



١٠٢٦٠٩

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه دامغان

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی معدنی

تهیه ی کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  تثبیت شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده

های مختلف ایمیدازول، اتیلن دی آمین، فورفوریل آمین،

۲- (آمینومتیل) پیریدین و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن ها در اکسیداسیون سولفیدها

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۱

استاد راهنما:

دکتر غلامحسین گریوانی

توسط:

نادیا غلامپور

تیرماه ۱۳۸۷

۱۰۲۶۰۹

بسم الله الرحمن الرحيم

تهیه ی کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  تثبیت شده بر روی پلی استایرن از طریق

اتصال دهنده های مختلف ایمیدازول، اتیلن دی آمین، فورفوریل آمین،

۲- (آمینومتیل) پیریدین و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن ها در اکسیداسیون

سولفیدها

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی

بعنوان بخشی از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش معدنی

از دانشگاه علوم پایه دامغان

توسط:

نادیا غلامپور

ارزیابی و تصویب توسط کمیته داوران با درجه: عالی

۱- دکتر غلامحسین گریوانی ، استاد یار شیمی معدنی (استاد راهنما)

۲- دکتر فرخزاد محمدی زنوز، استادیار شیمی معدنی (داور)

۳- دکتر عظیم ملک زاده سیاهکلرودی، استادیار شیمی معدنی (داور)

تیرماه ۱۳۸۷

کمیته داوران  
شیمی معدنی

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۱

ممد و سپاس پروردگار هستی را که به استعانت از او توفیق پیدا نمودم تا از اقیانوس  
بیکران علم و دانش توشه ای برگیرم. برفود لازم می دانم که به مصداق من لم یشکر  
المخلوق لم یشکر الخالق مراتب تشکر و قدردانی را نثار بزرگوارانی نمایم که مرا در این  
راه یاری نمودند.

در این راستا از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر غلاممسین گریوانی که در تمام مراحل  
پایان نامه، صبورانه، همراهی ام کرده و راهنمایی های ارزنده ایشان پیوسته شامل حال  
من بوده، صمیمانه سپاس گذاری می کنم.

از جناب آقای دکتر ممدی زوز و جناب آقای دکتر ملک زاده که زحمت مطالعه و  
داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر و قدر دانی می کنم.

از سرکار خانم دکتر اخلاقی نیا که به عنوان نماینده تمصیلات تکمیلی در جلسه مضور  
داشتند سپاسگذارم.

**تقدیم به پدر و مادر عزیزم**

**که وجود ارزشمندشان بزرگترین دلگرمی زندگی ام و حمایت‌های**

**بی دریغشان هموارکننده راه موفقیت‌م بوده و هست.**

**و به خواهر و برادرانم که مشوق من در این راه بودند.**

## عنوان

تهیه ی کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  تثبیت شده بر روی پلی استایرن از طریق

اتصال دهنده های مختلف ایمیدازول، اتیلن دی آمین، فورفوریل آمین،

۲-(آمینومتیل)پیریدین و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن ها در اکسیداسیون

## سولفیدها

### واژگان کلیدی:

کاتالیزور پلیمری عامل دار شده- کاتالیزور ناهمگن- دی اکسی مولیبدن(VI) - اکسایش سولفید

چکیده: پلی استایرن کلرومتیله به پلی استایرن آلدئیدی اکسید شد و با واکنش این رزین پلی- استایرن آلدئیدی با فورفوریل آمین و ۲-(آمینو متیل)پیریدین، رزین های پلی استایرن با اتصال دهنده های ایمینی 1e و 1f بدست آمدند. همچنین رزین های پلی استایرن با اتصال دهنده های آمینی 1a-1d به وسیله ی واکنش مستقیم پلی استایرن کلرومتیله و آمین ها تهیه شدند. این رزین های پلی استایرن عامل دار شده برای تثبیت  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  روی پلی استایرن به کاربرده شدند. رزین های پلی استایرن عامل دار شده توسط آنالیز عنصری (CHN) و طیف های FT-IR شناسایی شدند. کاتالیزورهای پلیمر عامل دار شده توسط طیف های FT-IR و فعال ساز نوترونی (NNA) شناسایی شدند. کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  عامل دار- شده در اکسایش سولفیدها در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  به عنوان اکسنده به کاربرده شدند و نتایج نشان داد که این کاتالیزورها بسیار فعال هستند. بازیافت این کاتالیزورهای ناهمگن نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کاتالیزور  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  روی پلی استایرن از طریق اتصال- دهنده ی ایمیدازول قابلیت بازیابی بالایی داشت به طوری که ۱۵ مرتبه در اکسیداسیون متیل فنیل سولفید در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  (اکسید کننده ی بی خطر برای محیط زیست) و حلال آب، استفاده شد بدون اینکه هرگونه کاهشی در فعالیتش ایجاد شود.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- کاتالیزور چیست؟
۸	۲-۱- طبقه بندی کاتالیزورها
۱۰	۱-۲-۱- انواع کاتالیزور های نا همگن
۱۱	۲-۲-۱- مقایسه ی کاتالیزورهای همگن و نا همگن
۱۲	۳-۲-۱- کاتالیزورهای عامل دار شده
۱۴	۳-۱- انواع تکیه گاه ها
۱۴	۱-۳-۱- تکیه گاه های معدنی
۱۵	۲-۳-۱- تکیه گاه های آلی
۱۶	۱-۲-۳-۱- رزین های بر پایه ی پلی استایرن
۱۷	۴-۱- روش های قرار دادن کمپلکس بر روی پلیمر
۱۷	۱-۴-۱- الحاق کاتالیزور به تکیه گاه عامل دار شده
۱۸	۲-۴-۱- کاتالیزورهای کپسوله شده
۱۹	۳-۴-۱- کمپلکس های فلزی به دام افتاده درون منفذهای شبکه ی اکسیدهای فلزی
۲۰	۵-۱- ترکیبات شیف باز
۲۳	۶-۱- اکسایش سولفیدها
۲۸	۷-۱- مروری بر سیستم های کاتالیزوری مولیبدن در اکسایش سولفیدها
۳۴	فصل دوم: بخش تجربی
۳۵	۱-۲- مواد مورد استفاده

- ۲-۲- دستگاه های مورد استفاده..... ۳۵
- ۳-۲- تهیه ی کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{DMF})_2$ ..... ۳۶
- ۴-۲- تهیه ی کاتالیزورها..... ۳۶
- ۱-۴-۲- عامل دار کردن پلی استایرن..... ۳۶
- ۱-۱-۴-۲- تهیه ی پلی استایرن عامل دار شده با اتصال دهنده های آمینی..... ۳۶
- ۲-۱-۴-۲- تهیه ی پلی استایرن عامل دار شده با اتصال دهنده های ایمینی..... ۳۸
- ۲-۱-۴-۲- الف- اکسایش پلی استایرن کلرومتیله به پلی استایرن آلدئیدی..... ۳۸
- ۲-۱-۴-۲- ب- واکنش پلی استایرن آلدئیدی با ۲- (آمینو متیل) پیریدین و فورفوریل آمین..... ۳۸
- ۲-۴-۲- قرار دادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{DMF})_2$  بر روی نگه دارنده های پلی استایرن..... ۳۹
- ۱-۲-۴-۲- تهیه ی کاتالیزور  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده های آمینی..... ۳۹
- ۲-۲-۴-۲- تهیه ی کاتالیزور  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده های ایمینی..... ۴۰
- ۵-۲- واکنش های کاتالیزوری اکسیداسیون سولفیدها با استفاده از کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  قرار گرفته بر روی نگه دارنده های پلی استایرن..... ۴۱
- ۱-۵-۲- بررسی اثر حلال..... ۴۱
- ۲-۵-۲- روش تجربی اکسایش سولفیدها..... ۴۱
- ۶-۲- بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور های  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 (\text{DMF})_2$  قرار گرفته بر روی پلی استایرن عامل دار شده..... ۴۲
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری..... ۴۳
- ۱-۳- مقدمه..... ۴۴



- ۴۵-۲-۳- عامل دار کردن پلی استایرن..... ۴۵
- ۴۵-۱-۲-۳- تهیه ی پلی استایرن عامل دار شده با اتصال دهنده های آمینی..... ۴۵
- ۵۲-۳-۳- اکسایش پلی استایرن کلرومتیله به پلی استایرن آلدئیدی..... ۵۲
- ۵۲-۱-۳-۳- واکنش پلی استایرن آلدئیدی با فورفوریل آمین و ۲-(آمینو متیل)پیریدین..... ۵۲
- ۵۷-۴-۳- تهیه ی کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ ..... ۵۷
- ۵۷-۵-۳- قرار دادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی نگه دارنده های پلی استایرن..... ۵۷
- ۵۷-۱-۵-۳- قرار دادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی نگه دارنده های پلی استایرن با استفاده از اتصال دهنده های آمینی..... ۵۷
- ۵۷-۲-۵-۳- قرار دادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی پلی استایرن عامل دار شده از طریق اتصال دهنده های ایمینی..... ۵۷
- ۶۶-۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری، کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار گرفته بر روی نگه دارنده های پلی استایرن در اکسایش سولفیدها..... ۷۰
- ۷۰-۱-۶-۳- اثر حلال..... ۷۰
- ۷۰-۲-۶-۳- اکسیداسیون سولفیدها توسط کاتالیزورهای قرار گرفته بر  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  روی پلی استایرن عامل دار شده..... ۷۴
- ۷۴-۳-۶-۳- باز یافت و استفاده ی مجدد کاتالیزورهای  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن عامل دار شده..... ۸۰
- ۸۵- منابع و مأخذ..... ۸۵

## شکل ها

- شکل ۱-۱. چرخه ی کاتالیزوری ..... ۳
- شکل ۲-۱. واکنش های سنتز گاز ..... ۷
- شکل ۳-۱. طبقه بندی کاتالیزورها ..... ۹
- شکل ۴-۱. (a) واحد ساختاری زئولیت، (b) ساختار شبکه ای زئولیت A ..... ۱۵
- شکل ۵-۱. پلی استایرن کلرومتیله ..... ۱۶
- شکل ۶-۱. عامل دار شدن تکیه گاه های آلی و معدنی از طریق اتم های فسفر و اکسیژن ..... ۱۸
- شکل ۷-۱. کمپلکس سالن کپسوله شده در حفره های زئولیت ..... ۱۹
- شکل ۸-۱. کمپلکس فلزات واسطه ی به دام افتاده درون فضای لایه ای خاک رس ..... ۲۰
- شکل ۹-۱. لیگاند شیف باز- [ بیس- (سالیسیل آلدئید) اتیلن دی ایمین ..... ۲۱
- شکل ۱۰-۱. کمپلکس شیف باز روتنیوم ..... ۲۱
- شکل ۱۱-۱. روش تهیه ی ترکیبات شیف باز ..... ۲۲
- شکل ۱۲-۱. اکسایش سولفیدها با استفاده از اکسید کننده ی CTMATB ..... ۲۴
- شکل ۱۳-۱. اکسایش دی فنیل سولفید با استفاده از  $H_2O_2$  و دی اکسید سلنیوم ..... ۲۴
- شکل ۱۴-۱. اکسیداسیون سولفید با استفاده از کاتالیزور  $Fe(NO_3)_3-FeBr_3$  ..... ۲۵
- شکل ۱۵-۱. اکسایش سولفیدها با استفاده از فعال سازی سوپر اکسید با تری بوفلورید ..... ۲۵
- شکل ۱۶-۱. اکسایش بیشتر به سولفون ..... ۲۶
- شکل ۱۷-۱. اکسایش سولفیدها توسط پراکسید هیدروژن ..... ۲۷
- شکل ۱۸-۱. اکسایش سولفیدها با به کاربردن فلز مس و  $H_2O_2$  ۳۰٪ ..... ۲۷
- شکل ۱۹-۱. عامل دار کردن پلی استایرن کلرومتیله توسط لیگاند ۲-(۲' هیدروکسی فنیل) بنز ایمیدازول ..... ۳۰
- شکل ۲۰-۱. اکسایش سولفیدها و دی سولفیدها با به کاربردن کمپلکس  $MoO_2(acac)_2$  و پراکسید آلکیل ..... ۳۰

- شکل ۱-۲۱- ناهمگن سازی کمپلکس فوق بر روی زئولیت ..... ۳۱
- شکل ۱-۲۲- اکسیداسیون سولفیدها توسط پراکسید هیدروژن- اوره و  $(\text{Bu}_4\text{N})_3(\text{PMo}_{12})_{40}\text{FAP}$  ..... ۳۱
- شکل ۱-۲۳- اکسیداسیون سولفیدها با استفاده از  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ و کاتالیزور Mo-Silicate-1 ..... ۳۲
- شکل ۱-۲۴- (a) کاتالیزور  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mo}(\text{CO}_3)\text{Cl}]$  و (b) کاتالیزور MCM-41-2 ..... ۳۲
- شکل ۱-۲۵- اکسیداسیون سولفیدها با استفاده از کاتالیزور  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  و ترشیو بوتیل هیدروپراکسید ..... ۳۳
- شکل ۱-۲۶- مکانیسم پیشنهادی برای اکسیداسیون سولفیدها با  $\text{H}_2\text{O}_2$  با استفاده از کاتالیزور W-LDH ..... ۳۳
- شکل ۳-۱- عامل دار کردن پلی استایرن کلرومتیله با اتیلن دی آمین، ایمیدازول، فورفوریل آمین و ۲-(آمینو متیل) پیریدین ..... ۴۵
- شکل ۳-۲- طیف FT-IR پلی استایرن کلرومتیله ..... ۴۷
- شکل ۳-۳- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط اتیلن دی آمین ..... ۴۸
- شکل ۳-۴- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط ایمیدازول ..... ۴۹
- شکل ۳-۵- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط فورفوریل آمین ..... ۵۰
- شکل ۳-۶- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط ۲-(آمینو متیل) پیریدین ..... ۵۱
- شکل ۳-۷- اکسایش پلی استایرن کلرومتیله به پلی استایرن آلدئیدی ..... ۵۲
- شکل ۳-۸- عامل دار کردن پلی استایرن آلدئیدی توسط فورفوریل آمین و ۲-(آمینو متیل) پیریدین ..... ۵۳
- شکل ۳-۹- طیف FT-IR پلی استایرن آلدئیدی ..... ۵۴
- شکل ۳-۱۰- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط فورفوریل ایمین ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۱- طیف FT-IR پلی استایرن عامل دار شده توسط ۲-(ایمینو متیل) پیریدین ..... ۵۶

- شکل ۳-۱۲. قراردادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی پلی استایرن عامل دار شده توسط اتیلن دی آمین..... ۵۸
- شکل ۳-۱۳. قراردادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی پلی استایرن عامل دار شده توسط ایمیدازول..... ۵۹
- شکل ۳-۱۴. قراردادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی پلی استایرن عامل دار شده توسط فورفوریل آمین..... ۶۰
- شکل ۳-۱۵. قراردادن کمپلکس  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  بر روی پلی استایرن عامل دار شده توسط ۲-(آمینو متیل) پیریدین..... ۶۰
- شکل ۳-۱۶. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۷. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده ی اتیلن دی آمین..... ۶۲
- شکل ۳-۱۸. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده ی ایمیدازول..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده ی فورفوریل آمین..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرار داده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده ی ۲-(آمینو متیل) پیریدین..... ۶۵
- شکل ۳-۲۱. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرارداده شده بر روی پلی استایرن آلدئیدی توسط اتصال دهنده ی فورفوریل آمین..... ۶۶
- شکل ۳-۲۲. طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرارداده شده بر روی پلی استایرن آلدئیدی توسط اتصال دهنده ی ۲-(آمینو متیل) پیریدین..... ۶۶

شکل ۳-۲۳- طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرارداده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال دهنده

ی فورفوریل ایمین..... ۶۸

شکل ۳-۲۴- طیف FT-IR  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  قرارداده شده بر روی پلی استایرن از طریق اتصال

دهنده ی ۲-(ایمینو متیل)پیریدین..... ۶۹

## جداول

- جدول ۳-۱. نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) برای پلی‌استایرن عامل‌دار شده با اتصال‌دهنده های آمینی و ایمینی..... ۴۶
- جدول ۳-۲. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Ma در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۱
- جدول ۳-۳. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Mb در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۱
- جدول ۳-۴. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Mc در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۲
- جدول ۳-۵. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Md در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۲
- جدول ۳-۶. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Me در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۳
- جدول ۳-۷. اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کاتالیزور Mf در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال های مختلف..... ۷۳
- جدول ۳-۸. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Ma در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال متانول..... ۷۴
- جدول ۳-۹. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Mb در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال آب..... ۷۵
- جدول ۳-۱۰. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Mc در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال اتانول..... ۷۶
- جدول ۳-۱۱. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Md در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال متانول..... ۷۷
- جدول ۳-۱۲. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Me در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال متانول..... ۷۸
- جدول ۳-۱۳. اکسایش سولفیدها توسط کاتالیزور Mf در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ در حلال متانول..... ۷۹
- جدول ۳-۱۴. نتایج به دست آمده برای بازیافت کاتالیزورهای Ma و Mb در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ و حلال های منتخب.. ۸۲
- جدول ۳-۱۵. نتایج به دست آمده برای بازیافت کاتالیزورهای Mc و Md و Me و Mf در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ و حلال های منتخب..... ۸۳
- جدول (۳-۱۶) نتایج به دست آمده برای بازیافت کاتالیزورهای Me و Mf در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰٪ و حلال های منتخب..... ۸۴

# فصل اول

## مقدمه

## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱- کاتالیزور چیست؟

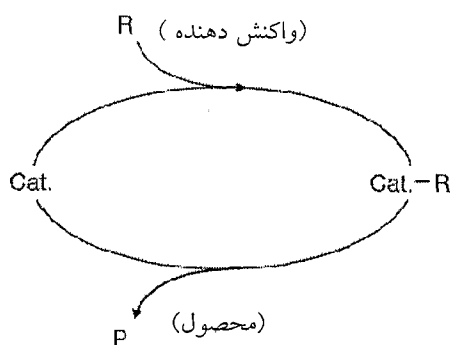
یک کاتالیزور ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد بدون اینکه خودش در فرایند تغییر کند. در طول واکنش ممکن است گونه ای متفاوت ایجاد شود، اما بعد از اینکه چرخه ی کاتالیزوری کامل شد، کاتالیزور همان است که در ابتدای واکنش بوده است. نور یا گرما یا هر نوع از تابش الکترومغناطیس نمی تواند کاتالیزور محسوب شود. چون اینها در مفهوم متداول، ماده نیستند، بنابراین کاتالیزور نیستند. چیزی که یک کاتالیزور انجام می دهد تغییر مسیر واکنش از طریق راهی با انرژی پایین تر است. باید به خاطر آوریم که سرعت یک واکنش شیمیایی به دو چیز وابسته است: ثابت سرعت که شامل عبارتهای انرژی (آنتالپی و آنتروپی) است و عبارتهای غلظت [۱].



$$\text{Rate} = k [A] [B]$$



کاتالیزور کلید بسیاری از تغییرات شیمیایی است. بیشتر سنتزهای صنعتی و تقریباً تمام واکنشهای بیولوژیکی کاتالیز احتیاج دارند. به علاوه کاتالیز مهمترین تکنولوژی در حفاظت محیط زیست است. به عنوان مثال مبدل های کاتالیزوری در آگزوز اتومبیل ها از این دسته هستند [۲]. عبارت کاتالیزور در ابتدای ۱۸۳۶ توسط برزیلیوس<sup>۱</sup> معرفی شد. او فرض کرد که کاتالیزور دارای نیروهای ویژه است که می تواند روی تمایل مواد شیمیایی تأثیر بگذارد. تعریفی که هنوز امروزه معتبر است مربوط به استوالد<sup>۲</sup> (۱۸۹۵) است، کاتالیزور یک واکنش شیمیایی را سرعت می بخشد بدون تأثیر بر موقعیت تعادل. استوالد کاتالیزور را به عنوان پدیده‌ای حاضر در همه جا تصدیق کرد که بر حسب قوانین شیمی فیزیکی توضیح داده می-شود. در حالی که قبلاً فرض شده بود که کاتالیزور بدون تغییر در مسیر واکنش باقی می ماند، اکنون شناخته شده که کاتالیزور شامل پیوند شیمیایی با واکنش دهنده ها در طول فرایند کاتالیزوری می باشد. بنابراین کاتالیز یک فرایند چرخه ای است : واکنش دهنده ها به یک شکل کاتالیزور متصل می شوند و محصولات از شکل دیگر کاتالیزور آزاد می شوند و دو مرتبه حالت اولیه تولید می شود، همچنان که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۲].



شکل ۱-۱- چرخه ی کاتالیزوری

1 -Berzelius

2 - Ostwald

به لحاظ تئوری یک کاتالیزور ایده آل مصرف نمی شود اما این در تجربه اتفاق نمی افتد. به علت واکنش های رقابتی، کاتالیزور تغییرات شیمیایی را تحمل می کند و واکنش پذیری آن کمتر می شود. صرف نظر از تسریع واکنش ها، کاتالیزورها خاصیت مهم دیگری نیز دارند، آن ها می توانند روی انتخاب پذیری واکنش های شیمیایی تأثیر بگذارند. این به این معناست که محصولات کاملاً متفاوت می توانند از یک ماده ی شروع کننده با استفاده از سیستم های کاتالیزوری متفاوت گرفته شوند. کاتالیزورها می توانند گاز، مایع یا جامد باشند. بیشترین کاتالیزورهای صنعتی مایعات یا جامدات هستند که جامدات تنها از طریق سطحشان واکنش می کنند. اهمیت کاتالیزور در شیمی صنعتی به وسیله ی حقیقتی که ۷۵٪ کل مواد شیمیایی با کمک کاتالیزور ساخته می شوند نشان داده می شود و در فرایندهای توسعه یافته ی جدید، این رقم بالای ۹۰٪ است. کاتالیزورها با موفقیت در صنعت شیمیایی برای بیشتر از ۱۰۰ سال مورد استفاده بوده اند مثلاً "سنتز اسید سولفوریک، تبدیل آمونیاک به اسید نیتریک و هیدروژناسیون کاتالیزوری. پیشرفت های بعدی شامل کاتالیزور های فلزی و اکسیدهای چند جزئی، زئولیت ها و معرفی کمپلکس فلزات واسطه ی همگن در شیمی صنعتی است. این به وسیله ی عملکرد بالای تکنیک های جدید برای جستجوی کاتالیزور و توضیح دادن مکانیسم کاتالیزورهای همگن و ناهمگن تکمیل شده است [۲].

شایستگی کاتالیزور برای یک فرایند صنعتی بیشتر به سه خاصیت زیر وابسته است:

فعالیت، انتخاب پذیری و پایداری.

## فعالیت

فعالیت، سنجشی از چگونگی تندی پیشرفت یک یا تعداد بیشتری واکنش در حضور کاتالیزور است. فعالیت می تواند بر حسب سرعت تعریف شود. سرعت واکنش به عنوان سرعت تغییر مقداری از ماده  $n_A$  از واکنش دهنده ی  $A$  با زمان نسبت به حجم واکنش یا جرم کاتالیزور محاسبه می شود.

فعالیت های سینتیکی از قوانین سرعت مشتق شده است، برای مثال برای یک واکنش ساده ی برگشت ناپذیر  $A \rightarrow D$  :

$$\frac{dn_A}{dt} = k f(c_A) \quad \text{ثابت سرعت} = k$$

$f(c_A)$  عبارت غلظت است که می تواند یک وابستگی مرتبه اول یا بالاتر روی تعادل های جذبی نشان دهد. وابستگی دمایی ثابت سرعت با معادله ی آرنیوس مشخص می شود :

$$k = k_0 e^{-(E_a/RT)}$$

$E_a$  = انرژی فعالسازی واکنش

$k_0$  = فاکتور پیش نمایی

$R$  = ثابت گازها

$T$  = دما

از دو معادله ی بالا می توان نشان داد که سه امکان برای بیان فعالیت کاتالیزور وجود دارد :

سرعت واکنش، ثابت سرعت و انرژی فعالسازی  $E_a$  [۲].

سنجشی دیگر از فعالیت کاتالیزور عدد تبدیل<sup>۱</sup> است که از زمینه‌ی فعالیت کاتالیز آنزیمی سرچشمه می‌گیرد.

### عدد تبدیل

عدد تبدیل بیشترین استفاده‌ای که می‌توان از یک کاتالیزور برای یک واکنش ویژه و تحت شرایط تعریف شده در نظر گرفت را بیان می‌کند تا حدودی که فعالیت کاتالیزور کاهش یابد [۲].

### انتخاب پذیری :

انتخاب پذیری یک واکنش، کسری از مواد شروع کننده است که به محصول مطلوب P تبدیل می‌شود. این به وسیله‌ی نسبت مقدار محصول مطلوب به مقدار واکنش‌داده‌ی یک واکنش‌دهنده‌ی A بیان می‌شود. در مجموع واکنش مطلوب، واکنش‌های موازی و متوالی می‌تواند رخ دهد:

