

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شاهرود

دانشکده شیمی  
گرایش معدنی  
پایان نامه کارشناسی ارشد

**تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو زیرکونیا  
عامل‌دار شده با لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین و بررسی ویژگی‌های  
کاتالیزوری آنها**

عباس میرزائی

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزائی

شهریور ۱۳۹۴

## تقدیر و تشکر:

تشکر و سپاس بی‌پایان مخصوص خدای است که بستر را آفریده و به او قدرت انزلیت داده و توانایی‌های بالقوه را در وجود انسان قرار داده و او را امر به نیکوئی و کوشش نموده و راهنمایی‌های را برای هدایت بستر فرستاده است.

پس از ارواح خاضعانه به درگاه خدای بی‌همتا لازم است از تمامی کسانی که در تهیه این پایانه نام مراد لطف خود قرار دادند تشکر و قدر دانی نموده، موفقیت همگام را از درگاه احدیت خواهانم.

## تعهد نامه

اینجانب عباس میرزائی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آنها تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزائی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **Shahrood University** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای 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 شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این پژوهش زیر کونیای آمورف از هیدرولیز قلیایی زیر کونیوم اکسید کلرید تهیه شد و با ایجاد پیوند کووالانسی با لیگاند تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل دار شد. سپس دو هتروپلی اسید ۱۲- مولیبدو فسفریک اسید و ۱۲- مولیبدو سیلیسیک اسید بر روی زیر کونیای عامل دار شده نشانده شدند. کاتالیزگرهای تهیه شده به وسیله آنالیزهای BET, TGA, Uv-vis, FT-IR, ICP و CHN شناسایی شدند و در اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شدند. در فرآیند کاتالیزوری بررسی شده، پارامترهای گوناگونی مانند نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده و مقدار کاتالیزگر مورد بهینه سازی قرار گرفتند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. آزمایش ها همچنین نشان دادند که کاتالیزگرها پس از ۴ سیکل متوالی توانایی بازیافت و به کارگیری دوباره دارند. کاتالیزگرهای ناهمگن  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]/ZrO_2$  و  $H_3[PMo_{12}O_{40}]/ZrO_2$  (HPMo/AFNZ) و  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]/ZrO_2$  (HSiMo/AFNZ) به عنوان کاتالیزگر، در شرایط ملایم در واکنش جابه جایی استری شدن روغن نیز به کار برده شدند و محصول بیودیزل به دست آمده به وسیله آنالیز IR مورد تایید قرار گرفت.

کلمات کلیدی: پلی اکسومتال ها، هتروپلی اسیدها، سل-ژل، نانو زیر کونیا، اپوکسایش، آلکن ها، سیکلو اکتن، جابه جایی استری شدن، بیودیزل

Mirzaee M., Mirzaie A., (1394) Preparation and characterization of heteropoly-acids supported on functionalized nano-zirconia with tri-methoxy silyl propyl amin, 18<sup>th</sup> Iranion Chemisty Congress semnan Univercity

Mirzaee M., Mirzaie A., (1394) Epoxidation of alkenes Catalyzed by 12-molybdophosphoric acid and 12- molybdosilicate acid supported on functionalized nano-zirconia with tri-methoxy silyl propyl amine as Heterogeneous catalysts , 18<sup>th</sup> Iranion Chemisty Congress semnan Univercity

## فهرست

- ۱-۱ هتروپلی آنیون‌ها ..... ۲
- ۱-۱-۱ ساختار اولیه هتروپلی آنیون‌ها ..... ۴
- ۱-۱-۱-۱ ساختار کگین ..... ۴
- ۲-۱-۱-۱ ساختار ولز- داوسن ..... ۶
- ۳-۱-۱-۱ ساختار دکستر- سیلورتون ..... ۷
- ۴-۱-۱-۱ ساختار اندرسون- اوانس ..... ۸
- ۵-۱-۱-۱ ساختار پرایسلر ..... ۹
- ۲-۱-۱ ساختار ثانویه هتروپلی آنیون‌ها ..... ۹
- ۳-۱-۱ دیگر ویژگی‌های هتروپلی آنیون‌ها ..... ۱۱
- ۴-۱-۱ کاربردهای هتروپلی آنیون‌ها ..... ۱۲
- ۱-۴-۱-۱ پزشکی ..... ۱۲
- ۲-۴-۱-۱ کاتالیزگر ..... ۱۳
- ۲-۱ بسترهای کاتالیستی ..... ۱۶
- ۱-۲-۱ زیرکونیا ..... ۱۷
- ۲-۲-۱ نانو بسترهای معدنی ..... ۱۸
- ۱-۲-۲-۱ روش سل-ژل ..... ۱۸
- ۲-۲-۲-۱ روش هیدروترمال ..... ۱۹
- ۳-۲-۲-۱ روش رسوب دهی شیمیایی از بخار (CVD) ..... ۱۹
- ۳-۱ اتصال دهنده‌های سیلانی ..... ۲۰
- ۴-۱ اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۲۲
- ۱-۴-۱ مروری بر کارهای گذشته ..... ۲۲

۲۴	..... ۲-۴-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن ها
۲۵	..... ۵-۱ تهیه بیودیزل
۲۷	..... ۱-۵-۱ مروری بر کارهای گذشته
۲۸	..... ۲-۵-۱ مکانیسم واکنش استری شدن روغن
۲۹	..... ۳-۵-۱ مکانیسم جابه‌جایی استری شدن
۳۲	..... ۶-۱ جمع بندی

## فصل دوم

۳۴	..... ۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر روی نانو زیرکونیای عامل‌دار شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها و ترانس استریفیکاسیون روغن
۳۴	..... ۱-۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده
۳۵	..... ۲-۱-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده
۳۵	..... ۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)
۳۶	..... ۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۳۶	..... ۳-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-VIS)
۳۶	..... ۴-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری
۳۶	..... ۵-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)
۳۶	..... ۶-۲-۱-۲ دستگاه SEM
۳۷	..... ۷-۲-۱-۲ دستگاه BET
۳۷	..... ۸-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری ICP
۳۷	..... ۹-۲-۱-۲ طیف سنج مادون قرمز IR
۳۸	..... ۳-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$
۳۸	..... ۴-۱-۲ تهیه هتروپلی‌اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$
۳۹	..... ۵-۱-۲ تهیه بستر $ZrO_2$ به روش سل-ژل



- ۴۰-۱-۲ آمین دار کردن نانو زیرکونیا ..... ۴۰
- ۴۰-۱-۲ نشانندن هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی نانو زیرکونیای آمین دار شده ..... ۴۰
- ۴۱-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPA-AFNZr در واکنش اپوکسایش الفین‌ها(آلکن‌ها) ..... ۴۱
- ۴۱-۱-۲-۱-۸-۱ بررسی اثر نوع حلال و اکسنده ..... ۴۱
- ۴۲-۱-۲-۸-۲ بررسی اثر زمان ..... ۴۲
- ۴۲-۱-۲-۸-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده ..... ۴۲
- ۴۳-۱-۲-۸-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ..... ۴۳
- ۴۳-۱-۲-۸-۵ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافت شده در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۴۳
- ۴۴-۱-۲-۸-۶ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از دو کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZr و HSiMO-AFNZr ..... ۴۴
- ۴۴-۱-۲-۹-۱ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش جابه‌جایی استری شدن ..... ۴۴
- فصل سوم
- ۴۸-۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها ..... ۴۸
- ۴۸-۱-۳-۱ شناسایی هتروپلی اسیدها ..... ۴۸
- ۵۰-۱-۳-۲ شناسایی بستر نانو زیرکونیا و نانو زیرکونیای آمین دار شده ..... ۵۰
- ۵۲-۱-۳-۳ بررسی جذب هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی بستر نانو زیرکونیای آمین دار شده ..... ۵۲
- ۵۴-۱-۳-۴ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده ..... ۵۴
- ۶۰-۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۶۰
- ۶۰-۲-۳-۱ بررسی اثر نوع حلال و اکسنده ..... ۶۰
- ۶۳-۲-۳-۲ بررسی اثر زمان ..... ۶۳
- ۶۷-۲-۳-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده ..... ۶۷

- ۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ..... ۷۰
- ۵-۲-۳ بررسی بازیابی دو کاتالیزگر HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۷۳
- ۶-۲-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ ..... ۷۶
- ۷-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم‌های کاتالیزوری HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ ..... ۷۹
- ۸-۲-۳ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر HPMo/AFNZ در حضور اکسنده TBHP ..... ۸۱
- ۹-۲-۳ مقایسه توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ با دیگر کاتالیزگرهای بر پایه پلی‌اکسومتال‌ها ..... ۸۳
- ۳-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ در واکنش جابه‌جایی استری شدن روغن (تولید بیودیزل) ..... ۸۵
- ۱-۳-۳ شناسایی محصول واکنش جابه‌جایی استری شدن روغن ..... ۸۴
- ۲-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی واکنش جابه‌جایی استری شدن کاتالیزوری با کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ ..... ۸۶
- ۴-۳ آینده نگری ..... ۹۰

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): ساختار کگین. (الف) مدل گوی و میله (ب) نمایش چند وجهی (ج) مدل گوی و میله ایزومر  $\alpha$  (د) نمایش چند وجهی ایزومر  $\alpha$ ..... ۵
- شکل (۲-۱): ایزومرهای (الف)  $\beta$  (ب)  $\gamma$  (ج)  $\delta$  (د)  $\varepsilon$ ..... ۶
- شکل (۳-۱): (الف) مدل گوی و میله ساختار ولز-داوسن (ب) نمایش چند وجهی ساختار ولز-داوسن..... ۷
- شکل (۴-۱): ساختار دکسترسیلور تون  $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$  (الف)  $CeO_{12}$  بیست وجهی مرکزی (ب) نمایش چند وجهی..... ۸
- شکل (۵-۱): ساختار هتروپلی آنیون اندرسون اوانس ..... ۸
- شکل (۶-۱): (الف) مدل گوی و میله ساختار پرایسلر (ب) نمایش چند وجهی ساختار پرایسلر..... ۹
- شکل (۷-۱): ساختار کگین هتروپلی اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ ..... ۱۰
- شکل (۸-۱): فرآورده‌های واکنش اپوکسیایش استایرن با به‌کارگیری کاتالیزگر ناهمگن ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید نشانده شده بر بستر زیرکونیا آب دار..... ۱۶
- شکل (۹-۱): ساختار مولکولی ترکیب سیلانی ..... ۲۰
- شکل (۱۰-۱): مکانیسم عمل ترکیبات اتصال دهنده‌ی سیلانی با ترکیبات معدنی..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱): اپوکسیایش کاتالیزوری ۱-بوتن در حضور کاتالیزگر فسفوتنگستیک اسید و  $H_2O_2$ ..... ۲۳
- شکل (۱۲-۱): اپوکسیایش کاتالیزوری سیکلوهاگزن در حضور کاتالیزگر  $[PO_4(WO_3)_4]^3$  و اکسنده  $H_2O_2$ ..... ۲۴
- شکل (۱۳-۱): مکانیسم اپوکسیایش آلکن‌ها با استفاده از پلی اکسومتالها..... ۲۴
- شکل (۱۴-۱): شمای کلی سنتز بیودیزل با استفاده از هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر..... ۲۶
- شکل (۱۵-۱): انواع منابع روغن و چربی برای تولید بیودیزل..... ۲۷
- شکل (۱۶-۱): مکانیسم واکنش استری شدن با استفاده از کاتالیزگر اسیدی جامد..... ۲۸
- شکل (۱۷-۱): واکنش جابه‌جایی استری شدن تری‌گلیسرید با الکل..... ۳۰
- شکل (۱۸-۱): مکانیسم واکنش جابه‌جایی استری شدن با استفاده از کاتالیزگر اسیدی..... ۳۱
- شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ..... ۴۹

- شکل (۳-۲): طیف طیف FT-IR ترکیب  $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$  ..... ۵۰
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR نانو زیر کونیا ..... ۵۱
- شکل (۳-۴): طیف FT-IR نانوزیر کونیا آمین دار ..... ۵۱
- شکل (۳-۵): طیف Uv-Vis محلول  $2/3 \times 10^{-5}$  مولار هتروپولی اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  بر روی بستر نانو زیر کونیا آمین دار ..... ۵۳
- شکل (۳-۶): بررسی جذب هتروپولی اسید HSiMo-AFNZ بر روی بستر نانو زیر کونیای آمین دار ..... ۵۴
- شکل (۳-۷): طیف FT-IRa: زیر کونیا b: زیر کونیای آمین دار شده c: کاتالیزگر HPMo-AFNZd: کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ..... ۵۵
- شکل (۳-۸): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ..... ۵۶
- شکل (۳-۹): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر HPMo-AFNZ ..... ۵۷
- شکل (۳-۱۰): تصاویر SEM کاتالیزگر HPMo-AFNZ با بزرگنمایی های متفاوت ..... ۵۸
- شکل (۳-۱۱): تصاویر SEM کاتالیزگر HSiMo-AFNZ با بزرگنمایی های متفاوت ..... ۵۹
- شکل (۳-۱۲): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZ ..... ۶۰
- شکل (۳-۱۳): نمودار اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت ..... ۶۳
- شکل (۳-۱۴): نمودار اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت ..... ۶۳
- شکل (۳-۱۵): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ ..... ۶۶
- شکل (۳-۱۶): نمودار اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ..... ۶۶
- شکل (۳-۱۷): نمودار اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت ..... ۶۹
- شکل (۳-۱۸): نمودار اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت ..... ۶۹

- شکل (۳-۱۹): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo/AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۲ ساعت..... ۷۲
- شکل (۳-۲۰): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo/AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت زمان ۳ ساعت..... ۷۲
- شکل (۳-۲۱): نمودار بازیابی کاتالیزگر HPMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۲ ساعت..... ۷۵
- شکل (۳-۲۲): نمودار بازیابی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۳ ساعت..... ۷۵
- شکل (۳-۲۳): مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزگر HPMo/AFNZ و اکسنده TBHP..... ۸۲
- شکل (۳-۲۴): طیف IR بیودیزل تولید شده با به کار گیری کاتالیزگر HPMo/ANFZ..... ۸۶
- شکل (۳-۲۵): طیف IR بیودیزل تولید شده با به کار گیری کاتالیزگر HSiMo/ANFZ..... ۸۷
- شکل (۳-۲۶): طیف IR روغن..... ۸۷
- شکل (۳-۲۷): مکانیسم احتمالی واکنش جابه جایی استری شدن تری گلیسرید با کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ..... ۸۹

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): ثابت تفکیک هتروپلی اسیدهای نوع کگین و اسیدهای معدنی دیگر..... ۱۲
- جدول (۱-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)..... ۳۵
- جدول (۱-۳): نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانو زیرکونیا به روش BET..... ۵۲
- جدول (۲-۳): بررسی اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت..... ۶۱
- جدول (۳-۳): بررسی اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت..... ۶۲
- جدول (۴-۳): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ..... ۶۴
- جدول (۵-۳): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ..... ۶۵
- جدول (۶-۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت..... ۶۷
- جدول (۷-۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت..... ۶۸
- جدول (۸-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۲ ساعت..... ۷۰
- جدول (۹-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۳ ساعت..... ۷۱
- جدول (۱۰-۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۲ ساعت..... ۷۳
- جدول (۱۱-۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۳ ساعت..... ۷۴
- جدول (۱۲-۳): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید و در مدت زمان‌های مختلف..... ۷۷

- جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید و در مدت زمان‌های مختلف..... ۷۸
- جدول (۳-۱۴): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر HPMo-AFNZ ..... ۷۹
- جدول (۳-۱۵): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ..... ۸۰
- جدول (۳-۱۶): مقایسه کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ با کاتالیزگرهای مشابه..... ۸۴





## فصل اول

### مقدمه

## ۱- هتروپلی آنیون‌ها

پلی‌اکسومتال‌ها گستره‌ی وسیعی از ترکیبات شیمیایی را تشکیل می‌دهند و از دیدگاه‌های متفاوتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بررسی شیمی پلی‌اکسومتال‌ها (هتروپلی اسیدها و نمک‌های هتروپلی) در سال ۱۸۲۶ توسط برزیلیوس<sup>۱</sup> آغاز شد، وی از واکنش آمونیوم مولیبدات  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  با مقدار اضافی فسفریک‌اسید کریستال‌هایی با رنگ زرد روشن تهیه کرد. بعد از او چندین دانشمند دیگر از جمله پاولینگ<sup>۲</sup> و ورنر<sup>۳</sup> این مولیبدات‌ها را شناسایی کردند. در سال ۱۹۳۳ کگین<sup>۴</sup> ساختار ۱۲-فسفوتنگستیک‌اسید را به‌وسیله‌ی X-Ray پودر تفسیر کرد و ساختار خوشه‌ای برای آن مورد تایید قرار گرفت [۱،۲].

امروزه پلی‌اکسومتال‌ها طبقه‌ی گسترده‌ای از اکسیدهای فلزی چند هسته‌ای با پیوند فلز-اکسیژن را تشکیل می‌دهند که فلزاتی همچون V, Mo, W بیشتر در ساختار آن‌ها دیده می‌شود. پلی‌اکسومتال‌ها واحدهای ساختاری دارند که هر کدام از آن‌ها دارای یک اتم فلزی مرکزی M می‌باشد و به‌وسیله گروهی از اتم‌ها احاطه شده است. در پلی‌اکسومتال‌ها، لیگاندها معمولاً اتم‌های اکسیژن هستند، اگر چه برخی از مشتقات با S, F, Br و دیگر عناصر بلوک P نیز شناخته شده‌اند. بنابراین به‌طور عمومی واحدهای ساختاری به صورت  $\text{MO}_n$  در نظر گرفته می‌شوند که n عدد کوئوردیناسیون فلز می‌باشد. اگر چه معمولاً n=6 اما ۴، ۵ و ۷ نیز می‌تواند باشد. به غیر از M و O، دیگر عناصر که معمولاً با X نمایش داده می‌شوند، می‌توانند بخشی از ساختار پلی‌اکسومتال باشند. به عنوان یک قاعده‌ی کلی آن‌ها به صورت ۴ یا ۶ کوئوردینه در مرکز  $\text{M}_x\text{O}_y$  قرار می‌گیرند.

---

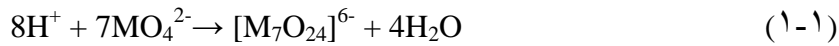
<sup>۱</sup> Berzelius

<sup>۲</sup> Pauling

<sup>۳</sup> Verner

<sup>۴</sup> Keggin

این ترکیبات از طریق فرآیند خودتجمعی در محیط اسیدی تشکیل می‌شوند و در اثر واکنش با کاتیون مناسب مانند  $H^+$ ,  $NH_4^+$  و... می‌توانند به صورت جامد متبلور شوند.



بسته به اینکه X در ساختار این ترکیبات حضور داشته باشد یا نه، می‌توانیم بین دو گونه از پلی اکسومتال‌ها تمایز قائل شویم. این طبقه بندی به عنوان معیار ساختاری است و شامل دو دسته می‌باشد [۲].

ایزوپلی آنیون (IPA):  $[M_nO_y]^{P-}$

هتروپلی آنیون (HPA):  $[X_zM_nO_y]^{Q-}$  With  $z \leq n$

ایزوپلی آنیون‌ها دارای چهارچوبی با ساختار فلز-اکسیژن می‌باشند، اما فاقد هترو اتم مرکزی هستند، که به همین دلیل از همتای هتروپلی آنیونی خود ناپایدارتراند. با این وجود دارای خصوصیات فیزیکی جالبی هستند، مانند بار زیاد و اکسیژن‌های بازی قدرتمند که سبب شده توجه زیادی را به خود جلب کنند [۲]. در مقابل هتروپلی آنیون‌ها، ساختارهایی خوشه‌ای بر پایه فلز-اکسیژن هستند که دارای هترو آنیون‌هایی مانند  $SO_4^{2-}$  و  $PO_4^{3-}$  می‌باشند. شمار زیادی از عناصر می‌توانند به عنوان هترو اتم در ساختار هتروپلی آنیون‌ها شرکت کنند که عموماً شامل:  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $B^{3+}$  و... می‌باشند [۲].

## ۱-۱-۱ ساختار اولیه هتروپلی آنیون‌ها

ترکیبی از پلی آنیون، کاتیون و آب تبلور، ساختار اولیه هتروپلی آنیون‌ها را تشکیل می‌دهد که خود به چند دسته طبقه بندی می‌شوند، که از آن جمله می‌توان به: ساختار کگین، ولز

داوسن<sup>۱</sup>، دکستر-سیلورتون<sup>۲</sup>، اندرسون-اوانس<sup>۳</sup> و پرایسلر<sup>۴</sup> اشاره نمود. این پنج ساختار، ساختار اولیه<sup>۵</sup> هتروپلی اسیدها را تشکیل می دهند. ساختار منظم و سه بعدی پلی آنیون ها ساختار ثانویه نامیده<sup>۶</sup> می شود، کاتیون های انتهایی و مولکول های اضافی دیگر در این ساختار قرار می گیرند که معمولاً به صورت کریستالی است اما به صورت آمورف نیز می تواند وجود داشته باشد. ساختار سوم<sup>۷</sup> تغییرپذیر و انعطاف پذیر است که به عوامل مختلفی از جمله کاتیون انتهایی و ساختار پلی آنیون بستگی دارد [۳].

## ۱-۱-۱-۱ ساختار کگین

ساختار کگین دارای فرمول عمومی  $[XM_{12}O_{40}]^{q-}$  شکل (۱-۱)، که M معمولاً تنگستن یا مولیبدن است. X نیز می تواند هر عنصری با کوئوردیناسیون چهار وجهی باشد مانند: P, As, Si, Ge, B, Al, Zn یا Co. چهار وجهی مرکزی  $XO_4$  بوسیله دوازده هشت وجهی  $MO_6$  احاطه شده است. چهار واحد  $M_3O_{13}$  از طریق اتصال گوشه ای به هم متصل شده اند که هر واحد  $M_3O_{13}$  متشکل از سه هشت وجهی با اشتراک لبه ای می باشد. هترواتم در مرکز این ساختار می باشد و از طریق اتصال با یک اکسیژن مشترک از هر واحد سه تایی، یک چهار وجهی را در مرکز به وجود می آورد. این ایزومر با تقارن Td ایزومر  $\alpha$  نامیده می شود، ایزومرهای ساختاری دیگر از طریق چرخش ۶۰ درجه واحدهای  $M_3O_{13}$  ایجاد می شوند که  $\beta, \gamma, \delta, \epsilon$  به ترتیب از چرخش یک، دو، سه و چهار واحد  $M_3O_{13}$  به وجود می آیند، (شکل ۱-۲) [۴]. به طور عمومی پلی اکسومتال ها ساختار الکترونی نسبتاً ساده ای دارند، اوربیتال های مرزی شامل

<sup>1</sup> Wells-Dawson

<sup>2</sup> Dexter-Silverton

<sup>3</sup> Anderson- Evans

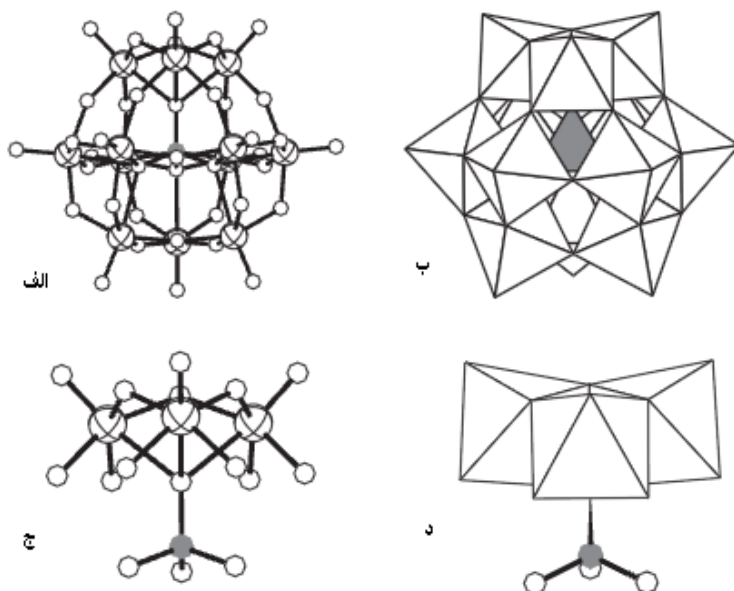
<sup>4</sup> peryssler

<sup>5</sup> Primary structure

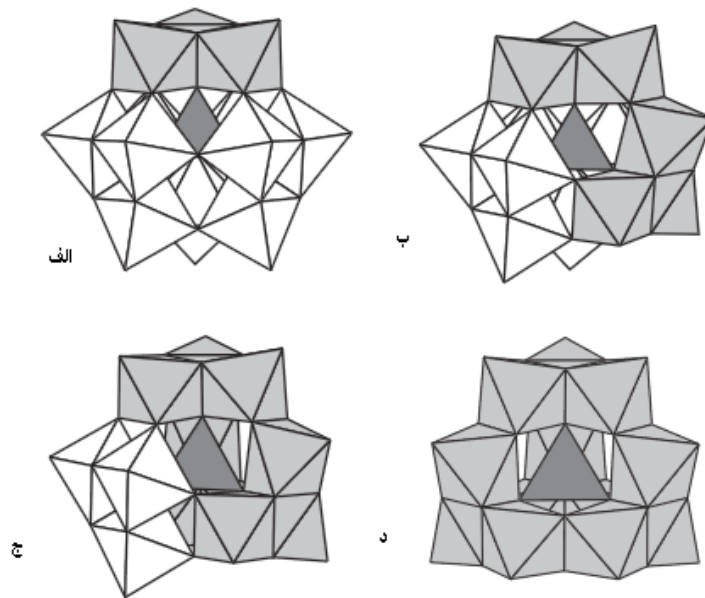
<sup>6</sup> Secondary structure

<sup>7</sup> Tertiary structure

مجموعه‌ای از اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده با مشارکت اوربیتال‌های P گروه اکسیژن و اوربیتال‌های اشغال نشده فلز مانند  $d_{xy}$  است [۵].



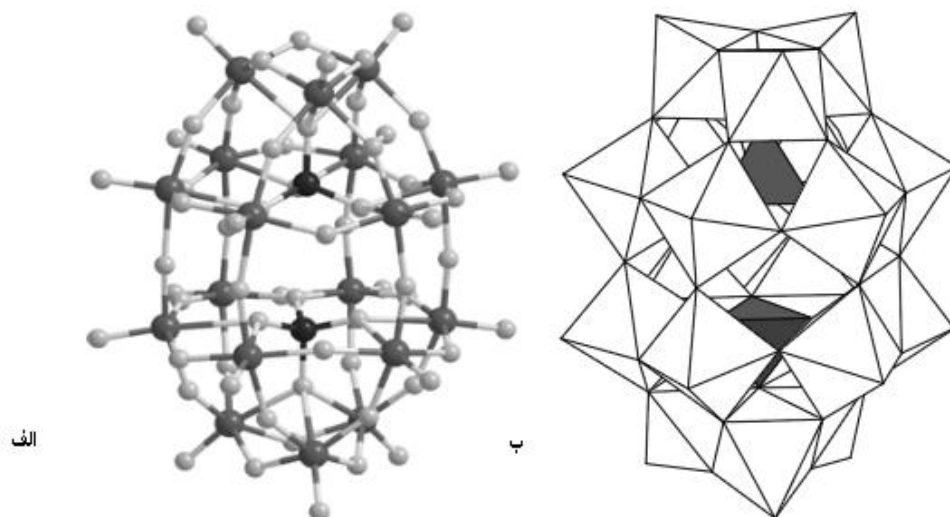
شکل (۱-۱): ساختار کگین. (الف) مدل گوی و میله (ب) نمایش چند وجهی (ج) مدل گوی و میله ایزومر  $\alpha$  (د) نمایش چند وجهی ایزومر  $\alpha$  گوی های سفید اتم اکسیژن، خاکستری هترو اتم و گوی های بزرگ فلز M می باشند [۴].



شکل (۲-۱): ایزومرهای ساختاری کگین (الف)  $\beta$  (ب)  $\gamma$  (ج)  $\delta$  (د)  $\epsilon$  [۴].

## ۲-۱-۱-۱ ساختار ولز-داوسن

هتروپلی آنیون‌های ولز-داوسن دارای فرمول عمومی  $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  هستند که در آن‌ها  $X^{n+}$  به‌عنوان هترواتم مرکزی (فسفر (V)، آرسنیک (V)، گوگرد (VI) و فلوئور) بوسیله واحدهای هشت وجهی  $MO_6$  احاطه شده است. فلز M نیز می‌تواند تنگستن (VI)، مولیبدن (VI) یا ترکیبی از عناصر که بصورت هشت وجهی از واحدهای  $MO_6$  تشکیل شده‌اند باشد. [۷]. چرخش  $60^\circ$  یکی از واحدهای  $M_3O_{13}$  ایزومر  $\beta$  را به وجود می‌آورد، این ساختار برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ توسط داوسن کشف شد (شکل ۳-۱).

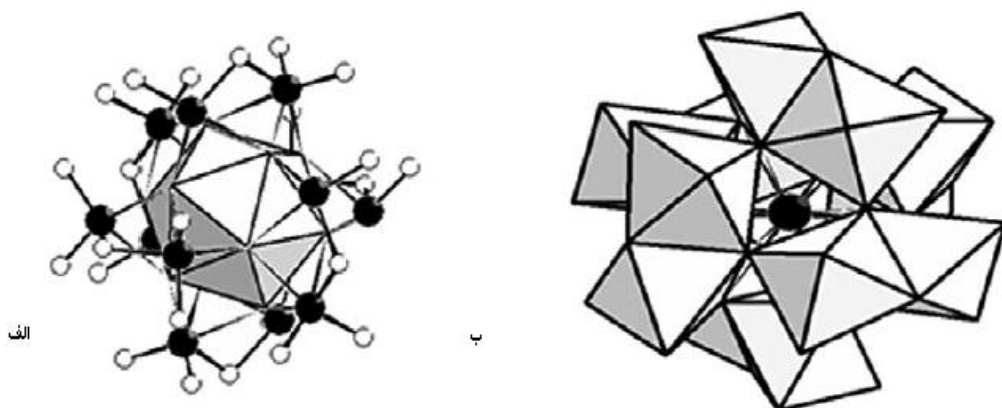


شکل (۳-۱): (الف) مدل گوی و میله ساختار ولز-داوسن (ب) نمایش چند وجهی ساختار ولز-داوسن [۱].

### ۳-۱-۱-۱ ساختار دکستر-سیلورتون

این ساختار کمتر متداول بوده و دارای فرمول عمومی،  $[XM_{12}O_{42}]^{12-}$  می باشد که M می تواند مولیبدن (VI) و X می تواند سریم (IV) یا توریم (IV) را اختیار کند. در این ساختار اتم مرکزی به وسیله ی ۱۲ اتم اکسیژن احاطه شده که به صورت یک بیست وجهی وجود دارد. واحدهای  $MO_6$  اکتاهدرال از طریق دو وجه به هم متصل شده اند. ساختار آنیونی

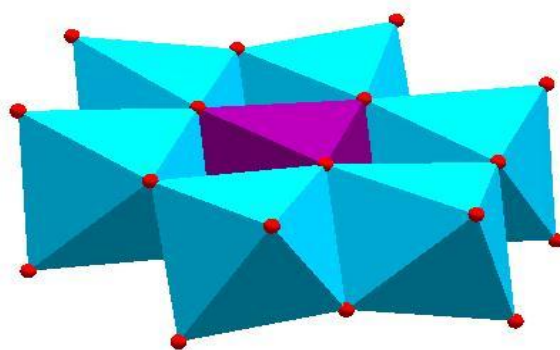
$H_8[CeMo_{12}O_{42}] \cdot 18H_2O$  در سال ۱۹۸۲ مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۱-۴) [۸].



شکل (۴-۱): ساختار دکسترسیلورتون  $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$  (الف)  $CeO_{12}$  بیست وجهی مرکزی (ب) نمایش چند وجهی [۸].

### ۴-۱-۱-۱ ساختار اندرسون-اوانس

این ساختار از شش هتروپلی آنیون تشکیل شده است که شامل ۶ هشت وجهی متصل شده به صورت حلقه بسته از طریق اتصال لبه‌ها می‌باشد که هترو اتم، حفره‌ی هشت وجهی را در مرکز حلقه اشغال کرده است، (شکل ۵-۱) [۴].

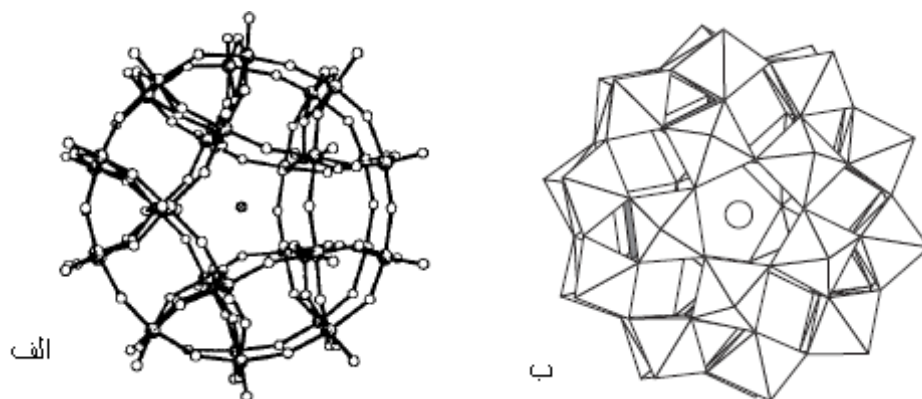


شکل (۵-۱): ساختار هتروپلی آنیون اندرسون اوانس [۳].



## ۵-۱-۱-۱ ساختار پرایسلر

در این ساختار ۳۰ اتم فلزی وجود دارد و دارای یک محور تقارن می باشد شکل (۶-۱).

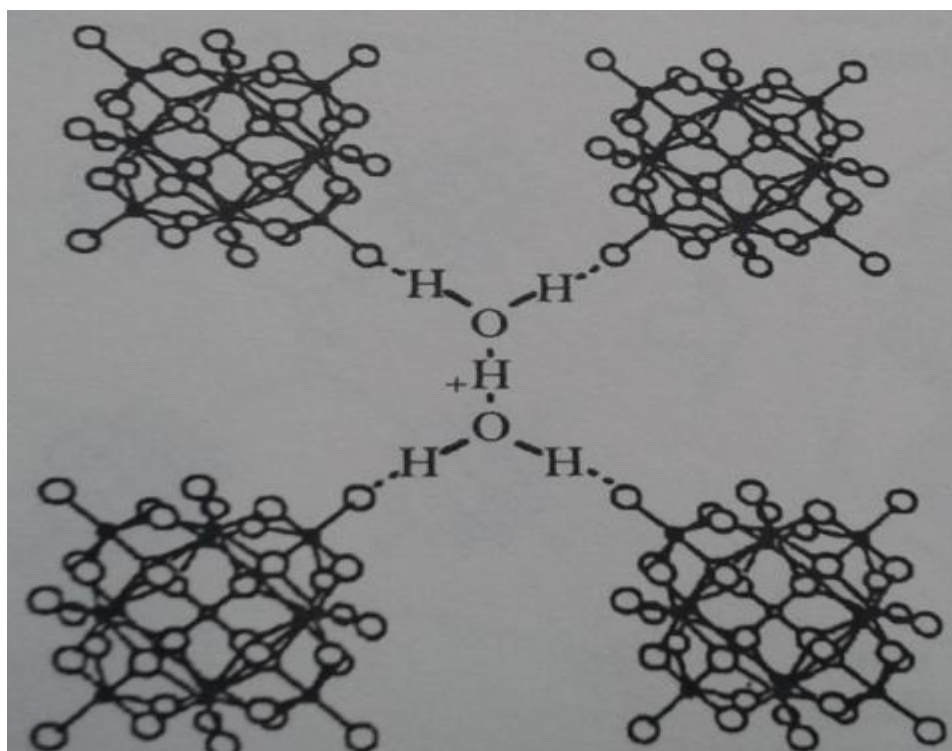


شکل (۶-۱): (الف) مدل گوی و میله ساختار پرایسلر (ب) نمایش چند وجهی ساختار پرایسلر [۳۵].

## ۲-۱-۱ ساختار ثانویه هتروپلی آنیون‌ها

معمولاً، ترکیبات جامد هتروپلی (هتروپلی اسیدها و نمک آنها) از کریستال‌های یونی تشکیل شده‌اند. در بیشتر این جامدات آب تبلور زیادی در فضای بین هتروپلی آنیون‌های بزرگ قرار گرفته است (بیشتر از ۳۰ مولکول برای هر واحد هتروپلی و بیشتر)، که به آسانی و به طور برگشت‌پذیر به وسیله حرارت دادن از ۱۰۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حذف می‌شوند. ساختار کریستالی ترکیبات هتروپلی با میزان هیدراسیون تغییر می‌کند. شکل (۷-۱) ساختار کگین هتروپلی اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  را نشان می‌دهد، که به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس تک کریستال مشخص شده است. شبکه بلور از چیدمان هتروپلی آنیون‌ها در ساختار مکعبی

مرکز پر تشکیل شده است. پروتون هیدراته  $H_5O_2^+$ ، به وسیله چهار پیوند هیدروژنی با اکسیژن  $W=O$  انتهایی، به چهار آنیون مجاور متصل شده است [۳].



شکل (۷-۱): ساختار کگین هتروپلی اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$  [۳].

## ۱-۱-۳ دیگر ویژگی‌های هتروپلی آنیون‌ها

پایداری حرارتی ترکیبات هتروپلی برای استفاده در کاتالیست‌های هتروژن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بعضی از ترکیبات پایداری مناسبی دارند و می‌توانند به عنوان کاتالیزگر تا دمای ۳۵۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به کار گرفته شوند. تجزیه حرارتی پلی اکسومتال‌ها یک فرایند پیچیده‌ی چند مرحله‌ای است [۳].

انرژی شبکه ترکیبات هتروپلی کم است، حلالیت ترکیبات هتروپلی به شدت به انرژی حلالیت کاتیون بستگی دارد. هتروپلی اسیدها به شدت در آب و حلال‌های آلی حاوی اکسیژن هم‌چون الکل‌های ساده و اترها حل می‌شوند [۳].

پروتون‌های هتروپلی اسید نوع کگین در محلول آبی به طور کامل از هتروپلی آنیون جدا می‌شوند (جدول ۱-۱). پس نتیجه می‌گیریم هتروپلی اسیدها، اسیدهای برونستد بسیار قوی هستند. مقدار  $pK_a$  هتروپلی اسیدهای نوع کگین بسیار کمتر از اسیدهای معدنی دیگر است، که نشان دهنده قدرت اسیدی بسیار بالای آنها نسبت به اسیدهای معدنی دیگر است. در یک سری از هتروپلی اسیدها قدرت اسیدی به صورت زیر افزایش می‌یابد [۳،۴،۶]:



جدول (۱-۱): ثابت تفکیک هتروپلی اسیدهای نوع کگین و اسیدهای معدنی دیگر [۳].

Acid	Media		
	Acetone	Ethanol	Acetic acid
$H_3PW_{12}O_{40}$	1.6	1.6	4.77
$H_3PMO_{12}O_{40}$	2.0	1.8	4.70
$H_4PW_{11}VO_{40}$	1.8	–	4.74
$H_4SiW_{12}O_{40}$	2.0	2.0	4.97
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	2.1	–	4.78
$H_2SO_4$	–	–	7.0
HCl	4.0	–	8.4
$HNO_3$	–	3.57	10.1

## ۱-۱-۴ کاربردهای هتروپلی آنیون‌ها

کاربردهای فراوانی برای پلی‌اکسومتال‌ها وجود دارد که در ادامه بررسی خواهند شد.

### ۱-۱-۴-۱ پزشکی

پلی‌اکسومتال‌ها دارای ویژگی‌هایی هستند که می‌توانند در علم پزشکی کاربرد داشته باشند، از جمله این ویژگی‌ها می‌توانیم به قطبیت، پتانسیل اکسایش کاهش، توزیع بار سطحی، شکل و اسیدیته اشاره کنیم. دو مورد عمومی از فعالیت پلی‌اکسومتال‌ها در پزشکی شامل: فعالیت ضدویروسی و فعالیت ضد توموری این ترکیبات است. تحقیقات نشان داده، هنگامی که پلی‌تنگستات‌ها در ترکیب با آنتی‌بادی  $\beta$ -لاکتام<sup>۱</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرند تاثیر خواص ضد ویروسی آن در برابر باکتری‌های مقاوم افزایش پیدا می‌کند و به طور کلی این ترکیبات نسبت به سلول‌های طبیعی غیر سمی می‌باشند. تحقیقات وسیعی بر روی پلی‌اکسومتال  $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$  انجام شده است که فعالیت ضد ویروس HIV از خود نشان می‌دهد و باعث کاهش فعالیت این ویروس می‌شود. تا کنون مکانیسم دقیقی برای نحوه عمل کرد پلی‌اکسومتال‌ها بر روی ویروس‌ها مشخص نشده، اما حالت‌های متعددی می‌تواند وجود داشته باشد که محتمل‌ترین آن‌ها، مهار آنزیم‌های ویروسی یا پروتئین‌های ویروسی می‌باشد. فعالیت ضد توموری پلی‌اکسومتال‌ها در مقایسه با سایر داروهای تجاری بسیار مطلوب ارزیابی شده است. برای مثال مهار کردن رشد تومور در سرطان روده‌ی بزرگ توسط  $[\text{NH}_3\text{Pri}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  ۵۴٫۳٪ گزارش شده، در حالی که داروی ۵-فلوروئوراسیل<sup>۲</sup> میزان ۴۴٪ از رشد تومور جلوگیری کرده است [۹].

---

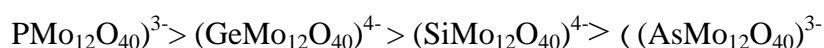
<sup>۱</sup> $\beta$ -lactam  
<sup>۲</sup> 5-fluor urasil

## ۱-۴-۲ کاتالیزگر

هتروپلی اسیدها هم دارای خاصیت اسیدی و هم عمل کرد اکسایش کاهشی هستند. در نتیجه می‌توانند در طیف گسترده‌ای از واکنش‌های کاتالیزوری اسیدی و اکسیداسیون کاتالیزوری، به صورت همگن و ناهمگن شرکت کنند. هتروپلی اسیدها به راحتی در آب و حلال‌های قطبی حل می‌شوند و به عنوان کاتالیزگرهای همگن کاربردهای گسترده‌ای از خود نشان می‌دهند. چندین کاربرد صنعتی از جمله: هیدراسیون پروپین (۱۹۷۲)، ایزوبوتن (۱۹۸۴)، n-بوتن (۱۹۸۹) و پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران (۱۹۸۷) با استفاده از هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر همگن انجام شده است [۴]. با توجه به نگرانی‌های زیست محیطی و خطرات ناشی از آلودگی‌های صنعتی، این دسته از مواد می‌توانند جایگزین بسیار مفیدی برای مواد خورنده و خطرناکی همچون ترکیبات اسیدی از جمله HF و یا اسید سولفوریک باشند. امروزه این مواد در بسیاری از فرایندهای تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند و حتی استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیزگرهای اسیدی جامد با قرار دادن بر روی بسترهای کاتالیستی مرسوم است. برتری این کاتالیزگرها قابلیت بازیافت آسان و استفاده‌ی چندین باره از آن‌ها با کارایی بالا می‌باشد [۱۳].

تحقیقات بسیار زیادی بر روی خصوصیات کاتالیزوری ترکیبات هتروپلی انجام شده است. به خصوص دو هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدوسیلیسیک اسید که در واکنش‌های کاتالیزوری زیادی شرکت کرده‌اند و از میان آن‌ها می‌توانیم به: هیدروسولفورزدایی (مک کیلی ۱۹۵۷)، اپوکسیداسیون الفینها (شنگ و زازانگ ۱۹۶۸)، آلکیلاسیون (شندروا و همکارانش ۱۹۶۷، سبولسکی و هنکه ۱۹۷۱)، تهیه ترکیبات کربونیل‌دار اشباع (ثبت اختراع بریتانیا ۱۹۶۵) و در اکسیداسیون مستقیم بنزن به فنول (ثبت اختراع بریتانیا ۱۹۶۹) اشاره کنیم [۱۰].

برای بسیاری از واکنش‌های اکسیداسیون، فعالیت کاتالیزوری از ترتیب زیر پیروی می‌کند.

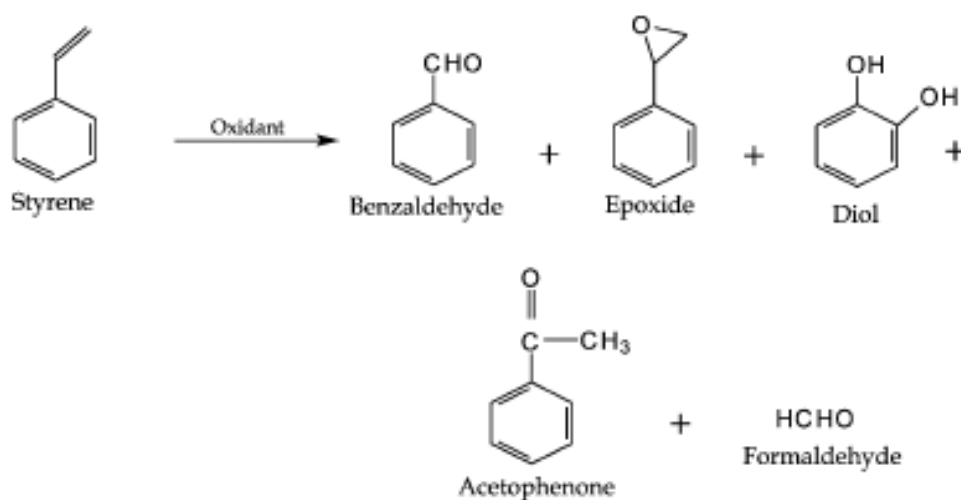


این ترتیب با توجه به هترواتم که سهم بزرگی در تشکیل اوربیتال LUMO دارد توجیه می‌شود که مربوط به فعالیت کاتالیستی می‌باشد [۱۱].

هر واحد کگین در ساختار HPMo دارای سه بار منفی می‌باشد که با اتصال سه پروتون، به صورت جامد خنثی وجود دارد. این پروتون‌ها با اتصال به اکسیژن خارجی، به صورت گروه‌های هیدروکسیل اسیدی قرار می‌گیرند. ویژگی‌های اسیدی HPMo به شدت به بار الکتریکی اتم‌های اکسیژن متصل به پروتون وابسته است. بنابراین داشتن اطلاعات در مورد موقعیت پروتون‌های اسیدی HPMo بدون آب در درک ماهیت جایگاه‌های فعال کاتالیزوری و عمل کرد آن در طی واکنش کاتالیزوری اسیدی، دارای اهمیت زیادی است [۱۲].

ضعف اصلی ترکیبات هتروپلی مساحت سطح و پایداری حرارتی کم آن‌ها است، که منجر به تخریب یا کاهش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شود که برای غلبه بر این ضعف می‌توان آنها را بر روی بستر- های کاتالیستی قرار داد. مطالعات زیادی بر روی بسترهای مختلف انجام شده است، با این وجود نتایج به دست آمده یکنواخت نیست و در بعضی موارد متناقض‌اند. برای مثال مشاهده شده است هنگامی که هتروپلی اسید بر روی سیلیکا قرار داده شده است، در دمای پایین‌تری تخریب شده است نسبت به زمانی که بر روی بستر آلومینا قرار گرفته است. با این وجود پایداری حرارتی هتروپلی اسید قرار گرفته بر روی سیلیکا نسبت به حالت عادی آن بهبود یافت. محققین با قرار دادن هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید بر روی بستر زیرکونیای آب‌دار، پایداری حرارتی بالا و عمل کرد کاتالیزوری بالایی در واکنش اکسیداسیون استایرن مشاهده کردند. در یکی از این تحقیقات با میزان بارگزاری ۱۰ تا ۷۰٪ از ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید بر روی زیرکونیای آب دار تهیه شد و اکسیداسیون استایرن با محلول ۳۰٪  $\text{H}_2\text{O}_2$  نسبت به دما، نسبت مولی استایرن به  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش بهینه سازی شده است.

واکنش اپوکسایش استایرن منجر به تشکیل پنج محصول: اپوکسید، دی‌ال، بنزآلدهید، استوفنون و فرمالدهید شده است ( شکل ۱-۸). برای اطمینان از فعالیت کاتالیزوری، واکنش مشابه بدون حضور کاتالیزگر انجام شده است و مشخص شده است که هیچ‌گونه واکنش اکسیداسیونی رخ نمی‌دهد. همچنین انجام واکنش با حضور زیرکونیای آبدار بدون هتروپلی اسید انجام گرفته و باز هم محصولی مشاهده نشده است [۱۴].



شکل (۱-۸): فرآورده‌های واکنش اپوکسایش استایرن با به کار گیری کاتالیزگر ناهمگن ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید نشانده شده بر بستر زیرکونیا آب دار [۱۴].

## ۲-۱ بسترهای کاتالیستی

بسترهای کاتالیستی ترکیباتی هستند که مواد دارای فعالیت کاتالیزوری را در سطح خود پراکنده می‌کنند، بسترهای کاتالیستی را می‌توانیم به دو دسته کلی تقسیم بندی کنیم: بسترهای آلی (پلیمری) و بسترهای معدنی تشکیل شده از اکسیدهای فلزی (سرامیک‌ها) که بسترهای معدنی به دلیل مقاومت حرارتی بالا، کاربرد بسیار وسیع و روز افزونی دارند. اکسیدهای مختلط مانند آلومینای اصلاح شده، زئولیت‌ها، پروسکیت‌ها و سرامیک‌ها از



جمله مهم ترین بسترهای کاتالیستی معدنی به شمار می‌روند. فعل و انفعالات شیمیایی بستر و ترکیب کاتالیزوری قرار گرفته بر سطح آن نکته مهمی است که باید به آن توجه کرد [۱۵].

افزایش فعالیت کاتالیزوری می‌تواند شامل مراحل زیر باشد:

۱- افزایش مساحت سطح ترکیبات کاتالیزوری با پخش کردن آن‌ها بر روی بستر با مساحت بالا.

۲- بهبود پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی شامل: مقاومت در برابر پخت حرارتی، جلوگیری از تجزیه شدن، تغییرات شیمیایی، تبخیر شدن و همچنین تقویت قدرت مکانیکی در برابر فشردن و سایش.

۳- بهبود عملکرد کاتالیزوری اجزای فعال از طریق فعل و انفعالات شیمیایی یا الکترونی بین بستر و ترکیب نشانده شده.

۴- اصلاح ساختار هندسی و ساختار منافذ، که با پدیده‌ی انتقال جرم رابطه‌ی مستقیمی دارند [۱۵].

تا به امروز بسترهای کاتالیستی فراوانی شناسایی و تهیه شده است. که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به زئولیت‌ها [۱۵]، خاک رس [۱۹]، کربن فعال [۲۰] و زیرکونیا اشاره کرد.

## ۱-۲-۱ زیرکونیا

زیرکونیا با مساحت سطح و تخلخل بالا، همچنین پایداری مناسب در فرایندهای کاتالیزوری، الکتروشیمیایی، بیولوژیکی و عایق‌های حرارتی کاربرد دارد [۱۶]. استفاده از زیرکونیا به عنوان بستر کاتالیستی در دهه‌ی گذشته چندین برابر افزایش یافته است. زیرکونیا به تنهایی در بسیاری از واکنش‌های کاتالیزوری از جمله: الکیلاسیون، آمیناسیون، تراکم، ایزومریزاسیون، کراکینگ، هیدراسیون و... مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. زیرکونیای سولفات‌ها در فرایندهای کاتالیزوری به‌عنوان سوپر اسید شناخته شده است. زیرکونیا در دمای اتاق دارای فاز

مونوکلینیک است که با افزایش دما تا ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد، به فاز تتراگونال تبدیل می‌شود و در دمای ۲۳۷۰ سانتی‌گراد به فاز مکعبی تغییر ساختار می‌دهد [۱۷، ۱۸]. زیرکونیای آمورف با توجه به گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌تواند با مواد آنیونی برهم‌کنش داشته باشد. تا به امروز ترکیبات کاتالیزوری زیادی بر سطح زیرکونیا نشانده شده‌اند که از بین آن‌ها می‌توانیم به هتروپلی‌اسیدها، آنیون‌بورات، سولفات و... اشاره کنیم، که هر کدام از این ترکیبات کارایی کاتالیزوری بالایی از خود نشان داده‌اند.

## ۱-۲-۲ نانو بسترهای معدنی

به طور عمومی مشاهده شده است که با تبدیل بسترهای کاتالیستی به ابعاد نانومتری، کارایی آن‌ها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. بدین منظور در ادامه در مورد تهیه نانو ساختارهای معدنی به طور مختصر بحث می‌شود.

روش‌های متعددی برای سنتز نانو ساختارهای معدنی وجود دارد که از نظر کیفیت محصول، نوع پیش‌ماده، زمان واکنش و سایر پارامترها می‌توانند با هم متفاوت باشند. در ادامه به سه روش مهم اشاره خواهد شد.

## ۱-۲-۲-۱ روش سل-ژل

این روش که برای سنتز مواد سرامیکی استفاده می‌شود. به طور کلی مبتنی بر انتقال سیستماتیک از یک فاز سل (مایع) به یک فاز ژل (جامد) می‌باشد. با این روش می‌توان مواد سرامیکی به صورت پودر، فیلم نازک و الیاف سرامیکی تهیه کرد. این روش بر اساس نوع پیش‌ماده به دو روش سل-ژل نمکی و سل-ژل الکوکسیدی تقسیم بندی می‌شود. که در روش اول از نمک‌های فلزی و در روش دوم از الکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود.

محللول سل از حل شدن پیش ماده در آب تهیه می‌شود و در نتیجه هیدرولیز و تراکم این پیش ماده سل به ژل تبدیل می‌شود، که پس از خشک کردن، ترکیب مورد نظر به دست می‌آید [۲۱].

### ۱-۲-۲-۲ روش هیدروترمال

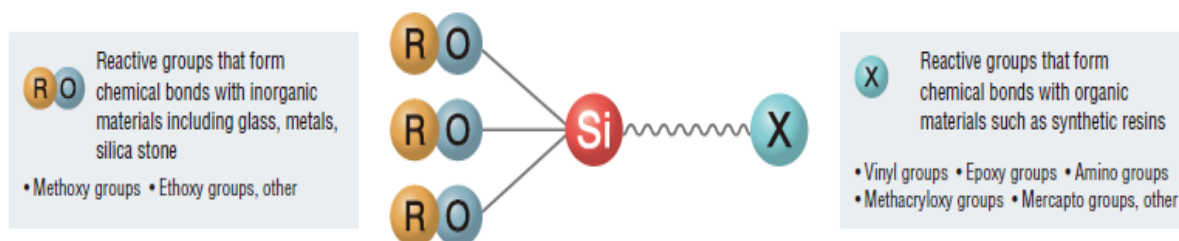
فرایند هیدروترمال به واکنش‌های غیر همگن در حلال آب و دمای بالای دمای اتاق و فشار بالاتر از یک اتمسفر در سیستم بسته گفته می‌شود [۲۲]. در دهه‌ی اخیر مقالات بسیار زیادی در زمینه‌ی فرایند هیدروترمال در تهیه سرامیک‌ها منتشر شده است. این کار معمولاً در فشار بخار محللول اشباع و دمای مشخص به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود [۲۳].

### ۱-۲-۲-۳ روش رسوبدهی شیمیایی از بخار (CVD)

این روش به فرایندی گفته می‌شود که شامل تجزیه و یا واکنش‌های شیمیایی، از واکنش‌گرهای گازی در یک محیطی فعال شده با: گرما، نور یا پلاسما می‌باشد که برای تولید یک محصول جامد پایدار استفاده می‌شود. در این فرایند انتقال مواد از طریق گاز صورت می‌گیرد و رسوبات تشکیل شده از آن، اتم‌ها، مولکول‌ها و یا ترکیبی از آن دو می‌باشد. در این روش می‌توان موادی با خلوص بسیار بالا ایجاد کرد که ساختار آن‌ها تا مقیاس نانو متری قابل کنترل می‌باشد. علاوه بر آن این فرآیند می‌تواند موادی تک لایه، چند لایه، کامپوزیت نانو ساختار و پوشش‌هایی با ساختار دانه بندی معین و ساختاری یک نواخت در فشار پایین ایجاد کند [۲۴].

## ۳-۱ اتصال دهنده‌های سیلانی

عوامل اتصال دهنده‌ی سیلانی ترکیباتی هستند که مولکول‌های آنها شامل گروه‌های عاملی می‌باشد، که هم می‌توانند با ترکیبات آلی (آلی-فلزی) و هم با ترکیبات معدنی پیوند برقرار کنند. از این ترکیبات برای اتصال مواد آلی (آلی-فلزی) به مواد معدنی استفاده می‌شود. همچنین برای بهبود خواص مکانیکی مواد کامپوزیتی و اصلاح سطح به کار برده می‌شوند. این مولکول‌های سیلانی، دارای دو نوع گروه عاملی می‌باشد که هرکدام واکنش‌پذیری مختلفی از خود نشان می‌دهند. گروه اول (OR) شامل گروه‌های متوکسی، اتوکسی و سایر گروه‌های مشابه می‌باشد که با ترکیبات معدنی پیوند برقرار می‌کند. گروه دوم (X) شامل گروه‌های وینیل، اپوکسی، آمین، متاکریلوکسی، مرکاپتو و سایر گروه‌ها مشابه، که با گروه‌های آلی (آلی-فلزی) پیوند برقرار می‌کند. (شکل ۱-۹) [۲۵].

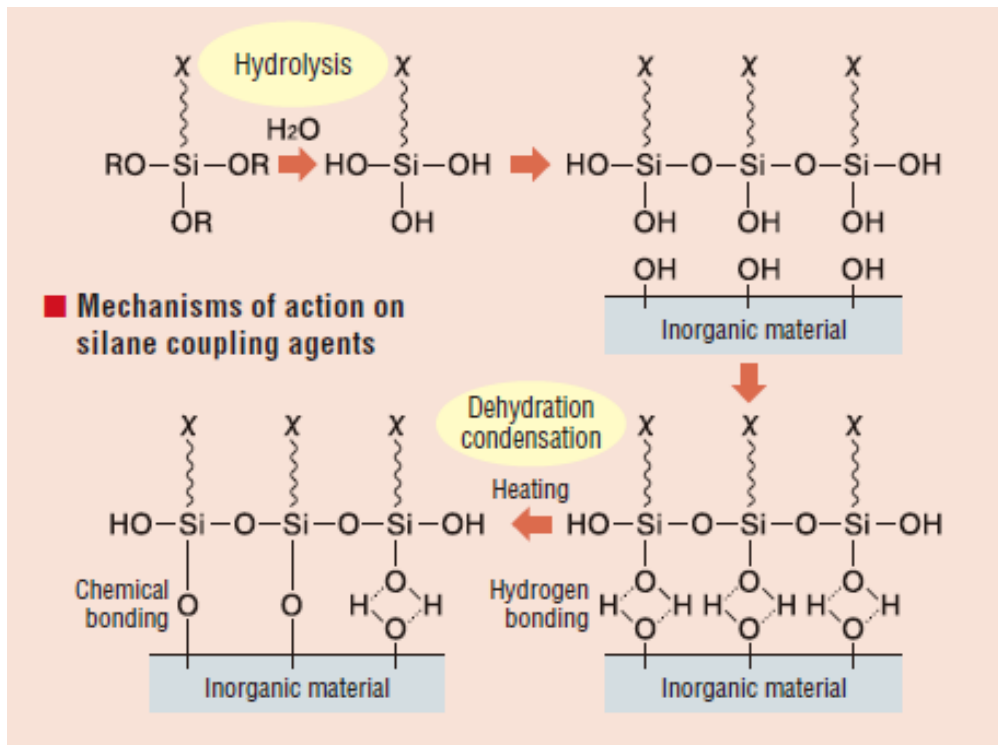


شکل (۱-۹): ساختار مولکولی ترکیب سیلانی [۲۵].

عوامل اتصال دهنده سیلانی ابتدا به وسیله‌ی آب هیدرولیز می‌شوند و گروه‌های سیلانولی با اتصال به یکدیگر گروه‌های الیگومری را تشکیل می‌دهند. در مرحله‌ی بعد این الیگومرهای سیلانی با سطح ماده‌ی معدنی پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند، در نهایت این مواد معدنی تحت

فرایند خشک شدن قرار می‌گیرند و پیوندهای مستحکم شیمیایی بواسطه واکنش آب‌گیری

تراکمی تشکیل می‌شوند ( شکل ۱-۱۰) [۲۵].



شکل (۱-۱۰): مکانیسم عمل ترکیبات اتصال دهنده‌ی سیلانی با ترکیبات معدنی [۲۵].

اتصال این ترکیبات بر سطح ترکیبات معدنی به منظور افزایش چسبندگی و اتصال مواد آلی به

چند شکل امکان پذیر است:

۱- بوسیله‌ی افزایش ترشوندگی (آب‌دوستی) بستر.

۲- افزایش امتزاج پذیری بستر.

۳- تشکیل پیوند شیمیایی با بستر.

۴- تشکیل پیوند هیدروژنی با بستر.

کاتالیزگرهایی که تا به امروز با به کار گیری روش‌های توصیف شده تهیه شده‌اند، یعنی قرار گرفتن ماده‌ی دارای فعالیت کاتالیزوری بر روی نانو بستر معدنی به واسطه‌ی اتصال دهنده‌ی سیلانی، قابلیت انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی را دارند. از جمله مهم‌ترین و پرکاربردترین این واکنش‌ها می‌توان به اپوکسایش آلکن‌ها اشاره کرد.

## ۱-۴ اپوکسایش آلکن‌ها

اپوکسایش آلکن‌ها یکی از مهم‌ترین فرایندهای شیمیایی می‌باشد، که محصولات حاصل از این واکنش به‌عنوان پیش‌ماده برای سنتز بسیاری از مواد شیمیایی و دارویی و همچنین برای تولید بسیاری از مواد ارزشمند از جمله رزین‌های اپوکسی، رنگ‌ها، سورفکتانت‌ها و... استفاده قرار می‌گیرند. روش اپوکسایش با به کار گیری مواد آلی و مواد معدنی با سمیت بالا از نظر اقتصادی و همچنین آسیب‌های زیست محیطی چندان مطلوب نیست. در مقابل استفاده از فرایندهای کاتالیزوری با استفاده از اکسیدان‌هایی مانند  $H_2O_2$  برای تولید محصول با حداقل آلودگی و سازگار بودن با محیط زیست مناسب است. این ترکیبات از اکسایش آلکن‌ها، با استفاده از عوامل اکسیژن دهنده‌ی مختلف و در حضور یک کاتالیزور تهیه می‌شوند [۲۶،۲۷،۲۹].

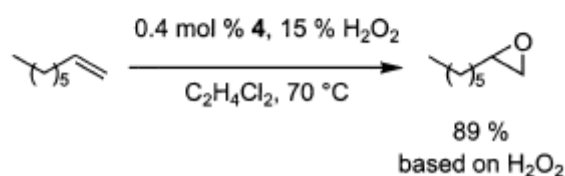
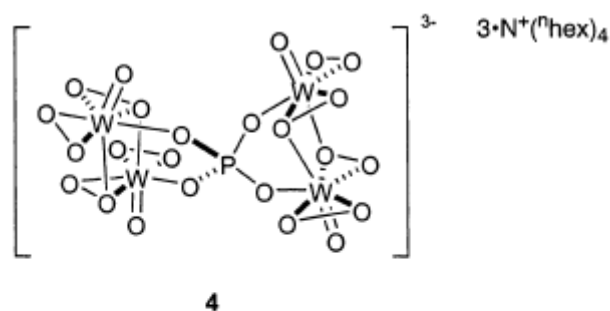
## ۱-۴-۱ مروری بر کارهای گذشته

در دهه‌ی اخیر سیستم‌های متنوع و کارآمدی برای اپوکسایش آلکن‌ها، با استفاده از پلی‌اکسومتال‌ها از جمله پرکسو تنگستات‌ها و مولیبدات‌ها توسعه یافته است. یوشینا<sup>۱</sup> و همکارانش با به کار گیری  $[\gamma -1,2-H_2SiV_2W_{10}O_{40}]^{4-}$  و  $H_2O_2$ ، اپوکسایش آلکن‌ها را با عمل کرد و بازده بالا انجام داده‌اند [28]. در پژوهش دیگری اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از

---

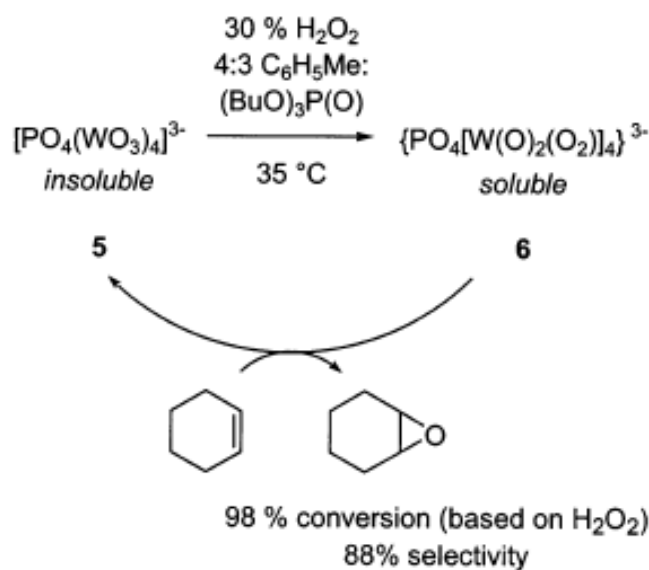
<sup>1</sup> Yoshinao

کاتالیزگر مونو وانادیوم فسفومولیبیدات  $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$  و اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید (TBHP) مورد آزمایش قرار گرفته است، در گزارش‌های دیگری Ru و Fe جایگزین شده در فسفومولیبیدات‌ها برای این فرایند مورد استفاده قرار گرفته است. اخیراً نمک سزیم فسفومولیبیدات‌ها نیز تهیه شده که برای اکسایش آلکن‌ها مفید واقع شده است [۳۰]. در سیستم‌های کاتالیزوری دیگر از مشتقات تنگستیک اسید ( $H_2WO_4$ ) و مولیبدیک اسید برای اکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها، به همراه  $H_2O_2$  استفاده شده که نمونه‌ای از آن در شکل (۱-۱۱) نشان داده شده است. این نوع کاتالیزورها (پلی اکسومتال‌ها) بازده بیشتری نسبت به دیگر کاتالیزورهای اپوکسایش از خود نشان داده‌اند [۳۶].



شکل (۱-۱۱): اپوکسایش کاتالیزوری ۱-بوتن در حضور کاتالیزگر فسفوتنگستیک اسید و  $H_2O_2$  [۳۶].

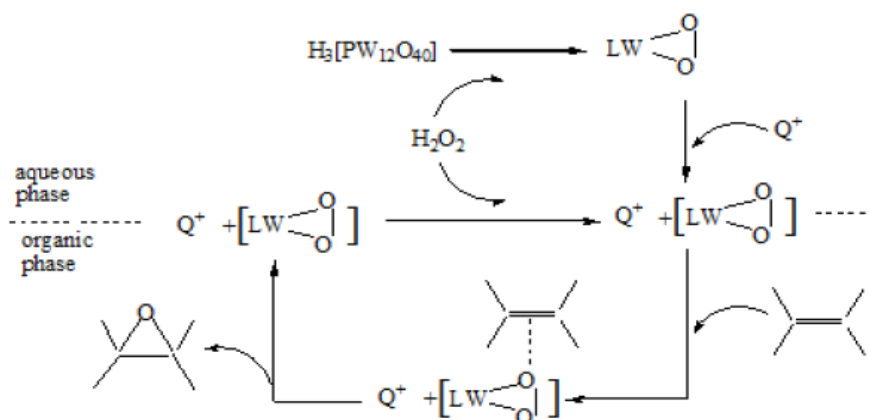
واکنش اپوکسایش سیکلوهگزن در حضور کاتالیزگر  $[PO_4(WO_3)_4]^{3-}$ ، محلول ۳۰٪ از اکسنده  $H_2O_2$  و حلال زایلن در شکل (۱-۱۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۲): اپوکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزن در حضور کاتالیزگر  $[\text{PO}_4(\text{WO}_3)_4]^{3-}$  و اکسنده  $\text{H}_2\text{O}_2$  [۳۶].

## ۲-۴-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها

اپوکسایش دو فازی آلکن‌ها، به وسیله‌ی هیدروژن پروکسید با کاتالیزگر  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  مطابق با (شکل ۱-۱۳) انجام شده است. مکانیسم آن توسط ایشی<sup>۱</sup> و همکارانش ارائه شده است. در این مکانیسم پروکسوپلی اکسومتال فعال از طریق واکنش هتروپلی آنیون کگین با هیدروژن پروکسید به صورت فاز محلول درمی‌آید، سپس این ترکیب به کمک کاتالیزگر انتقال فاز به درون فاز آلی نفوذ می‌کند. سپس اتم اکسیژن کمپلکس پروکسوپلی اکسومتال به آلکن منتقل می‌شود و محصول اپوکسید تولید می‌شود [۳].



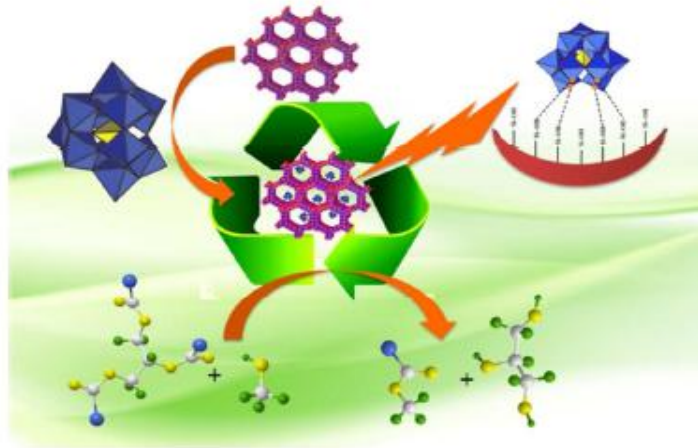
شکل (۱-۱۳): مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از پلی اکسومتال‌ها [۳].

<sup>1</sup> Ishi



## ۱-۵ تهیه بیودیزل

یکی دیگر از واکنش‌های شیمیایی که از اهمیت بالایی برخوردار است واکنش تهیه سوخت گیاهی یا بیودیزل می‌باشد. این ترکیب با ارزش با توجه به خصوصیات احتراقی مناسب و کمترین میزان تولید آلودگی که دارد توجه بسیاری از شیمی‌دانان را به خود جلب کرده است. در سال‌های اخیر بیودیزل به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی تجدیدپذیر ظهور کرده است، که می‌تواند جایگزین بسیار مناسبی برای سوخت‌های مشتق شده از نفت باشد. بیو دیزل یک سوخت تجدید پذیر، زیست تخریب پذیر و غیر سمی است، که به‌راحتی می‌توان آن را از واکنش استری شدن و جابه‌جایی استری شدن تهیه کرد. چندین روش سنتزی با استفاده از کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن برای تهیه بیودیزل وجود دارد. به طور عمومی از کاتالیزگرهای بازی برای سنتز بیودیزل استفاده می‌شود، که نسبتاً ارزان قیمت هستند. اما موضوع مهم در اینجا صابونی شدن است، که جداسازی آن‌ها امری مشکل و پر زحمت است. به همین دلیل به کاتالیزگرهای اسیدی جامدی که قابلیت بازیابی برای آن‌ها وجود دارد توجه زیادی شده است. پلی‌اکسومتال‌ها با تطبیق پذیری بی‌نظیر و تنوع بالا در اندازه و تقارن، می‌توانند بسیار مناسب باشند. هتروپلی‌اسیدها با ویژگی‌های کاتالیزوری منحصربفرد خود بیشترین توجه را در دو دهه‌ی اخیر به خود جلب کرده‌اند. قدرت اسیدی بسیار بالای هتروپلی‌اسیدها مهم‌ترین نکته در تولید بیو دیزل است. هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بسترهای کاتالیستی بهترین جایگزین برای کاتالیزگرهای بازی هستند، که قابلیت انجام هردو واکنش استری شدن و جابه‌جایی استری شدن را دارند (شکل ۱-۱۴). تاکنون بسترهای کاتالیستی متنوعی برای انجام این واکنش مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله؛ بسترهای معدنی (سیلیکا، آلومینا، زیرکونیا، نیوبیا و...)، خاک رس، زئولیت‌ها و مزوپورها می‌باشد [۳۱].



شکل (۱-۱۴): شمای کلی سنتز بیودیزل با استفاده از هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر [۳۱].

اساساً تمام روغن‌های گیاهی و چربی‌های حیوانی می‌توانند به عنوان خوراک اولیه برای تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گیرند. بسیاری از این روغن‌ها و چربی‌های گیاهی دارای ترکیب شیمیایی مشابهی می‌باشند، که شامل؛ تری‌گلیسرید با مقادیر مختلف از اسیدهای چرب اختصاصی هستند. این اسیدهای چرب عمدتاً دارای زنجیر با طول ۱۶ تا ۱۸ اتم کربن می‌باشند، که این زنجیر می‌تواند به صورت اشباع یا غیر اشباع وجود داشته باشد. استرهای تهیه شده از این اسیدهای چرب ویژگی‌های احتراقی بسیار مشابهی در موتورهای دیزلی از خود نشان می‌دهند، چرا که اجزای اصلی در سوخت‌های فسیلی شامل زنجیر مستقیم از هیدروکربن‌ها با طول زنجیر حدود ۱۶ کربن است [۳۱].

مواد اولیه برای تولید بیودیزل عمدتاً شامل: روغن دانه کلزا، روغن سویا، روغن نارگیل، روغن آفتاب‌گردان، روغن پالم و... است (شکل ۱-۱۵).



شکل (۱-۱۵): انواع منابع روغن و چربی برای تولید بیودیزل [۳۱].

یک جایگزین بسیار مناسب و کم هزینه برای تولید بیودیزل استفاده از مواد اولیه با کیفیت پایین به عنوان مواد خام اولیه است. به عنوان مثال بقایای روغن‌های پخت و پز حاصل از محیط‌های غذایی فروشی و رستوران‌ها و مواردی از این قبیل می‌توانند منبع مناسبی برای تهیه خوراک اولیه تولید بیودیزل باشند [۳۱].

## ۱-۵-۱ مروری بر کارهای گذشته

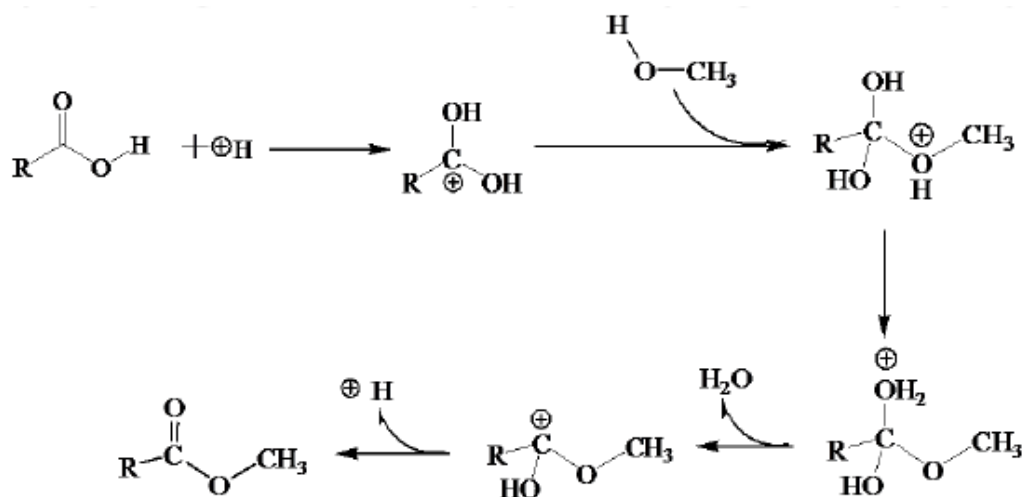
تا به امروز سیستم‌های کاتالیزوری گسترده و متنوعی برای انجام واکنش جابه‌جایی استری شدن روغن طراحی شده است. مورین و همکارانش با بکارگیری چهار هتروپلی اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ,  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ,  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ,  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  و واکنش جابه‌جایی استری شدن روغن کلزا با اتانول را مورد بررسی قرار داد. آن‌ها پارامترهای مختلفی از جمله زمان واکنش، نسبت مولی و دما را مورد بهینه سازی قرار دادند که زمان ۳ ساعت، نسبت مولی الکل به روغن ۱:۶ و دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان شرایط بهینه به دست آمد [۳۷]. در بررسی

دیگر السالم و کوزونیکوف<sup>۱</sup> واکنش جابه‌جایی استری شدن را به‌سیله هتروپلی اسیدهای گوناگون، به صورت همگن و نا همگن مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها متانول را به عنوان الکل با روغن به نسبت مولی ۱:۲۰ به کار گرفتند و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد را به عنوان دمای واکنش در نظر گرفتند. کاتالیزگرهای ناهمگن در این تحقیق به روش تلقیح تهیه شدند و بسترهای کاتالیستی همچون زیرکونیا، اکسید تیتانیوم و زئولیت‌های H-Beta و HY به‌کار گرفته شد. بازده واکنش برای کاتالیزگرهای استفاده شده در این کار از کاتالیزگرهای اسیدی مخرب مانند H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بیشتر به‌دست آمده است که به صورت کلی ترتیب قدرت کاتالیزوری در این واکنش از روند زیر پیروی کرد [۳۸].

H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > Cs<sub>2</sub>.5H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > 15% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> / Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> / ZrO<sub>2</sub>, 15% H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> / TiO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > HY, H-Beta > Amberlyst-15

## ۱-۵-۲ مکانیسم واکنش استری شدن روغن

مکانیسم استریفیکاسیون کاتالیزوری اسیدی جامد، در شکل (۱-۱۶) نشان داده شده است:



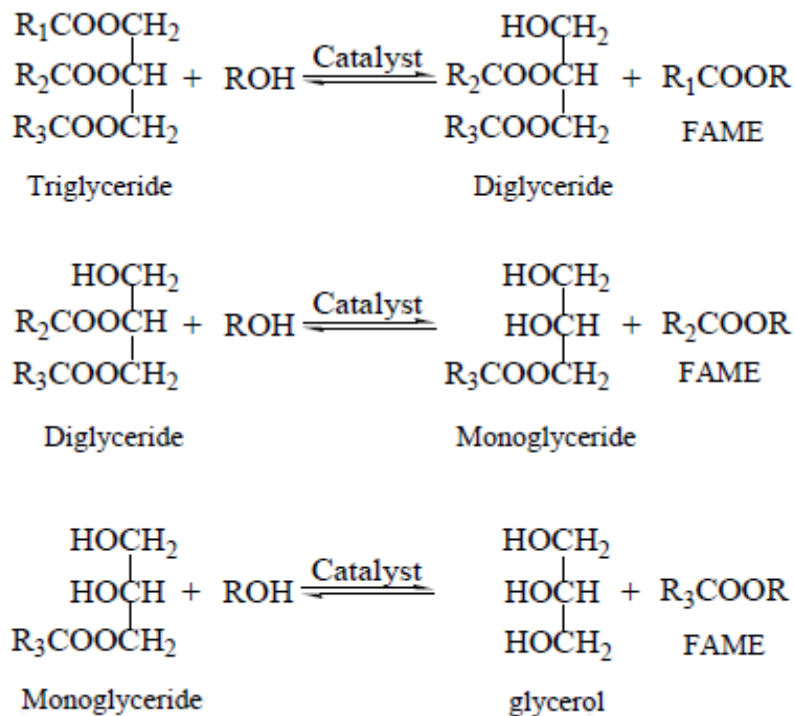
شکل (۱-۱۶): مکانیسم واکنش استری شدن با استفاده از کاتالیزگر اسیدی جامد [۳۲].

<sup>1</sup> Alsalmé & Kozhevnikov

مسیر واکنش استری شدن در انواع مختلف گونه‌های اسیدی ممکن است کمی متفاوت باشد ولی فرآیند کلی از طریق تبادل پروتون انجام می‌شود. علاوه بر روش کاتالیزوری همگن، روش کاتالیزوری ناهمگن نیز بر اساس مکانیسم یونی کربونیوم ارائه شده است.

### ۱-۵-۳ مکانیسم جابه‌جایی استری شدن

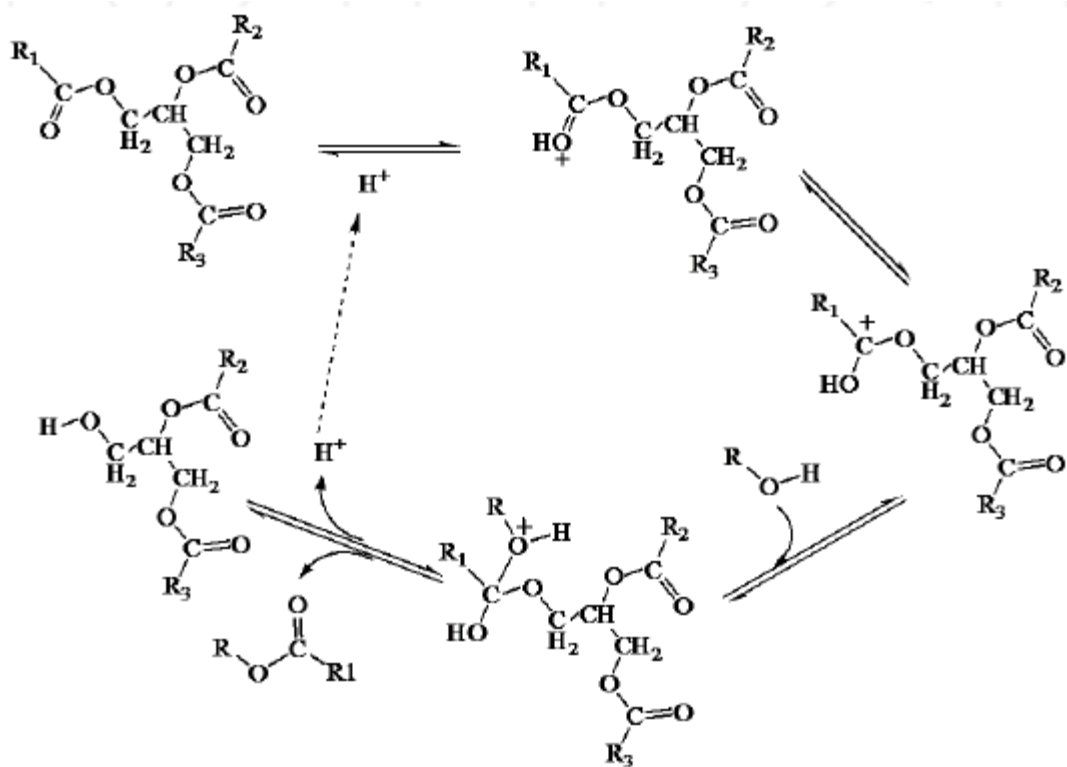
واکنش جابه‌جایی استری شدن شامل واکنش کاتالیستی بین تری‌گلیسرید و الکل (متانول، اتانول، پروپانول یا بوتانول) می‌باشد، که منجر به تولید بیودیزل و گلیسرول می‌شود، (شکل ۱-۱۷). در این واکنش، سه واکنش متوالی برای تکمیل فرآیند جابه‌جایی استری یک مولکول تری‌گلیسرید مورد نیاز است. در حضور اسید یا باز، یک مولکول تری‌گلیسرید با یک مولکول الکل واکنش می‌دهد و دی‌گلیسرید به همراه استر تولید می‌شود. سپس دی‌گلیسرید با یک الکل دیگر واکنش می‌دهد و مونوگلیسرید و استر بدست می‌آید، در نهایت مونوگلیسرید با الکل واکنش می‌دهد که گلیسرول و الکل تولید می‌شود. مونوگلیسرید و دی‌گلیسرید در این فرآیند مواد حد واسط هستند [۳۲].



شکل (۱-۱۷): واکنش جابه جایی استری شدن تری گلیسرید با الکل [۳۲].

گروه‌های عاملی اسیدی یا بازی، با قرار گرفتن در جایگاه‌های فعال کاتالیزگر جامد، به وسیله دادن یا گرفتن پروتون واکنش را کاتالیز می‌کنند. مکانیسم واکنش اسیدی برای جابه‌جایی استری تری گلیسرید در شکل (۱-۱۸) نشان داده شده است. ابتدا در سطح کاتالیزگر اسیدی جامد تری گلیسرید در ناحیه کربونیل پروتون دار می‌شود. سپس حمله نوکلئوفیلی الکل به کربوکاتیون یک حد واسط چهار وجهی ایجاد می‌کند. حد واسط ناپایدار منجر به مهاجرت پروتون می‌شود و حدواسط به کمک حلال شکسته می‌شود.

پس از انجام دوباره و سه باره‌ی این واکنش استر به‌عنوان محصول تولید می‌شود و کاتالیزور نیز مجدداً احیا می‌گردد [۳۲].



شکل (۱۸-۱) مکانیسم واکنش جابه‌جایی استری شدن با استفاده از کاتالیزگر اسیدی [۳۲].

## ۱-۶ جمع بندی

استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی معمول از جمله:  $H_2SO_4$  و  $HCl$  به دلیل خواص نامطلوب آنها، مانند خوردگی و ایجاد آلودگی زیست محیطی رو به کاهش است. از طرفی تولید کاتالیزگرهای هتروژن با توجه به ویژگی‌های مطلوب آنها از جمله: قابلیت بازیافت و استفاده‌ی مجدد، غیر سمی بودن و عدم خوردگی و سازگار بودن این ترکیبات با محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پروژه، تهیه هتروپلی‌اسیدها که اسیدهای برونستد بسیار قوی به شمار می‌روند و همچنین جذب آنها بر روی بستر نانو زیرکونیا عامل دارشده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین انجام واکنش اپوکسایش آلکن‌ها و واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن با استفاده از این کاتالیزگرها مورد بررسی قرار گرفته است.



## فصل دوم

# بخش تجربی

## ۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپولی اسیدهای نشانده

شده بر روی نانو زیرکونیای عامل‌دار شده در واکنش اپوکسایش

### آلکن‌ها و جابه‌جایی استری شدن روغن

ابتدا با قرار دادن هتروپولی اسیدها بر روی نانو زیرکونیای عامل‌دار شده با آمین، کاتالیزگر هتروژن تهیه شد، سپس کارایی این کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهایی از جمله: نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده و مقدار کاتالیزگر برای این واکنش بررسی شد و همچنین انجام واکنش جابه‌جایی استری شدن روغن برای تهیه بیودیزل با استفاده از این کاتالیزگرها صورت گرفت.

## ۱-۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

موادی که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از: سدیم مولیبدات ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) تهیه شده از شرکت BDH، سدیم دی هیدروژن فسفات ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم متاسیلیکات ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ )، تری متوکسی سایللیل پروپیل آمین، آلکن‌ها (سیکلو اکتن، سیکلو هگزن،  $\alpha$ -پینن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-هگزن، ۱-اکتن)، هیدروژن پروکساید، ترشیو بوتیل هیدروژن پروکسید تهیه شده از شرکت MERCK. حلال‌های مورد استفاده: کربن تتراکلرید ( $\text{CCl}_4$ )، دی کلرومتان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )، کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ )، استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

روغن خوراکی برای واکنش جابه‌جایی استری شدن بیودیزل.

## ۲-۱-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده

### ۲-۱-۲-۱ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص، شناسایی شدند و مقدار آن‌ها بدست آمد و پیشرفت واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین سبب دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکار ساز یونش شعله‌ای و ستون silicon DC-200 مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات آن در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول (۱-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

N <sub>2</sub>	گاز حامل
2bar	فشار N <sub>2</sub>
150mol/min	سرعت O <sub>2</sub>
30 ml/min	سرعت H <sub>2</sub>
FID	نوع آشکارساز
SE-30	نوع ستون
60-180C	دما بر حسب نوع آلکن

## ۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

کلیه طیف‌های IR با استفاده از دستگاه WQF-510a Rayleigh و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

## ۳-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-VIS)

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز استفاده شد.

## ۴-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری CHN

آنالیزهای عنصری به وسیله دستگاه Truspec CHN-S- Leco Analyzer انجام گرفت.

## ۵-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده از دستگاه آنالیز حرارتی با مدل sta 503 Bahr - استفاده شد.

## ۶-۲-۱-۲ دستگاه SEM

به منظور بررسی مورفولوژی سطح کاتالیزگر تهیه شده از آنالیز SEM و دستگاه S360 Mv2300 استفاده شد.

## **۷-۲-۱-۲ دستگاه BET**

برای بررسی مساحت سطح بستر و اندازه‌گیری قطر منافذ سطحی، از آنالیز BET و دستگاه  
2020 ASAP™ micromeritics استفاده شد.

## **۸-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری ICP**

آنالیزهای عنصری به‌وسیله دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl انجام شد.

## **۹-۲-۱-۲ طیف سنج مادون قرمز (IR)**

طیف‌های IR توسط دستگاه مادون قرمز شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم  
برمید (KBr) خشک ثبت شده است.

## ۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$

برای تهیه این هتروپلی اسید ابتدا ۰/۰۴۲ مول سدیم مولیبدات ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. محلول تا دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم و سپس ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه شد. در مرحله‌ی بعد ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۹ مولار سدیم متاسیلیکات ( $Na_2Si_2O_3$ ) به آرامی و در مدت زمان ۶ دقیقه به محلول ابتدایی اضافه شد، سپس ۱۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی به محلول اضافه شد. در این مرحله، لایه رسوب اسید سیلیسیک جدا شد و محلول در دمای اتاق سرد گردید. پس از سرد شدن محلول به درون قیف جدا کننده منتقل گردید و با اضافه کردن ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر، طی دو مرحله همراه با تکان دادن شدید، فاز بالا که شامل کمپلکس هتروپلی اترات بود استخراج شد و با قرار گرفتن در مجاورت هوا پس از چند روز بلورهای زرد زنگی تشکیل شدند [۳]. این ترکیب با استفاده از آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه طیف‌های این ترکیب با داده‌های موجود در مرجع [۳۳] تهیه این هتروپلی اسید مورد تایید قرار گرفت.

FR-IR(KBr,  $cm^{-1}$ ), 963 (Mo=O), 928 (Si-O), 870 (Mo-Oc-Mo), 810 (Mo-Oe-Mo)

## ۴-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$

برای تهیه این هتروپلی اسید ابتدا ۰/۰۴ مول سدیم مولیبدات ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۰/۰۱ مول سدیم دی‌هیدروژن فسفات ( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ) طی هم زدن شدید به این محلول اضافه شد. در مرحله بعد ۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آرامی به محلول اضافه شد. محلول زرد رنگ حاصل پس از سرد شدن دو بار و هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر به وسیله قیف جدا کننده استخراج شد. فاز

پایین که شامل کمپلکس هتروپولی اترات بود در مجاورت هوای محیط قرار داده شد، پس از خارج شدن اتر از محلول کمپلکس، کریستال‌های هتروپولی اسید تشکیل شدند. برای تایید کردن تشکیل این هتروپولی اسید از اسپکتروسکوپی ارتعاشی استفاده شد، که نتایج به دست آمده از بررسی محصول با مرجع [۳۳،۳۴] هم‌خوانی دارد.

FT-IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1067 (P-O), 963 (Mo=O), 870 (Mo-Oc-Mo), 810 (Mo-Oe-Mo)

## ۲-۱-۵ تهیه بستر $\text{ZrO}_2$ به روش سل-ژل

بستر  $\text{ZrO}_2$  مطابق با روش‌های ارائه شده در مراجع [۳۹] تهیه شد. ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی  $\text{ZrOCl}_2$  در آب تهیه شد، به این ترتیب که ۲۵ گرم  $\text{ZrOCl}_2$  در یک ارلن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با آب مقطر به وزن ۲۵۰ گرم رسانده شد (PH=1). همچنین ۹۵ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۵ مولار تهیه شد. به این ترتیب که ۳۵/۴ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به حجم ۹۵ میلی‌لیتر رسانده شد (PH=13). سپس آمونیاک به وسیله یک بورت ۲۵ میلی‌لیتری و با حداقل سرعت ممکن به صورت قطره قطره به محلول  $\text{ZrOCl}_2$  طی هم زدن شدید اضافه شد. این کار تا زمانی که PH محلول به ۹ رسید ادامه داشت. سپس هم زدن قطع و رسوب سفید رنگ صاف شد. رسوب حاصل به مدت ۴۸ ساعت با آب دیونیزه سوکسوله شد. سوکسوله تا زمانی که آب درون رابط سوکسوله فاقد یون کلرید گردید ادامه داده شد (تست کلرید با نیترات نقره انجام شد). سپس رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد. برای شناسایی محصول از آنالیز FT-IR استفاده شده است.

FT-IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3406 (O-H), 1626(H-O-H), 474(Zr-O-H)

## ۲-۱-۶ آمین دار کردن نانو زیرکونیا

آمین دار کردن بستر نانو زیرکونیا بر اساس شیوهی گزارش شده در مرجع [۴۰] انجام شد. با این ترتیب که ۱ گرم از نانو زیرکونیای تهیه شده در مرحلهی قبل به همراه ۰/۳۵ میلی مول لیگاند تری متوکسی سایللیل پروپیل آمین ( $C_6H_{17}NSiO_3$ ) و ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به مدت زمان ۲۴ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. سپس رسوب سفید رنگ حاصل با سانتریفیوژ جدا شد و چندین مرتبه با تولوئن شست و شو داده شد. رسوب حاصله پس از خشک شدن با طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. مقدار لیگاند قرار گرفته روی بستر با استفاده از آنالیز CHN ۰/۳۴۴ میلی مول بر گرم محاسبه شد.

FT- IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3406 (O-H)<sub>s</sub>, 2974 (C-H), 1556 (N-H)<sub>b</sub>, 1157 (O-H)<sub>b</sub>, 461 (Zr-O)

## ۲-۱-۷ نشان دادن هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی نانو

### زیرکونیای آمین دار شده

به این منظور ابتدا در ۲ بالن ۵۰ میلی لیتری ۰/۳۵ میلی مول از هتروپلی اسیدهای تهیه شده به همراه ۱ گرم نانو زیرکونیای آمین دار و ۳۰ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال به مدت ۴ ساعت رفلکس شد. رسوبهای حاصله پس از سرد شدن مخلوط واکنش به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا شدند و هر کدام چند بار با اتانول شست و شو داده شدند. هر کدام از رسوبها پس از خشک شدن به عنوان کاتالیزگر HPA-AFNZ در نظر گرفته شدند. مقدار هتروپلی اسیدهای قرار گرفته روی بستر با استفاده از آنالیز ICP اندازه گیری شد که برای هتروپلی اسید HPMo



مقدار ۰/۳۲۶ میلی‌مول بر گرم و برای HSiMo مقدار ۰/۳۰۷ میلی‌مول بر گرم جذب انجام شد.

## ۲-۱-۸ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPA-

### AFNZr در واکنش اپوکسایش الکن‌ها (آلکن‌ها)

برای بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده (PMo-AFNZr, SiMo-AFNZr) در واکنش اپوکسایش الکن‌ها، پارامترهای مختلفی از جمله: نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده و مقدار کاتالیزگر مورد بهینه‌سازی قرار گرفتند.

### ۲-۱-۸-۱ بررسی اثر نوع حلال و اکسنده

به منظور بررسی اثر نوع حلال، در پنج بالن ۱۰ میلی‌لیتری به ترتیب ۱ میلی‌لیتر از حلال‌های کربن تتراکلرید، دی‌کلرومتان، کلروفرم، اتانول، استونیتریل، و همچنین مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید به ترتیب به سه حلال اول و ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده هیدروژن پروکسید به دو حلال استونیتریل و اتانول اضافه شد و ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن به همراه ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZr به مدت ۲ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار داده شد. برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-AFNZr نیز همین شرایط تکرار شد. پیشرفت واکنش به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد و نتایج حاصل در جدول‌های ۲-۳ و ۳-۳ و شکل‌های ۳-۳ و ۱۳-۳ ثبت شد. با توجه به نتایج حاصل حلال کربن تتراکلرید به عنوان حلال ایده‌آل و همچنین اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید به عنوان اکسنده‌ی بهینه با بالاترین بهره‌ی واکنش انتخاب شدند و در مراحل بعدی بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند

## ۲-۸-۱-۲ بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن، در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱ میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید، ۱/۱۲ میلی مول اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZr اضافه شد و به ترتیب در مدت زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. همین شرایط برای کاتالیزگر ناهمگن HSiMo-AFNZr انجام شد که نتایج حاصل در جدول های ۳-۴ و ۳-۵ و شکل های ۳-۱۵ و ۳-۱۶ ثبت شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج به دست آمده برای کاتالیزگر ناهمگن حاوی هترواتم فسفر، زمان ۱۲۰ دقیقه و برای کاتالیزگر ناهمگن حاوی هترواتم سیلیسیم زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد و در مراحل بعدی بهینه سازی مورد استفاده قرار گرفت.

## ۳-۸-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی تاثیر مقدار اکسنده بر پیشرفت واکنش اپوکسیداسیون سیکلو اکتن، در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱ میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به همراه ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZr و به ترتیب مقدار ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید ریخته شد و به مدت ۲ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفتند. همین مقادیر برای کاتالیزور HSiMo-AFNZr مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که زمان واکنش برای این کاتالیزور ۳ ساعت در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج حاصل در جدول های ۳-۶ و ۳-۷ و شکل های

۱۷-۳ و ۱۸-۳ ثبت شد. باتوجه به این نتایج مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده برای انجام واکنش با هر دو کاتالیزگر به عنوان اکسنده بهینه انتخاب شد.

## ۲-۱-۸-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

به این منظور در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید، ۱ میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید و به ترتیب مقدار ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر  $\text{HPMo-AFNZr}$  ریخته شد و به مدت زمان ۲ ساعت رفلکس شد. برای کاتالیزگر  $\text{HSiMo-AFNZr}$  واکنش های ذکر شده در مدت زمان ۳ ساعت انجام شد و پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول های ۳-۸ و ۳-۹ و شکل های ۳-۱۹ و ۳-۲۰ ثبت شد و باتوجه به اطلاعات به دست آمد، مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، مقدار بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن در نظر گرفته شد.

## ۲-۱-۸-۵ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافت شده

### در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی توان کاتالیزوری کاتالیزگرهای بازیافتی، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن برای دو کاتالیزگر ناهمگن مورد نظر و در شرایط بهینه بدست آمده برای آنها، انجام شد. پس از واکنش کاتالیزگر به وسیله سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شد و با کربن تتراکلرید شست و شو داده شد و خشک شد و برای انجام واکنش بازیابی اول مورد استفاده قرار گرفت. هر دو کاتالیزور ۴ بار مورد بازیابی قرار گرفتند و هر بار پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ و شکل های ۳-۲۱ و ۳-۲۲ ثبت شد.

## ۲-۱-۸-۶ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از دو

### کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZr و HSiMo-AFNZr

در ۶ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی‌مول از آلکن‌های استایرن، ۱-هگزن، ۱-اکتن، سیکلوهگزن،  $\alpha$ متیل استایرن و  $\alpha$ پینن به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید و ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZr در ۱ میلی‌لیتر حلال کربن تتراکلرید رفلکس شد. همین واکنش‌ها برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZr انجام شد. این واکنش‌ها در مدت زمان‌های مختلفی (۲ تا ۶ ساعت) انجام شدند که پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد و نتایج کامل در جدول‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ ثبت شد.

## ۲-۱-۹ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده در

### واکنش جابه‌جایی استری شدن

با توجه به روش‌های ذکر شده در مراجع [۳۱،۳۲] انجام واکنش ترانس استریفیکاسیون با به کارگیری دو کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده مورد بررسی و آزمایش قرار گرفت. برای انجام این واکنش از ۰/۴۳ مول روغن با ۰/۶۸۸ مول اتانول ۹۶٪ به نسبت ۱:۱۶ و ۰/۵ درصد وزنی از کاتالیزگرها نسبت به روغن در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس بشر به درون یک راکتور ۳۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به منظور پخش یکنواخت حرارت اطراف راکتور با فویل پوشیده شد. سپس واکنش بر روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm/min و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان ۴ ساعت، راکتور در دمای محیط خنک شد و مخلوط واکنش از آن خارج شد و با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر گرم مخلوط واکنش شسته شد. با استفاده از قیف جدا کننده فاز آبی و آلی از یک دیگر جدا شدند که فاز

آبی شامل آب، اتانول واکنش نداده و گلیسرول، و فاز آلی شامل بیودیزل و روغن واکنش نداده است با استفاده از سانتریفیوژ کاتالیزور ناهمگن از مخلوط واکنش جدا شد. فاز آلی تحت فرایند تقطیر قرار گرفت، که بیودیزل در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد و فشار کاهش یافته ۵ میلی‌متر جیوه از روغن جدا شد و با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR ماهیت آن مورد تایید قرار گرفت.



## فصل سوم

# بحث و نتیجه گیری

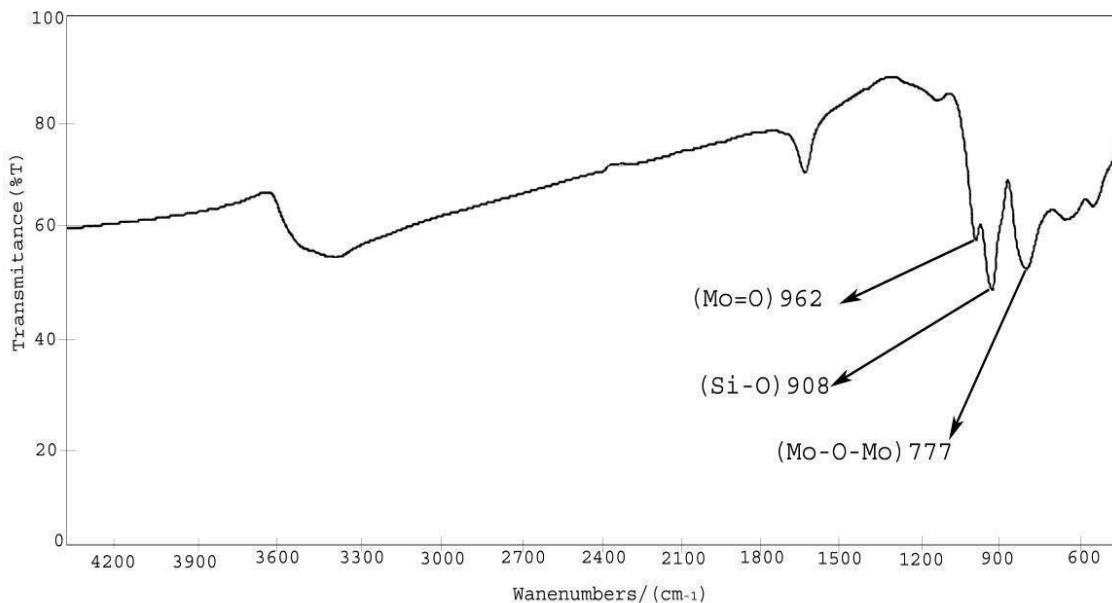
### ۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزرها

تهیه بستر نانو زیرکونیا، عامل دار کردن آن با لیگاند تری متوکسی سایلبل پروپیل آمین و نشاندن دو هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدو سیلیسیک اسید به منظور تهیه کاتالیزگر ناهمگن، با توجه به روش‌های ارائه شده در بخش‌های (۲-۱-۵)، (۲-۱-۶)، (۲-۱-۷) انجام شد. در مرحله نخست نانو زیرکونیای تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی و تایید قرار گرفت و همچنین مساحت سطح آن با استفاده از آنالیز BET مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی اسیدها

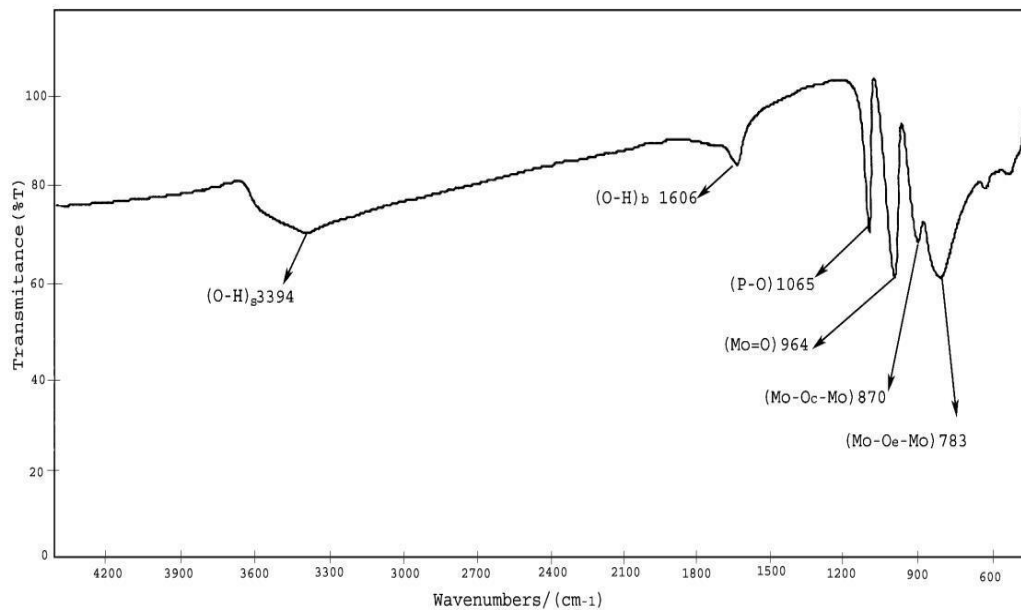
دو هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید و ۱۲-مولیبدوسیلیسیک اسید بر پایه شیوه‌ی گزارش شده در بخش‌های ۲-۱-۳ و ۴-۱-۲ تهیه شدند و به کمک طیف سنجی ارتعاشی در شکل‌های ۱-۳ و ۲-۳ مورد بررسی قرار گرفتند. نوارهای مشاهده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۰-۳۰۰۰، مربوط به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود در ساختار بلوری هتروپلی اسیدها می‌باشد. ارتعاش خمشی این پیوند نیز در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۰۰-۱۶۰۰ مشاهده می‌شود. در طیف FT-IR هتروپلی اسید ۱۲-مولیبدو سیلیسیک اسید (شکل ۱-۳)، نوار مشاهده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۹۰۸ به ارتعاش پیوند Si-O مربوط می‌شود. ارتعاش پیوند Mo=O با نوار ضعیفی که در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۹۶۲ مشاهده شد مورد تایید قرار گرفت. نوار مشاهده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۷۷۷ به ارتعاش پیوند Mo-O-Mo مربوط می‌شود.





شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ .

طیف FT-IR هتروپولی اسید ۱۲-مولیبدوفسفریک اسید در (شکل ۲-۳) نشان داده شده است. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1065 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش پیوند P-O مربوط می‌باشد. و نوار مشاهده شده در ناحیه  $777 \text{ cm}^{-1}$  وجود پیوند Mo-Oc-Mo را تایید می‌کند. ارتعاش پیوند Mo=O با نوار مشاهده شده در ناحیه  $964 \text{ cm}^{-1}$  تایید می‌شود. همچنین نوار مشاهده شده در ناحیه  $783 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر پیوند Mo-Oe-Mo می‌باشد.

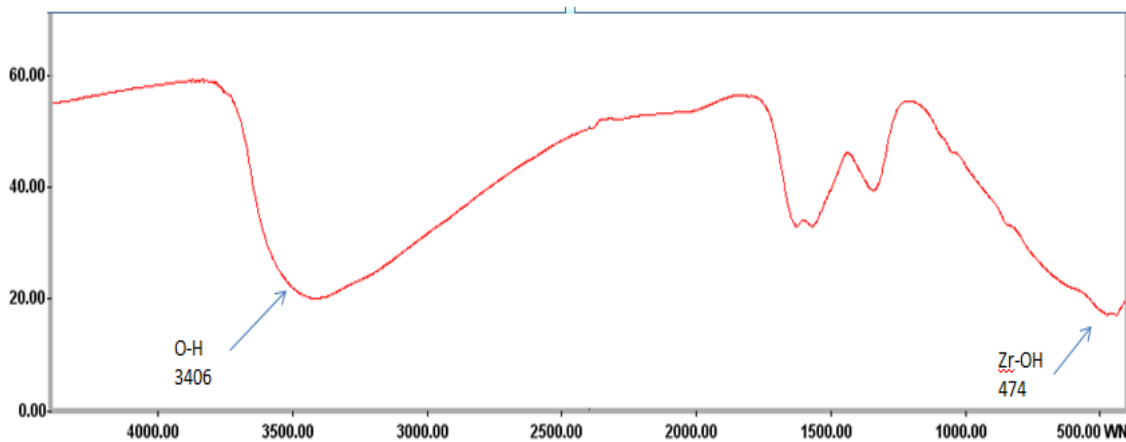
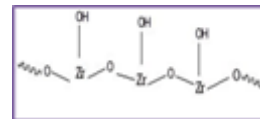


شکل (۳-۲): طیف FT-IR ترکیب  $H_4[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$

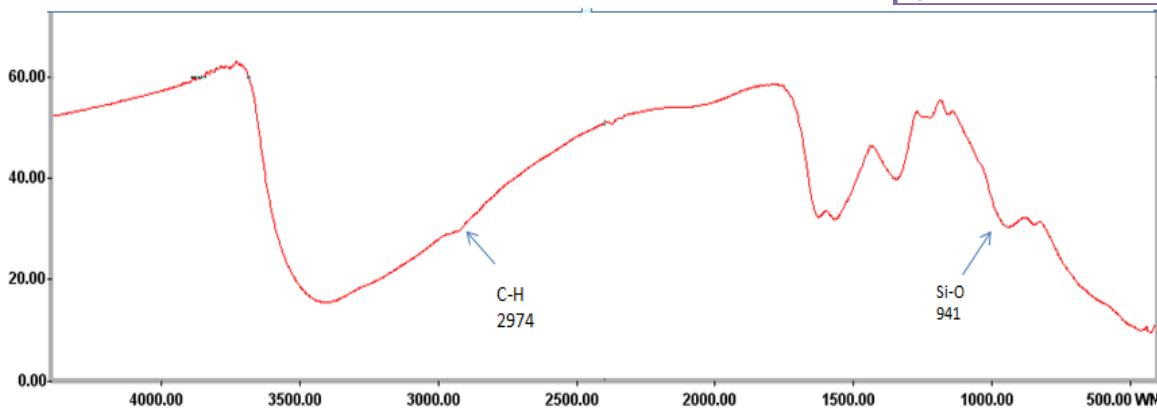
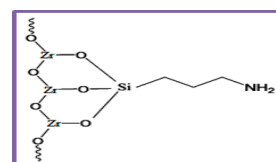
### ۳-۱-۲ شناسایی بستر نانو زیرکونیا و نانو زیرکونیای آمین دار شده

پس از تهیه نانو زیرکونیا و نانو زیرکونیای آمین دار شده، این دو ترکیب به کمک طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند که تصویر آن در (شکل ۳-۳ و ۴-۳) نشان داده شده است. نانو زیرکونیای تهیه شده به روش سل-ژل در اثر واکنش با لیگاند تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، از طریق گروه‌های هیدروکسیل سطحی با این لیگاند پیوند کووالانسی ایجاد کرد. در طیف FT-IR نانو زیرکونیا نوار پهن مشاهده شده در ناحیه  $3406\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند O-H سطحی متصل به اتم‌های زیرکونیوم می‌باشد. با مقایسه طیف نانو زیرکونیا و نانو زیرکونیای آمین دار حفظ ساختار اصلی نانو زیرکونیا مورد تایید قرار گرفت. ظاهر شدن نوار ضعیف در ناحیه  $2927\text{ cm}^{-1}$  در طیف نانو زیرکونیا آمین دار به ارتعاش کششی گروه C-H مربوط می‌شود که در ساختار لیگاند وجود دارد. نواری که در ناحیه  $1641\text{ cm}^{-1}$  دیده شده به ارتعاش پیوند Si-O نسبت داده می‌شود. نوار مربوط به ارتعاش گروه C-N می‌بایست در ناحیه

$1000-1350\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شود که نوار مشاهده شده در ناحیه  $1223\text{ cm}^{-1}$  به این ارتعاش نسبت داده می‌شود. نوار کششی مربوط به پیوند N-H در ناحیه  $3300-3400\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که بر اثر هم‌پوشانی با نوار کششی مربوط به پیوند O-H قابل مشاهده نیست.



شکل (۳-۳): طیف FT-IR نانو زیرکونیا



شکل (۴-۳): طیف FT-IR نانو زیرکونیا آمین دار

مساحت سطح و تخلخل بستر نانو زیرکونیا به روش BET اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل از آن در جدول ۱-۳ نشان داده شده است.

جدول (۱-۳): نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانو زیرکونیا به روش BET

BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Total porevolume (p/p <sub>0</sub> =0/990)[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Average pore Diameter[nm]
۱۷۳	۰/۱۹	۴/۴

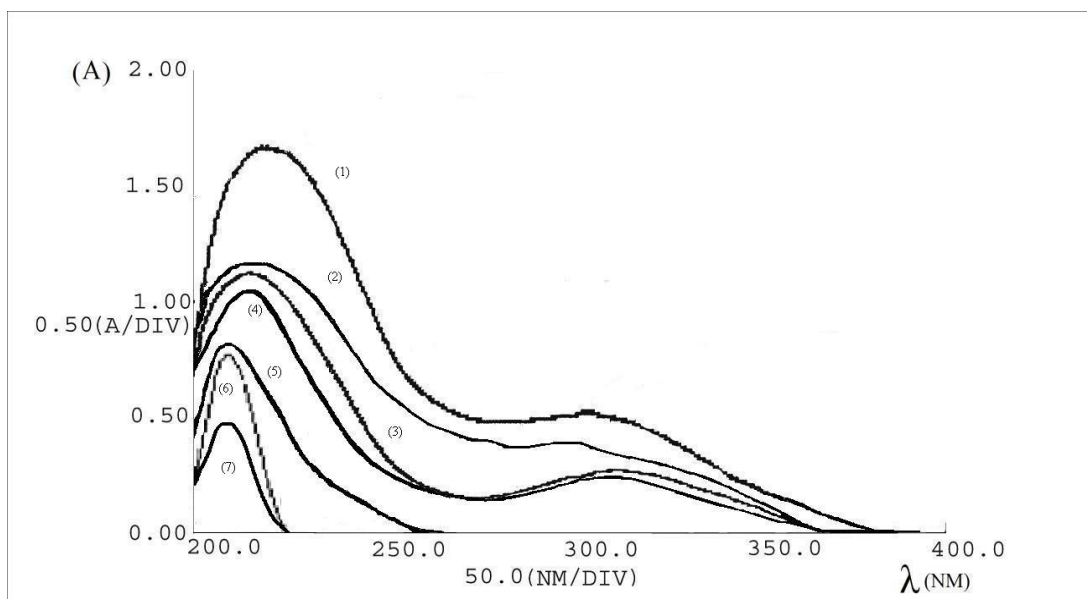
میزان نیتروژن موجود در بستر نانو زیرکونیا آمین‌دار شده با استفاده از آنالیز CHN مورد بررسی قرار گرفت و مقدار آن ۰/۴۷۱٪ معادل با ۰/۳۴۴ mmol/g اندازه‌گیری شد.

### ۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی بستر

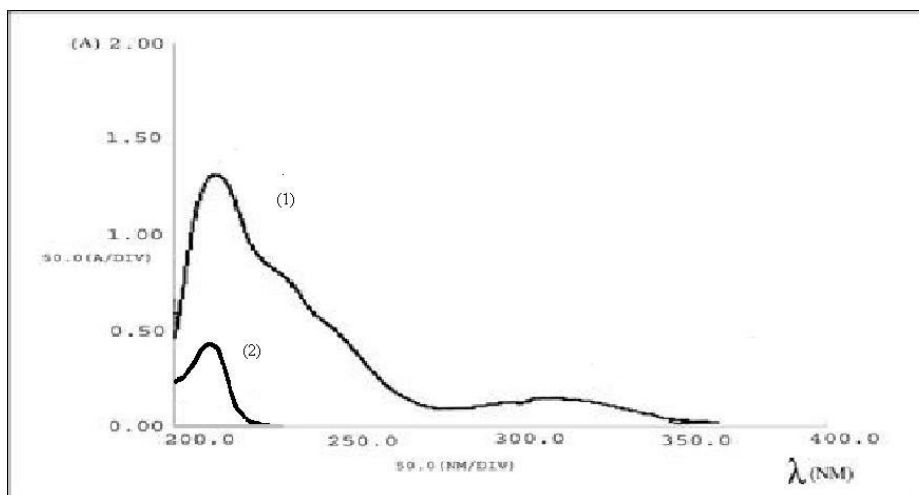
#### نانو زیرکونیای آمین‌دار شده به روش UV-vis

در طیف UV-Vis تمامی پلی اکسومتال‌ها در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر، دو نوار مربوط به انتقال الکترونی لیگاند به فلز (LMCT) مشاهده می‌شود، که نوار اول به انتقال الکترون از اکسیژن انتهایی به فلز مرکزی مربوط می‌شود و نوار دوم مربوط به انتقال الکترون از اکسیژن پل به فلز می‌باشد. با توجه به این نکته برای بررسی مدت زمان کامل شدن جذب هتروپلی

اسیدها بر روی بستر نانو زیرکونیا، محلول  $2/3 \times 10^{-5}$  مولار از دو هتروپولی اسید ۱۲-مولیبدو فسفریک اسید و ۱۲ مولیبدو سیلیسیک اسید با رقیق کردن  $0/16$  میلی لیتر محلول  $3/5 \times 10^{-3}$  مولار آن‌ها با اتانول در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری ساخته شد و همراه با ۲۰ میلی گرم نانو زیرکونیا در مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ ساعت رفلکس شد. سپس جذب محلول‌های روی رسوب با طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، دو هتروپولی اسید مورد نظر در مدت زمان ۴ ساعت رفلکس بیشترین میزان جذب را بر روی بستر نانو زیرکونیای عامل‌دار شده از خود نشان دادند. بنابراین برای تهیه کاتالیزگرهای HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ هتروپولی اسیدهای مورد نظر با نانو زیرکونیا آمین‌دار شده به مدت ۴ ساعت رفلکس شدند.



شکل (۳-۵): طیف UV-Vis محلول  $2/3 \times 10^{-5}$  مولار هتروپولی اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  بر روی بستر نانو زیرکونیا آمین‌دار (۱) قبل از واکنش با نانو زیرکونیا آمین‌دار (۲) یک ساعت پس از واکنش (۳) دو ساعت پس از واکنش (۴) سه ساعت پس از واکنش (۵) شش ساعت پس از واکنش (۶) پنج ساعت پس از واکنش (۷) چهار ساعت پس از واکنش



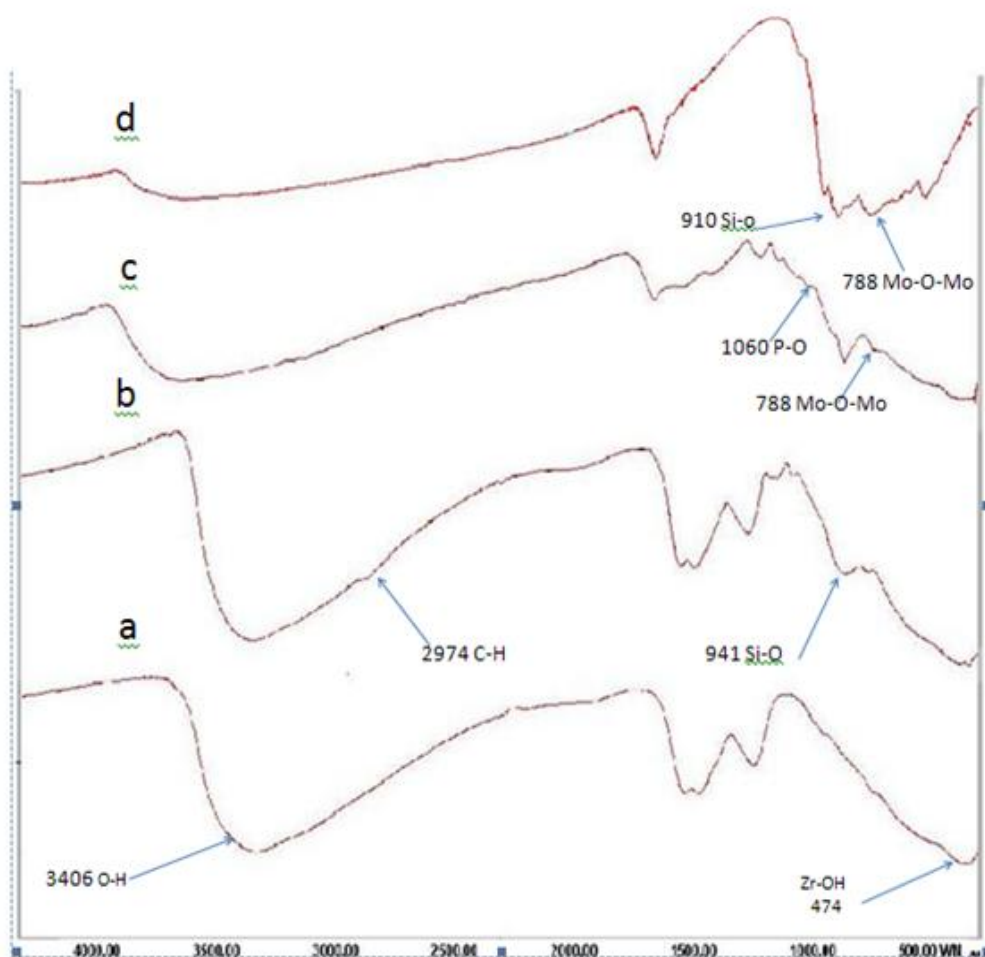
شکل (۳-۶): بررسی جذب هتروپلی اسید HSiMo-AFNZ بر روی بستر نانو زیرکونیای آمین‌دار (۱) قبل از واکنش (۲) پس از واکنش

### ۳-۱-۴ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده

پس از تهیه کاتالیزگرها به روش شرح داده شده در بخش تجربی، مقدار هتروپلی اسیدهای جذب شده بر روی بستر با به‌کارگیری آنالیز ICP اندازه‌گیری شد. که با توجه به نتایج حاصل، مقدار هتروپلی اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  جذب شده برابر با  $0.326$  میلی‌مول بر گرم و برای هتروپلی اسید  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  میزان  $0.307$  میلی‌مول بر گرم جذب بدست آمد. با مقایسه مقدار آمین جذب شده با مقدار هتروپلی اسیدهای جذب شده میزان  $94/76\%$  جذب برای هتروپلی اسید  $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  و  $89/24\%$  جذب برای  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  محاسبه شد.

طیف FT-IR کاتالیزگرهای تهیه شده در شکل ۳-۷ نشان داده شده است که قرار گرفتن آمین و هتروپلی اسیدها به خوبی مورد تایید قرار گرفته است. طیف a مربوط به نانو زیرکونیا می‌باشد. وجود دو نوار در ناحیه  $474\text{ cm}^{-1}$  و  $3406\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوند Zr-OH و O-H می‌باشد به خوبی آن را تایید می‌کند. طیف b مربوط به نانو زیرکونیای آمین‌دار

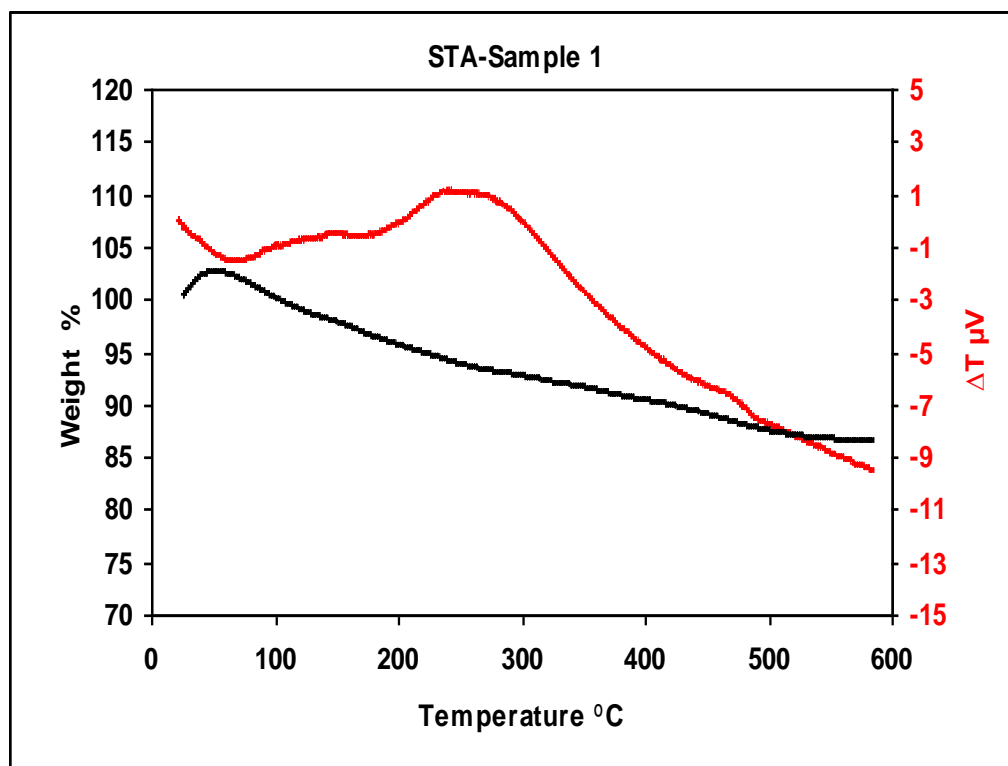
می‌باشد. حضور دو نوار در ناحیه  $941\text{ cm}^{-1}$  و  $2974\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O و C-H می‌باشد تایید کننده‌ی آن است. طیف C مربوط به کاتالیزگر HPMo-AFNZ است. حضور دو نوار در ناحیه  $788\text{ cm}^{-1}$  و  $1060\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوندهای P-O و Mo-O-Mo می‌باشد آن را تایید می‌کند. طیف d به کاتالیزگر HSiMo-AFNZ تعلق دارد. وجود دو نوار در ناحیه  $788\text{ cm}^{-1}$  و  $910\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O و Mo-O-Mo می‌باشد آن را تایید می‌کند.



شکل (۳-۷): طیف FT-IR: a: زیرکونیا b: زیرکونیای آمین‌دار شده c: کاتالیزگر HPMo-AFNZ d: کاتالیزگر

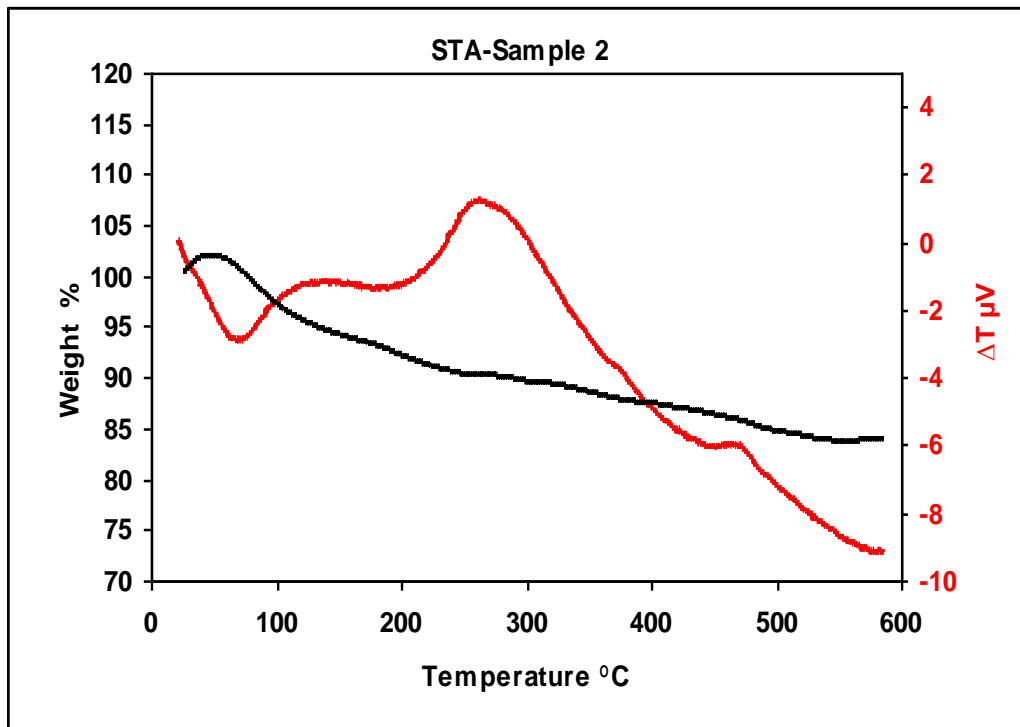
HSiMo-AFNZ

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده آنالیز حرارتی TGA به کار برده شد که نتایج حاصل از آن در شکل‌های ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده است. برای هر دو کاتالیزگر در ناحیه ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد یک نوار گرماگیر مشاهده می‌شود که به از دست دادن آب سطحی نسبت داده می‌شود، که افت وزن برای کاتالیزگر HPMo/AFNZ حدود ۷٪ و برای کاتالیزگر HSiMo/AFNZ حدود ۴٪ می‌باشد. همچنین بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد یک نوار گرمازا همراه با افت وزن ۹٪ برای کاتالیزگر HPMo/AFNZ و ۸٪ برای کاتالیزگر HSiMo/AFNZ مشاهده می‌شود که مربوط سوختن مواد آلی (آمین نشانده شده بر بستر) می‌باشد. به علاوه در ناحیه ۴۵۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد یک نوار گرمازا بدون افت وزن برای هر دو کاتالیزگر دیده می‌شود که می‌توان آن را به تخریب یا تغییر فاز هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نسبت داد.



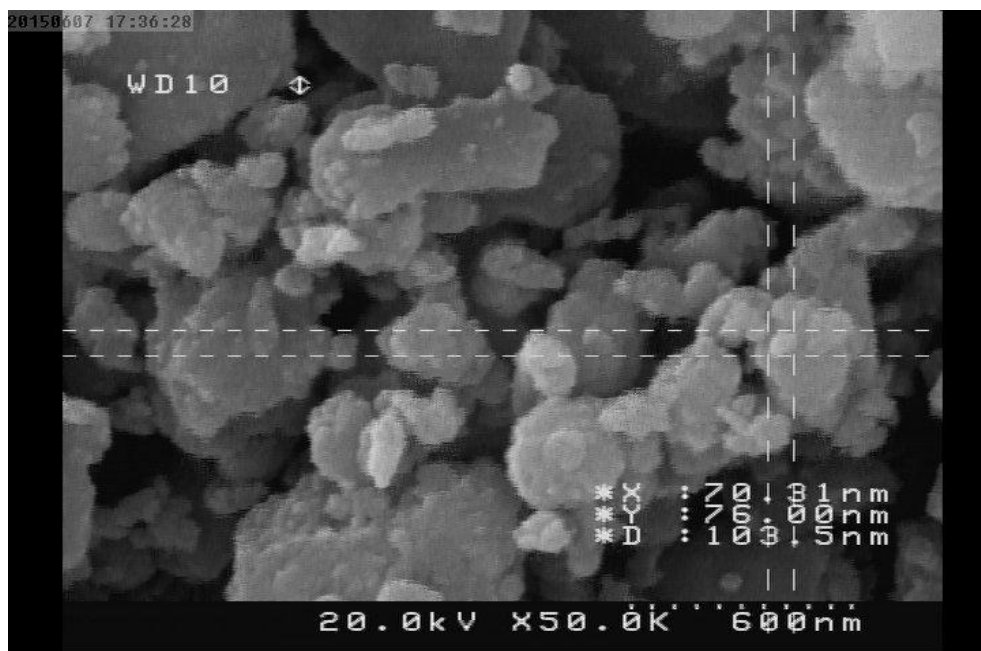
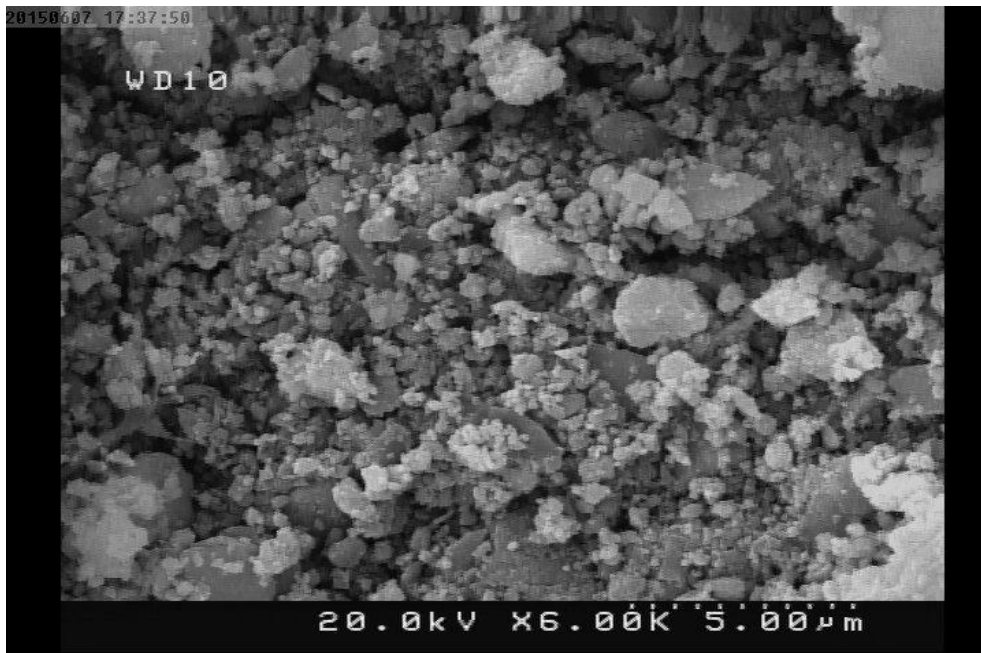
شکل (۳-۸): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ.



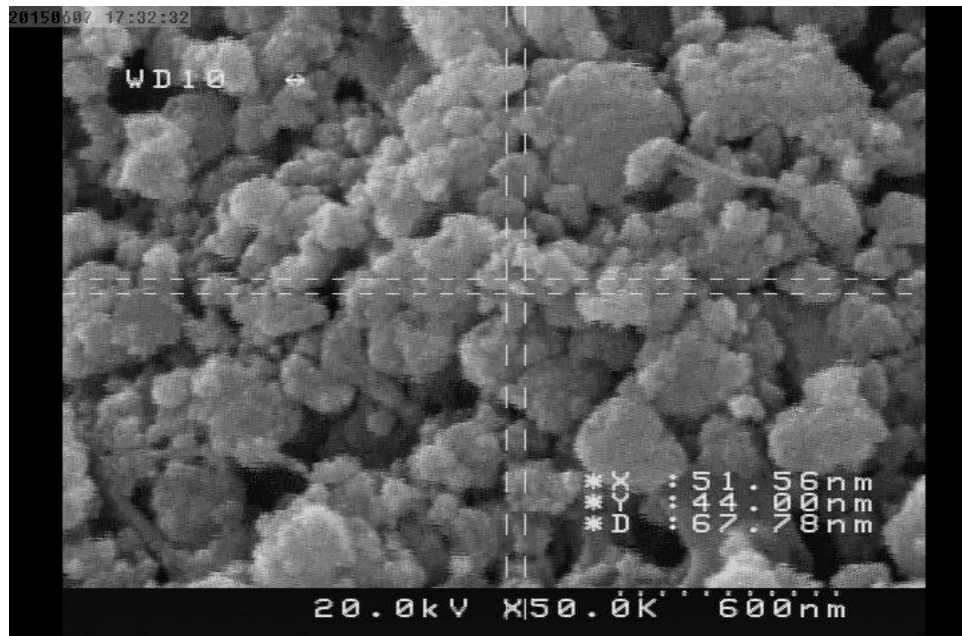
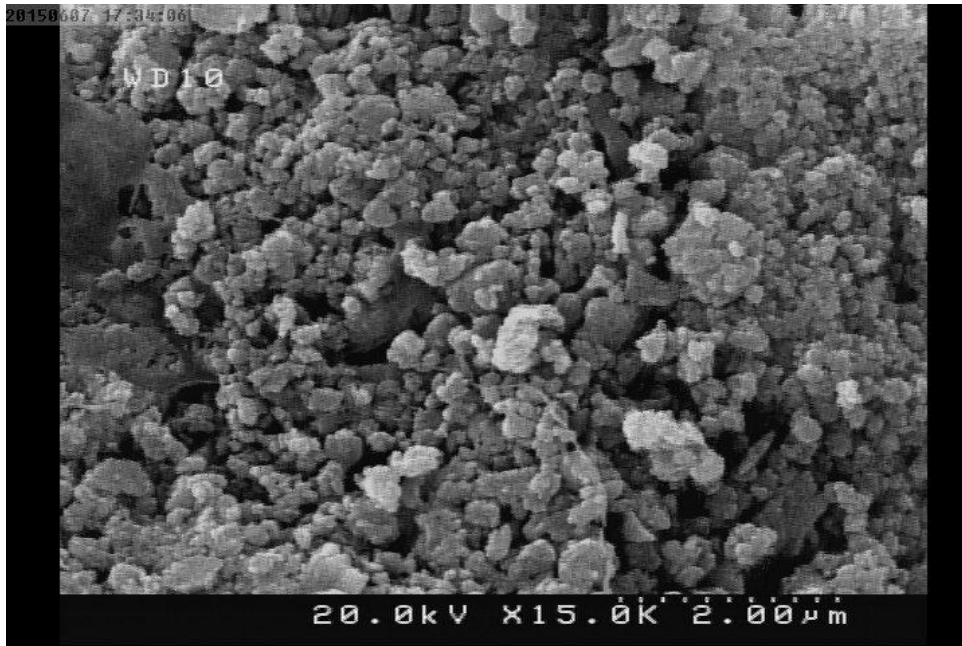


شکل (۳-۹): ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر HPMo-AFNZ.

تصاویر SEM کاتالیزگرهای تهیه شده در شکل ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است که ذراتی با اندازه‌ی ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر با ساختار کلوخه‌ای و نامنظم در این تصاویر مشاهده می‌شود.



شکل (۳-۱۰): تصاویر SEM کاتالیزگر HPMo-AFNZ با بزرگنمایی‌های متفاوت.

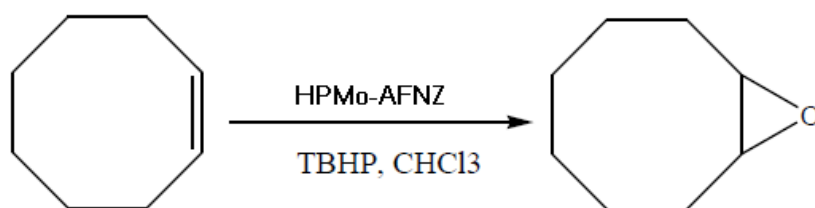


شکل (۱۱-۳): تصاویر SEM کاتالیزگر HSiMo-AFNZ با بزرگنمایی‌های متفاوت.

## ۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo-AFNZ و

### HSiMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که نمونه‌ی آن در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است سیکلواکتن به‌عنوان آلکن پایه به کار برده شده است. برای انجام این واکنش پارامترهای گوناگونی از جمله نوع حلال، اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر و قابلیت بازیابی کاتالیزگر به منظور به‌کارگیری مجدد آن، مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



(شکل ۳-۱۲): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن HPMo-AFNZ

## ۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال و اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه روش گفته شده در بخش ۱-۲-۱-۸ انجام شد. نتایج به‌دست آمده از این بررسی در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۳ برای کاتالیزور HPMo-AFNZ و همچنین جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۴ برای کاتالیزور HSiMo-AFNZ آورده شده است. حلال‌های استونیتریل و متانول به همراه اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بازده پایینی دارند، از طرفی حلال‌های کلردار مانند تتراکلرید کربن، دی کلرومتان و کلروفرم به همراه

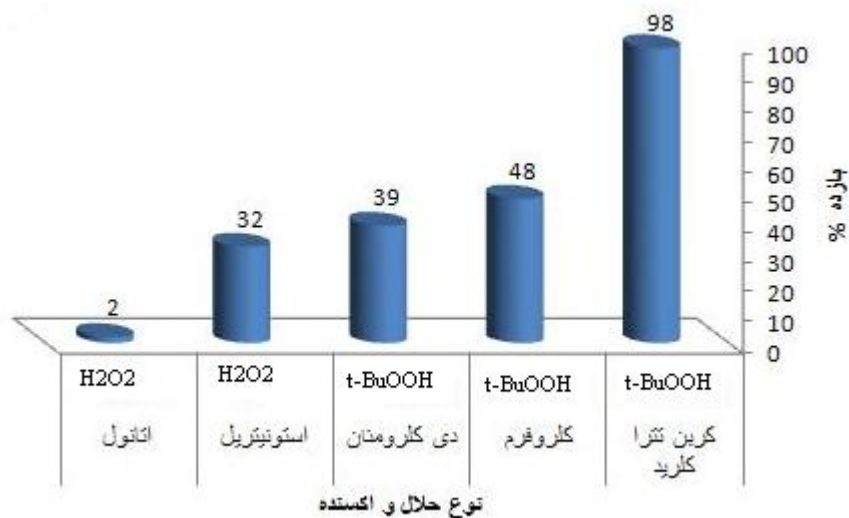
اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید بازده بالاتری نشان دادند. اما بیشترین بازده برای حلال کلردار غیر قطبی کربن تتراکلرید بدست آمد. در توجیه این پدیده می توان گفت حلال هایی با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا مانند آب، متانول و اتانول، به جهت پیوند قوی که با فلز مرکزی ایجاد می کنند، مانع از اتصال واکنشگرها به آن می شوند و از پیشرفت واکنش جلوگیری می کنند. بنابراین مناسب ترین حلال ها برای این واکنش، حلال های با قدرت کوئوردینه کنندگی پایین، یعنی حلال های هیدروکربنی کلردار است. و TBHP نیز به عنوان اکسندهی بهینه برای انجام واکنش انتخاب شدند.

جدول (۳-۲): بررسی اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

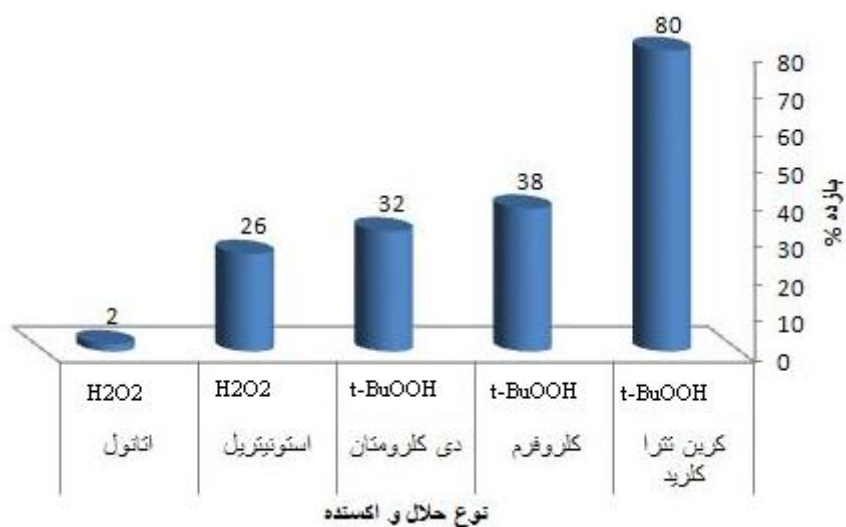
اکسنده	حلال	بازده فراورده اپوکسید (درصد)
t-BuOOH	کربن تترا کلرید	۹۸
t-BuOOH	کلروفرم	۴۸
t-BuOOH	دی کلرومتان	۳۹
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	استونیتریل	۳۲
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	اتانول	ناچیز

جدول (۳-۳): بررسی اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

اکسنده	حلال	بازده فراورده اپوکسید (درصد)
t-BuOOH	کربن تترا کلرید	۸۰
t-BuOOH	کلروفرم	۳۸
t-BuOOH	دی کلرومتان	۳۲
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	استونیتریل	۲۶
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	اتانول	ناچیز



شکل (۳-۱۳): نمودار اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.



شکل (۳-۱۴): نمودار اثر حلال و اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

### ۳-۲-۲ بررسی اثر زمان

اثر پارامتر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر اساس روش گفته شده در بخش ۲-۱-۸-

۲ بررسی شد. نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۵ برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ

و در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۶ برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ثبت شد. بر اساس این نتایج با افزایش زمان واکنش، بازده بیشتر شده، به طوری که برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ در مدت زمان ۲ ساعت و برای HSiMo-AFNZ در مدت زمان ۳ ساعت به بیشترین مقدار خود رسید. بنابراین مدت زمان‌های بدست آمده به‌عنوان زمان بهینه برای انجام واکنش انتخاب شدند.

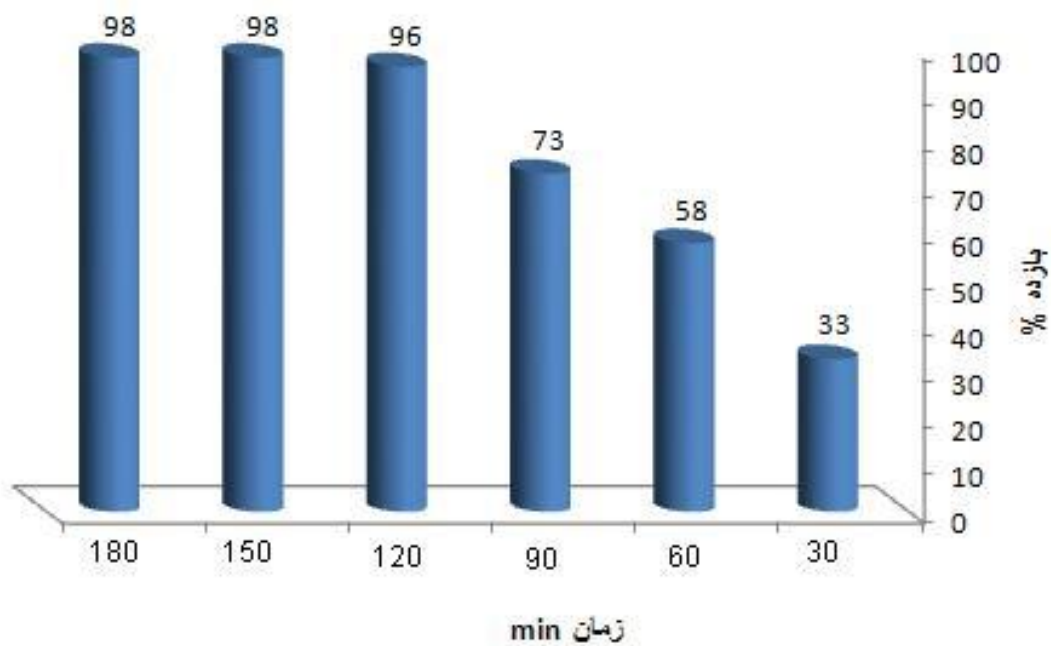
جدول (۳-۴): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ.

زمان (دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۳۳
۶۰	۵۸
۹۰	۷۳
۱۲۰	۹۸
۱۵۰	۹۸
۱۸۰	۹۸

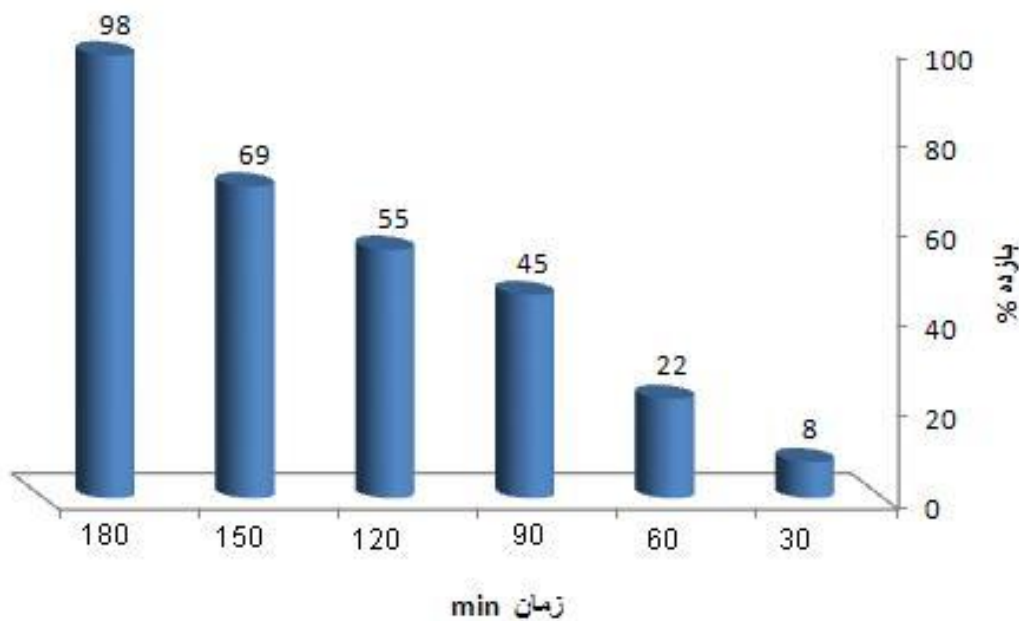


جدول (۳-۵): بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ.

زمان (دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۸
۶۰	۲۲
۹۰	۴۵
۱۲۰	۵۵
۱۵۰	۶۹
۱۸۰	۹۸



شکل (۳-۱۵): نمودار بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ.



شکل (۳-۱۶): نمودار اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ.

### ۳-۲-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده

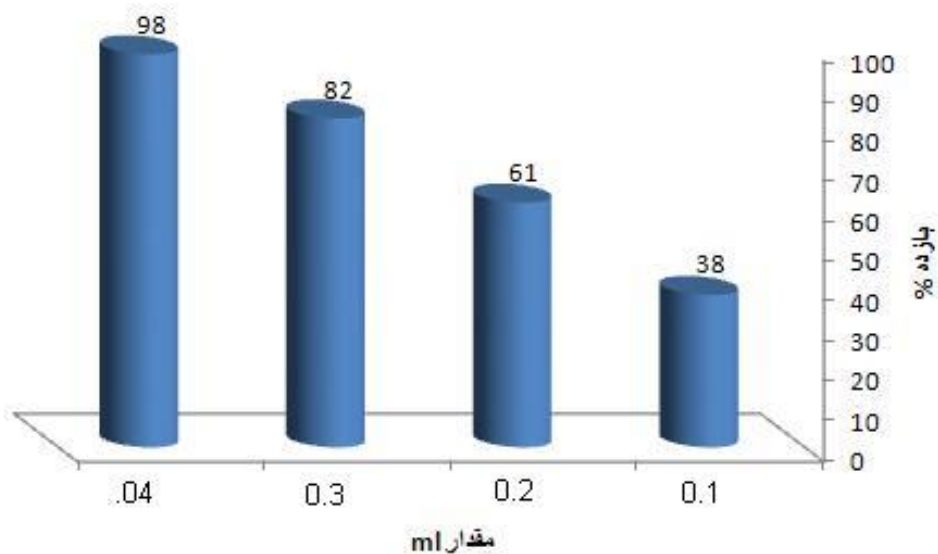
به منظور بررسی این پارامتر ، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال کربن تتراکلرید و مقادیرهای گوناگون از اکسنده بر اساس روش گفته شده در بخش ۳-۸-۱-۲ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۷ برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ، همچنین جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۸ برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ثبت شد. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده ، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول از اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید مشاهده می‌شود. در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۶): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال به همراه مقادیرهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

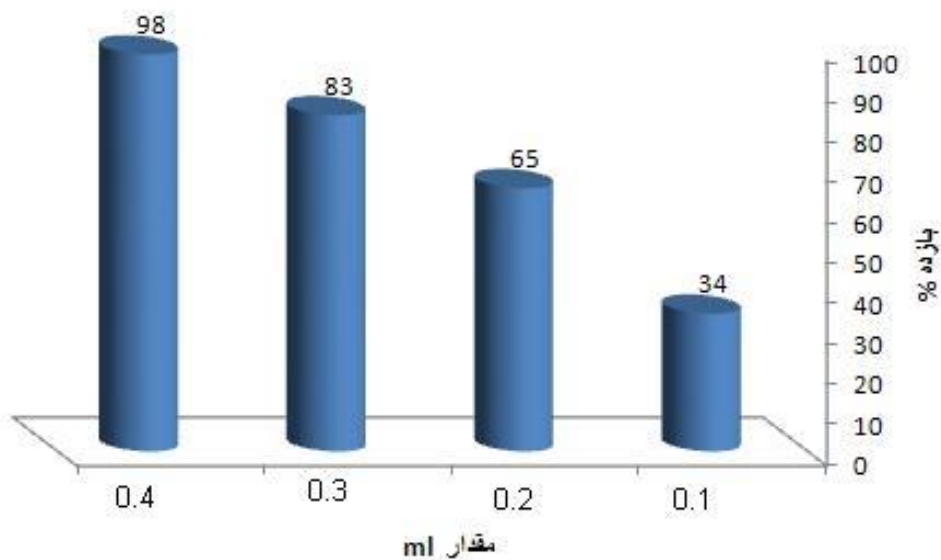
مقدار اکسنده		بازده فراورده اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰/۲۸	۰/۱	۳۸
۰/۵۶	۰/۲	۶۱
۰/۸۴	۰/۳	۸۲
۱/۱۲	۰/۴	۹۸

جدول (۷-۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

مقدار اکسنده		بازده فراورده اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰/۲۸	۰/۱	۳۴
۰/۵۶	۰/۲	۶۵
۰/۸۴	۰/۳	۸۳
۱/۱۲	۰/۴	۹۸



شکل (۳-۱۷): نمودار اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.



شکل (۳-۱۸): نمودار اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال به همراه مقدارهای گوناگون از اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ به مدت ۲ ساعت.

### ۳-۲-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

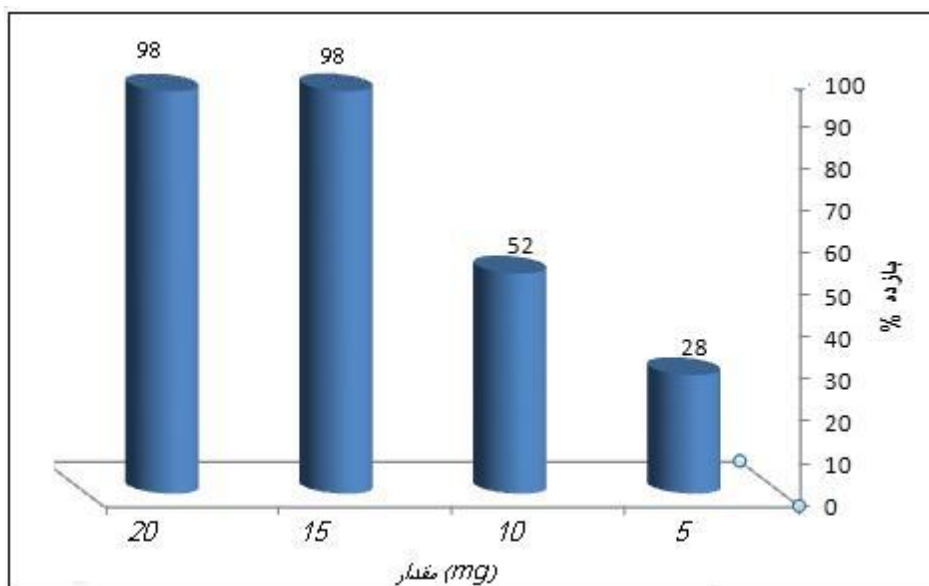
برای بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال کربن تتراکلرید و مقدارهای گوناگون از کاتالیزگرها برپایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۸-۴ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۹ برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ و همچنین در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۰ برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ثبت شد نتایج نشان داد که بدون حضور کاتالیزگر واکنش پیش نخواهد رفت چرا که حضور مرکز فلزی جهت فعال نمودن اکسنده الزامی می‌باشد. به‌علاوه این داده‌ها به خوبی نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کاتالیزگر از ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بازده واکنش افزایش می‌یابد و بعد از آن ثابت باقی می‌ماند. بنابراین مقدار ۱۵ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه برای هر دو کاتالیزگر انتخاب شد.

جدول (۳-۸): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۲ ساعت.

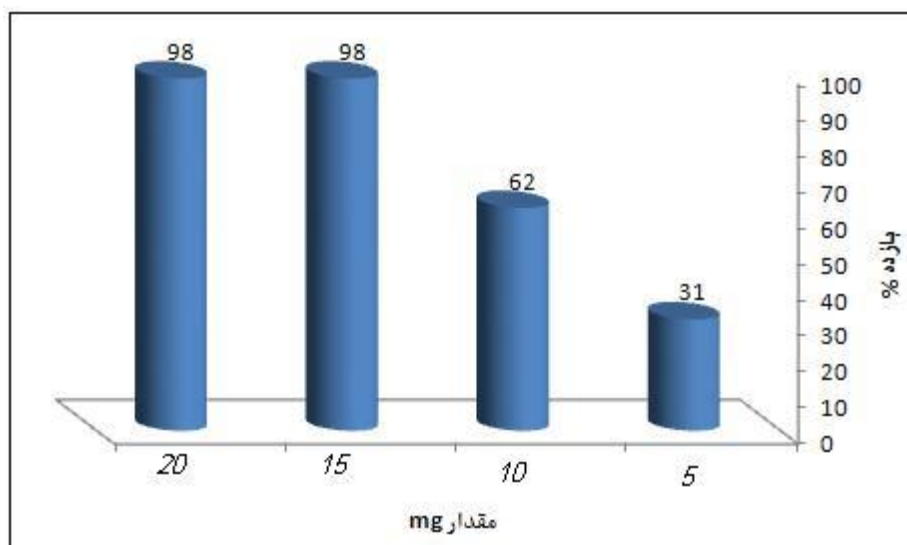
مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
۰	ناچیز
۵	۲۸
۱۰	۵۲
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸

جدول (۳-۹): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۳ ساعت.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
۰	ناچیز
۵	۳۱
۱۰	۶۲
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸



شکل (۳-۱۹): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HPMo/AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت ۲ ساعت.



شکل (۳-۲۰): نمودار بررسی اثر مقدار کاتالیزگر HSiMo/AFNZ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حلال کربن تتراکلرید و مدت زمان ۳ ساعت.



### ۳-۲-۵ بررسی بازیابی دو کاتالیزگر HPMo-AFNZ و HSiMo-

#### AFNZ در اپوکسایش سیکلواکتن

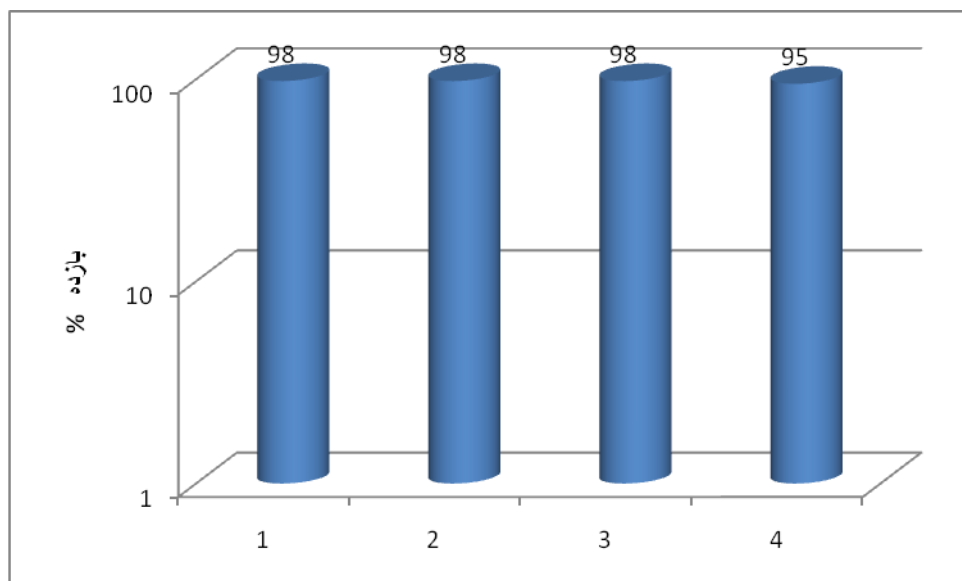
به منظور بررسی بازیابی کاتالیزگرهای تهیه شده، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال کربن تتراکلرید و بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۸-۵ انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۱ برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ و در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۲ برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که این کاتالیزگرها پس از ۴ بار به کارگیری پی در پی همچنان کارایی کاتالیزوری خود را مانند شکل اولیه حفظ کرده‌اند که این نکته کارایی بالای کاتالیزگرهای تهیه شده را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول (۳-۱۰): بررسی بازیابی کاتالیزگر HPMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۲ ساعت.

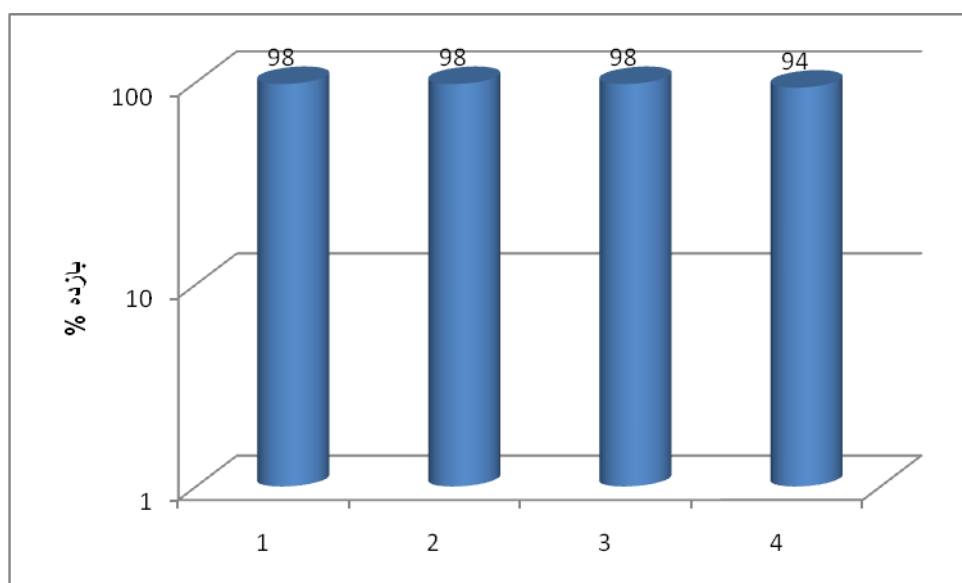
بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)	مرتبه بازیابی
۹۸	اول
۹۸	دوم
۹۸	سوم
۹۵	چهارم

جدول (۳-۱۱): بررسی بازیابی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۳ ساعت.

مرتبه بازیابی	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
اول	۹۸
دوم	۹۸
سوم	۹۸
چهارم	۹۴



شکل (۳-۲۱): نمودار بازیابی کاتالیزگر HPMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۲ ساعت.




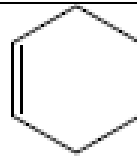
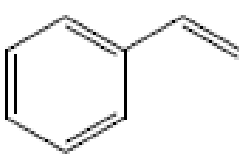
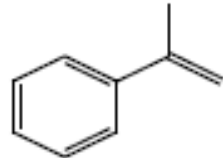
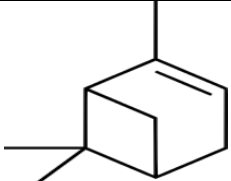


شکل (۳-۲۲): نمودار بازیابی کاتالیزگر HSiMo-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP و حلال کربن تتراکلرید و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، در مدت زمان ۳ ساعت.

### ۳-۲-۶ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن

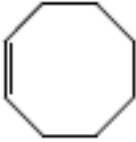
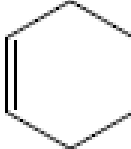
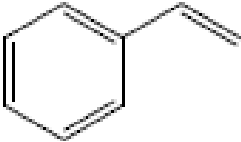
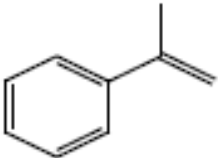
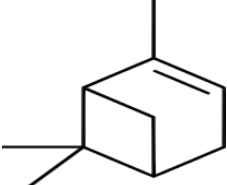


#### HPMo-AFNZ و HSiMo-AFNZ

به منظور انجام این فرآیند، آلکن‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۱-۸-۶ به کار گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۱۲ برای کاتالیزگر HPMo-AFNZ و جدول ۳-۱۳ برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ ثبت شد. در همه‌ی واکنش‌ها از ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پروکسید و یک میل‌لیتر حلال کربن تتراکلرید انجام شد. آلکن‌های خطی واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند، این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی کمتر آلکن نسبت داد. هر چه ویژگی الکترون دهندگی آلکن بیشتر باشد راحت‌تر در واکنش اپوکسایش شرکت می‌کند. از آنجایی که آلکن‌های خطی قدرت الکترون دهندگی کمتری دارند واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند.

جدول (۳-۱۲): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HPMo-AFNZ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید و در مدت زمان های مختلف.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلواکتن		۲	۹۸
سیکلوهگزن		۲	۹۳
استایرن		۴	۷۸
$\alpha$ متیل استایرن		۲/۳۰	۸۸
$\alpha$ پینن		۲/۳۰	۷۹
۱-هگزن		۴	۴۸
۱-اکتن		۴	۳۹

جدول (۳-۱۳): نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر HSiMo-AFNZ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، یک میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید و در مدت زمان‌های مختلف.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلوآکتن		۳	۹۸
سیکلوهگزن		۳	۸۹
استایرن		۶	۶۹
$\alpha$ متیل استایرن		۳/۳۰	۸۱
$\alpha$ پینن		۳/۳۰	۷۱
۱-هگزن		۶	۴۱
۱-اکتن		۶	۳۳

### ۷-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم‌های کاتالیزوری

#### HSiMo-AFNZ و HPMo-AFNZ

شرایط بهینه برای دو کاتالیزگر مورد نظر به دست آمد و نتایج حاصل به ترتیب برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ و HPMo-AFNZ در جدول ۳-۱۴ و ۳-۱۵ ثبت شد. مشاهده شد که شرایط بهینه یکسانی برای دو کاتالیزگر به دست آمد، و تنها پارامتری که در آن دو کاتالیزگر از هم تمایز پیدا کردند، مدت زمان واکنش بود. که برای کاتالیزگر HSiMo-AFNZ، ۱ ساعت بیشتر یعنی ۳ ساعت به دست آمد.

جدول (۳-۱۴): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر HPMo-AFNZ

حلال	کربن تترا کلرید
اکسنده	t-BuOOH
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
مقدار کاتالیزگر	۱۵ میلی گرم
زمان	۲ ساعت

جدول (۳-۱۵): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر HSiMo-AFNZ

حلال	کربن تترا کلرید
اکسنده	t-BuOOH
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
مقدار کاتالیزگر	۱۵ میلی گرم
زمان	۳ ساعت



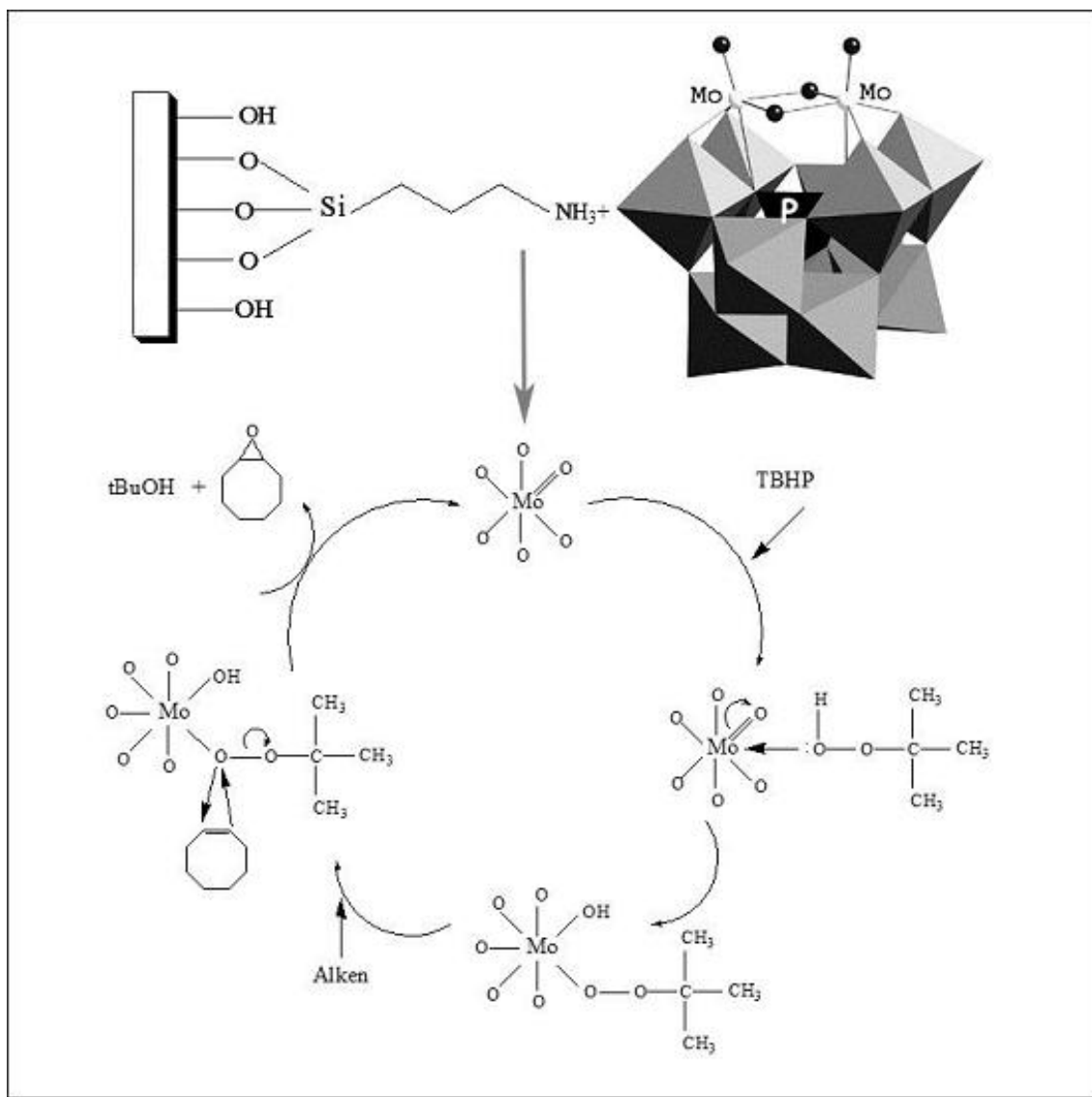
## ۳-۲-۸ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با

### کاتالیزگر HPMo/AFNZ در حضور اکسنده TBHP

تا به امروز پژوهش‌های گسترده‌ای جهت بررسی مکانیسم انتقال کاتالیزوری اتم اکسیژن از اکسنده به آلکن‌ها صورت گرفته، در طی سال‌های گذشته بسیاری از این پژوهش‌ها توسط میزونو<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شده است. در بررسی‌های دیگر که توسط خولدوا و همکارانش انجام شده است گروهی از پلی اکسومتال‌ها با ساختار کگین بررسی شده‌اند. با توجه به بررسی‌های انجام شده مکانیسم احتمالی اپوکسایش به طریق زیر پیش خواهد رفت:

ابتدا از واکنش هتروپولی‌اسیدهای نشانده شده بریستر با اکسنده، کمپلکس هیدروپراکسید-پلی اکسومتال تشکیل می‌شود. در مرحله‌ی بعد این کمپلکس با داشتن اکسیژن‌های فعال، با حمله‌ی الکترون‌دوستی به آلکن واکنش را در جهت تولید اپوکسید مربوط پیش خواهد برد. مکانیسم احتمالی اپوکسایش با کاتالیزگر HPMo/AFNZ در شکل (۳-۲۳) نشان داده شده است. اتم مولیبدن در این واکنش به عنوان اسید لوپیس عمل می‌کند و با حذف بار جزئی بار متمرکز شده روی پیوند O-O تفکیک این پیوند را تسهیل می‌کنند. در نتیجه اتم اکسیژن نزدیک‌تر به مرکز فلزی برای حمله به پیوند دوگانه‌ی آلکن فعال می‌شود. بنابراین اکسیداسیون الکترون‌دوستی به وسیله اکسیژن دارای بار جزئی مثبت انجام می‌شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک‌کننده‌ی مناسب به شکل O-R را تشکیل می‌دهد. نتایج به‌دست آمده در بررسی توانایی کاتالیزوری و اثر پارامترهای مختلف با مکانیسم پیشنهادی کاملاً سازگار است و گواهی برای پذیرفتن این مکانیسم می‌باشد.

<sup>1</sup> misono



شکل (۳-۲۳): مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلو اکتن با استفاده از کاتالیزگر HPMo/AFNZ و اکسندهی TBHP.

با توجه به نتایج بررسی اثر حلال، مشخص شد که واکنش در حضور حلال‌های کوئوردینه شونده و حلال‌های غیر قطبی پیش نمی‌رود. حلال‌های کوئوردینه شونده با اشغال یکی از جایگاه‌های کوئوردینانسی فلز با اکسنده رقابت می‌کنند و مانع از تشکیل کمپلکس هیدروپراکسید-پلی اکسومتال خواهند شد. بنابراین حلال‌های دارای قطبیت مناسب و غیر کوئوردینه برای واکنش انتخاب شدند.

با توجه به داده‌های حاصل از بررسی آلکن‌های مختلف، هرچه دانسیته الکترون روی پیوند دوگانه بیشتر باشد، بازده واکنش بیشتر خواهد بود. این موضوع نیز تایید کننده‌ی حمله‌ی الکترون دوستی کمپلکس فعال به آلکن می‌باشد. بنابراین تمام نتایج به دست آمده با مکانیسم پیشنهادی مطابقت دارد.

### ۹-۲-۳ مقایسه توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPMo/AFNZ و

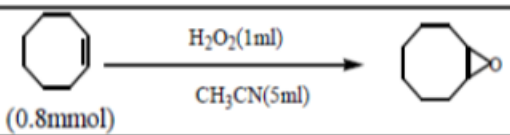
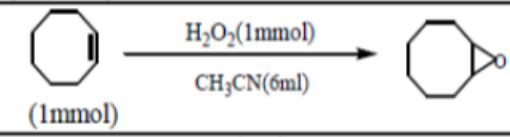
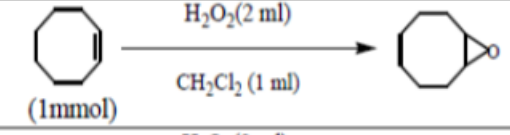
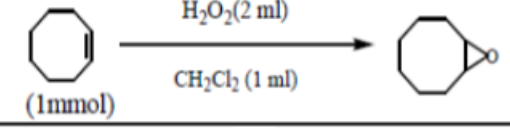
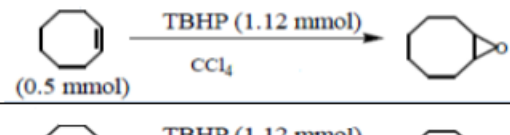
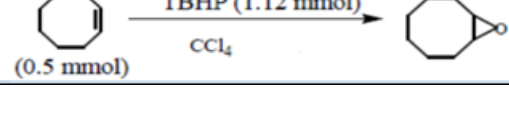
#### HSiMo/AFNZ با دیگر کاتالیزگرهای بر پایه پلی اکسومتال‌ها

مقایسه‌کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در این پژوهش با کاتالیزگرهای مشابه، در فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها در جدول (۳-۱۶) نشان داده شده است.

برای مقایسه کارایی کاتالیزگرهای تهیه شده با سایر کاتالیزگرها ابتدا بر اساس فرمول زیر پارامترهای بازده، میلی‌مول آلکن، زمان و میلی‌مول کاتالیزگر در نظر گرفته شد و پارامتر TOF که نشان دهنده کارایی کاتالیزگر بر حسب ( $h^{-1}$ ) بود بدست آمد. نتایج نشان دهنده آن است که کاتالیزگرهای تهیه شده در این پژوهش فعالیت کاتالیزوری را با بازده بالایی انجام داده‌اند.

$$TOF = \frac{\text{بازده} \times \text{میلی‌مول آلکن}}{\text{زمان} \times \text{میلی‌مول کاتالیزگر}}$$

جدول (۳-۱۶): مقایسه کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ با کاتالیزگرهای مشابه

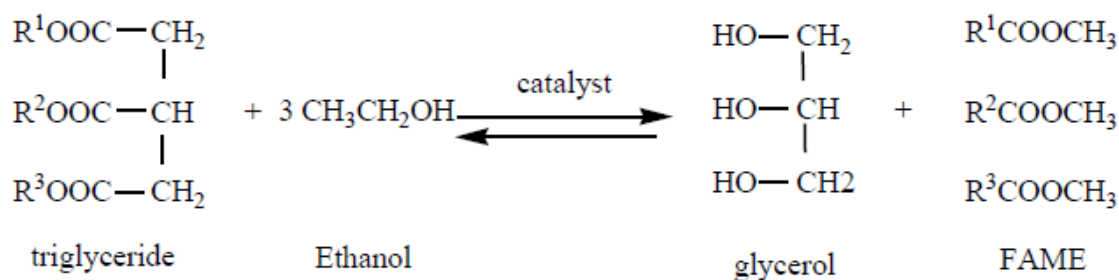
Catalyst	Reaction Condition	Time	yield (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Ref
Na <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ].14H <sub>2</sub> O/TiO <sub>2</sub> (2.86 μmol)	 (0.8mmol)	12 h	85	19.8	41
[TBA] <sub>4</sub> [SiW <sub>10</sub> O <sub>34</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (8 μmol)	 (1mmol)	24 h	93	4.84	42
SBA/HMPAMo <sup>a</sup> 25 mg (1.88 μmol)	 (1mmol)	12 h	71	31.47	43
SBA/HPMAW <sup>b</sup> 25 mg (1.88 μmol)	 (1mmol)	12 h	59	26.15	43
HSiMo-AFNZ 15 mg (46.2 μmol )	 (0.5 mmol)	3 h	98	35.5	—
HPMo-AFNZ 15 mg (49 μmol )	 (0.5 mmol)	2h	98	50	—

### ۳-۳ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ

و HSiMo/AFNZ در واکنش جابه جایی استری شدن روغن (تولید

#### بیودیزل)

واکنش کاتالیزوری جابه جایی استری شدن روغن با بکارگیری کاتالیزگرهای مورد نظر بر پایه شیوه گزارش شده در بخش ۲-۱-۹ انجام شد (واکنش ۳-۱). فاز روغنی حاصل از استخراج تقطیر شد و محصول برای بررسی و شناسایی جمع آوری گردید.

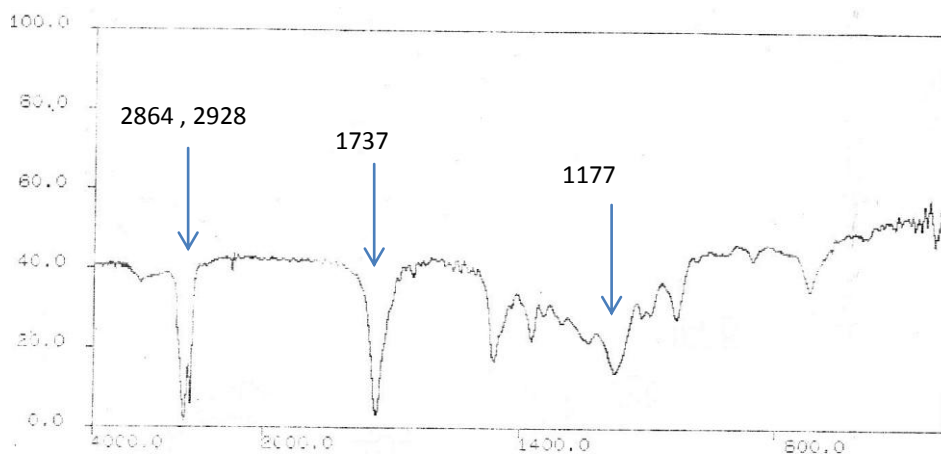


واکنش ۳-۱

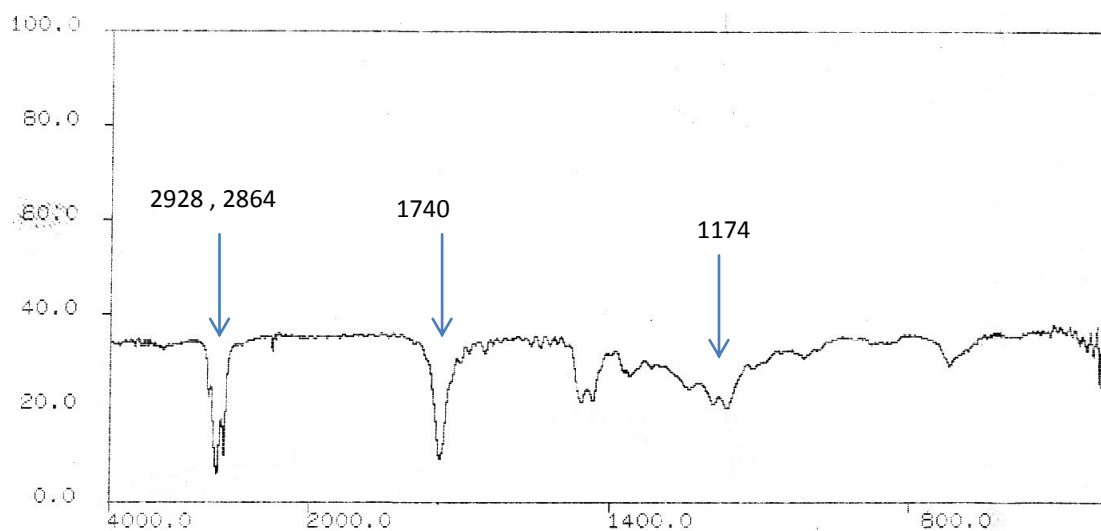
### ۳-۳-۱ شناسایی محصول واکنش جابه جایی استری شدن روغن

محصول اصلی واکنش پس از تقطیر فاز روغنی با طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. طیف IR محصول بیودیزل برای کاتالیزگرهای HPMo/AFNZ و HSiMo/AFNZ به همراه طیف IR روغن اولیه به ترتیب در شکل های ۳-۲۴ و ۳-۲۵ نشان داده شده است. مقایسه طیف ارتعاشی ماده ی اولیه با طیف ارتعاشی محصول گواه دیگری بر جابه جایی گروه استری است. در کاتالیزگر HPMo/AFNZ نوار مربوط به گروه کربونیل روغن در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۴۵، ظاهر شده است و با جابه جایی گروه گلیسرول با اتانول، این نوار به اندازه ی  $\text{cm}^{-1}$  ۸

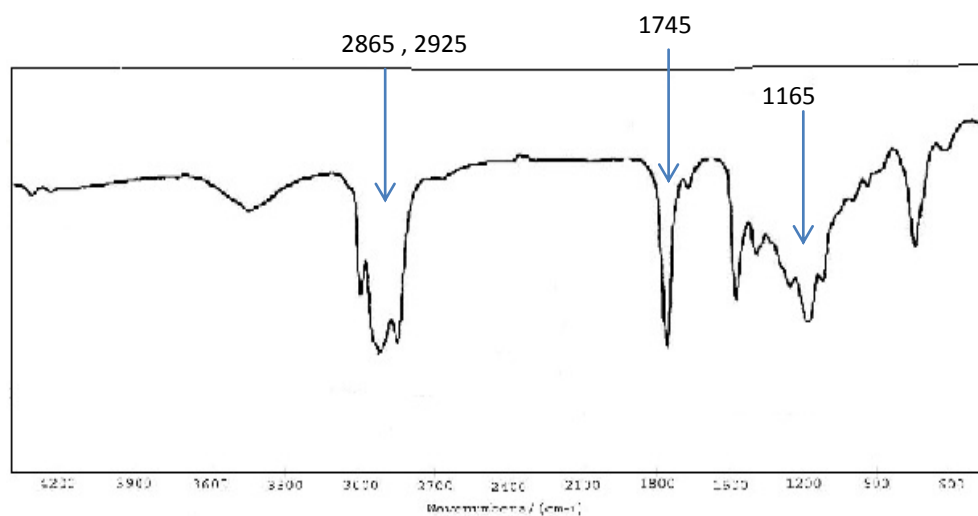
جابه‌جا می‌شود همچنین نوار مربوط به ارتعاش پیوند C-O-C استر از  $1165\text{ cm}^{-1}$  در ماده‌ی اولیه به  $1177\text{ cm}^{-1}$  در محصول جابه‌جا شده و گواه دیگری بر تعویض گروه استری با الکل می‌باشد. در طیف بیو دیزل دو نوار قوی ظاهر شده در ناحیه  $2928\text{ cm}^{-1}$  و  $2864\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوند C-H گروه  $\text{CH}_2$  موجود در ساختار مربوط می‌شوند. نوار مشاهده شده در  $1737\text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاش کششی گروه کربونیل اتیل استر نسبت داده می‌شود. نوار مشاهده شده در ناحیه  $1182\text{ cm}^{-1}$ ، به ارتعاش کششی متقارن پیوند C-O-C نسبت داده می‌شود. ارتعاش کششی نامتقارن این پیوند در ناحیه  $1033\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. برای کاتالیزگر HSiMo/AFNZ پدیده‌ی مشابهی رخ می‌دهد.



شکل (۳-۲۴): طیف IR بیو دیزل تولید شده با به‌کارگیری کاتالیزگر HPMo/ANFZ



شکل (۳-۲۵): طیف IR بیودیزل تولید شده با به کارگیری کاتالیزگر HSiMo/ANFZ



شکل (۳-۲۶): طیف IR روغن

### ۳-۲-۳ مکانیسم پیشنهادی واکنش جابه‌جایی استری شدن

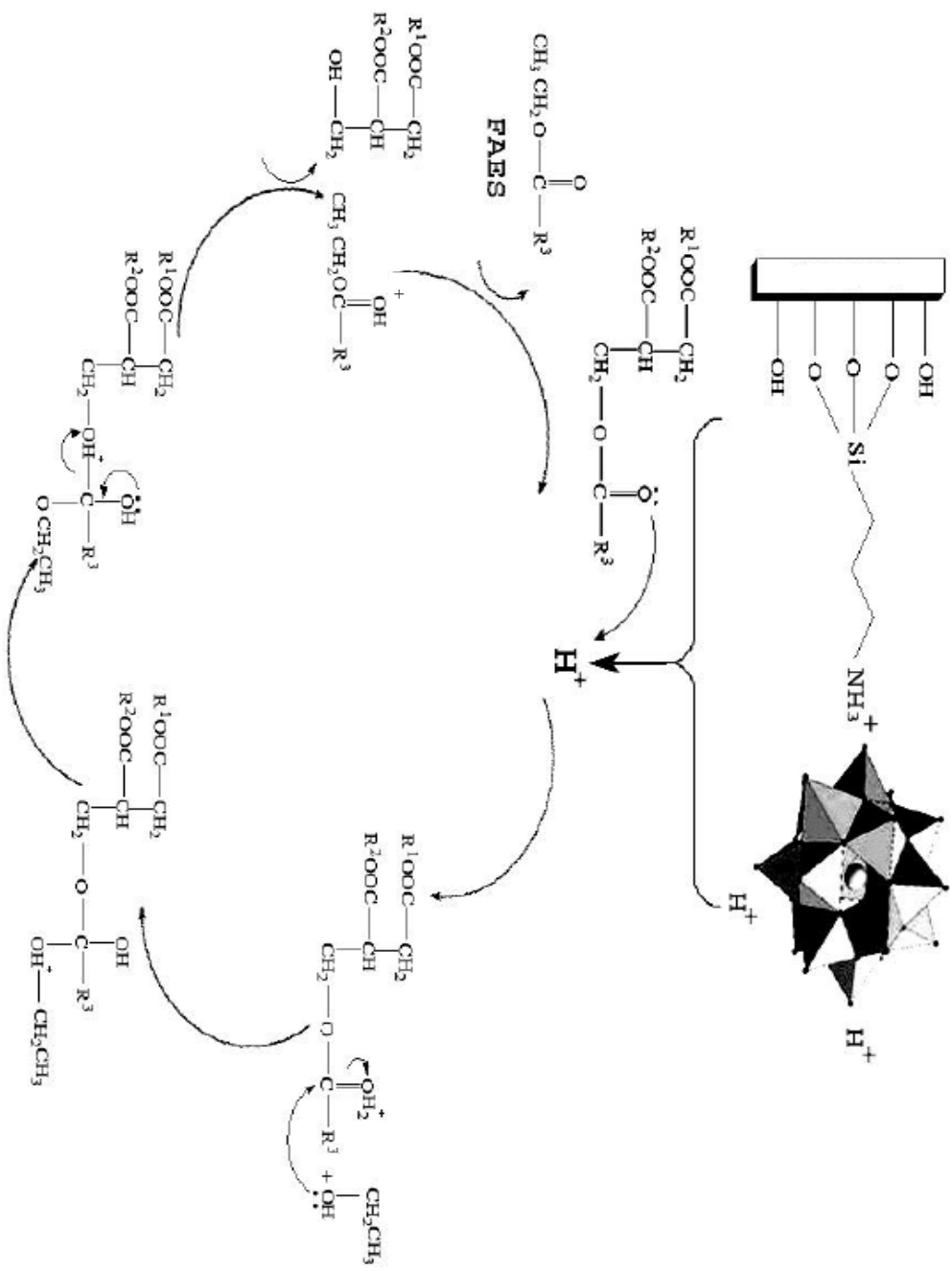
#### کاتالیزوری با کاتالیزگرهای HSiMo/AFNZ و HPMo/AFNZ

بر اساس پژوهش‌های انجام شده توسط لیو<sup>۱</sup>، مشخص شد که واکنش‌های جابه‌جایی استری کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی برونستد یا لوییس، از مسیر حمله‌ی هسته دوستی الکل به کربن گروه کربونیل پیش می‌رود. نقش پروتون در اسیدهای برونستد یا اتم‌های دارای خاصیت اسید لوییس، افزایش بار جزئی مثبت روی اتم‌های کربن گروه کربونیل می‌باشد. در این گونه واکنش‌ها کاتالیزگرهای اسیدی واکنش جابه‌جایی استرس شدن تری‌گلیسرید و استری شدن اسیدهای چرب آزاد را به طور هم‌زمان انجام می‌دهند. با توجه به قدرت اسیدی لوییس فلزات موجود در ساختار هتروپولی‌اسیدها با آرایش الکترونی  $d^0$  در لایه ظرفیت احتمال پیشرفت واکنش با ویژگی اسیدی لوییس فلزات موجود در ساختار هتروپولی‌اسیدها رد می‌شود و تنها مکانیسم محتمل برای واکنش جابه‌جایی استری با کاتالیزگرهای مورد نظر از طریق عمل‌کرد  $H^+$  قرار گرفته بر سطح هتروپولی‌اسید، با تشکیل یک گونه‌ی الکترون دوست پذیرفته می‌شود. مکانیسم پیشنهادی در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.

---

<sup>1</sup> Lio





شکل (۳-۳۷): مکانیسم احتمالی واکنش جابه‌جایی استری شدن تری‌گلیسرید با کاتالیزگرهای ناممکن HSiMo/AFNZ, HPMo/AFNZ

## ۳-۴ آینده نگری

اپوکسایش آلکن‌ها فرایند مهمی است که بر پایه آن می‌توان بسیاری از مواد صنعتی، حدواسط‌های شیمیایی و پیش‌ماده‌های دارویی را تهیه کرد. به کارگیری پلی‌اکسومتال‌ها به‌عنوان کاتالیزگر برای تهیه‌ی این دسته از مواد روش موثری می‌باشد که با حداقل تولید آلودگی همراه است. همچنین با نشانندن هتروپلی‌اسیدها بر روی نانو بسترهای معدنی و تولید کاتالیزگرهای هتروژن نه تنها مقاومت حرارتی و مساحت سطح این ترکیبات افزایش می‌یابد بلکه می‌توان آن‌ها را بعد از انجام واکنش بازیابی کرد و مجدداً برای انجام واکنش به‌کار برد. واکنش جابه‌جایی استری شدن بیودیزل نیز یکی از واکنش‌های مهم شیمیایی می‌باشد که اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این سوخت گیاهی به دلیل پاک بودن و کمترین میزان تولید آلودگی نسبت به سوخت‌های فسیلی تأثیر بسزایی در حفظ سلامت محیط زیست ایفا می‌کند. با به‌کارگیری کاتالیزگرهای هتروژن بر پایه هتروپلی‌اسیدهای دیگر مانند:  $[H_3PW_{12}O_{40}] \cdot n H_2O$ ,  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ,  $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$  و انواع دیگر هتروپلی‌اسیدها می‌توان تولید اپوکسیدها و همچنین بیودیزل را مورد بررسی بیشتری قرار داد. به‌کارگیری بسترهای کاتالیستی مختلف مانند: کربن فعال، زئولیت‌ها، انواع اکسیدهای معدنی و همچنین اکسیدهای ترکیبی تهیه شده از چندین فلز، روش‌های پیشنهادی برای تهیه انواع کاتالیزگرهای ناهمگن و تولید محصولات نام برده می‌باشد.

محاسبات

درصد نیتروژن به دست آمده از آنالیز ۰,۴۷۱٪ CHN=

$$\frac{? \text{ mmol N}}{1 \text{ g AFNZ}} = \frac{.0471 \text{ g}}{100 \text{ g AFNZ}} \text{ N} * \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \text{ N} * \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \text{ N} = 0.344 \text{ mmol N/g}$$

HPMo موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HPMo/AFNZ به دست آمده از آنالیز ICP=754 ppm

$$\frac{? \text{ mmol HPMo}}{1 \text{ g HPMo/AFNZ}} = \frac{754 \text{ mg}}{1 \text{ liter}} \text{ Mo} * .025 \text{ liter} * \frac{1 \text{ mmol}}{96 \text{ mg}} \text{ Mo} * \frac{1 \text{ mmol HPMo}/12 \text{ mmol Mo}}{0.05 \text{ g HPMo/AFNZ}} =$$

0.327 mmol HPMo/1 gr HPMo/AFNZ

HSiMo موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HSiMo/AFNZ به دست آمده از آنالیز ICP=712 ppm

$$\frac{? \text{ mmol HSiMo}}{1 \text{ g HSiMo/AFNZ}} = \frac{712 \text{ mg}}{1 \text{ liter}} \text{ Mo} * .025 \text{ liter} * \frac{1 \text{ mmol}}{96 \text{ mg}} \text{ Mo} * \frac{1 \text{ mmol HSiMo}/12 \text{ mmol Mo}}{0.05 \text{ g HSiMo/AFNZ}} =$$

0.308 mmol HSiMo/1 gr HSiMo/AFNZ

منابع:

- [1] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327–357.
- [2] M. Hutin, M. H. Rosnes, D. L. Long, L. Cronin, “Polyoxometalates: Synthesis and Structure – From Building Blocksto Emergent Materials”, *University of Glasgow, Glasgow, UK*, Elsevier Ltd, **2013**.
- [3] I. V. Kozhevnicov, “Catalysts for Fine Chemical Synthesis”, *John Wiley and Sons*, University of Liverpool, UK, **2002**.
- [4] Y. Kamiya, M. Sadakane, W. Ueda, “Heteropoly Compounds”, Elsevier Ltd, **2013**.
- [5] J. J. Carbo, C. Bo, J. M. Poblet, “Structure and Reactivity of Polyoxometalates”, Elsevier Ltd, **2013**.
- [6] A. Zurowski, “Cesium and Rubidium Salts of Keggin-type Heteropolyacids as Stable Meso-Microporous Matrix for anod Catalyst for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Direct Ethanol Fuel Cell”, Ph.D.Thesis, Camerino University, Italy, **2008**.
- [7] L. E. Briand, G.T. Baronetti, H. J Thomas, *Appl. Catal., A.*, **2003**, 256, 37–50.
- [8] M. T. Pope, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, *Department of Chemistry, Georgetown University, Washington*, Elsevier B.V. 38, **2008**.
- [9] J. T. Rhule, G. L. Hill, D. A. Judd, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 327-357.
- [10] G. A. Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **1974**, 13.
- [11] S.X. Xiao, J. Ji, T.L. Chen, T.X. Cal, G.S. Yan, *J. Mol. Struct.: Theochem.*, **1990**, 204, 33- 40.
- [12] N. Feng, A. Zheng, S. J. Huang, H. Zhang, N. Yu, C. Y. Yang, S. B. Liu, F. Deng, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 15464–15472.
- [13] B. Torok, A. Molnar, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1998**, 11, 381-396.
- [14] P. Sharma, A. Patel, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 7635–7641.
- [15] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier B.V., **2013**, 176, 157- 173.

- [16] V. B. Raghavendra. S. Naik, M. Antony, G. Ramalingam, M. Rajamathi, S. Raghavanw, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94, 1747–1755.
- [17] M. Bhagwat, V. Ramaswamy, *Mater. Res. Bull.*, **2004**, 39, 1627–1640.
- [18] S. H. Tolbert, B. L. Krisch, *Adv. Funct. Mater.*, **2003**.
- [19] S.K. Bhorodwaj, D. K. Dutta, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 53, 347–352.
- [20] F. Bamoharram, A. Ahmadpour, M. Heravi, M. Sane charkhi, *E-J. Chem.*, **2011**, 8, 689-696.
- [21] J. Livage, M. Jenty and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, **1988**, 18, 259.
- [22] S. Komarneni, *Curr. Sci.*, **2003**, 85, 12, 25.
- [23] W. L. Suchanek, R. E. Riman, *Adv. Sci. Technol.*, **2006**, 45, 184-193.
- [24] J. R. Creighton, P. Ho, "Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)" *ASM International.*, **2001**.
- [25] "Silane coupling agents" *Catalog Shin-Etsu Chemical Co., Ltd*, **3.2015**.
- [26] M. Bagherzadeh, S. Ghazali Esfahani, *Chem. Chem. Eng.*, **2010**, 17, 131-138.
- [27] E. Tebandeke, H. Ssekaalo, O. F. Wendt, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, **2013**, 7, 50-55.
- [28] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, M. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5136 –5141.
- [29] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 1944–1956.
- [30] S. Pathan, A. Patel, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 648–656.
- [31] N. K. Narkhede, S. Singh, A. U. Patel, *Green Chem.*, **2014**.
- [32] F. Guo, Z. Fang, "Biodiesel Production with Solid Catalysts, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies" *Chin. Acad. Sci.*, **2011**.
- [33] A.F. Gamelas, M.V. Cavaleiro, E. de Matos Gomes, M. Belsley, E. Herdtweck, *Polyhedron.*, **2002**, 21, 2537-2545.
- [34] S. Sheshmani, M. Arab Fashapoyeh, M. Mirzaei, B. abedi Rad, S. Nouri Ghortolmesh, M. Yousefi, *Indian J. chem.*, **2011**, 50, 1725- 1729.
- [35] M.H. Alizadeh, S.P. Harmalker, Y. Jeannin, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**. 107, 2662.
- [36] B. S. Lane, K. Burgess, "Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide", *Am. Chem. Soc.*, **2003**, 103.

- [37] P. Morin, B. Hamad, G. Sapaly, M.G. Carneiro Rocha, P.G. Pries de Oliveira, W.A. Gonzalez, E. Andrade Sales, N. Essayem, *Appl. Catal., A*, **2007**, 330, 69–76.
- [38] A. Alsalmeh, E. F. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *Appl. Catal.*, 2008, 349, 170–176.
- [39] S. A. Khorramie, M. A. Baghchesara, R. Lotfi, Sh. Moradi Dehagi, *Int.J.Nano Dim .*, **2012**, 2(4), 261-267.
- ۴۰- اشرفیان ا، (۱۳۹۲)، پایان نامه ارشد: "تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آنها" دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.
- [41] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor, E. Shams, H. Salavati, *Catal. Commun*, **2008**, 9, 1001–1009.
- [42] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, 44, 5136–5141.
- [43] Y. M. Sani, W. M. Ashri, W. Daud, and A. R. A. Aziz, *Appli. Catal*, **2014**, 470, 140-161.

## Abstract

Hetero-polyanions are anionic metal oxide clusters with the general formula of  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x \leq m$ ) in which M is usually tungsten or molybdenum. Polyoxometalates of the Keggin-type have been known for over 150 years. Bulk HPA as catalysts have low stability and surface area (1–10 m<sup>2</sup>/g). To improve these characteristics of the HPAs, they are usually supported on a suitable carrier that not only increases its thermal stability and available surface area but also improves its catalytic activity. Impregnation and adsorption which usually used for supporting HPAs on different carriers also suffers from gradual leaching of HPAs from the surface. So in this work, we have been tried to support HPAs to the surface of zirconia via covalent linkage. Amorphous zirconia was prepared by the hydrolysis of zirconium(IV)oxide chloride with dropwise addition of ammonia solution. Then the amorphous zirconia was covalently functionalized with trimethoxy silyl propyl amine. The phosphomolybdic and silicomolybdic HPAs also were prepared according to the reported procedures in reference and then they were supported on functionalized zirconia. The prepared catalysts were characterized by BET, TGA, UV-Vis spectroscopy, FT-IR spectroscopy, ICP and CHN analysis. Epoxides (oxiranes) are three-membered cyclic ethers that are prepared from alkenes by reaction with different peroxides and peracids. The catalytic epoxidation of alkenes is an important reaction in chemical industry since epoxides are versatile and important intermediates in the synthesis of fine chemicals and pharmaceuticals. The use of heterogenic catalyst could be improved separation process of catalyst which is very important especially for the pharmaceutical materials. In this work we have been used the epoxidation of cyclooctene as a model reaction with prepared catalysts. The various parameters such as type of solvent, type of oxidant, amount of oxidant and amount of catalyst were optimized for this reaction. The progress of these reactions was analyzed using gas chromatography (GC) during 30-180 minutes. The optimum conditions were found carbon tetrachloride as a solvent, 1.12 mmol TBHP as oxidant, and 20 mg catalysts for 0.5 mmol cycloocten at reflux temperature. At these conditions, the supported 12-molybdophosphoric acid reached near complete conversion during 2 hours. But, the supported 12-molybdosilicic acid reached near complete conversion during 3 hours. The experiments also showed that these catalysts could be recovered and reused up to 4 cycles. Heterogeneized heteropolyacids,  $H_3[PMo_{12}O_{40}]/ZrO_2$  and  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]/ZrO_2$  were shown to catalyze oil transesterification with ethanol in mild conditions and the product obtained was confirmed by IR analysis.

**Keywords:** Polyoxometalates, heteropolyacids, sol-gel, nano zirconia, epoxidation, alkenes, cyclooctene, trans esterification, bio diesel



University of Shahrood

School of Chemistry

**Preparation and characterization of  
heteropoly-acids supported on functionalized  
nano-zirconia with tri-methoxy silyl propyl  
amine and investigation of their catalytic  
application**

**Abbas Mirzaie**

**Supervisor:**

**Dr. Mahdi Mirzaee**

**September 2015**