



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم- گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

اکسایش هیدروکربن‌ها با کمپلکس‌های ناهمگن نانومتری منگنز و وانادیم هیدرازون

آدینه رضایی

استاد راهنمای اول:

جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد

استاد راهنمای دوم:

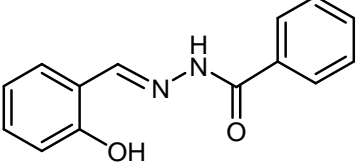
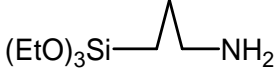
جناب آقای دکتر علی‌رضا آقایی

استاد مشاور:

خانم معصومه قربانلو

مهر ۱۳۸۹

جدول اختصارات

عنوان کامل	ساختار	علامت اختصاری
بنزوئیک اسید- (۲- هیدروکسی-بنزیلیدن) هیدرازید		L <sup>2</sup>
۳- (آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان		L <sup>1</sup>

## فهرست مطالب

صفحه	فصل اول - مقدمه
۱	۱-۱ کاتالیست
۲	۱-۱-۱ پروموتورها
۲	۱-۱-۲ حاملها
۳	۱-۱-۳ سمهای کاتالیستی
۳	۱-۱-۴ بازدارندهها
۳	۱-۱-۵ مرکز فعال
۳	۲-۱ طبقه بندی کاتالیستها
۴	۲-۱-۱ کاتالیستهای همگن
۵	۲-۱-۲ کاتالیستهای ناهمگن
۶	۳-۱ اهمیت کاتالیستهای ناهمگن
۷	۴-۱ انواع کاتالیستهای ناهمگن
۷	۴-۱-۱ کاتالیستهای بدون حامل
۷	۴-۱-۲ کاتالیستهای تثبیت شده
۱۳	۴-۱-۳ کاتالیستهای پوششی
۱۳	۴-۱-۴ کاتالیستهای معلق
۱۴	۵-۱ روشهای شناسایی کاتالیستهای صنعتی
۱۴	۶-۱ وانادیم
۱۸	۷-۱ کمپلکسهای وانادیم

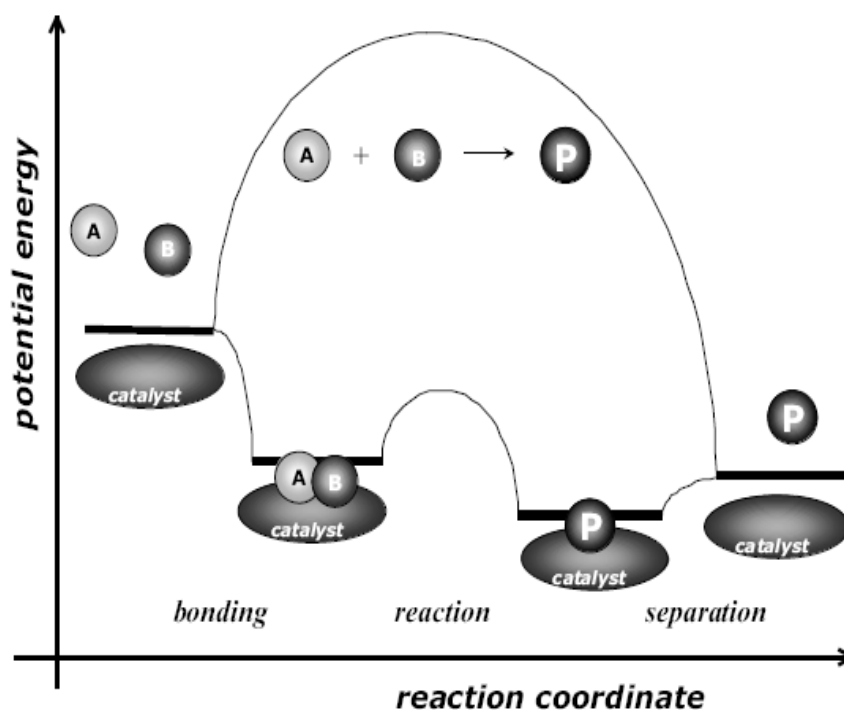
۲۱	۸-۱ منگنز و کمپلکس‌های آن
۲۵	۹-۱ اکسایش
۲۵	۱۰-۱ اکسندده‌های متداول در اکسایش
۲۷	۱۱-۱ توسعه‌ی آینده‌ی کاتالیست‌ها
۲۷	۱۲-۱ اهداف پایان‌نامه
	<b>فصل دوم- بخش تجربی</b>
۲۸	۲-۱ لوازم و دستگاه‌ها
۲۸	۲-۲ مواد شیمیایی
۲۹	۲-۳ روش تهیه، خالص سازی و شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های مورد استفاده
۲۹	۳-۲-۱ عامل دار کردن $\text{SiO}_2$ ( $\text{SiO}_2\text{-L}^1$ )
۲۹	۳-۲-۲ سنتز لیگاند $\text{L}^2$ (بنزوئیک اسید- (۲- هیدروکسی- بنزیلیدن) هیدرازید)
۳۰	۳-۲-۳ سنتز کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۱	۳-۲-۴ سنتز کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{Mn}(\text{L}^2)]$
۳۲	۳-۲-۵ سنتز کاتالیست $\text{nano-SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۲	۴-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی
۳۳	۵-۲ روش کلی اکسایش اتیل‌بنزن با کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۴	۶-۲ روش کلی اکسایش هیدروکربن‌های مختلف با کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۴	۷-۲ روش کلی اکسایش تولوئن با کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{Mn}(\text{L}^2)]$ و $\text{nano-SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۴	۸-۲ روش کلی اکسایش هیدروکربن‌ها با کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-L}^1[\text{Mn}(\text{L}^2)]$ و $\text{nano-SiO}_2\text{-L}^1[\text{V}(\text{L}^2)]$
۳۵	۹-۲ واکنش‌های کنترل

۳۵	۲-۱۰ بهینه کردن شرایط واکنش
۳۵	به کار بردن نسبت‌های مولی مختلف (تغییرات پیوسته)
۳۵	۲-۱۱ زمان بازداری هیدروکربن‌ها در GC
<b>فصل سوم- نتیجه‌گیری و بحث</b>	
۳۹	۳-۱ شناسایی لیگاند $L^2$
۴۲	۳-۲ شناسایی سیلیکاژل عامل‌دار شده
۴۶	۳-۳ شناسایی کمپلکس‌های $SiO_2-L^1[Mn(L^2)]$ ، $SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۵۱	۳-۴ شناسایی کمپلکس $nano-SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۵۳	۳-۵ مطالعه فعالیت کاتالیستی $SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۵۳	۳-۶ نتایج حاصل از واکنش‌های کنترل
۵۴	۳-۷ نتایج حاصل از بهینه کردن شرایط واکنش
۵۵	۳-۸ نتایج حاصل از به کار بردن نسبت‌های مولی مختلف پارامترها
۵۵	۳-۹ بررسی اثر حلال
۵۸	۳-۱۰ بررسی اثر کمک کاتالیست
۵۹	۳-۱۱ بررسی تاثیر غلظت آب‌اکسیژنه
۶۱	۳-۱۲ بررسی اثر دما
۶۴	۳-۱۳ نتایج حاصل از اکسایش هیدروکربن‌ها در حضور کاتالیست $SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۶۹	۳-۱۴ مطالعه فعالیت کاتالیستی $SiO_2-L^1[Mn(L^2)]$
۶۹	۳-۱۵ نتایج حاصل از واکنش‌های کنترل
۷۰	۳-۱۶ نتایج حاصل از بهینه کردن شرایط واکنش

۷۱	۳-۱۷ نتایج حاصل از به کار بردن نسبت های مولی مختلف پارامترها
۷۱	۳-۱۸ بررسی اثر حلال
۷۳	۳-۱۹ بررسی اثر کمک کاتالیست
۷۵	۳-۲۰ بررسی اثر غلظت آب اکسیژنه
۷۷	۳-۲۱ بررسی اثر دما
۷۹	۳-۲۲ نتایج حاصل از اکسایش هیدروکربن ها در حضور کاتالیست $SiO_2-L^1[Mn(L^2)]$
۸۳	۳-۲۳ مطالعه فعالیت کاتالیستی $nano-SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۸۳	۳-۲۴ نتایج حاصل از اکسایش هیدروکربن ها در حضور کاتالیست $nano-SiO_2-L^1[V(L^2)]$
۸۵	۳-۲۵ مقایسه ی فعالیت کاتالیستی $SiO_2-L^1[V(L^2)]$ و $SiO_2-L^1[Mn(L^2)]$ در اکسایش هیدروکربن ها
۸۶	۳-۲۶ مقایسه ی فعالیت کاتالیستی $SiO_2-L^1[V(L^2)]$ و $nano-SiO_2-L^1[V(L^2)]$ در اکسایش هیدروکربن ها
۸۷	۳-۲۷ نتیجه گیری
۸۸	منابع و مراجع

## ۱-۱ کاتالیست

کاتالیست ماده‌ای است که سرعت واکنش را تغییر می‌دهد بدون آن که در محصولات واکنش ظاهر شود. در یک واکنش برگشت پذیر، کاتالیست سرعت رسیدن به تعادل را تغییر می‌دهد ولی موقعیت تعادل را تغییر نمی‌دهد. به کار بردن کاتالیست برای انجام یک واکنش، باعث می‌شود واکنش مسیر متفاوتی را نسبت به حالت غیر کاتالیستی طی کند. در این حالت انرژی فعال سازی کم می‌شود. شکل ۱-۱ نمودار انرژی واکنش کاتالیز شده را در مقایسه با واکنش بدون کاتالیست نشان می‌دهد [۱].



شکل ۱-۱ مقایسه نمودار انرژی واکنش در حضور و عدم حضور کاتالیست

از جمله موارد استفاده‌ی کاتالیست‌ها افزایش سرعت واکنش‌ها، تغییر در میزان دما و تأثیر بر روی توزیع محصولات است و از جمله مواردی که باید در ارتباط با یک کاتالیست با آن آشنا باشیم شامل پروموتورها<sup>۱</sup>، حامل‌ها<sup>۲</sup>، سم‌های کاتالیستی<sup>۳</sup>، بازدارنده‌ها<sup>۴</sup> و مرکز فعال<sup>۵</sup> است.

### ۱-۱-۱ پروموتورها

موادی هستند که هیچ‌گونه خاصیت کاتالیستی از خود ندارند اما فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهند. پروموتورها-ها از طریق افزایش مساحت سطح موجود، پایدار کردن در برابر رشد کریستال و جلوگیری از کاهش مقاومت مکانیکی کاتالیست بر روی کاتالیست تأثیر می‌گذارند. از جمله موادی که می‌توانند به عنوان پروموتورها به کار روند شامل آلومینا و آزبستوز است.

### ۱-۱-۲ حامل‌ها

حامل‌ها مانند چهارچوبی هستند که کاتالیست روی آن قرار می‌گیرد و هیچ‌گونه خاصیت کاتالیستی از خود ندارند. حامل‌ها باعث افزایش مساحت سطح موجود کاتالیست شده، پایداری کاتالیست را افزایش داده و همچنین خصوصیات انتقال گرما را بهبود می‌بخشند. از جمله موادی که می‌توانند به عنوان حامل به کار روند شامل آلومینا، آزبستوز، اکسید آهن، منگنز، کربن فعال، اکسیدروی و... است.

---

<sup>1</sup> Promoters  
<sup>2</sup> Carriers  
<sup>3</sup> Poisons  
<sup>4</sup> Inhibitors  
<sup>5</sup> Active sites



### ۳-۱-۱ سم‌های کاتالیستی

موادی هستند که فعالیت کاتالیست را کاهش می‌دهند آن‌ها عمده‌اً اضافه نمی‌شوند بلکه به‌طور ناخواسته در طول واکنش تشکیل می‌شوند. از جمله موادی که سم کاتالیستی محسوب می‌شوند شامل گوگرد، یون‌های فلزی مانند جیوه، پالادیوم، بیسموت، قلع، مس، آهن و... است.

### ۴-۱-۱ بازدارنده‌ها

موادی هستند که در حین تولید کاتالیست به آن اضافه می‌شوند تا فعالیت کاتالیست را کاهش دهند.

### ۵-۱-۱ مرکز فعال

محلی بر روی سطح کاتالیست است که می‌تواند پیوندشیمیایی قوی با یک مولکول یا اتم جذب شده برقرار کند. این محل فعال دارای اتم‌های غیراشباع از نظر کوئوردیناسیونی است. فعالیت یک کاتالیست می‌تواند توسط مرکز فعال بر روی سطح کاتالیست، شکل هندسی سطح کاتالیست، ساختار الکترونی آن و تشکیل حدواسط‌های سطح کنترل شود.

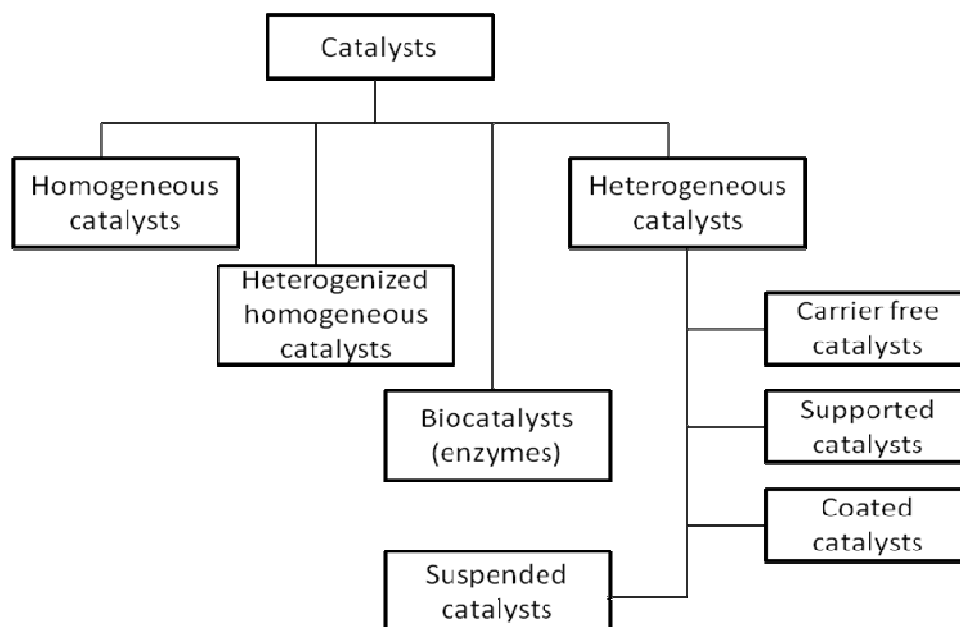
### ۱-۲ طبقه بندی کاتالیست‌ها

کاتالیست‌ها را می‌توان بر اساس نوع عمل آن‌ها به دو گروه بزرگ تقسیم کرد :

(۱) کاتالیست‌های ناهمگن<sup>۶</sup> ( کاتالیست‌های جامد) (۲) کاتالیست‌های همگن<sup>۷</sup>. دو حالت میانی نیز وجود دارد که در یکی از آن‌ها کاتالیست همگن به جامدات متصل شده و دیگری شامل کاتالیست‌های زیستی (آنزیم‌ها) هستند [۲].

<sup>۶</sup> Heterogeneous

<sup>۷</sup> Homogeneous



شکل ۱-۲ نمودار طبقه‌بندی کاتالیست‌ها بر اساس نوع عملکرد آنها

### ۱-۱-۲ کاتالیست‌های همگن

به دسته‌ای از کاتالیست‌ها گفته می‌شود که کاتالیست با مواد واکنش دهنده و محصولات در یک فاز قرار دارند. کاتالیست‌های همگن ترکیب شیمیایی مشخص یا کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی هستند که با واکنشگرها به صورت مولکولی و همگن در محیط واکنش قرار دارند. درجه‌ی پخش‌شدگی کاتالیست‌های همگن بیشتر از کاتالیست‌های ناهمگن است. در کاتالیست‌های ناهمگن فقط سطح اتم‌ها فعال است در نتیجه به واسطه‌ی پخش

شدگی بیشتر کاتالیست‌های همگن به ازاء نسبت واحد جرم فعالیت بالاتری نشان می‌دهند. مهم‌ترین مشخصه‌ی کاتالیست‌های همگن گزینش‌پذیری<sup>۸</sup> بالای آن‌ها است [۲]. تبدیل کم، کاهش فعالیت کاتالیستی از طریق تشکیل پل‌های اکسیژن، قیمت زیاد کمپلکس‌ها و عدم وجود روش‌های بازیابی کاربرد سیستم‌های همگن را در مقیاس بزرگ دشوار می‌کند [۳]. یکی دیگر از مشکلات اساسی کاتالیست‌های همگن جداسازی دشوار کاتالیست از محصولات است. جدا کردن کاتالیست همگن از محصولات نیازمند فرآیندهای پیچیده‌ای مانند تقطیر، استخراج مایع-مایع و تبادل یونی است. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی جداسازی کاتالیست همگن از محصولات به‌دست آمده است، یکی از متداول‌ترین روش‌ها تبدیل کاتالیست همگن به کاتالیست ناهمگن است [۲]. روش‌های مختلفی برای تبدیل کاتالیست همگن به کاتالیست ناهمگن وجود دارد [۳، ۴] مانند (۱) پلیمری کردن کاتالیست همگن با خود آن و نامحلول ساختن آن در حلال، (۲) تثبیت<sup>۹</sup> کاتالیست همگن با استفاده از ایجاد پیوند کووالانسی با مواد پلیمری یا تثبیت بر روی یک بستر مناسب، (۳) به صورت کپسول درآوردن کاتالیست در حفره‌های ژئولیت‌ها، کربن فعال و غشاهای سیلوکسان. ناهمگن کردن کاتالیست همگن به‌دلیل جداسازی آسان کاتالیست از محصول واکنش و جلوگیری از آلودگی آن اهمیت زیادی دارد [۵].

## ۲-۱-۲ کاتالیست‌های ناهمگن

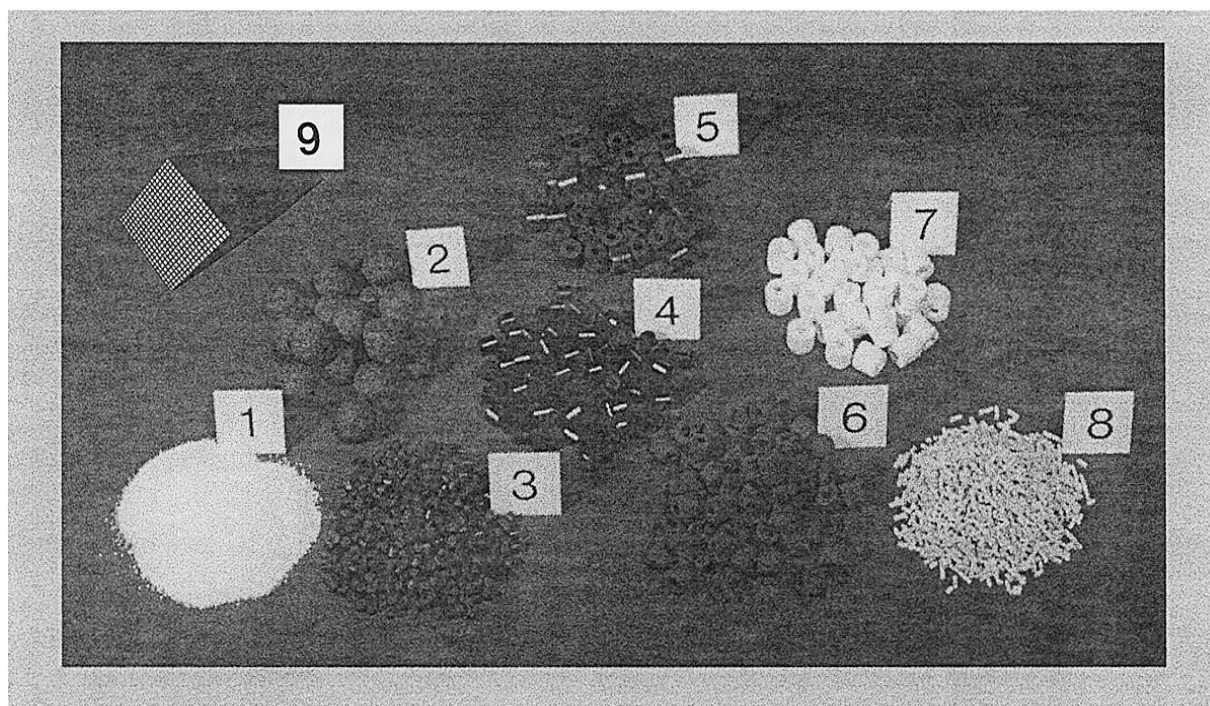
در کاتالیست‌های ناهمگن کاتالیست با مواد واکنش دهنده و محصولات در یک فاز قرار ندارند. در حالت کلی کاتالیست به صورت جامد و واکنشگرها به صورت گاز یا مایع هستند.

<sup>۸</sup> Selectivity

<sup>۹</sup> Support

## ۱-۳ اهمیت کاتالیست‌های ناهمگن

کاتالیست‌های صنعتی یکی از مؤثرترین محصولات دنیای مدرن امروز از نظر ارزش تولید است و کاتالیست‌های ناهمگن استخوان‌بندی صنعت شیمی مدرن محسوب می‌شوند. اگر مقداری که برای خود کاتالیست سرمایه‌گذاری می‌شود با مقدار مواد شیمیایی که در طول فرآیند کاتالیستی تولید می‌شود مقایسه شود این مسئله آشکارتر می‌شود [۶]. هم‌زمان کاتالیست‌ها برای دستیابی به فرآیندهای بی‌خطر محیطی بسیار مهم هستند و بهبود بخشیدن گزینش‌پذیری فرآیندها از طریق بهبود بخشیدن کاتالیست‌ها یکی از روش‌های بسیار مؤثر بی‌خطر محیطی است که با بهبود بخشیدن فرآیندها از نظر اقتصادی هم‌ردیف شده است [۷]. امروزه در بیشتر فرآیندهای کاتالیستی صنعتی از کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌کنند [۸]. خلاصه‌ای از انواع شکل‌های کاتالیست‌های ناهمگن در شکل ۱-۳ آمده است [۹].



شکل ۱-۳ خلاصه‌ای از انواع شکل‌های کاتالیست‌های ناهمگن

صرف انرژی کم‌تر، انجام فرآیندهای کاتالیستی مطمئن‌تر و تمیزتر، تولید ضایعات کم‌تر و محصولات جانبی کم‌تر، توسعه‌ی کاتالیست‌های گزینش‌پذیرتر و جداسازی آسان از مخلوط واکنش از جمله فواید استفاده از کاتالیست‌های ناهمگن است [۱۰].

#### ۱-۴ انواع کاتالیست‌های ناهمگن

کاتالیست‌های ناهمگن شکل‌های بسیار متفاوتی دارند و برای اینکه بهترین کاربرد را در شرایط مختلف داشته باشند روش‌های مختلفی برای دسته‌بندی کردن آن‌ها در گروه‌ها وجود دارد. یک راه دسته‌بندی کردن آن‌ها بر اساس توزیع ذرات فعال در کاتالیست است، که بر این اساس می‌توان آن‌ها را به سه دسته (۱) کاتالیست‌های بدون حامل<sup>۱۰</sup>، (۲) کاتالیست‌های تثبیت شده<sup>۱۱</sup>، (۳) کاتالیست‌های پوششی<sup>۱۲</sup> تقسیم کرد.

##### ۱-۱-۴ کاتالیست‌های بدون حامل

این کاتالیست‌ها کاملاً شامل مواد کاتالیستی هستند. آن‌ها ممکن است از اکسید یا مخلوطی از اکسیدها مانند فلزها یا آلیاژها تشکیل شده باشند. ساختار متخلخل اغلب در طول فرآیند تولید کاتالیست تشکیل می‌شود. اما در این کاتالیست‌ها سیستم‌های غیر متخلخل هم وجود دارد مخصوصاً وقتی که فلزها یا آلیاژها مورد استفاده قرار گیرند [۱۱].

##### ۲-۱-۴ کاتالیست‌های تثبیت شده

بسیاری از کاتالیست‌های صنعتی شامل فلزات یا ترکیبات فلزی تثبیت شده بر روی یک بستر مناسب است. نقش اصلی بستر حفظ کردن فاز فعال کاتالیستی در یک حالت با پراکندگی بالا است. البته لازم به ذکر است که نقش بستر فقط مانند یک حامل نیست بلکه ممکن است به فعالیت کاتالیستی نیز کمک کند و یا در طول

<sup>10</sup> Carrier free

<sup>11</sup> Supported

<sup>12</sup> Coated

فرآیند تولیدی تا حدودی با سایر مواد کاتالیستی واکنش دهد، به علاوه واکنش بین فاز فعال و فاز بستر می‌تواند بر روی فعالیت کاتالیستی تأثیر بگذارد [۱۲]. سنتز این کاتالیست‌ها نسبتاً آسان و قابل اطمینان است، می‌توان ساختار منافذ را آن‌طور که برای یک واکنش خاص مورد نیاز است سازگار کرد و آن‌ها اجازه می‌دهند که از مواد بسیار گران مانند فلزات نجیب استفاده‌ی بسیار مؤثر کرد [۱۱]. انتخاب بستر بر اساس یک سری خصوصیات مطلوب [۱۳] شامل بی‌اثر بودن، پایداری تحت شرایط واکنش و شرایط تولید دوباره، خواص مکانیکی کافی، شکل فیزیکی مناسب برای راکتور مورد استفاده، مساحت سطح بالا و طبیعت شیمیایی دارای خلل و فرج است [۱۴، ۱۵]. تعدادی از بسترهای مختلف شامل سیلیکا، آلومینا، زئولیت، پلیمر، کربن فعال، خاک رس<sup>۱۳</sup>، تیل‌های- شیشه‌ای<sup>۱۴</sup>، شن و... است [۱۶].

### کربن فعال

مواد کربنی به مدت طولانی در فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن استفاده شده‌اند چون آن‌ها می‌توانند مستقیماً به عنوان کاتالیست عمل کرده یا مهم‌تر از آن می‌توانند بیشترین خواصی را که برای یک بستر خوب مورد نیاز است داشته باشند. ولی تعداد فرآیندهای صنعتی که از کربن به عنوان کاتالیست استفاده می‌کنند بسیار کم است. دو عاملی که باعث شده مواد کربنی به عنوان بستر در کاتالیست‌های ناهمگن مورد توجه باشند شامل (۱) متخلخل بودن و (۲) خواص شیمیایی سطح کربن است [۱۷]. گرچه مواد کربنی زیادی وجود دارد که می‌توان از آن‌ها به عنوان بستر در کاتالیست‌های ناهمگن استفاده کرد (گرافیت، کربن سیاه، کربن شیشه‌ای، کربن پیرولیتیک، کربن مشتق شده با پلیمر، فیبرهای کربن فعال، آلومینای پوشیده شده با کربن، نانولوله‌ها و...) اما مساحت سطح بالا و خواص فیزیکی و شیمیایی کربن فعال دلیل خوبی است که از آن بیشتر از سایر مواد کربنی به عنوان بستر در کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌شود. همه‌ی کربن‌های فعال ساختار متخلخل دارند [۱۸]. حفره‌ها به گروه‌های مختلفی شامل ماکرو حفره‌ها، مزو حفره‌ها و میکرو حفره‌ها تعلق دارند. میکرو حفره‌ها اندازه‌ای تا ۲ نانو-

<sup>13</sup> Clay

<sup>14</sup> Glass beads

متر دارند، مزوحفره‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر و ماکروحفره‌ها بیش از ۵۰ نانومتر هستند. گرچه بیشترین میزان جذب در میکروحفره‌های کربن فعال اتفاق می‌افتد اما مزوحفره‌ها و ماکروحفره‌ها هم نقش‌های بسیار مهمی را در هر فرآیند جذب ایفا می‌کنند، چون از آنجاییکه فقط تعداد کمی از میکروحفره‌ها در سطح بیرونی ذرات کربن فعال واقع شده‌اند، به عنوان گذرگاهی برای جذب به میکروحفره‌ها به کار می‌روند. از جمله محاسن سطح کربن فعال این است که ساختار کربن در برابر محیط اسیدی و بازی مقاوم است، ساختار آن در دماهای بالا پایدار است (حتی دمای بالاتر از ۱۰۰۰ K)، می‌توان ساختار حفره‌ها را برای بدست آوردن حفره‌ها با توزیع اندازه‌ای که برای یک واکنش مورد نیاز است طراحی کرد، کربن‌های متخلخل می‌توانند با شکل‌های فیزیکی متفاوت تهیه شوند، گرچه کربن معمولاً آگزیز است اما می‌توان طبیعت شیمیایی سطح آن را به سمت افزایش آبدوستی سوق داد و حتی کربن‌هایی با خواص تبادل یونی هم قابل تولید هستند و فاز فعال آن به راحتی از طریق سوزاندن بستر کربن، از کاتالیست مصرف شده قابل بازیافت است. البته ارزش بسترهای کربن معمولاً کم‌تر از بسترهایی چون آلومینا و سیلیکا است [۱۹].

### زئولیت‌ها

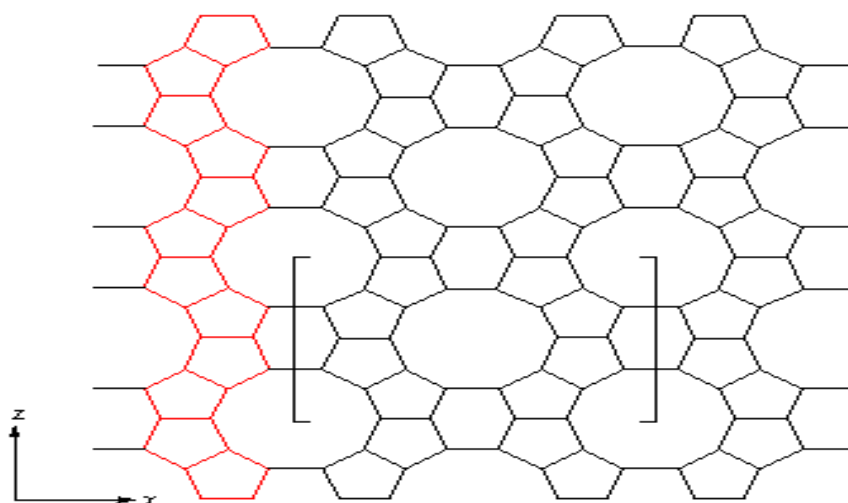
زئولیت‌ها هیدرات‌های بلوری آلومیناسیلیکاتی قلیایی زمین هستند [۲۰]. همه‌ی زئولیت‌ها ساختاری آلومینا-سیلیکاتی دارند شامل  $[AlO_4]^{-5}$  و  $[SiO_4]^{-4}$  که توسط پل‌های اکسیژن به هم متصل شده‌اند [۲۱]. با یک تعریف محدود فقط مواد آلومیناسیلیکات حفره‌دار به عنوان زئولیت تعریف می‌شوند. مواد دیگری که ساختار شبیه به زئولیت دارند اما ترکیب آلومیناسیلیکاتی ندارند زئوتایپ<sup>۱۵</sup> نامیده می‌شوند [۲۲].

<sup>15</sup> Zeotype



شکل ۱-۴ زئولیت

گرچه زئولیت‌ها مساحت سطح بالایی دارند ( $500-700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) اما بیشتر این سطح درونی است. این یک خاصیت غیر معمول مواد جامد است و خوشبختانه باعث تفاوت در گزینش‌پذیری واکنش‌ها می‌شود. واکنش در حفره‌های زئولیت‌ها اتفاق می‌افتد [۲۳] و حفره‌های زئولیت‌ها در نتیجه‌ی خمیدگی پیوند Si-O-Si انعطاف‌پذیر هستند [۲۲].



شکل ۱-۵ زئولیت



توانایی زئولیت‌ها در جایگزین کردن اسیدها و گزینش‌پذیری شکل آن‌ها از جمله فواید استفاده از مواد زئولیتی است [۲۴]. اگرچه زئولیت‌ها می‌توانند در تعداد زیادی از فرآیندهای صنعتی مورد استفاده قرار بگیرند، اما آن‌ها همیشه تعادل درستی از آبگریزی، اسیدپایه و تخلخل فراهم نمی‌کنند. واکنش‌ها معمولاً در سطح زئولیت‌ها اتفاق می‌افتد و آبدوستی و اسیدپایه‌ی بالای این مواد هر دو می‌توانند باعث فرونشست<sup>۱۶</sup> یا واکنش‌های ناخواسته شوند، همه‌ی این فاکتورها باعث کاهش گزینش‌پذیری و بازده<sup>۱۷</sup> می‌شوند [۲۵].

### خاکرس

کانی‌های خاکرس از سیلیکات‌های لایه لایه تشکیل شده است. آن‌ها مواد بلوری با اندازه ذرات بسیار ریز از ۱۵۰ میکرون تا کمتر از ۱ میکرون (فرم کلئیدی) هستند [۲۶، ۲۷]. دو ساختار بنیادی برای آن‌ها وجود دارد که شامل لایه‌های تتراهدرال و اکتاهدرال است که در همه‌ی کانی‌های خاکرس مشترک هستند [۲۸، ۲۹]. انواع مختلف کانی‌های خاکرس شامل ساختار ۱:۱ یا OT، ساختار ۲:۱ یا TOT و ساختار ۲:۱:۱ است. ساختار ۱:۱ شامل ورقه‌های متناوب اکتاهدرال و تتراهدرال، ساختار ۲:۱ شامل ساندویچ یک ورقه اکتاهدرال بین دو ورقه تتراهدرال و ساختار ۲:۱:۱ شامل واحدهای متناوب سه‌لایه‌ای TOT است [۲۹]. فراوانی کانی‌های خاکرس در طبیعت، مساحت سطح بالا، خاصیت جاذب بودن، خاصیت تبادل یونی، اصلاح نسبتاً آسان کانی-های خاکرس، استفاده‌ی دوباره از آن‌ها و جداسازی ساده از مخلوط واکنش از جمله عواملی هستند که باعث مورد توجه قرار گرفتن کانی‌های خاکرس به عنوان بستر شده است [۳۰، ۳۱].

### سیلیکا

سیلیکا ترکیبی جامد از سیلیسیم و اکسیژن است که در زمینه‌های مختلف مهندسی و علوم مانند علم مواد، مهندسی شیمی، علم زمین‌شناسی و... کاربرد دارد [۳۲]. سیلیکاژل از نظر فیزیکی پایدار است، با حلال‌های آلی

<sup>16</sup> Leaching

<sup>17</sup> Yield

واکنش ناپذیر است و اندازه ذرات و حفرات و حجم حفره و مساحت سطح آن به راحتی قابل تغییر است. به علاوه گروه‌های سیلانول (Si-OH) بر روی سطح سیلیکا به راحتی می‌تواند از طریق پیوند شیمیایی به انواع مختلف گروه‌های عاملی متصل شوند. MCM-41 و SBA-15 انواعی از سیلیکا هستند.



شکل ۱-۶ سیلیکا

سیلیکاژل اصلاح شده و اصلاح نشده هر دو به طور گسترده به عنوان مواد پوششی در کروماتوگرافی با کارایی بالا (HPLC) استفاده می‌شوند [۳۳]. سیلیکاژل متصل شده به گروه‌های آمونیوم چهارجزئی و سیلیکاژل متصل شده به گروه‌های سولفونات و کربوکسیلات معمولاً به عنوان فاز ثابت در کروماتوگرافی یونی (IC) به ترتیب برای جداسازی گونه‌های کاتیونی و آنیونی به کار می‌رود. کاربرد سیلیکاژل اصلاح نشده هم‌چنین به عنوان فاز ثابت تبادل یون در کروماتوگرافی یونی برای جداسازی گونه‌های کاتیونی امکان‌پذیر است به این علت که گروه‌های سیلانول سطح سیلیکاژل به عنوان اسید ضعیف با  $pK_a$  ۷.۱ عمل می‌کند [۳۴, ۳۵]. یکی دیگر از کاربردهای سیلیکا که امروزه بسیار هم مورد توجه قرار گرفته به عنوان بستر در کاتالیست‌های ناهمگن است [۳۶, ۳۷]. مواد اکسیدی سیلیکا به آسانی تهیه می‌شوند [۳۸, ۳۹] و تحقیقات اخیر بر روی مواد اکسیدی سیلیکا شامل تولید

نانوذرات سیلیکا است [۴۲, ۴۱, ۴۰]، که این به علت خواص منحصر به فرد آن مانند مساحت سطح بسیار بالا و اندازه قابل تغییر آن است که در بستر کاتالیست‌های ناهمگن دارای اهمیت است. در سنتز نانوذرات سیلیکا اثر شرایط واکنش و حلال بر روی مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذرات سیلیکا تأثیر دارد [۴۵, ۴۴, ۴۳].

### ۳-۱-۴ کاتالیست‌های پوششی

کاتالیست‌هایی هستند که فقط یک لایه‌ی نازک خارجی از بستر با یک جزء فعال پوشیده شده است. حامل ممکن است متخلخل یا ماده‌ی بی‌اثر بدون منفذ باشد. در این کاتالیست‌ها اگر واکنش‌دهنده زمان بازداری طولانی‌تری در مخلوط واکنش داشته باشد باعث بوجود آمدن واکنش‌های ناخواسته‌ی پیاپی می‌شود [۱۴].

### ۴-۱-۴ کاتالیست‌های معلق<sup>۱۸</sup>

یک دسته دیگر از کاتالیست‌های ناهمگن بر اساس حالت بیرونی نامگذاری می‌شوند که به آن‌ها کاتالیست‌های معلق گفته می‌شود. کاتالیست‌های معلق در آزمایشگاه و تعدادی از فرآیندهای صنعتی، مخصوصاً در محیط‌های شیمیایی ریز کاربرد دارند. در این موارد کاتالیست به صورت پودری با توزیع خاص ذرات تولید می‌شود. دومین جایی که این کاتالیست‌ها به کار می‌روند سیستم‌های بستر مایع است، در این سیستم‌ها حالت و توزیع اندازه پودر دارای اهمیت است، علاوه بر آن پودر باید مقاومت مکانیکی بسیار بالایی هم داشته باشد. از جمله فواید استفاده از کاتالیست‌های معلق این است که هیچ محدودیت انتقال جرمی بین فاز مایع و جامد وجود ندارد. و مشکل این کاتالیست‌ها این است که جداسازی آن‌ها ممکن است خسته کننده باشد مخصوصاً اگر مجبور باشند این کار را به صورت پشت سر هم انجام دهند [۱۳].

<sup>18</sup> Suspended

## ۱-۵ روش‌های شناسایی کاتالیست‌های صنعتی

روش‌های مختلفی برای شناسایی کاتالیست‌های صنعتی وجود دارد. همه‌ی این روش‌ها برای شناسایی کاتالیست تازه مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعضی از این روش‌ها شامل <sup>۱۹</sup>XRF، <sup>۲۰</sup>ICP، <sup>۲۱</sup>AAS، <sup>۲۲</sup>TEM، <sup>۲۳</sup>HRTEM، <sup>۲۴</sup>SEM، <sup>۲۵</sup>AFM، <sup>۲۶</sup>BET هستند. روش‌های AAS و ICP، XRF برای تعیین ساختار شیمیایی توده‌ای مواد به کار می‌روند، TEM برای مشخص کردن مورفولوژی و اندازه حفره‌ها و ذرات به کار می‌رود، HRTEM ساختار کریستالوگرافی کاتالیست را مشخص می‌کند، SEM اندازه ذرات را مشخص می‌کند، AFM جزئیات ساختاری سطح کاتالیست را در مقیاس اتمی نشان می‌دهد و BET تخلخل و مساحت سطح ویژه‌ی کاتالیست را اندازه‌گیری می‌کند [۴۶].

## ۱-۶ وانادیم

وانادیم در سال ۱۸۰۱ توسط یک معدن‌شناس اسپانیایی در مکزیکو کشف شد [۴۹، ۴۸، ۴۷]، او عنصر جدید را اریترونیوم نامید. هرچند شیمی‌دانی فرانسوی به اشتباه اعلام کرد که این عنصر جدید چیزی جز کروم ناخالص نیست بعد از آن در سال ۱۸۳۰ شیمی‌دانی سوئدی بار دیگر این عنصر را کشف کرد و در سال ۱۸۳۱ وانادیم به طور کاملاً مشخص و به اسم اولیه‌ی آن یعنی عنصر اریترونیوم شناسایی شد [۵۱، ۵۰]. مشخصات کلی این عنصر به صورت زیر است [۵۲]:

دمای جوش: ۳۶۵۰ K

دمای ذوب: ۲۱۸۳ K

عدد اتمی: ۲۳

<sup>19</sup> X-ray fluorescence spectroscopy<sup>20</sup> Inductive coupled plasma<sup>21</sup> Atomic absorption spectroscopy<sup>22</sup> Transmission electron microscopy<sup>23</sup> High resolution transmission electron microscopy<sup>24</sup> Scanning electron microscopy<sup>25</sup> Atomic force microscopy<sup>26</sup> Brunauer-Emmett-Teller