



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

بررسی کاربرد کاتالیزوری هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزورهای سبز در فرم های نانوساختار و بالک در آلکیلاسیون بنزن

پایان نامه کارشناسی ارشد جداسازی و پدیده‌های انتقال

علی حفیظی

اساتید راهنما

دکتر علی احمدپور

دکتر مجید ممهد هروی

استاد مشاور

دکتر فاطمه فراش بامحرم

اردیبهشت ماه 1390

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



تعهد نامه

اینجانب **علی حفیظی** دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: بررسی کاربرد کاتالیزوری هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزورهای سبز در فرم های نانو ساختار و بالک در آلکیلاسیون بنزن، تحت راهنمایی آقای دکتر علی احمدپور و آقای دکتر مجید م مهد هروی و مشاوره سرکار خانم دکتر فاطمه بامحرم متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از این نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد» و یا «Ferdowsi University of Mashhad» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ 1390/2/29

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شده است.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.
- متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

(بِرَفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

«خدا کسانی از شما را که ایمان آورده اند و کسانی را که به آنان دانش داده شده است را درجات عظیمی می بخشد»

سوره مجادله، آیه ۱۱

سپاس و ستایش و مقببت خدای را سزا است که سطر تعالی انسان را با خاک بندگی سرشت و آیه های علم و بینش و ایمان را

در لاله لای باورش تقریر نمود.

تقدیم بہ ولی نعمتم

علی بن موسی الرضا (ع) کہ عنایت بی کرانش، ہموارہ زندگی ام راتجلی

بخشیدہ است،

و مولای مہربانم

امام زمان (عج)

تقدیر و تشکر

خداوند را شاکرم که مرا مشمول رحمت بی‌نهایتی خود نمود و توفیق تحصیل در کنار بارگاه ملکوتی امام رضا (ع) را به من عنایت فرمود. اکنون که نگارش پایان نامه خود را با یاری خداوند متعال و به پایان رسانده‌ام، بر خود لازم می‌دانم از عزیزانی که مراد انجام این پروژه یاری رسانند تشکر نمایم.

از پدر و مادر عزیزم که همواره دعای خیرشان بدرقه راه و مجتشان گرمی بخش زندگیم بوده است تشکر می‌کنم.

همینطور از همسر مهربانم که حضورش شادی بخش و امید بخش زندگیم و مجتتش آسان کننده سختی‌های راه بوده است ممنونم.

از اساتید راهنمای گرانقدر، جناب آقای دکتر احمدپور، جناب آقای دکتر هروی و همینطور سرکار خانم دکتر باحرم که مراد انجام این پایان نامه یاری نمودند، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

1.....	چکیده
2.....	پیشگفتار
فصل اول: فرآیندهای کاتالیزوری و معرفی پلی اکسومتالاتها	
4.....	1-1-1- مقدمه
5.....	2-1- کاتالیزور چیست
6.....	3-1- انواع کاتالیزورها از نظر فاز واکنش
7.....	1-3-1- مقایسه‌ی کاتالیزورهای همگن و ناهمگن
8.....	4-1- پلی اکسومتالاتها
8.....	5-1- تاریخچه پلی اکسومتالاتها
9.....	6-1- تقسیم بندی پلی اکسومتالاتها
9.....	1-6-1- ایزوپلی اکسومتالاتها (ایزوپلی آنیونها)
10.....	2-6-1- هتروپلی اکسومتالاتها (هتروپلی آنیونها)
11.....	1-2-6-1- طبقه بندی هترو پلی آنیونها
11.....	1-1-2-6-1- ساختار کگین
12.....	2-1-2-6-1- ساختار پرایسلر
13.....	3-1-2-6-1- ساختار داوسون
13.....	4-1-2-6-1- ساختار اندرسون – اوانس
14.....	5-1-2-6-1- انواع دیگر هتروپلی اسیدها
14.....	7-1- بررسی کاربردهای مختلف پلی اکسومتالاتها
15.....	1-7-1- کاربرد پلی اکسومتالاتها به عنوان پوشش‌های مقاوم خوردگی
15.....	2-7-1- کاربرد پلی اکسومتالاتها در جمع آوری زباله‌های اتمی
15.....	3-7-1- کاربرد پلی اکسومتالاتها در شیمی تجزیه
16.....	4-7-1- کاربردهای پلی اکسومتالاتها در پزشکی
16.....	5-7-1- کاربرد پلی اکسومتالاتها در جدا سازی و جذب گازها
16.....	8-1- ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد
17.....	9-1- سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن ترکیبات هتروپلی
17.....	1-9-1- کاتالیزور نوع سطحی
17.....	2-9-1- کاتالیزور توده نوع I

- 18..... 3-9-1- کاتالیزور توده نوع II
- 19..... 10-1- هتروپلی اسیدهای نهش یافته

فصل دوم: آلکیل بنزن خطی

- 20..... 1-2- مقدمه
- 20..... 2-2- تاریخچه تولید شوینده‌های آلکیل بنزن
- 22..... 3-2- شوینده‌ها و محیط زیست
- 23..... 4-2- آلکیل بنزن خطی
- 24..... 1-4-2- واحدهای تولید آلکیل بنزن خطی
- 26..... 5-2- واکنش آلکیلاسیون بنزن با الفین‌های خطی
- 27..... 6-2- بازار جهانی LAB
- 29..... 7-2- مروری بر کارهای گذشته
- 29..... 1-7-2- زئولیت‌ها
- 30..... 2-7-2- هتروپلی اسیدها
- 34..... 3-7-2- مایعات یونی

فصل سوم: اصول طراحی و آنالیز آزمایش‌ها

- 36..... 1-3- مقدمه
- 36..... 2-3- بهبود کیفیت با طراحی آزمایش‌ها
- 37..... 3-3- طراحی آزمایش
- 38..... 1-3-3- آشنائی با تعاریف و اصطلاحات طراحی آزمایش
- 39..... 2-3-3- مراحل انجام طراحی آزمایش‌ها
- 40..... 4-3- طراحی آزمایش به روش فاکتوریل
- 41..... 5-3- طراحی آزمایش‌ها به روش فاکتوریل در دو سطح (2^k)
- 42..... 6-3- روش سطح پاسخ
- 43..... 1-6-3- طراحی به روش پلاکت برمن
- 43..... 2-6-3- طراحی به روش طراحی مرکب مرکزی
- 44..... 3-7- روش سرازیری سربالایی
- 45..... 3-8- پارامترهای مهم برای ارزیابی مدل ارائه شده

فصل چهارم: مواد و روش ها

- 48..... 1-4- مقدمه
- 48..... 2-4- مواد اولیه مورد نیاز
- 48..... 1-2-4- مواد اولیه لازم برای سنتز هتروپلی اسیدها
- 48..... 2-2-4- مواد اولیه لازم برای سنتز آلکیل بنزن خطی
- 49..... 3-2-4- سیلیکا
- 49..... 4-2-4- تنگستو فسفریک اسید
- 49..... 3-4- تجهیزات
- 49..... 1-3-4- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)
- 50..... 2-3-4- دستگاه پراش اشعه ایکس XRD
- 51..... 3-3-4- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
- 52..... 4-3-4- دستگاه طیف سنج مادون قرمز (IR)
- 52..... 4-4- روش سنتز کاتالیزورهای پرایسلر و داوسون
- 52..... 1-4-4- تهیه نمک پتاسیم پرایسلر
- 53..... 2-4-4- تهیه اسید پرایسلر $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$
- 53..... 1-2-4-4- آماده سازی رزین
- 53..... 2-2-4-4- عبور از رزین
- 54..... 5-4- روش تلقیح جهت نهش کاتالیزورها بر روی پایه
- 54..... 1-5-4- تهیه کاتالیزورهای هتروپلی اسید نهش یافته بر پایه سیلیکا
- 55..... 2-5-4- کلسینه کردن کاتالیزورها
- 55..... 6-4- تهیه کاتالیزور نانو پرایسلر
- 56..... 7-4- نحوه انجام آزمایش
- 57..... 8-4- بررسی عملکرد کاتالیزور
- 58..... 1-8-4- درصد تبدیل 1-دکن
- 58..... 2-8-4- بازده تولید LAB
- 58..... 3-8-4- توزیع ایزومرهای آلکیل بنزن خطی تولیدی

فصل پنجم: نتایج و بحث

- 59..... 1-5- مقدمه
- 59..... 2-5- طراحی آزمایش

- 62..... 3-5- تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده
- 69..... 4-5- تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی درصد تبدیل 1-دکن
- 71..... 5-5- تاثیر متغیرهای عملیاتی بر روی بازده تولید LAB
- 73..... 6-5- تعیین شرایط بهینه
- 74..... 7-5- اثر پایه بر کارایی کاتالیزور پرایسler
- 75..... 8-5- تولید آلکیل بنزن خطی با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید نوع کگین
- 76..... 9-5- تولید آلکیل بنزن خطی با استفاده از کاتالیزور هتروپلی اسید نوع داووسون
- 76..... 10-5- کاتالیزور نانو پرایسler نهش یافته بر پایه سیلیکا
- 76..... 1-10-5- آنالیز نانو کاتالیزور ساخته شده
- 78..... 2-10-5- تست کاتالیزور نانو پرایسler نهش یافته بر پایه سیلیکا در واکنش تولید LAB
- 79..... 11-5- مکانیسم واکنش آلکیلاسون بنزن با الفین ها در حضور کاتالیزورهای هتروپلی اسید نهش یافته بر پایه سیلیکا
- 80..... 12-5- توزیع آلکیل بنزن های تولید شده

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

- 82..... 1-6- نتیجه گیری
- 84..... 2-6- پیشنهادات
- 85..... منابع و مراجع

- شکل 1-1: چرخه‌ی کاتالیزور..... 6
- شکل 1-2: دو نمونه از ایزوپلی آنیون‌ها 9
- شکل 1-3: انواع اتم‌های فلزی □ و اتم‌های هترو ○ در هتروپلی آنیون‌ها 10
- شکل 1-4: ساختار هتروپلی آنیون کگین 11
- شکل 1-5: ساختار هتروپلی آنیون پرایسلر 12
- شکل 1-6: ساختار هتروپلی آنیون داوسون 13
- شکل 1-7: (الف) ساختار اولیه کگین، $PW_{12}O_{40}^{-3}$ ، (ب) ساختار ثانویه، $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ، (پ) مثالی از ساختار سوم، هتروپلی اسید نوع کگین 17
- شکل 1-8: سه نوع کاتالیست شدن ناهمگن ترکیبات هتروپلی: (الف) نوع سطحی، (ب) توده نوع I، (ج) توده نوع II 18
- شکل 1-2-1: واکنش‌های شیمیایی تولید آلکیل بنزن خطی و تبدیل آن به آلکیل بنزن سولفونات 23
- شکل 2-2-2: نمایش خلاصه‌ای از فرآیند تولید آلکیل بنزن خطی، مطابق بر تکنولوژی شرکت UOP 24
- شکل 2-2-3: ساختار یک نمونه از آلکیل بنزن خطی (2-فنیل دکان) 25
- شکل 2-2-4: ساختار یک نمونه از آلکیل بنزن شاخه‌دار (4-فنیل ۶،۸-تری اتیل نونان) 26
- شکل 2-5: درصد مصرف آلکیل بنزن خطی در نقاط مختلف جهان در سال 2010 (شکل سمت راست) و پیش‌بینی آن در سال 2016 (شکل سمت چپ) 27
- شکل 2-6: اثر زمان واکنش بر درصد تبدیل 1-دودکن در حضور دو کاتالیزور 12-تنگستوفسفریک اسید نهش یافته بر پایه SBA-15 با بارگذاری 40 و 60 درصد 31
- شکل 2-7: اثر دمای واکنش بر درصد تبدیل 1-دودکن و انتخاب پذیری محصولات در حضور کاتالیزور 12-تنگستوفسفریک اسید نهش یافته بر پایه زیر کونیوم 32
- شکل 2-8: اثر نسبت مولی بنزن به 1-دودکن بر درصد تبدیل 1-دودکن و انتخاب پذیری محصولات در حضور کاتالیزور 12-تنگستوفسفریک اسید نهش یافته بر پایه زیر کونیوم 33
- شکل 2-9: کارایی مایع‌های یونی مختلف در واکنش آلکیل‌اسون بنزن با 1-دودکن 35
- شکل 3-1: آزمایش فاکتوریل با دو فاکتور در دو سطح 40
- شکل 3-2: طبیعت مرحله‌ای بودن طراحی به روش RSM 43
- شکل 3-3: ساختار طراحی مرکب مرکزی برای سه ورودی 42
- شکل 3-4: نحوه حرکت به سوی نقطه بهینه به روش سرازیری سربالایی 44
- شکل 4-1: اجزای دستگاه کروماتوگرافی گازی 50
- شکل 4-2: میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اجزای تشکیل دهنده‌ی آن 52
- شکل 4-3: طیف IR مربوط به اسید پرایسلر $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 54

- شکل 4-4: طیف IR کاتالیزور نانو پرایسلر نهش یافته بر سیلیکا..... 56
- شکل 5-1: مقادیر پیش‌بینی شده بر حسب مقادیر واقعی درصد تبدیل 1-دکن 64
- شکل 5-2: مقادیر پیش‌بینی شده بر حسب مقادیر واقعی بازده تولید LAB 66
- شکل 5-3: نمودار احتمال نرمال برای درصد تبدیل 1-دکن (سمت راست) و بازده تولید LAB (سمت چپ)..... 67
- شکل 5-4: نمودار باقی مانده‌ها بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده برای درصد تبدیل 1-دکن (سمت راست)، بازده تولید LAB (سمت چپ)..... 68
- شکل 5-5: نمودار باقی مانده‌ها بر حسب مرتبه آزمایش برای درصد تبدیل 1-دکن (سمت راست)، بازده تولید LAB (سمت چپ)..... 71
- شکل 5-6: اثرات متقابل درصد بارگذاری کاتالیزور (A) و درصد وزنی کاتالیزور (B) بر درصد تبدیل 1-دکن در نسبت مولی بنزن به 1-دکن برابر 9 70
- شکل 5-7: اثرات متقابل درصد بارگذاری کاتالیزور (A) و نسبت مولی بنزن به 1-دکن (C) بر درصد تبدیل 1-دکن با درصد وزنی کاتالیزور برابر 2/6% 70
- شکل 5-8: اثرات متقابل درصد وزنی کاتالیزور (B) و نسبت مولی بنزن به 1-دکن (C) بر درصد تبدیل 1-دکن در بارگذاری کاتالیزور برابر 30% 71
- شکل 5-9: اثرات متقابل درصد بارگذاری کاتالیزور (A) و نسبت مولی بنزن به 1-دکن (C) بر بازده تولید LAB با درصد وزنی کاتالیزور برابر 2/6% 72
- شکل 5-10: تأثیر اثرات متقابل درصد بارگذاری کاتالیزور (A) و درصد وزنی کاتالیزور (B) بر بازده تولید LAB در نسبت مولی بنزن به 1-دکن برابر 9 72
- شکل 5-11: تأثیر اثرات متقابل درصد وزنی کاتالیزور (B) و نسبت مولی بنزن به 1-دکن (C) بر بازده تولید LAB در بارگذاری برابر 30% 73
- شکل 5-12: عکس‌های TEM گرفته شده از نانو کاتالیزورهای پرایسلر 77
- شکل 5-13: XRD مربوط به ذرات نانو پرایسلر سنتز شده 78
- شکل 5-14: مکانیسم واکنش آلکیل‌اسون بنزن با الفین‌ها در حضور هتروپولی‌اسید نهش یافته بر پایه سیلیکا 79
- شکل 5-15: شماتیک تولید محصولات واکنش آلکیل‌اسون بنزن با 1-دکن 80

- جدول 1-1: مقایسه‌ی کاتالیزورهای همگن و ناهمگن 7
- جدول 1-2: شرکت‌های مهم تولید کننده LAB در سراسر جهان تا سال 2010 28
- جدول 2-2: نتایج حاصل از تست زئولیت‌های مختلف در آلکیلاسون بنزن 30
- جدول 3-2: نتایج آلکیلاسون بنزن با 1-دکن در مجاورت کاتالیزور 12-تنگستوفسفریک اسید نهش یافته بر پایه‌های مختلف 34
- جدول 5-1: فاکتورهای مورد بررسی به روش سطح پاسخ 60
- جدول 5-2: طراحی سطح پاسخ به همراه نتایج تجربی 61
- جدول 5-3: جدول ANOVA برای پاسخ درصد تبدیل 1-دکن 63
- جدول 5-4: جدول ANOVA برای پاسخ بازده تولید LAB 65
- جدول 5-5: شرایط بهینه تولید آلکیل بنزن خطی با استفاده از کاتالیزور پرایسلر نهش یافته بر پایه سیلیکا 73
- جدول 5-6: آزمایش تایید مدل و شرایط بهینه 74
- جدول 5-7: کارایی هتروپلی نوع پرایسلر در فرم‌های مختلف جهت تولید LAB 75
- جدول 5-8: کارایی هتروپلی نوع ککین (12-تنگستوفسفریک اسید در فرم‌های مختلف جهت تولید LAB 75
- جدول 5-9: کارایی هتروپلی نوع داوسون در فرم‌های مختلف جهت تولید LAB 76
- جدول 5-10: نتایج تست کاتالیزور نانو پرایسلر نهش یافته بر پایه سیلیکا در واکنش آلکیلاسون بنزن با 1-دکن 78
- جدول 5-11: توزیع فنیل بنزن‌های تولید شده در واکنش آلکیلاسون بنزن با 1-دکن در حضور کاتالیزورهای مختلف 81

چکیده

در این تحقیق هتروپلی اسیدهای مختلف در واکنش آلکیلاسون بنزن با 1-دکن جهت تولید آلکیل بنزن خطی (LAB) مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ابتدا هتروپلی اسید پرایسلر سنتز شد و بر پایه سیلیکا نهش یافت. جهت بررسی کارآیی و بهینه سازی کاتالیزور پرایسلر نهش یافته بر پایه سیلیکا در این واکنش از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ نوع طراحی مرکب مرکزی استفاده گردید. درصد بارگذاری کاتالیزور، نسبت مولی بنزن به 1-دکن و درصد وزنی کاتالیزور به محتویات راکتور به عنوان پارامترهای طراحی آزمایش انتخاب شدند. واکنش در دمای ثابت 80°C و فشار اتمسفری در راکتور ناپیوسته، تحت شرایط به دست آمده از روش طراحی آزمایش انجام گردید. نتایج حاصل از طراحی آزمایش نشان داد که هر سه پارامتر مورد بررسی باعث افزایش درصد تبدیل 1-دکن می‌شوند. از طرفی نسبت مولی بنزن به 1-دکن دارای بیشترین تأثیر (اثر افزایشی) بر بازده تولید LAB است. همچنین درصد بارگذاری کاتالیزور دارای اثر کاهشی بر بازده تولید LAB است. شرایط بهینه به دست آمده توسط طراحی آزمایش عبارتند از: درصد بارگذاری 30%، درصد وزنی کاتالیزور 3/6 و نسبت مولی بنزن به 1-دکن 13. درصد تبدیل 1-دکن و بازده تولید LAB در تست کاتالیزور پرایسلر نهش یافته بر پایه سیلیکا در شرایط بهینه به ترتیب 98% و 91% بود.

برای بررسی تأثیر سه نوع مهم هتروپلی اسیدها در این واکنش، کاتالیزورهای پرایسلر، داوسون و کگین (12- تنگستوفسفریک اسید) به صورت نهش یافته بر پایه سیلیکا و نانو سیلیکا و به فرم بالک در شرایط بهینه‌ی به دست آمده مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که هتروپلی اسید نوع داوسون ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$) در هر سه فرم بالک، نهش یافته بر پایه سیلیکا و نانو سیلیکا، درصد تبدیل 1-دکن نزدیک به 100% داشت. بازده تولید آلکیل بنزن خطی با استفاده از فرم‌های مختلف کاتالیزور داوسون نسبت به کاتالیزور کگین و پرایسلر بالاتر بود. کاتالیزور نانو پرایسلر بر پایه سیلیکا با اندازه ذرات 30nm در واکنش آلکیلاسون بنزن با 1-دکن در شرایط بهینه به دست آمده دارای درصد تبدیل 1-دکن 100% و بازده تولید آلکیل بنزن خطی 96% بود.

کلمات کلیدی: آلکیل بنزن خطی، هتروپلی اسید، طراحی آزمایش، نانو کاتالیزور، کاتالیزور نهش یافته.

پیش گفتار

یکی از فرآیندهای مهم صنعت پتروشیمی، تولید آلکیل بنزن خطی است که ماده اولیه تولید انواع شوینده‌های شیمیایی می‌باشد. این ماده از واکنش آلکیلاسیون بنزن با مخلوطی از آلکن‌های ده تا سیزده کربنی به دست می‌آید. این واکنش با استفاده از کاتالیزورهای اسید هیدروفلئوریک و کلرید آلومینیوم در صنعت انجام می‌گیرد. آلکیل بنزن خطی تولید شده در حضور اولئوم و اسیدسولفوریک به راحتی سولفونه شده و پس از خنثی سازی توسط سود به عنوان ماده فعال سطحی در شوینده‌ها به کار می‌رود.

یکی از مهم ترین مشکلات استفاده از این دو کاتالیزور سمیت و آلودگی زیست محیطی بسیار بالای آن‌ها می‌باشد. از دیگر مشکلات آن‌ها می‌توان به خاصیت خوردگی بالای این مواد اشاره کرد که باعث افزایش هزینه‌های ساخت و نگهداری ادوات صنعتی شده است. مشکل دیگر هزینه‌ی بالای جداسازی کاتالیزور از محصولات واکنش است. برای جداسازی کاتالیزور در فرآیندهای کاتالیزوری همگن نیاز به مراحل جداسازی پرهزینه مانند برج‌های تقطیر می‌باشد.

از طرفی علاقه به انجام فرآیندهای سازگار با محیط زیست، منجر به گسترش استفاده از کاتالیزورهای جامد در فعالیتهای مختلف در بخش‌های صنعتی شده است. کاتالیزورهای اسیدی جامد می‌توانند جایگزین اسیدهای مایع خورنده مورد استفاده در صنعت گردند.

در سال‌های اخیر هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزورهای اسیدی جامد مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مواد از نظر قدرت اسیدی قوی تر از زئولیت‌ها بوده و در حد اسیدهای قوی مانند اسید سولفوریک و اسید هیدروفلئوریک هستند. به طور کلی عواملی که باعث می‌شود هتروپلی اسیدها کاربرد گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور داشته باشند خواص اکسایشی - کاهش، ساختار متنوع، قدرت اسیدی زیاد، حلالیت بالا در حلال‌های قطبی و غیر قطبی، سازگاری با محیط زیست، پایداری آن‌ها در برابر هیدرولیز و گرما می‌باشد.

در این پروژه به بررسی سه نوع مهم کاتالیزورهای هتروپلی اسید در حالت‌های نهش یافته بر پایه سیلیکا و بالک در واکنش آلکیلاسیون بنزن با 1-دکن پرداخته شده است.

این پایان نامه شامل شش فصل می‌باشد که در ذیل به خلاصه‌ای از مطالب ارائه شده در هر فصل اشاره می‌گردد:

فصل اول شامل معرفی فرآیندهای کاتالیزوری و معرفی هتروپلی اسیدها و برخی از کاربردهای مهم این مواد می‌باشد.

در فصل دوم به معرفی آلکیل بنزن خطی، فرآیندهای مختلف تولید و بازار آن پرداخته شده است. در نهایت به بررسی منابع کتابخانه‌ای و پژوهش‌های انجام شده بر کاتالیزورهای جامد سازگار با محیط زیست در فرآیند تولید آلکیل بنزن خطی پرداخته شده است.

فصل سوم شامل اصول اساسی طراحی و آنالیز آزمایش‌ها و بررسی مزایا و دلایل انتخاب این روش در این پروژه می‌باشد.

فصل چهارم شامل مواد و روش‌ها، تجهیزات به کار رفته برای اجرای آزمایش‌ها و روش‌های آنالیز می‌باشد.

فصل پنجم به تحلیل و بررسی نتایج به دست آمده از آزمایش‌های انجام گرفته می‌پردازد.

فصل ششم خلاصه‌ای از نتایج بدست آمده و پیشنهادات لازم برای مطالعه جامع‌تر و امکان‌سنجی کاربرد کاتالیزورهای مذکور در صنعت را ارائه می‌دهد.

**فصل
اول**

فرآیندهای کاتالیزوری و معرفی پلی اکسومتالاتها

1-1- مقدمه

تصور دنیای صنعتی مدرن بدون کاتالیست غیر ممکن است. حدود 85 درصد مواد شیمیایی حداقل از یک مرحله کاتالیستی در فرآیند تولید عبور می‌کنند. از طرفی، علاقه به انجام پروسه‌های سبز و سازگار با محیط زیست، منجر به گسترش استفاده از کاتالیزورهای جامد در فعالیت‌های مختلف در بخش‌های صنعتی و آکادمیک شده است. کاتالیزورهای اسیدی جامد می‌توانند جایگزین اسیدهای مایع خورنده مورد استفاده در صنعت گردند. در این میان هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزورهای اسیدی جامد دارای کاربرد گسترده‌ای می‌باشند. به طور کلی کاتالیزورهای هتروپلی اسید، به دلیل قابلیت تنظیم میزان اسیدیته در سطوح اتمی یا مولکولی، دارای اهمیت زیادی هستند. این کاتالیزورها، مشابه اسیدهای معدنی دارای پروتون اسیدی بوده و خاصیت اسیدیته برونشده¹ قوی دارند، با این تفاوت که خاصیت اسیدی آن‌ها چندین برابر بزرگ‌تر از اسیدهای معدنی معمولی و در حد اسیدهای معدنی بسیار قوی می‌باشد. همچنین با داشتن خاصیت پایداری حرارتی و پایداری pH بالا، غیر سمی بودن، سوپر اسید بودن، فعال کردن اکسیژن و پراکسید اکسیژن و انتقالات الکترونی برگشت پذیر توجه بسیاری از محققین را در زمینه‌های مختلف کاتالیزوری، شیمیایی، داروسازی و پزشکی به طور گسترده‌ای جلب نموده است [1].

در این فصل ابتدا به معرفی اجمالی کاتالیزورها پرداخته، سپس به بحث کوتاهی از تاریخچه، انواع، خواص و برخی کاربردهای مهم پلی اکسومتالات‌ها می‌پردازیم.

1-2- کاتالیزور چیست

سنتزهای اکثر مواد صنعتی و تقریباً تمام واکنش‌های بیولوژیکی نیاز به کاتالیزور دارد. علاوه بر این، کاتالیزور مهم‌ترین تکنولوژی در حفظ محیط زیست می‌باشد. واکنش‌های کاتالیزوری از دوران قدیم مورد استفاده قرار گرفته است، ولی قواعد اساسی کاتالیزورها در آن زمان مشخص نشده بود. پیشرفت علمی و اصولی کاتالیزورها به 200 سال پیش باز می‌گردد. واژه کاتالیزور برای اولین بار در سال 1826 توسط برزیلیوس¹ استفاده شد. او فرض کرد که کاتالیزورها دارای قدرت‌های ویژه‌ای هستند که می‌توانند بر میل ترکیبی مواد شیمیایی اثر گذارند. تعریفی از کاتالیزور که امروزه نیز معتبر است توسط استوالد² در سال 1895 ارائه گردید. طبق تعریف او کاتالیزور ماده‌ای است که بدون اثر گذاشتن بر محل تعادل یک واکنش شیمیایی، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و در این واکنش مصرف نمی‌شود [2].

کاتالیزور انرژی فعال سازی واکنش‌ها را کاهش می‌دهد و این کاهش برای واکنش‌های رفت و برگشت به یک اندازه می‌باشد. کاتالیزورها بر آنتالپی یا انرژی گیبس مواد اولیه یا محصولات اثر نمی‌گذارند و اثری بر ثابت‌های ترمودینامیکی (T, P, V) واکنش ندارند، ولی سرعت رسیدن به تعادل را بالا می‌برند [3].

در گذشته فرض می‌شد کاتالیزور در حین واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند، ولی امروزه مشخص شده است که کاتالیزور در یک فرایند کاتالیستی با مواد واکنش دهنده پیوندهای ضعیفی برقرار می‌کند. بنابراین فرآیند کاتالیزوری یک فرآیند چرخه‌ای می‌باشد. چرخه‌ی کاتالیستی در شکل 1-1 نشان داده شده است.

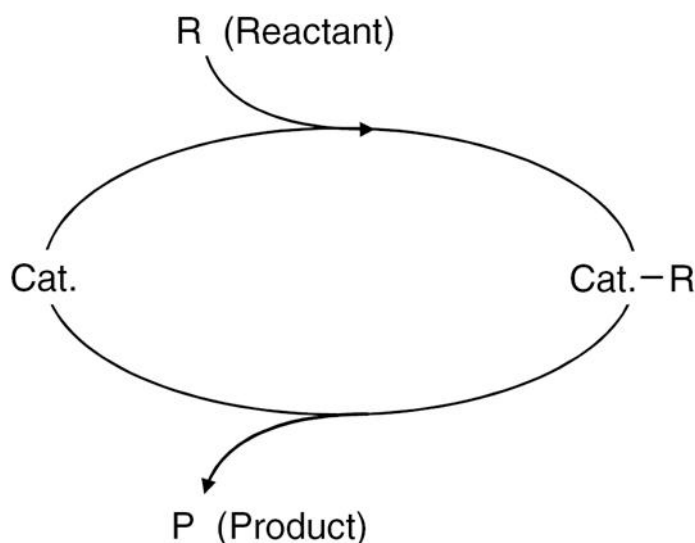
طبق تئوری، کاتالیزور ایده‌آل کاتالیزوری است که در طی واکنش مصرف نشود، ولی در عمل این گونه نیست. به علت واکنش‌های رقابتی، کاتالیزور دست خوش تغییرات شیمیایی شده و فعالیتش کاهش می‌یابد (غیر فعال شدن کاتالیزور³). در این گونه موارد کاتالیزور باید بازیابی یا تعویض گردد.

علاوه بر افزایش سرعت واکنش، کاتالیزورها می‌توانند بر انتخاب پذیری¹ نسبت به محصولات واکنش نیز اثر بگذارند. این بدان معنا است که با استفاده از کاتالیزورهای متفاوت و مواد اولیه یکسان، محصولات متفاوتی می‌تواند حاصل شود. این خاصیت حتی از فعالیت کاتالیزور نیز مهم‌تر می‌باشد [2].

1- Berzelius

2- Ostwald

3- Catalyst deactivation



شکل 1-1: چرخه‌ی کاتالیزور [2]

به طور کلی انقلاب در تکنولوژی کاتالیزور مربوط به نیمه قرن نوزدهم، یعنی بین سال‌های 1950 – 1980 می‌باشد. اولین تحقیقات در توضیح این که چرا یک واکنش به صورت کاتالیزوری انجام می‌گیرد و همچنین نقش کاتالیزور در واکنش، توسط فارادی انجام شد. کاتالیزورها بیش از 100 سال است که در صنایع شیمیایی به کار می‌روند. به عنوان مثال می‌توان به سنتز اسید سولفوریک، تبدیل آمونیاک به اسید نیتریک و هیدروژناسیون کاتالیزوری اشاره کرد [2].

1-3- انواع کاتالیزورها از نظر فاز واکنش

به طور کلی کاتالیزورها به دو دسته همگن (هموزن²) و ناهمگن (هتروژن³) تقسیم می‌شوند. هنگامی که مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در یک فاز یکسان باشند، کاتالیزور را همگن می‌نامند. از طرف دیگر، هنگامی که فاز مواد واکنش دهنده در سیستم، متفاوت از فاز کاتالیزور باشد و در واقع سیستم حالت دو یا چند فازی پیدا کند، کاتالیزور را ناهمگن می‌نامند.

1- Selectivity
2- Homogeneous
3- Heterogeneous