

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش شیمی معدنی)

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های HPA/OMS-2/ Porous و استفاده از آنها

در واکنش های کاتالیزوری

پژوهشگر

صدیقه طاهری میرقائد

استاد راهنما

دکتر مژگان زنده‌دل

استاد مشاور

دکتر وحید مهدوی

تابستان ۱۳۹۱

بسم الله الرحمن الرحيم

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت های HPA/OMS-2/ Porous و استفاده از آنها در

واکنش های کاتالیزوری

توسط:

صدیقه طاهری میرقائد

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش معدنی)

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی... ۱۹/۵۰

دکتر مژگان زنده دل (استاد راهنما)..... دانشیار

دکتر وحید مهدوی (استاد مشاور)..... استادیار

دکتر اکبر مبینی خالدي (مدعو داخلی)..... استاد

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم بہ

پدر عزیز و مادر دلسوزم

و

ہمراہ زندگیم

ہمسر

ای! ای!

نور تو چراغ معرفت پیروخت، دل من افزونی است.

کوهی تو تر جانی من بگردند ندای من افزونی است. قرب تو چراغ وجد پیروخت، همت من افزونی است. بود تو کار

من راست کرد، بود من افزونی است.

ای! ای!

از بود خود چه دیدم مگر بلا و عنا؟ و از بود تو همه عطاست و وفا! ای بر پیدا! و به کرم هویدا. ناکرده کسیر کردی. و آن کن که

از تو سزا.

ای! ای!

از نزدیک نشانت می دهند و برتر از آنی، و نزدیک تر از جانی! موجود نفس های جوانمردانی، حاضر دل های ذاکرانی.

لکا!

تو آنی که خود گفتی و چنانک گفتی آنی!

پاسکوزاری

خداوند منان را ساگریم که ما را توفیق داد در مسیر علم و دانش گامی هر چند کوچک برداریم تا بدین وسیله به ناشناخته‌های خود پی

برسیم. این مسیر سرنمی‌شود مگر به لطف اساتید لوز و خدا کار که چراغ راه پر حادثه علم شوند.

حتی که اساتدم بر گردنم دارند، بالاتر از آن است که بشود در چند جمله کوتاه بیان کرد. اما به حرال بر خود می‌دانم که از تمامی

اسادانی که در طول تحصیل خصوصاً دوران تحصیلات تکمیلی برایم زحمت کشیده‌اند تشکر کنم.

از اساد عزیز و کرامی سرکار خانم دکتر مهران زنده دل، که راهنمایی ایشان روشنگر مسیر این پایان نامه شد و همیشه با صبر و

حوصله ای جانب را تحمل می‌کردند، کمال تشکر و قدردانی دارم.

هم‌چنین از اساد ارجمند جناب آقای دکتر وحید مهدوی که مشاوره این پایان نامه را بر عهده داشتند، صمیمانه تشکر و قدردانی

می‌نمایم.

از اساد کرامی جناب آقای دکتر اکبر مینی خالیدی که زحمت داوری این پایان نامه را تقبل کرده‌اند پاسکوزاری

می‌نمایم.

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- تعریف کاتالیزور..... ۲
- ۲-۱- انواع کاتالیزورها..... ۲
- ۱-۲-۱- کاتالیزور ناهمگن..... ۲
- ۳-۱- فرآیندهای کاتالیزور ناهمگن..... ۲
- ۱-۳-۱- کاتالیزورهای انباشته..... ۳
- ۲-۳-۱- کاتالیزورهای پایه دار..... ۳
- ۴-۱- ویژگی کاتالیزورهای ناهمگن..... ۳
- ۵-۱- عملیات لازم برای ساخت کاتالیزور..... ۳
- ۶-۱- مواد متخلخل..... ۳
- ۷-۱- مزوپورها..... ۴
- ۱-۷-۱- مزوپور MCM-41..... ۶
- ۲-۷-۱- مکانیسم کلی تهیه MCM-41..... ۷
- ۸-۱- اکسید منگنز اکتاهدرال (OMS-2)..... ۱۰
- ۱-۸-۱- مسیرهای سنتز OMS-2..... ۱۱
- ۲-۸-۱- اشکال کنترل شده ی کاتالیزورهای OMS-2..... ۱۲
- ۳-۸-۱- فعالیت‌های انجام شده با به کارگیری کاتالیزورهای اکسید منگنز..... ۱۳
- ۹-۱- هتروپلی اسید..... ۱۵
- ۱-۹-۱- ترکیبات هتروپلی آنیون..... ۱۶
- ۲-۹-۱- انواع ساختار ترکیبات هترو پلی در حالت جامد..... ۱۷

- ۳-۹-۱- خواص ویژه هتروپلی ها..... ۲۰
- ۴-۹-۱- قدرت اسیدی هتروپلی اسیدها..... ۲۰
- ۵-۹-۱- پایداری گرمایی..... ۲۱
- ۶-۹-۱- کاربرد هتروپلی اسید..... ۲۲
- ۷-۹-۱- معایب هتروپلی و روش برطرف کردن آن..... ۲۲
- ۱۰-۱- کامپوزیت..... ۲۳
- ۱۱-۱- نانوکامپوزیتها..... ۲۴
- ۱۲-۱- استرها..... ۲۵
- ۱۲-۱- خواص فیزیکی استرها..... ۲۵
- ۱۲-۱- روش های تهیه ی استرها..... ۲۵
- ۱۳-۱- آزمایش های انجام شده..... ۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- معرفی مواد شیمیایی..... ۲۹
- ۲-۲- دستگاه ها..... ۲۹
- ۳-۲- سنتز مولکولارسیو OMS-2 کریپتوملان..... ۳۰
- ۴-۲- سنتز نمک های هتروپلی اسید $(M=K, Cs, Cd) M_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ۳۱
- ۴-۲-۱- تهیه نمک پتاسیم تنگستو فسفریک اسید $(K_{1.5}H_{1.5}PW_{12}O_{40})$ ۳۱
- ۴-۲-۲- تهیه نمک کادمیم تنگستو فسفریک اسید $(CdHPW_{12}O_{40})$ ۳۲
- ۵-۲- تهیه مزوپور MCM-41..... ۳۲
- ۵-۲-۱- تهیه ی کامپوزیت HPA/OMS-2/MCM-41..... ۳۲

۳۲.....MPA/OMS-2/MCM-41 (M=Cs,Cd,K) کامپوزیت ۲-۵-۲ تهیه‌ی

۶-۲- استفاده از نانو کامپوزیت های سنتز شده

۳۳.....در واکنش استری شدن.....

۳۳.....۱-۶-۲- بررسی اثر دما در واکنش استری شدن.....

۳۳.....۲-۶-۲- بررسی اثر زمان در واکنش استری شدن.....

۳۴.....۳-۶-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور در تشکیل استر.....

۳۴.....۴-۶-۲- بررسی قابلیت کاربرد مجدد کاتالیزور.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۶.....۱-۳- شناسایی ساختار کاتالیزور.....

۳۶.....۲-۳- بررسی طیف های FT-IR.....

۳۶.....۱-۲-۳- طیف مادون قرمز MCM-41.....

۳۶.....۲-۲-۳- طیف مادون قرمز OMS-2.....

۳۷.....۳-۲-۳- طیف مادون قرمز هتروپلی اسید کگین (HPA).....

۳۷.....۴-۲-۳- طیف مادون قرمز نمک سزیم هتروپلی اسید (CsPA).....

۳۸.....۵-۲-۳- طیف مادون قرمز نمک کادمیم هتروپلی اسید (CdPA).....

۳۸.....۶-۲-۳- طیف مادون قرمز نمک پتاسیم هتروپلی اسید (KPA).....

۳۸.....۷-۲-۳- طیف مادون قرمز کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2.....

۳۹.....۸-۲-۳- طیف مادون قرمز کامپوزیت CdPA/MCM-41/OMS-2.....

۳۹.....۹-۲-۳- طیف مادون قرمز کامپوزیت KPA/MCM-41/OMS-2.....

۴۰.....۲-۱-۳- پراش اشعه x و تعیین اندازه ذرات.....

۴۰.....۳-۳- شناسایی توسط XRD.....

- ۴۰.....MCM-41 XRD بررسی الگوی ۱-۳-۳
- ۴۱.....OMS-2 XRD کاتالیزور ۲-۳-۳ بررسی الگوی
- ۴۱.....XRD هترو پلی اسید ۳-۳-۳ بررسی الگوی
- ۴۲.....CsPA نمک XRD بررسی الگوی ۴-۳-۳
- ۴۲.....CdPA نمک XRD بررسی الگوی ۵-۳-۳
- ۴۲.....KPA نمک XRD بررسی الگوی ۶-۳-۳
- ۴۳.....CsPA/MCM-41/OMS-2 کامپوزیت XRD بررسی الگوی ۷-۳-۳
- ۴۵.....CdPA/MCM-41/OMS-2 کامپوزیت XRD بررسی الگوی ۸-۳-۳
- ۴۶.....KPA/MCM-41/OMS-2 کامپوزیت XRD بررسی الگوی ۹-۳-۳
- ۳-۱-۳- تکنیک SEM (میکروسکوپ الکترون روبشی)
- ۴۷.....وتعیین مورفولوژی واندازه ذرات.....
- ۴۷.....بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) ۴-۳
- ۴۷.....تصویر میکروسکوپ الکترونی OMS-2 ۱-۴-۳
- ۴۸.....تصویر میکروسکوپ الکترونی MCM-41 ۲-۴-۳
- ۴۹.....تصویر میکروسکوپ الکترونی نمک سزیم هتروپلی اسید ۳-۴-۳
- ۴۹.....تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 ۴-۴-۳
- ۴۹.....آنالیز حرارتی ۴-۱-۳
- ۵۰.....بررسی ترموگرامهای TGA ۵-۳
- ۵۰.....ترموگرام TGA کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 ۱-۵-۳
- ۵۰.....ترموگرام TGA کامپوزیت CdPA/MCM-41/OMS-2 ۲-۵-۳
- ۵۲.....بررسی واکنش استری شدن ۶-۳

- ۵۲.....۳-۶-۱ شناسایی محصولات.....
- ۵۷.....۳-۶-۲ بررسی اثر دما در واکنش استری شدن.....
- ۵۹.....۳-۶-۳ بررسی اثر زمان در استری شدن بوتیل استات و ایزو بوتیل استات.....
- ۶۱.....۳-۶-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزور در واکنش استری شدن.....
- MPA/MCM-41 / OMS-2-۵-۶-۳ بررسی اثر کاربرد مجدد کاتالیزور های.....
- ۶۵..... (M = Cs, Cd, K).....
- ۶۷.....۳-۷-۱ مکانیسم واکنش استری شدن ۱- بوتانول و ایزوبوتانول در حضور کاتالیزور.....
- ۶۹.....۳-۸- نتیجه گیری.....
- ۹۵.....منابع.....

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): انواع ترکیبات M41S ۵
- شکل (۲-۱): مکانیسم تشکیل MCM-41 ۹
- شکل (۳-۱): ساختار کاتالیزور OMS-2 ۱۱
- شکل (۴-۱): ساختار لایه ای کریپتوملان ۱۲
- شکل (۵-۱): ساختار تونلی K-OMS-2 ۱۳
- شکل (۶-۱): هترو پلی اسید کگین ۱۶
- شکل (۷-۱): نمایش موقعیت اکسیژن ها در هتروپلی آنیون ۱۷
- شکل (۸-۱): آنیون هتروپلی کگین ۱۷
- شکل (۹-۱): الف) ساختار کگین و ب) ساختار پرایسler هتروپلی اسید ۱۸
- شکل (۱۰-۱): ساختار نوع اول، دوم و سوم ۱۹
- شکل (۱۱-۱): هتروپلی اسید جامد آزدایی شده (الف) و (ب) ۲۱
- شکل (۱۲-۱): واکنش استری شدن ۲۵
- شکل (۱-۳): الگوی MCM-41 XRD ۴۰
- شکل (۲-۳): الگوی OMS-2 XRD ۴۱
- شکل (۳-۳): الگوی HPA ، XRD ۴۱
- شکل (۴-۳): تصویر SEM نمونه OMS-2 ۴۸
- شکل (۵-۳): تصویر SEM نمونه MCM-41 ۴۸
- شکل (۶-۳): تشکیل بوتیل استات از مواد اولیه ۵۴
- شکل (۷-۳): تشکیل ایزوبوتیل استات از مواد اولیه ۵۶
- شکل (۸-۳): بررسی اثر دما در استری شدن بوتیل استات ۵۸

- شکل (۳-۹): بررسی اثر دما در استری شدن ایزوبوتیل استات ۵۹
- شکل (۳-۱۰): بررسی اثر زمان بر واکنش استری شدن بوتیل استات ۶۰
- شکل (۳-۱۱): بررسی اثر زمان بر واکنش استری شدن ایزو بوتیل استات ۶۱
- شکل (۳-۱۲): بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر استری شدن بوتیل استات در دمای 50°C ۶۲
- شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر استری شدن بوتیل استات در دمای 80°C ۶۳
- شکل (۳-۱۴): بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر استری شدن ایزو بوتیل استات در دمای 50°C ۶۴
- شکل (۳-۱۵): بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر استری شدن ایزو بوتیل استات در دمای 80°C ۶۵
- شکل (۳-۱۶): اثر بازیابی کاتالیزور بر استری شدن ۱-بوتانول ۶۶
- شکل (۳-۱۷): اثر بازیابی کاتالیزور بر واکنش استری شدن ایزو بوتانول ۶۶
- شکل (۳-۱۸): طیف مادون قرمز MCM-41 ۷۰
- شکل (۳-۱۹): طیف مادون قرمز OMS-2 ۷۱
- شکل (۳-۲۰): طیف مادون قرمز هتروپلی اسید کگین (HPA) ۷۲
- شکل (۳-۲۱): طیف مادون قرمز نمک سزیم هتروپلی اسید (CsPA) ۷۳
- شکل (۳-۲۲): طیف مادون قرمز نمک کادمیم هتروپلی اسید (CdPA) ۷۴
- شکل (۳-۲۳): طیف مادون قرمز نمک پتاسیم هتروپلی اسید (KPA) ۷۵
- شکل (۳-۲۴): طیف مادون قرمز کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 ۷۶
- شکل (۳-۲۵): طیف مادون قرمز کامپوزیت CdPA/MCM-41/OMS-2 ۷۷

شکل (۳-۲۶): طیف مادون قرمز کامپوزیت KPA/MCM-41/OMS-2..... ۷۸

شکل (۳-۲۷): بررسی الگوی XRD نمک CsPA..... ۷۹

شکل (۳-۲۸): بررسی الگوی XRD نمک CdPA..... ۸۰

شکل (۳-۲۹): بررسی الگوی XRD نمک KPA..... ۸۱

شکل (۳-۳۰): بررسی الگوی XRD کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2

در زاویه کم $10 < 2\theta$ ۸۲

شکل (۳-۳۱): بررسی الگوی XRD کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 در زاویه ۱۲۰-۵

$2\theta =$ ۸۳

شکل (۳-۳۲): بررسی الگوی XRD کامپوزیت

CdPA/MCM-41/OMS-2..... ۸۴

شکل (۳-۳۳): بررسی الگوی XRD کامپوزیت

KPA/MCM-41/OMS-2..... ۸۵

شکل (۳-۳۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی نمک سزیم هتروپلی اسید

با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰..... ۸۶

شکل (۳-۳۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 با

بزرگی نمایی ۵۰۰..... ۸۷

شکل (۳-۳۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 با بزرگ

نمایی ۲۵۰۰..... ۸۷

شکل (۳-۳۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 با

بزرگ نمایی ۵۰۰۰..... ۸۸

شکل (۳-۳۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 با بزرگ

نمایی ۳۰۰۰۰..... ۸۸

شکل (۳-۳۹): ترموگرام TGA کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2..... ۸۹

شکل (۳-۴۰): ترموگرام TGA کامپوزیت CdPA/MCM-41/OMS-2..... ۹۰

شکل (۳-۴۱): طیف $^1\text{H-NMR}$ بوتیل استات..... ۹۱

شکل (۳-۴۲): طیف مادون قرمز بوتیل استات..... ۹۲

شکل (۳-۴۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ ایزو بوتیل استات..... ۹۳

شکل (۳-۴۴): طیف مادون قرمز ایزو بوتیل استات..... ۹۴

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): تقسیم بندی مزوپورها..... ۴
- جدول (۲-۱): گروه‌های هترو اتم..... ۱۸
- جدول (۱-۳): مطابقت XRD کامپوزیت CsPA/MCM-41/OMS-2 در زوایای کم
و MCM-41..... ۴۳
- جدول (۲-۳): مطابقت الگوی XRD سه ترکیب CsPA, OMS-2, MCM-41 با
کامپوزیت تهیه شده..... ۴۴
- جدول (۳-۳): مطابقت الگوی XRD ترکیبات OMS-2, MCM-41 و CdPA
با کامپوزیت..... ۴۵
- جدول (۴-۳): مطابقت الگوی XRD ترکیبات OMS-2, MCM-41 و KPA
با کامپوزیت..... ۴۶
- جدول (۵-۳): بررسی نوع کاتالیزور در استری شدن بوتیل استات..... ۵۵
- جدول (۶-۳): بررسی نوع کاتالیزور در استری شدن ایزوبوتیل استات..... ۵۶

چکیده

در این پروژه نانو کامپوزیت‌های CdPA/MCM-41/OMS-2، CsPA/MCM-41/OMS-2 و KPA/MCM-41/OMS-2 تهیه شد و توسط روش‌های FT-IR, XRD, TGA و SEM مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین فعالیت کاتالیست‌ها، واکنش استری شدن ۱- بوتانول و یا ایزو بوتانول با استیک اسید در حضور کاتالیست‌های کامپوزیت انجام گرفت. بیشترین راندمان محصولات برای تشکیل بوتیل استات و ایزوبوتیل استات به ترتیب با مقادیر ۹۵/۵۲ و ۸۲/۲۲ درصد به دست آمد. محصولات تشکیل شده توسط روش‌های FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ شناسایی شد. تاثیر زمان واکنش، دما، مقدار کاتالیزور و بازیابی مجدد آن در واکنش تهیه دو ترکیب بوتیل استات و ایزو بوتیل استات مورد بررسی قرار گرفت.

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- تعریف کاتالیزور:

کاتالیزور ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی یا فرایند بیولوژیکی را افزایش می دهد. این ماده در حالی که در واکنش شرکت می کند، در آن مصرف نمی شود. کاتالیزورها مسیر واکنش جایگزینی به سمت تولید محصول را فراهم می کنند. سرعت واکنش هنگامی که مسیر جایگزین دارای انرژی فعالسازی پایین تری نسبت به مسیر بدون کاتالیزور باشد، افزایش می یابد. انرژی فعالسازی پایین تر، سرعت واکنش بیشتری را فراهم می کند. [۱].

۱-۲- انواع کاتالیزورها:

کاتالیزورها به طور کلی به چهار دسته کاتالیزور ناهمگن، همگن، آنزیمی و الکتروکاتالیز تقسیم می شوند [۲]. کاتالیزور ناهمگن، شکلی از کاتالیست است که فاز کاتالیزور متفاوت از فاز واکنش دهنده باشد. از آنجا که در این پروژه کاتالیزور سنتز شده از نوع ناهمگن است، لذا تنها به بررسی این نوع کاتالیزور می پردازیم.

۱-۲-۱- کاتالیزور ناهمگن:

در این کاتالیزور، فاز مواد واکنش دهنده با فاز مواد کاتالیزور متفاوت است و واکنش در مرز بین دو فاز انجام می شود. کاتالیزورهای ناهمگن را می توان سطوحی در نظر گرفت که واکنشگرها یا سوبستراها به صورت موقت بر روی آن جذب سطحی می شوند. سپس محصولات آزاد شده و واجذب می شوند.

۱-۳- فرآیندهای کاتالیزور ناهمگن:

مکانیسم واکنش های کاتالیزوری روی جامدات در پنج مرحله متوالی: نفوذ واکنشگر، جذب واکنشگر، واکنش سطحی، واجذب محصولات و پخش محصولات انجام می شود. کاتالیزورهای ناهمگن را می توان به دو بخش تقسیم بندی کرد:

۱-۳-۱- کاتالیزورهای انباشته:

در این نوع فاز تشکیل دهنده کاتالیزور تنها به صورت فلز خالص یا پایه خالص می‌باشد. به عبارتی فاز فعال به صورت خالص مورد استفاده قرار می‌گیرد. مثال آشنای این گروه نیکل می‌باشد.

۱-۳-۲- کاتالیزورهای پایه دار:

در این نوع کاتالیزور مکان فعال روی یک پایه قرار گرفته که پایه نقش نگهدارنده را دارد. یکی از دلایل کاربرد کاتالیزور پایه دار مسائل اقتصادی است. پایه‌هایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای خلل و فرج‌های زیادی هستند و اجازه می‌دهند فلزی که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرد، درون حفرات قرار گیرد. در بیشتر کاتالیزورهای متداول سطح خارجی کاتالیزور نسبت به سطح داخلی آن بسیار ناچیز است. خلل و فرج موجود در پایه موجب شده تا سطح بیشتری در دسترس باشد و خاصیت کاتالیزوری افزایش یابد.

۱-۴- ویژگی کاتالیزورهای ناهمگن:

از جمله ویژگی‌های این کاتالیزورها فعالیت بالای آن‌هاست که مقدار ماده‌ای که در واحد زمان و توسط مقدار مشخصی کاتالیزور تبدیل می‌کنند، گزینش پذیری مناسب، زمانی که امکان تشکیل چند محصول وجود دارد، باعث جهت دهی کاتالیزور می‌گردد. و همچنین پایداری حرارتی، مقاومت مکانیکی مناسب و قیمت ارزان از ویژگی‌های این کاتالیزور می‌باشد.

۱-۵- عملیات لازم برای ساخت کاتالیزور:

این عملیات شامل: شستشو، خشک کردن، کلسینه کردن^۱ و فعال کردن می‌باشد [۳].

۱-۶- مواد متخلخل:

مواد متخلخل با توجه به قابلیت‌هایی که در استفاده به عنوان کاتالیزور و یا بستر کاتالیزور دارند، به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

^۱ - Calcination