژن و نیتروژن است که به آن اجازه می دهد به عنوان یک لیگاند چند دندانیه یا یک واحد پل شونده عمل کند و پایداری آن در مقابل اکسایش قابل توجه است [۵۰-۵۳].

⁷ascidian

⁸polychaete

۱-۱۸ روش های ناهمگن کردن کاتالیست همگن

برای ناهمگن کردن کاتالیست های همگن روش های گوناگونی وجود دارد، مانند اتصال کاتالیست همگن به یک پلیمر [۵۴ و ۵۵]، پلیمر کردن خود کاتالیست همگن [۵۶ و ۵۷]، تثبیت روی یک بستر جامد مانند آلومینا، سیلیکا یا زئولیت [۶۳-۵۸] و اتصال با پیوند کووالانسی به نانو لوله های چند دیواره [۶۴]. کمپلکس های فلز واسطه کپسولی شده با فعالیت کاتالیستی اکسایشی درون زئولیت یا دیگر مولکول های غربال کننده، به دلیل پتانسیل آن ها برای استفاده به عنوان کاتالیست ناهمگن اکسایشی، اساس تحقیقات جاری هستند. می باشد. پیش بینی می شود که این کمپلکس ها خصوصیات کاتالیستی همگن خود را حفظ کنند یا توسط شکل گزینی، پتانسیل الکتروستاتیک و خصوصیات اسیدی زئولیت منجر به افزایش خاصیت بلوری آن ها می شود [۶۹-۶۵]. از میان روش های موجود برای ناهمگن کردن یک کاتالیست همگن، روش کپسولی کردن کمپلکس های فلزی داخل ابر قفس های زئولیت، به دلیل انتخاب گزینی، توانایی گرمایی و شیمیایی و بازیافت مجدد این روش مناسب و سودمند است. معمولاً برای تهیه کمپلکس های فلزی کپسولی شده درون زئولیت سه روش مورد استفاده قرار می گیرد: ۱- روش سنتز زئولیت^۹ (ZS)، ۲- روش لیگاند انعطاف پذیر^{۱۰} (FL) و ۳- روش سنتز تمپلت^{۱۱} (TS). انتخاب یک روش ویژه توسط اندازه لیگاند نسبت به قطر کانال های زئولیت تعیین می شود. در روش سنتز زئولیت، کمپلکس های فلز واسطه، که در شرایط سنتز زئولیت مانند pH بالا و دمای بالا پایدار هستند، به ترکیب سنتز اضافه می شوند و در نتیجه کمپلکس های فلزی درون حفرات زئولیت کپسوله می شوند. در روش لیگاند انعطاف پذیر، اگر اندازه لیگاند نسبت به قطر کانال های زئولیت کوچک تر باشد، به راحتی لیگاند به درون کانال های زئولیت نفوذ می کند. لیگاند به آسانی با یون فلزی مناسب که قبلاً درون ابر

⁹Zeolite synthesis method

¹⁰Flexible ligand method

¹¹Template synthesis method

قفس های زئولیت با مبادله یونی قرار گرفته است، واکنش می دهد و یک کمپلکس فلزی پایدار را می سازد. وقتی اندازه لیگاند نسبت به اندازه کانال های زئولیت بزرگ تر باشد، روش سنتز تمپلت استفاده می شود. در این روش، قطعه های لیگاند به راحتی به درون حفرات زئولیت نفوذ داده شده و آن جا اطراف یون های فلزی ساکن (که توسط تبادل یونی ثابت شده اند) جمع می شوند. اندازه کمپلکس فلزی سنتز شده آن قدر بزرگ است که از درون حفرات زئولیت بیرون نخواهد آمد. کمپلکس های فلزی کپسولی شده درون حفرات زئولیت به عنوان "کمپلکس های فلزی کپسولی شده (ZEME)" یا "کشتی درون یک بطری" نام گرفته است [۷۰-۷۱].

۱۹-۱ نانو واکنشگاه ها

اگر چه قبلاً مفهوم واکنشگاه ها در ۱۹۵۰ معرفی شده بود، در ۳۰ سال گذشته توسعه مواد معدنی جدید و سیستم های غشایی^{۱۲} مقاوم در برابر حرارت بالا باعث رشد قابل ملاحظه در تحقیق و توسعه تکنولوژی واکنشگاه های غشایی شده است. از کاربردهای برجسته این واکنشگاه ها پتانسیل قابل توجه واکنشگاه های غشایی در تغییر وارونگی کامل توسط انتخاب گزینی محصول، بهبود در انتخاب گزینی توسط افزایش توزیع واکنش کننده ها در واکنشگاه ها و از طریق کنترل برخورد واکنش دهنده ها به پاکیزگی محیط زیست کمک می کند. سالیانه بیش از یک صد مقاله در این حیطه به چاپ می رسد که نشان دهنده اهمیت این موضوع علمی می باشد [۷۲]. در سال های اخیر پیشرفت سریع و کاربردهای جالب از مفهوم نانو واکنشگاه ها مشاهده شده است. واکنش های شیمیایی زیادی به طور موفقیت آمیز در اندازه نانو با محصولات نانو همچون نانو بلورها [۷۳] و نانو لوله ها [۷۴] به دست آمده است. هدف اولیه از مطالعه نانو واکنشگاه ها کشف ویژگی های ذاتی آن ها از جمله حجم و جرم خیلی کم، نسبت سطح خیلی بزرگ، راه های انتقال گرما در واکنش های

¹²Membrane

هدایتی [۷۹-۷۵]، فواید فضاهای خالی آن‌ها برای تهیه نانو مواد یا مکان‌های شیمیایی و یا محیط‌های شیمی- فیزیکی برای هدایت واکنش‌های شیمیایی است [۸۵-۸۰].

۲۰-۱ اکسایش آلکن‌ها

توسعه فرایندهای اکسایشی سازگار با محیط زیست، موضوع مهمی در شیمی و صنعت فعلی است [۸۸-۸۶]. اپوکسایش اولفین‌ها به دلیل این‌که اپوکسیدها به طور گسترده در سنتز بسیاری از مواد شیمیایی و داروها مورد استفاده قرار می‌گیرند، یک واکنش بسیار مهم می‌باشد [۹۱-۸۹] از آن‌جایی‌که اپوکسیدها واحدهای ساختاری کلیدی در سنتز مواد آلی هستند، اپوکسایش کاتالیستی آلکن‌ها موضوعی رو به رشد و جالب در شیمی پایه و فرایندهای صنعتی مدرن است [۹۲]. اکسایش اولفین‌ها که محصولات اکسیژن‌دار زیادی مانند الکل، آلدهید، کتون، اسید، اپوکسید و غیره را تشکیل می‌دهد، یک واکنش مفید و فوق‌العاده مهم در شیمی و صنعت می‌باشد [۹۳ و ۹۴]. بنابراین مطالعه اپوکسایش ترکیبات آلی دارای پیوند دوگانه توجه زیادی را به خود معطوف کرده است [۹۱-۸۹].

متداول‌ترین روش برای تولید اپوکسید، اکسایش آلکن با پراسید به عنوان اکسنده است. معمولاً پراسیدها به عنوان اکسنده برای اکسایش کاتالیستی، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹۵]. اما پراسیدها گران و خطرناک هستند و همچنین مواد زائد اسیدی نامطلوب برای محیط زیست را ایجاد می‌کنند. برای غلبه بر این معایب از پرکسیدهای مانند هیدروژن پرکسید [۹۶]، هوا [۹۸-۹۷] و اکسیژن مولکولی به عنوان عامل اکسنده برای اپوکسایش آلکن‌ها استفاده می‌شود. از این پرکسیدها، هیدروژن پرکسید به دلیل ارزان بودن اکسنده ایده‌آلی است. هیدروژن پرکسید به آسانی در دسترس است و محصول جانبی در طول واکنش ایجاد نمی‌کند [۹۹].

۲۱-۱ مروری بر مطالعات انجام شده