





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی بسترهای کاتالیستی ساپورت شده توسط هتروپلی اسیدها و کاربرد آنها در واکنش های کاتالیتیکی

دانشجو:

مریم خسروی مقدم

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تیر ماه ۱۳۹۰

تقدیریم خالمانه

به پدر و مادرم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

به پاس قلب‌های بزرگشان که سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می‌گراید و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

به همسر مهربانم

به پاس همدلی‌های بی‌منتش، همیاری‌های ارزنده‌اش و محبت بی‌دریغش که پیمودن راه را بر من آسان گردانید.

به برادران عزیزم

همراهان لظت تلخ و شیرین زندگی‌ام، که همواره پشتیبان و حامی من هستند.

و همه آنان که دوستشان داریم.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

این دفتر بهانه ای است برای ارج نهادن به زحمات و بزرگواری های عزیزانی که در این دوران راهنما و یاورم بودند. آنانی که دست یاری مرا صمیمانه در دستان پرمهر خود فشردند.

از خانواده عزیزم که امکان علم آموختن را از کودکی تا به امروز فراهم فرام کردند و همواره در تمام مراحل زندگی حامی و پشتیبانم بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از تمامی معلمانم در تمام دوران‌های تحصیلم که بی‌وقفه در تعلیم من کوشیدند کمال تشکر را دارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی، که در تمام مراحل با صبر و حوصله و فروتنی وصف ناپذیر، دانش و تجربیات ارزنده خود را خالصانه در اختیارم قرار داده و با دقت و نکته سنجی فراوان در مراحل تکمیل و نوشتن این پایان نامه یاریم کردند، صمیمانه قدردانی می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان، استاد محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر پورامینی و جناب آقای دکتر طیبی که زحمت مطالعه و داوری پروژه را متقبل شدند نهایت تشکر را دارم.

از جناب آقای مهندس وحید کلی، مرحوم جناب آقای حسین قربانی و سرکار خانم برنجی که کمال همکاری را با اینجانب داشتند قدردانی می‌نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی به خصوص سرکار خانم جعفری تشکر می‌کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی های خوبم که خالق بهترین، لطیف ترین و ماندگارترین خاطرات من بودند بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می‌کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

چکیده

در این تحقیق قابلیت جذب هتروپولی اسیدهای مختلف ($H_4SiW_{12}O_{40}$ ، $H_3PW_{12}O_{40}$) و ZrO_2 برای تثبیت شدن روی پودرهای اکسید فلزی گوناگون (TiO_2 تجاری، سل-ژل و هیدروترمال) بررسی گردید. تثبیت شدن هتروپولی اسید روی سطح اکسیدهای فلزی به وسیله طیف‌بینی IR و UV-Vis، آنالیز حرارتی و SEM بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد TiO_2 تجاری توانایی جذب هتروپولی اسید را ندارد و در میان پودرهای ZrO_2 مختلف، نمونه‌ی تهیه شده به روش سل-ژل توانایی بیشتری برای جذب هتروپولی اسید دارد. از طرفی، داده‌های UV-Vis نشان داد هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از کاتالیزگر تهیه شده به روش تلقیح واجذب می‌شود، اما در مورد کاتالیزگر تهیه شده به روش تلقیح مرطوب واجذبی وجود نداشت. در این راستا ZrO_2 سل-ژل بعد از تلقیح مرطوب با $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ برای واکنش کاتالیزی استری شدن n-بوتانول، s-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال استفاده شد. بازده واکنش‌های آلی به وسیله آنالیز GC بررسی شد. در همه موارد، گزینش‌پذیری استرهای مربوطه ۱۰۰٪ بود. شرایط بهینه برای واکنش n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بررسی شد و مشخص گردید دمای $80^\circ C$ ، مقدار کاتالیزگر ۰/۲۵ گرم و نسبت مولی اسید به الکل ۲ بهترین نتایج را بدست می‌دهد. سایر واکنش‌ها در این شرایط بهینه انجام شدند. آنالیز GC نشان داد بازده واکنش استری شدن با الکل‌های مختلف بعد از ۲۴ ساعت به ترتیب زیر است: n-بوتانول (۷۲٪) < s-بوتانول (۴۵٪) < t-بوتانول (۱۸٪). از طرف دیگر خط راست حاصل از رسم $Ln(1-conversion)$ نسبت به زمان واکنش برای نسبت‌های مختلف n-بوتانول به اسید استیک در دمای $80^\circ C$ ، نشان داد سینتیک واکنش در این فرآیند کاتالیزی، درجه اول است. بررسی قابلیت بازیابی، نشان داد که کاتالیزگر حداقل بعد از دو سیکل پایدار است.

کلمات کلیدی: هتروپولی اسید، بسترهای اکسید فلزی، سل-ژل، هیدروترمال، جذب سطحی، تلقیح مرطوب، کاتالیست ناهمگن، واکنش استری شدن، مکانیسم ایلی-رایدل

Preparation and characterization of catalytic beds supported with hetero-poly acids and their application in catalytic reactions

(دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه گیلان، شهریور ۱۳۸۹)

Preparation and characterization of ZrO_2 supported $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ and its application in catalytic esterification reactions

(چهاردهمین سمینار شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، کیش، اسفند ۱۳۸۹)

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

۲	۱-۱- پلی اکسومتال ها
۲	۱-۱-۱- ایزوپلی آنیون $[M_mO_y]^{P-}$ فلزات واسطه
۳	۱-۱-۲- هتروپلی آنیون $[X_xM_mO_y]^{Q-}$ ($x \leq m$) فلزات واسطه X: هترواتم
۳	۲-۱- تاریخچه ی پلی اکسومتال ها
۵	۳-۱- ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد
۵	۱-۳-۱- ساختار نوع اول
۶	۱-۳-۱-۱- ساختار کگین
۷	۱-۳-۱-۲- ساختار ولز-داوسن
۷	۱-۳-۱-۳- ساختار آندرسون-وانس
۸	۱-۳-۱-۴- ساختار پرایسلر
۹	۱-۳-۱-۵- ساختار دکستر-سیلورتون
۹	۲-۳-۱- ساختار نوع دوم
۹	۳-۳-۱- ساختار نوع سوم
۱۱	۴-۱- پیوند در هتروپلی آنیون ها
۱۲	۵-۱- واپیچش هشت وجهی های اتم های الحاقی
۱۲	۶-۱- هتروپلی اسیدها
۱۳	۱-۶-۱- قدرت اسیدی
۱۴	۲-۶-۱- حلالیت
۱۵	۳-۶-۱- پایداری گرمایی
۱۶	۴-۶-۱- کاربردها
۱۶	۱-۴-۶-۱- تجزیه ای
۱۷	۲-۴-۶-۱- زیست شناختی
۱۷	۳-۴-۶-۱- کاتالیزی
۱۸	۷-۱- هتروپلی اسید نشانه شده روی بستر
۱۹	۸-۱- انواع بسترها
۱۹	۱-۸-۱- بستر SiO_2
۱۹	۲-۸-۱- بستر مزوپور MCM-41
۲۰	۳-۸-۱- بستر کربن
۲۰	۴-۸-۱- بستر TiO_2
۲۱	۵-۸-۱- بستر ZrO_2
۲۱	۶-۸-۱- بستر Al_2O_3
۲۲	۹-۱- روش های تهیه بستر
۲۲	۱-۹-۱- فرآیند سل-ژل
۲۳	۲-۹-۱- فرآیند هیدروترمال
۲۳	۱۰-۱- فرآیند کاتالیزی اسیدی با هتروپلی اسیدها

- ۱۱-۱- انواع واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن ۲۴
- ۱۱-۱-۱- فرآیند کاتالیزی در سطح ۲۵
- ۱۱-۱-۲- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر (I) ۲۵
- ۱۱-۱-۳- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر (II) ۲۵
- ۱۲-۱- واکنش استری شدن ۲۶
- ۱۳-۱- کاربردهای استرها ۲۸
- ۱۴-۱- هدف ۲۹

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده ۳۱
- ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ۳۳
- ۲-۲-۱- طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ۳۳
- ۲-۲-۲- طیف‌سنج مادون قرمز (IR) ۳۳
- ۲-۲-۳- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ۳۳
- ۲-۲-۴- دستگاه SEM ۳۳
- ۲-۲-۵- دستگاه XRD ۳۴
- ۳-۲- تهیه ترکیبات ۳۴
- ۳-۲-۱- تهیه هتروپلی اسید $\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ۳۴
- ۳-۲-۲- تهیه هتروپلی اسید $\text{H}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VWO}_{40}]$ ۳۵
- ۳-۲-۳-۱- تهیه ترکیب $\alpha\text{-Na}_{15}\text{SiW}_9\text{O}_{34}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ۳۵
- ۳-۲-۳-۲- تهیه ترکیب $\text{K}_8[\alpha\text{-SiMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ۳۵
- ۳-۲-۳-۳- تهیه ترکیب $\text{K}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ۳۶
- ۳-۲-۳-۴- تهیه هتروپلی اسید $\text{H}_5[\alpha\text{-SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}]$ ۳۶
- ۳-۳-۲- تهیه ZrO_2 به روش سل-ژل ۳۶
- ۴-۲- بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدها روی بسترهای اکسیدهای معدنی ۳۷
- ۴-۲-۱- بررسی جذب هتروپلی اسید $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل ۳۸
- ۴-۲-۲- بررسی جذب هتروپلی اسید $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ روی انواع بسترهای ZrO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال ۳۸
- ۴-۲-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل ۳۹
- ۴-۲-۴- بررسی جذب هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل ۳۹
- ۴-۲-۵- بررسی جذب هتروپلی اسیدهای $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ، $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ و $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ روی بستر TiO_2 تجاری ۴۰
- ۴-۲-۵- نشانند هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل به روش تلقیح و بررسی امکان واجذب کاتالیزگر ۴۰
- ۴-۲-۵-۱- تهیه کاتالیزگر هتروژن $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ نشانده شده روی بستر ZrO_2 سل-ژل به روش تلقیح ۴۰
- ۴-۲-۵-۲- بررسی امکان واجذب هتروپلی اسید از کاتالیزگرهای $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ تهیه شده به روش تلقیح و تکلیس شده در دماهای مختلف ۴۱
- ۴-۲-۵-۳- تهیه محلول‌های استاندارد ۴۱
- ۴-۲-۶- واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ تهیه شده به روش تلقیح ۴۲

- ۷-۲- تهیه کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ و شناسایی آن..... ۴۲
- ۱-۷-۲- نشانند $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل به روش تلقیح مرطوب..... ۴۲
- ۲-۷-۲- شناسایی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ۴۳
- ۸-۲- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر..... ۴۳
- ۱-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH در حضور کاتالیزگر هموزن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ۴۳
- ۲-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH بدون حضور کاتالیزگر..... ۴۴
- ۳-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH در حضور بستر ZrO_2 به عنوان کاتالیزگر..... ۴۴
- ۴-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ۴۵
- ۱-۴-۸-۲- بررسی اثر دما..... ۴۵
- ۲-۴-۸-۲- بررسی اثر نسبت واکنش دهنده‌ها..... ۴۶
- ۳-۴-۸-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر..... ۴۷
- ۵-۸-۲- واکنش استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ۴۷
- ۶-۸-۲- بررسی واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر ZrO_2 در طی واکنش استری شدن n-BuOH..... ۴۸
- ۷-۸-۲- بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-BuOH..... ۴۹

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای TiO_2 و ZrO_2

- ۱-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی انواع بسترهای ZrO_2 ۵۲
- ۱-۱-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۵۲
- ۲-۱-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۲
- ۲-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجاری..... ۶۴
- ۱-۲-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۶۴
- ۲-۲-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۴
- ۳-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر زیرکونیای سل-ژل..... ۶۷
- ۱-۳-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۶۷
- ۲-۳-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۶۹
- ۴-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجاری..... ۷۲
- ۱-۴-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۷۲
- ۲-۴-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۷۲
- ۵-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل..... ۷۵
- ۱-۵-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۷۵
- ۲-۵-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۷۸
- ۶-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجاری..... ۸۱
- ۱-۶-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis..... ۸۱
- ۲-۶-۳- بررسی نتایج طیف IR..... ۸۱
- ۷-۳- نتیجه‌گیری..... ۸۴

بخش دوم: بررسی اثر کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش‌های استری

شدن

- ۸-۳- نشانند هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل به روش تلقیح و بررسی امکان واجذب کاتالیزگر از سطح بستر..... ۸۶
- ۱-۸-۳- تهیه کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح..... ۸۶
- ۲-۸-۳- بررسی امکان واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر ZrO_2 سل- ژل در نمونه‌های تهیه شده به روش تلقیح و تکلیس شده در دماهای مختلف ۸۸
- ۹-۳- بررسی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح..... ۸۹
- ۱۰-۳- تهیه و شناسایی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح مرطوب..... ۸۹
- ۱۱-۳- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر..... ۹۳
- ۱-۱۱-۳- بررسی استری شدن n-بوتانول در حضور کاتالیزگرهای گوناگون..... ۹۳
- ۲-۱۱-۳- بررسی شرایط بهینه..... ۹۵
- ۱-۲-۱۱-۳- بررسی اثر دما..... ۹۵
- ۲-۲-۱۱-۳- بررسی اثر نسبت واکنش‌دهنده‌ها..... ۹۷
- ۳-۲-۱۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر..... ۹۸
- ۳-۱۱-۳- بررسی استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در شرایط بهینه ۹۹
- ۴-۱۱-۳- بررسی واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر ZrO_2 سل- ژل در طی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال..... ۱۰۲
- ۵-۱۱-۳- بررسی امکان بازیافت کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال ۱۰۳
- ۱۲-۳- بررسی سینتیک استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ۱۰۳
- ۱۳-۳- نتیجه‌گیری..... ۱۰۵
- ۱۴-۳- آینده‌نگری..... ۱۰۶
- پیوست..... ۱۰۹
- منابع..... ۱۱۹

فهرست اشکال

صفحه

شکل

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱-۱- ایزوپلی آنیون ها ۲
- شکل ۲-۱- ساختار کگین ۶
- شکل ۳-۱- ساختار ولز-داوسن ۷
- شکل ۴-۱- ساختار آندرسون-آوانس ۸
- شکل ۵-۱- ساختار آنیون پرایسلر ۸
- شکل ۶-۱- ساختارهای نوع اول، دوم و سوم ۱۰
- شکل ۷-۱- موضع اتم‌های اکسیژن در ساختار هتروپلی ۱۱
- شکل ۸-۱- موقعیت پروتون‌ها در هتروپلی اسید جامد آبدایی شده (الف) و آبدار (ب) ۱۳
- شکل ۹-۱- مسیره‌های تشکیل آلومینا ۲۲

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای ZrO_2 و TiO_2

- شکل ۱-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با ZrO_2 Sol-gel در زمان‌های مختلف ۵۳
- شکل ۲-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(A_1)$ در زمان‌های مختلف ۵۴
- شکل ۳-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(A_2)$ در زمان‌های مختلف ۵۵
- شکل ۴-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(B_1)$ در زمان‌های مختلف ۵۶
- شکل ۵-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(B_2)$ در زمان‌های مختلف ۵۷
- شکل ۶-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(C_2)$ در زمان‌های مختلف ۵۸
- شکل ۷-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZrO_2(D_2)$ در زمان‌های مختلف ۵۹
- شکل ۸-۳- درصد جذب هتروپلی HPW بر روی انواع بسترهای ZrO_2 (۱ سل-ژل $A_1(2)$ $B_1(3)$ $A_2(4)$ $D_2(5)$ $C_2(6)$ $B_2(7)$ ۶۰
- شکل ۹-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) ZrO_2 سل-ژل پس از جذب HPW و (c) ZrO_2 سل-ژل ۶۳
- شکل ۱۰-۳- طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجارتي در زمان‌های مختلف ۶۵
- شکل ۱۱-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) TiO_2 تجاری پس از تماس با HPW و (c) TiO_2 تجاری ۶۶
- شکل ۱۲-۳- طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر ZrO_2 سل-ژل در زمان‌های مختلف ۶۸
- شکل ۱۳-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) ZrO_2 سل-ژل پس از جذب $H_4SiW_{12}O_{40}$ و (c) ZrO_2 سل-ژل ۷۱
- شکل ۱۴-۳- طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف ۷۳
- شکل ۱۵-۳- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) تیتانیای تجارتي پس از تماس با $HSiW$ و (c) تیتانیای تجارتي ۷۴

شکل ۳-۱۶- طیف UV-Vis محلول $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر ZrO_2 سل- ژل در زمان‌های مختلف ۷۶

شکل ۳-۱۷- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (b) ZrO_2 سل- ژل پس از جذب $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و ZrO_2 سل- ژل ۸۰

شکل ۳-۱۸- طیف UV-Vis محلول $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف ۸۲

شکل ۳-۱۹- طیف IR (a) هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (b) تیتانیای تجاری پس از تماس با $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و (c) تیتانیای تجاری ۸۳

بخش دوم: بررسی اثر کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش‌های استری شدن

شکل ۳-۲۰- طیف‌های IR نمونه‌ی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تکلیس شده در دماهای (a) $100^\circ C$ (b) $200^\circ C$ (c) $300^\circ C$ (d) $400^\circ C$ ۸۷

شکل ۳-۲۱- نمودار آنالیز حرارتی نمونه‌ی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ۹۲

شکل ۳-۲۲- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزگر (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن ۹۴

شکل ۳-۲۳- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزور (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن (c) در حضور کاتالیزگر هموژن ۹۴

شکل ۳-۲۴- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در دماهای مختلف (a) $60^\circ C$ (b) $80^\circ C$ (c) $100^\circ C$ ۹۶

شکل ۳-۲۵- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در نسبت‌های مختلف الکل به اسید (a) ۲:۱ (b) ۱:۱ (c) ۱:۲ ۹۸

شکل ۳-۲۶- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در مقادیرهای مختلف کاتالیزور (a) 0.25 g (b) 0.125 g (c) 0.5 g ۹۹

شکل ۳-۲۷- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن s-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه ۱۰۰

شکل ۳-۲۸- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه ۱۰۰

شکل ۳-۲۹- نمودار پیشرفت واکنش استری شدن الکل‌های مختلف با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه ۱۰۱

شکل ۳-۳۰- نمودار $Ln(1 - conversion)$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۲:۱ ۱۰۴

شکل ۳-۳۱- نمودار $Ln(1 - conversion)$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱:۲ ۱۰۴

شکل ۳-۳۲- نمودار $Ln(1 - conversion)$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱۰۵

فهرست جداول

صفحه	جدول
	فصل اول: مقدمه
۱۴	جدول ۱-۱- مقایسه ثابت تفکیک هتروپلی اسیدها با اسیدهای معدنی در استون در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۲	جدول ۱-۲- مشخصات انواع ZrO_2 سنتز شده به روش هیدروترمال.....
۳۳	جدول ۲-۲- مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی.....
۳۸	جدول ۳-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی بستر ZrO_2 سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....
	جدول ۴-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی انواع بسترهای ZrO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال در طی زمان‌های مختلف.....
۳۸	جدول ۵-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HSiW روی بستر ZrO_2 سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....
	جدول ۶-۲- مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل در طی زمان‌های مختلف.....
۳۹	جدول ۷-۲- میزان جذب و درصد واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ برای نمونه های تکلیس شده در دماهای $100^\circ C$ و $200^\circ C$
۴۱	جدول ۸-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح پس از ۶ ساعت.....
۴۲	جدول ۹-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ به صورت هموزن در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۳	جدول ۱۰-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بدون حضور کاتالیزگر در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۴	جدول ۱۱-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر ZrO_2 در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۴	جدول ۱۲-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به صورت هتروژن در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۵	جدول ۱۳-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در دماهای مختلف در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۶	جدول ۱۴-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ با نسبت‌های مختلف واکنش‌دهنده‌ها در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۶	جدول ۱۵-۲- بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۷	جدول ۱۶-۲- بازده واکنش استری شدن s-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.....
۴۸	جدول ۱۷-۲- نتایج حاصل از بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-بوتانول.....
۴۹	

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

بخش اول: بررسی جذب انواع هتروپلی اسیدهای کگین روی بسترهای TiO_2 و ZrO_2

- جدول ۳-۱- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید HPW روی بسترهای مختلف زیرکونیا ۶۰
- جدول ۳-۲- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ۶۲
- جدول ۳-۳- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید HSiW روی بستر ZrO_2 سل- ژل بعد از ۲۴ ساعت ۶۷
- جدول ۳-۴- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ۶۹
- جدول ۳-۵- درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل در چند زمان مختلف ۷۷
- جدول ۳-۶- اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ ۷۸

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- پلی اکسومتال‌ها

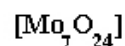
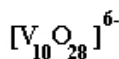
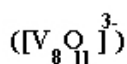
پلی اکسومتال‌ها به بزرگترین دسته کلاسترهای آنیونی فلز-اکسیژن تعلق دارند [۱-۳]. تشکیل پلی اکسومتال‌ها به وسیله فرایند خود تجمعی در محلول آبی اسیدی (معادله‌های ۱-۱ و ۲-۱) به خوبی شناخته شده است و می‌تواند به صورت یک جامد از کاتیون‌های خاص خود مانند H^+ ، NH_4^+ ، یون فلزات قلیایی و غیره جدا شود.



به طور کلی دو نوع پلی اکسومتال وجود دارد [۱،۲] که در زیر به آن اشاره می‌شود.

۱-۱-۱- ایزوپلی آنیون $[\text{M}_m\text{O}_y]^{P-}$ (M: فلزات واسطه)

ایزوپلی آنیون‌ها از کاتیون‌های فلزات واسطه در بالاترین حالت اکسایش آن و یون‌های اکسید تشکیل شده‌اند که مطابق معادله (۱-۱) با اسیدی کردن محلول اکسی آنیون‌هایی نظیر WO_4^{2-} ، MoO_4^{2-} و VO_4^{3-} به وجود می‌آیند. این گونه‌ها محدوده‌ی وسیعی از آنیون‌های کوچک نظیر $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ ، $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ تا آنیون‌های غول پیکر نظیر $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{528}\text{H}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{80}]^{16-} \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ [۴،۵] که به کلاسترهای «چرخ غول پیکر»^۱ معروف هستند را دربر می‌گیرد. شکل (۱-۱) تعدادی از ایزوپلی آنیون‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱): ایزوپلی آنیون‌ها [۲]

^۱ - 'Griant Wheel' Clusters

۱-۲-۱- هتروپلی آنیون $[X_xM_mO_y]^{q-}$ ($x \leq m$): فلزات واسطه X: هترواتم)

هتروپلی آنیون‌ها دارای اتم اکسیژن، در مواردی دارای اتم هیدروژن و اتم‌هایی از حداقل دو عنصر دیگر در حالت‌های اکسایش مثبت هستند [۶،۷]. معمولاً در کمپلکس‌های هتروپلی یک نوع اتم در حالت اکسایش مثبت تحت عنوان اتم‌های الحاقی سهم بیشتر و اتم یا اتم‌های دیگری در حالت اکسایش مثبت تحت عنوان هترواتم‌ها، سهم کمتری در کمپلکس دارند. بیشتر اتم‌های الحاقی Mo و W هستند و گاهی اوقات V و Nb و یا مخلوطی از این عناصر با بالاترین حالت اکسایش (d^0, d^1) به عنوان اتم‌های الحاقی در هتروپلی آنیون‌ها عمل می‌کنند. تقریباً تمام عناصر جدول تناوبی می‌توانند به آنیون هتروپلی متصل شوند مانند $P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}, B^{III}$ و غیره.

Mo(VI) و W(VI) می‌توانند بهترین پلی‌اکسومتال را تشکیل دهند؛ چون از نظر شعاع آنیون و بار و همچنین در دسترس داشتن اربیتال خالی برای تشکیل پیوند π فلز اکسیژن مطلوب هستند [۳].

۱-۲- تاریخچه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها

اولین گزارش پلی‌اکسومتال‌ها مربوط به ۱۲-مولیبدوفسفات آمونیوم است که در سال ۱۸۲۶ میلادی توسط برزلیوس^۱ ارائه شد [۸]. بعدها در سال ۱۸۴۸ اسوانبرگ^۲ و استراو^۳ این ترکیب را در شیمی تجزیه به عنوان پایه‌ای برای تعیین فسفر که در آن زمان استفاده زیادی داشته، معرفی کردند. تا سال ۱۹۰۸ تقریباً ۷۵۰ ترکیب هتروپلی گزارش شده بود و توسط ۲۵۰ نفر مورد تجزیه قرار گرفت. نتیجه این تلاش‌ها به دست آوردن نسبت ۶ به ۱ یا ۱۲ به ۱ برای اتم مرکزی به هترواتم بود. ورنر^۴ [۹] میولاتی^۵ [۱۰]، روسنهیم^۶ [۱۱] و پائولینگ^۷ [۱۲] براساس چند وجهی‌های مشترک در اکسیژن-

¹ Berzelius

² Svanberg

³ Strave

⁴ Werner

⁵ Miolati

⁶ Rosen hiem

⁷ Pauling

فلز ساختارهایی را پیشنهاد کردند. با استفاده از نظریه پائولینگ مشخص شد W^{VI} و Mo^{VI} شعاع‌های بلوری مناسب برای کوئوردیناسیون هشت وجهی با اتم‌های اکسیژن دارند و ساختار ۱۲:۱ برای این کمپلکس‌ها در نظر گرفته شد. در حالی که پائولینگ تنها اشتراک از طریق گوشه را پیش بینی کرده بود، کگین^۱ در سال ۱۹۳۳ ساختار $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ را با الگوی پرش پرتو ایکس حل کرد و تأیید کرد که ساختار بر اساس واحدهای WO_6 است و اشتراک از طریق لبه نیز وجود دارد. به وسیله پرش پرتو ایکس تعداد زیادی از ساختارهای هتروپلی شناخته شده است [۱۳]. اوانس^۲ به وسیله تعیین ساختار تک بلور $[TeMoO_{24}]^{6-}$ با اشعه X در سال ۱۹۴۸ توانست نوع دیگری از ساختار آنیون هتروپلی را که امروزه آندرسون-اوانس^۳ نامیده می‌شود تعیین کند [۱۴]. داوسن^۴ ساختار آنیون هتروپلی ۱۸:۲ $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ را که با نام ولز-داوسن^۵ معروف است، گزارش کرد [۱۵]. در سال ۱۹۶۸ دکستر و سیلورتون^۶ ساختار آنیون $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ را به وسیله پرش اشعه X تعیین کردند و نشان دادند که هترواتم بزرگ Ce در مرکز بیست وجهی CeO_{12} قرار گرفته است [۱۶]. تا سال ۱۹۷۰ میلادی شیمی پلی‌اکسومتال‌ها توسعه بیشتری پیدا کرد. این دوره به تلاش گسترده‌ی تعدادی از گروه‌ها و مخصوصاً سوچای^۷ (فرانسه)، ریپان^۸ (رومانی)، اسپیتسین^۹ (روسیه) و بیکر^{۱۰} (آمریکا) مربوط می‌شود. تحقیق روی پلی‌اکسومتال‌ها به عنوان کاتالیزگر در این سال شروع شد و موفقیت در کاربرد صنعتی کاتالیزگرهای پلی‌اکسومتال در سال ۱۹۸۰ میلادی با بدعت‌گذاری پژوهش در این زمینه، انقلابی ایجاد کرد و به سرعت پیشرفت کرد. در این سال‌ها چندین فرآیند شیمیایی صنعتی جدید با استفاده از کاتالیزگرهای پلی‌اکسومتال‌ها در ژاپن گسترش یافته و تجاری شدند [۱۷، ۱۸].

1- Keggin

2- Evans

3- Anderson - Evans

4- Dawson

5- Wells - Dawson

6- Dexter - Silverton

7- Souchay

8- Ripan

9- Spitsyn

10- Baker

بین سالهای ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰ تعداد گروه‌های تحقیقاتی که در زمینه شیمی پلی‌اکسومتال‌ها به فعالیت پرداختند افزایش چشم‌گیری داشت و تا سال ۱۹۹۵ ساختار تقریباً ۱۸۰ پلی‌اکسومتال به وسیله پراش اشعه X گزارش شد [۱۹].

کاربرد تکنیک‌های شناسایی مدرن برای درک بیشتر اصول ساختاری پلی‌اکسومتال‌ها و سایر خصوصیاتشان راهنمای مفیدی است. با وجود اینکه تلاش‌های بسیاری در این زمینه شده است، اما سوال‌های بسیاری مربوط به اصول ساختاری، مکانیسم تهیه و واکنش‌پذیری پلی‌اکسومتال‌ها هنوز پاسخ داده نشده است.

۱-۳- ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد

ساختار هتروپلی در حالت جامد از دیدگاه‌های متفاوتی قابل بررسی است. در هر دیدگاه بر نکته‌ای خاص تاکید می‌گردد و نگاه ویژه‌ای بر ساختار هتروپلی مد نظر قرار می‌گیرد که در ادامه مختصر شرح داده می‌شوند.

۱-۳-۱- ساختار نوع اول^۱

ترکیبات هتروپلی در حالت جامد شامل پلی‌آنیون، کاتیون و آب بلوری می‌باشند. هریک از این واحدهای ساختاری، ساختار نوع اول را تشکیل می‌دهند. با توجه به تعداد واحدهای هشت وجهی تشکیل دهنده، چهار نوع ساختار کگین، داوسن، پرایسلر^۲ و دکستر-سیلورتون شناخته شده است. در مرکز هریک از واحدهای هشت وجهی، اتم فلز واسطه مانند تنگستن و مولیبدن قرار می‌گیرد. اتم‌های اکسیژن در رأس‌ها قرار دارند. واحدهای هشت وجهی از طریق لبه، گوشه و وجه با هم اشتراک دارند [۱۳].

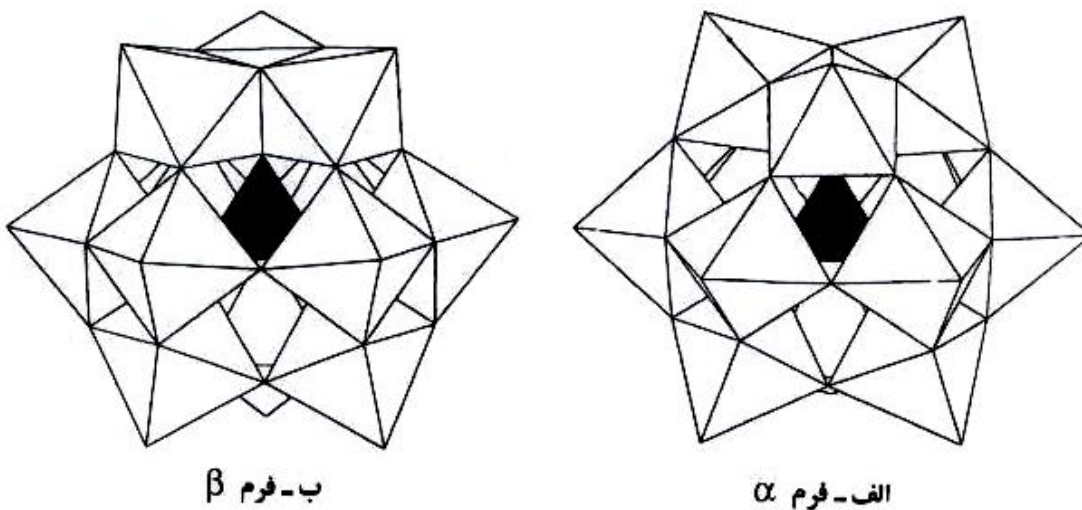
^۱ Primary Structure

^۲ Preyssler

۱-۳-۱-۱- ساختار کگین

هتروپلی آنیون با ساختار کگین اولین هتروپلی شناخته شده است [۲۰]. فرمول عمومی آن $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ است. X هترواتم، x درجه اکسایش هترواتم و M اتم الحاقی (معمولاً Mo^{VI} و W^{VI}) است. یون M^{VI} می‌تواند با یون‌های فلزی دیگری مانند V^V ، Co^{II} ، Zn^{II} و... جانشین شود.

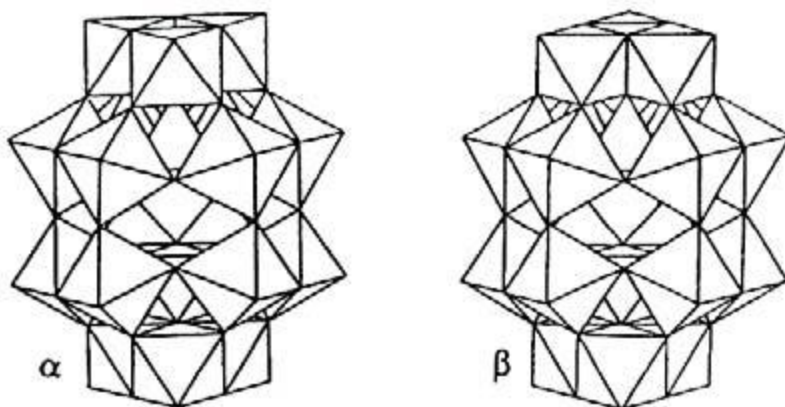
ساختار کگین چهار گروه سه تایی از هشت وجهی‌ها را با فرمول M_3O_{13} در بر می‌گیرد. به طوریکه هر هشت وجهی از طریق اشتراک‌های لبه‌ای به هشت وجهی‌های دیگر در یک گروه و از طریق رأس به گروه‌های دیگر متصل است. به این ترتیب در مرکز مولکول یک حفره‌ی چهار وجهی ایجاد می‌شود که هترواتم در آن قرار می‌گیرد. پنج ایزومر (α ، β ، γ ، δ ، ϵ) برای ساختار کگین وجود دارد که از چرخش $\frac{\pi}{3}$ یک، دو، سه یا چهار گروه هشت وجهی حاصل می‌شوند [۲۰، ۱۹، ۲۰].



شکل (۲-۱): ساختار کگین [۲۱]

۱-۳-۱-۲- ساختار ولز-داوسن

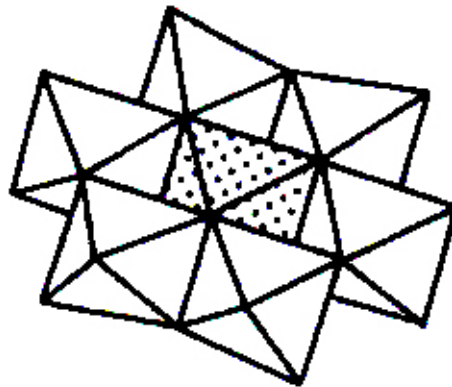
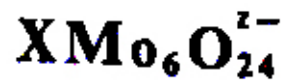
یکی از مشتقات ترکیبات هتروپلی، آنیون هتروپلی دیمر (۲:۱۸) ولز-داوسن است. فرمول کلی این هتروپلی‌ها به صورت $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$ است که در آنها ۱۸ اتم تنگستن یا مولیبدن در مراکز هشت وجهی‌ها و دو هترواتم نیز در حفره‌های چهار وجهی قرار دارند. آرایش هشت وجهی‌ها به صورتی است که دو ردیف شش تایی از آنها در موقعیت استوایی و دو ردیف سه تایی نیز در دو رأس قرار می‌گیرند. اتصال هشت وجهی‌ها از طریق رأس و لبه با نظم خاصی صورت می‌گیرد [۲۲]. چرخش 60° یکی از گروه‌های M_3O_{13} ایزومر α را به β تبدیل می‌کند [۲، ۱۵].



شکل (۱-۳): ساختار ولز-داوسن [۲۳]

۱-۳-۱-۳- ساختار آندرسون-اوانس

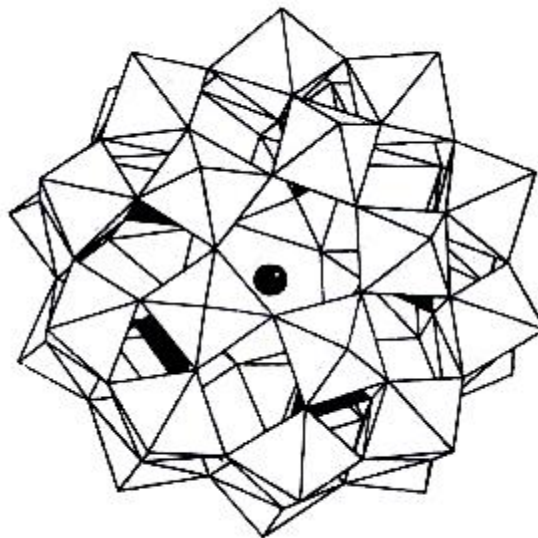
این ساختار دارای فرمول عمومی $[XM_6O_{24}]^{2-}$ است و ۶-هتروپلی آنیون نام گرفته است [۲، ۵، ۲۴] که شامل ۶ هشت وجهی MO_6 هم صفحه است که در یک حلقه از هشت وجهی‌های مشترک در لبه مرتب گردیده‌اند. این نوع آرایش باعث می‌شود که هترواتم در مرکز حلقه به صورت هشت وجهی قرار گیرد (شکل ۱-۴).



شکل (۴-۱): ساختار آندرسون-آوانس [۲]

۱-۳-۴- ساختار پرایسلر

این ساختار که شامل ۳۰ اتم تنگستن است طوری آرایش یافته که دارای یک محور می باشد. محصول فرعی سنتز $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ است [۱۳]. شکل (۵-۱) ساختار پرایسلر را نشان می دهد.



شکل (۵-۱): ساختار آنیون پرایسلر [۲۵]

۱-۳-۵- ساختار دکستر-سیلورتون

هتروپلی آنیون دکستر-سیلورتون یک دسته کوچک از آنیون‌های ۱۲-هتروپلی، $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ است. M در اینجا Mo(VI) و X، Ce(IV)، U(IV) و Th(IV) می‌باشد. در این آنیون اتم مرکزی به وسیله ۱۲ اتم اکسیژن، احاطه شده و یک بیست وجهی به وجود می‌آید. هشت وجهی‌های MO_6 در اشتراک‌های صفحه‌ای زوج، مرتب شده‌اند [۲،۱۶].

۱-۳-۲- ساختار نوع دوم^۱

ساختار سه بعدی حاصل از کنار هم قرار گرفتن کاتیون، آنیون و آب بلوری، ساختار نوع دوم را تشکیل می‌دهد [۱۳].

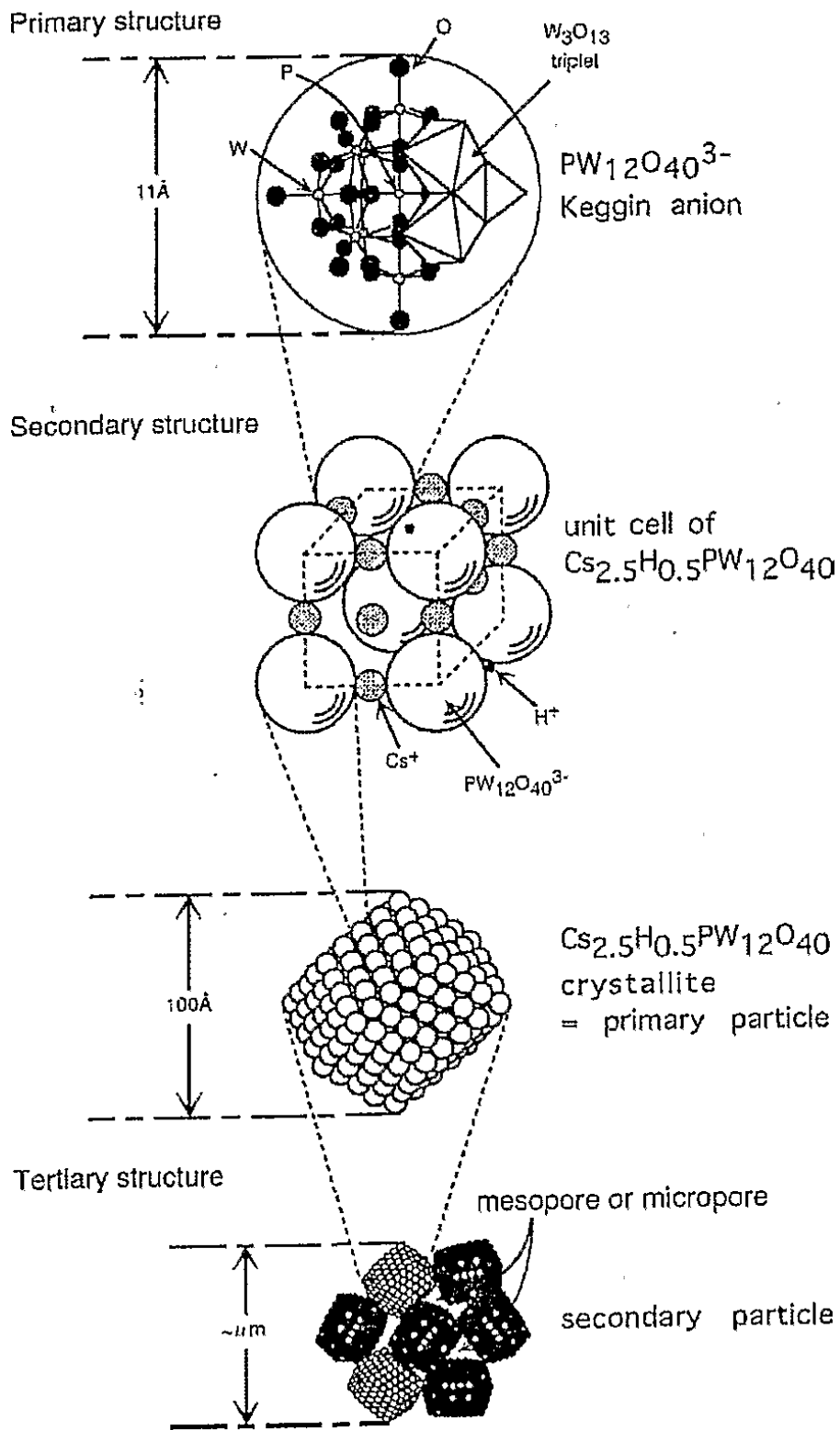
۱-۳-۳- ساختار نوع سوم^۲

اندازه‌ی ذرات بلور پلی آنیون، شکل حفره‌ها، توزیع پروتون‌ها در سطح ذره و مساحت سطح، تشکیل دهنده‌ی ساختار نوع سوم هستند. خاصیت کاتالیزی هتروپلی اسیدها در حالت جامد تحت تأثیر این ساختار است. نوع کاتیون به شدت روی این ساختار مؤثر است.

در شکل (۱-۶) ساختار نوع اول آنیون کگین و ساختار نوع دوم و سوم نمک سزیم آن مشاهده می‌شود. ذرات بلوری که قطری حدود ۱۰۰ آنگستروم داشته، ساختار نوع سوم را تشکیل می‌دهد. سلول واحد تشکیل دهنده‌ی این ذرات بلوری که نشانگر نحوه آرایش آنیون‌ها و کاتیون‌ها است، ساختار نوع دوم می‌باشد. ساختار نوع اول موقعیت اتم‌های موجود در یک هتروپلی را نشان می‌دهد [۱۳].

¹Secondary Structure

²Tertiary Structure



شکل (۶-۱): ساختارهای نوع اول، دوم و سوم [۱۳]

۴-۱- پیوند در هتروپلی آنیون‌ها

همان طور که در شکل (۷-۱) دیده می‌شود، در ساختار پلی‌اکسومتال‌ها سه نوع اتم اکسیژن وجود دارد:

۱- اتم‌های اکسیژن خارجی (O_d terminal) که با پیوندهای چندگانه به فلز متصل شده‌اند و به دو دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

الف) هشت وجهی‌هایی که دارای یک پیوند اکسیژن انتهایی هستند.

ب) هشت وجهی‌هایی که شامل دو پیوند با اکسیژن انتهایی می‌شوند [۲].

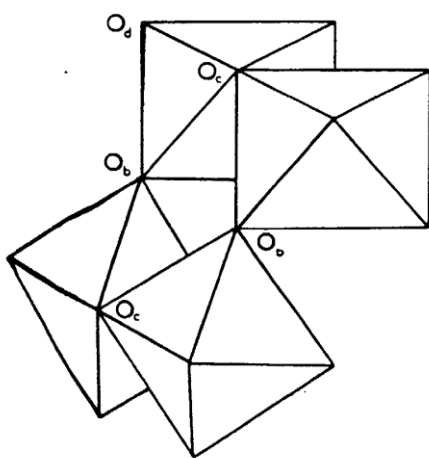
۲- اتم‌های اکسیژن پل که باعث اتصال چند وجهی‌ها (معمولاً هشت وجهی) در پلی‌اکسومتال‌ها می‌شوند.

الف) از طریق لبه‌ها (O_c edge-bridging)

ب) از طریق گوشه‌ها (O_b corner-bridging)

۳- اتم‌های اکسیژن درونی (internal) که به سمت مرکز چند وجهی بزرگ جهت‌گیری کرده‌اند.

اتم‌های الحاقی با اکسیژن انتهایی پیوندهای σ و π و با اکسیژن‌های پل و داخلی پیوند σ تشکیل می‌دهند.



شکل (۷-۱): موضع اتم‌های اکسیژن در ساختار هتروپلی [۲۲]

۱-۵- واپیچش هشت وجهی های اتم های الحاقی

اساس به وجود آمدن هتروپلی ها بر پایه تشکیل تعدادی هشت وجهی در اطراف هترواتم در محیط اسیدی است. بار مثبت زیاد اتم مرکزی باعث به وجود آمدن جاذبه‌ی شدید بین آن و اتم های اکسیژن بیرونی می شود [۲۶].

اتم های W، Mo و V با اکسیژن انتهایی پیوند دوگانه تشکیل می دهند. این پیوند دوگانه طول پیوند بین اتم مرکزی و اکسیژن های انتهایی را در هشت وجهی کم می کند. به طوری که اختلاف طول پیوند W-O اکسیژن های درونی و انتهایی بین ۰/۷ تا ۱ آنگستروم است. به علت کشیده شدن اتم های اکسیژن انتهایی به سمت اتم مرکزی در واحدهای هشت وجهی واپیچشی به وجود می آید. واپیچش هشت وجهی ها سبب می شود که یک هتروپلی با خصوصیات زیر داشته باشیم:

لایه بیرونی از اکسیژن های انتهایی تشکیل می شود و لایه زیرین و نزدیک به آن اتم های مرکزی هستند. نزدیکی این دو لایه به هم باعث ایجاد یک فضای خالی داخل اکسوانیون می شود و هترواتم های مختلفی می توانند در داخل این فضا قرار بگیرند و به وسیله ی اکسیژن های درونی احاطه شوند.

۱-۶- هتروپلی اسیدها

هتروپلی اسیدها جزء اسیدهای برونستد قوی به حساب می آیند و تعیین محل پروتون های اسیدی می تواند بر توجیه فعالیت کاتالیزی هتروپلی اسیدها کمک نماید [۲۷].

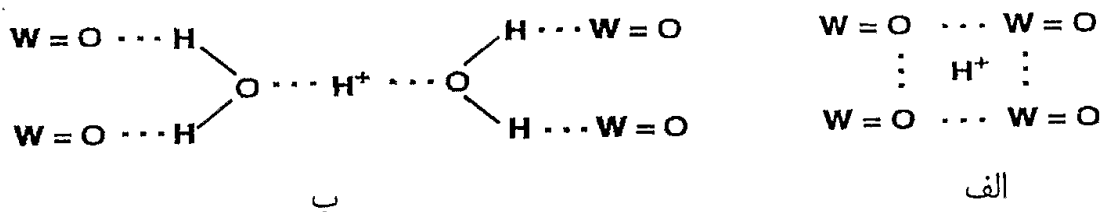
هتروپلی اسیدها در حالت جامد شامل واحدهای آنیونی هتروپلی و کاتیون های H^+ ، H_3O^+ یا $H_5O_2^+$ است. دو نوع پروتون اسیدی در هتروپلی اسید جامد یافت می شود که در شکل (۱-۸) نشان داده شده است.

(۱) پروتون های آبکافت شده ی استقرار نیافته ای که به یک پلی آنیون متصل است و به سرعت با پروتون های مولکول آب موجود در لایه آبدار تبادل می شوند.

۲) پروتون‌های آبکافت نشده‌ای که اطراف اکسیژن‌های بیرونی قرار دارند [۱۳].

شکل (۱-۸-ب) یک هتروپلی شش آبه از نوع کگین را نشان می‌دهد که هر پروتون به وسیله‌ی دو مولکول آب احاطه شده است و ارتباط آنها را با اکسیژن‌های انتهایی هتروپلی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی نمایش می‌دهد.

هتروپلی در محلول آبی پروتون‌های خود را به طور کامل آزاد می‌کند از این رو تحرک پروتون‌ها بیشتر می‌شود. با از دست دادن مولکول‌های آب در هتروپلی اسید پروتون‌های اسیدی موقعیت شکل (۱-۸-الف) را پیدا می‌کنند. هر یک از پروتون‌های اسیدی در مجاورت چهار اتم اکسیژن انتهایی از چهار مولکول مختلف (شبهه حالت هیدرات) قرار دارد [۲۷].



شکل (۱-۸): موقعیت پروتون‌ها در هتروپلی اسید جامد آبزدایی شده (الف) و آبدار (ب) [۱۳]

۱-۶-۱- قدرت اسیدی

هتروپلی اسیدها از سایر اسیدهای معدنی (آلومینو سیلیکات‌ها، زئولیت‌های HX و HY و حتی اسیدهای معدنی HCl, H₂SO₄, HNO₃ و HClO₄) قوی‌ترند. قدرت اسیدی هتروپلی‌ها در حالت جامد و در محلول به ترتیب زیر افزایش می‌یابد.



در جدول (۱-۱) ثابت تفکیک برخی هتروپلی‌ها در استون به همراه برخی اسیدهای معدنی آمده است [۱۳].

جدول (۱-۱): مقایسه ثابت تفکیک هتروپلی اسیدها با اسیدهای معدنی در استون در دمای ۲۵°C

اسید	pK ₁	pK ₂	PK ₃
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	۱/۶	۳/۰	۴/۰
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	۱/۸	۳/۲	۴/۴
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	۲/۰	۳/۶	۵/۳
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	۲/۰	۳/۶	۵/۳
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	۲/۱	۳/۹	۵/۹
H ₂ SO ₄	۶/۶		
HCl	۴/۳		
HNO ₃	۹/۴		

به طور کلی هتروپلی کگین اسید قوی‌تری نسبت به داوسن است و قوی‌ترین اسید کگین H₃PW₁₂O₄₀ است. در حالت بدون آب یک سوپر اسید است [۲۸].

قدرت و تعداد مراکز اسیدی هتروپلی‌ها تابع ساختار، ترکیب آنیون هتروپلی، میزان آبدار شدن آن و نوع بستر است. بررسی خواص اسیدی نمک‌های هتروپلی پیچیده‌تر از هتروپلی اسید است [۲۲]. هتروپلی اسیدها در حلال‌های آلی پایدارترند و برخی هتروپلی‌ها مانند فسفوتنگستیک اسید در آب به خصوص در غلظت‌های پایین تغییر ساختار می‌دهند.

در استون و اتانول پروتون اول به طور کامل تفکیک شده و در بیشتر موارد پروتون دوم نیز به طور کامل تفکیک می‌شود. اسیدهای هتروپلی از قبیل PW، SiMo، PMo در محلولی آبی به طور کامل تفکیک می‌شوند [۱۳].

۱-۶-۲- حلالیت

انرژی شبکه ترکیبات هتروپلی و انرژی حلالیت آنیون‌های آنها پایین است. هتروپلی اسیدها در آب و حلال‌های آلی دارای اکسیژن مانند الکل، اتر و غیره، محلول و در حلال‌های غیرقطبی مثل بنزن یا پترولیوم اتر نامحلول هستند.

نمک‌های هتروپولی با کاتیون‌های کوچک مانند Li^+ و Na^+ در آب محلول و با کاتیون‌های بزرگ مانند K^+ ، Cs^+ و NH_4^+ در آب نامحلولند. نمک‌ها با کاتیون‌های آلی بزرگ مانند تترا بوتیل آمونیوم در آب نامحلول و در حلال‌های آلی محلول هستند [۲].

ساختار هتروپولی در محلول به ماهیت حلال و اسیدیته محلول بستگی دارد. همان‌طور که اشاره شد، اسید کگین در محلول‌های آبی رقیق تغییر ساختار می‌دهد. هتروپولی اسیدها در محلول‌های اسیدی ضعیف پایدارند اما در محلول‌های اسیدی قوی آبکافت شده و اکسوکاتیون تشکیل می‌شود [۱۳].

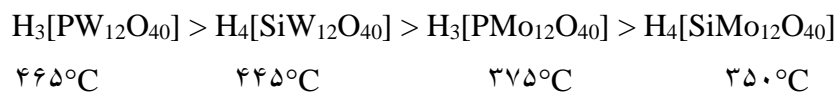
۱-۶-۳- پایداری گرمایی

پایداری حرارتی ترکیبات هتروپولی برای کاربردهای کاتالیزی در محیط همگن اهمیت زیادی دارد. بعضی از ترکیبات هتروپولی در دمای بالای $300-350^\circ\text{C}$ پایدار هستند که از این ترکیبات به عنوان کاتالیزگر در دمای بالا استفاده می‌شود. دمای تجزیه حرارتی به بسیاری از پارامترها مثل سرعت حرارت دادن، مقدار ماده، شکل بوته، خالص بودن ماده، اتمسفر و غیره بستگی دارد. بنابراین هنگام مقایسه پایداری حرارتی از منابع مختلف باید به این نکات توجه کرد. پایداری حرارتی به وسیله‌ی روش‌های آنالیز حرارتی TGA، DTA، DSC و سایر تکنیک‌ها مانند X-Ray، IR و MAS و NMR بررسی می‌شود.

آزمایش حلالیت برای تخمین پایداری ترکیبات هتروپولی روش ساده‌ای است که توسط تیسیدیانوز^۱ ارائه شد [۲۹]. به طوریکه اگر پس از حرارت دادن، ترکیب هتروپولی در آب محلول باشد، فرض می‌شود که ساختار آن سالم و دست نخورده است، در غیر اینصورت ترکیب تجزیه شده است.

^۱- Tisigdions

به طور کلی ترکیبات هتروپلی نوع کگین از سایر پلی اکسومتال ها پایداری حرارتی بیشتری دارند. دمای تجزیه‌ی بیشتر اسیدهای هتروپلی کگین به وسیله‌ی روش TGA مقایسه شده است که به ترتیب زیر کاهش می‌یابد [۳۰]:



تجزیه شدن هتروپلی اسید همراه با از بین رفتن خاصیت اسیدی است. بررسی تجزیه‌ی گرمایی هتروپلی $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ به وسیله $^{31}\text{PNMR}$ نشان داده است که ابتدا مولکول‌های آب موجود در بلور و سپس مولکول‌های آب موجود در ساختار هتروپلی خارج می‌شوند و در نهایت ترکیب $\text{PMo}_{12}\text{O}_{38.5}$ تشکیل می‌شود [۳۱]. این هتروپلی در دمای ۷۲۳ کلوین کاملاً تخریب می‌شود.

نکته قابل توجه دیگر این است که به طور کلی پایداری گرمایی هتروپلی اسیدهای دارای مخلوطی از اتم‌های مرکزی کمتر است. به عنوان مثال طیف بینی IR و NMR نشان داده است که یون V^{V} از سیستم $\text{H}_{3+x}\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) در دمای بالاتر از ۴۶۳ کلوین به هنگام ایفای نقش اکسندگی خارج می‌شود [۳۲-۳۵].

۱-۶-۴- کاربردها [۱۳]

کاربرد پلی اکسوانیون‌ها بر پایه‌ی خواص اکسایش، بار و وزن یونی زیاد است و از زوایای مختلف قابل بررسی است.

۱-۶-۴-۱- تجزیه‌ای

تشکیل، رسوب کردن و به ویژه کاهش هتروپلی مورد توجه است. اتم مرکزی با آرایش الکترونی d^0 داشتن پیوند دوگانه با اکسیژن به طور برگشت پذیر در pH و پتانسیل خاصی کاهش می‌یابد. بر

اثر کاهش، رنگ آبی شدیدی حاصل می‌شود. به همین دلیل هتروپلی‌ها را هتروپلی آبی می‌نامند و در رنگ‌سنجی کاربرد دارد. فواصل بین اتم‌های هتروپلی بعد از کاهش تغییر زیادی نمی‌کند. الکترون گرفته شده در کل ساختار نامستقر است و جریان الکترونی در هتروپلی کاهش یافته، به صورت حلقوی است. در ساختار کگین تمام هشت وجهی‌ها و در ساختار داوسن ۱۲ هشت وجهی استوایی در این فرایند شرکت می‌کنند. Mo^{VI} راحت تر از W^{VI} کاهش می‌یابد.

۱-۶-۴-۲- زیست شناختی

فسفوتنگستیک اسید معرف رسوب دهنده‌ی پروتئین‌ها، آلکالوئیدها و پیورین‌ها می‌باشد. فسفو تنگستیک و فسفومولیبیدیک در مطالعات فتوسنتزی به کار می‌روند. ترکیباتی از قبیل $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$ ، $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ و $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ خواص ضد توموری دارند.

۱-۶-۴-۳- کاتالیزی

این کاتالیزگرهای اسیدی نسبت به سایر اسیدهای معدنی اثرهای منفی زیست محیطی کمتری دارند و در زمینه شیمی سبز مطالعه می‌شوند. قدرت اسیدی این اسیدهای جامد در حد واسط‌های آلی بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر قدرت اسیدی سولفوریک اسید است. این ویژگی هتروپلی اسیدها باعث می‌شود از غلظت‌های کمتر کاتالیزگر و در دمای پایین‌تر استفاده کنیم. در زیر به خاصیت کاتالیزی هتروپلی در برخی واکنش‌های همگن اشاره می‌شود.

الف) آبدار کردن اولفین‌ها:

هتروپلی اسیدها، آبدار کردن اولفین‌های ۳ و ۴ کربنی را کاتالیز می‌کنند. آبدار کردن پروپن اولین فرایند صنعتی کاتالیزی با این اسید جامد است.

ب) استری شدن و واکنش‌های مرتبط با آن

هتروپلی‌های کگین و داوسن به طور گسترده در واکنش‌های استری شدن به کار گرفته شده‌اند. به طور معمول فعالیت کاتالیزی از ترتیب قدرت اسیدی پیروی می‌کند. تجزیه استرها نیز با این کاتالیزورها کاتالیز می‌شود.

ج) تراکم

سنتز بیس فنول از فنول و سنتز ویتامین‌های E، K₁ و C مثال‌هایی از واکنش‌های تراکمی است.

۱-۷- هتروپلی اسید نشانده شده روی بستر

قرار گرفتن هتروپلی بر روی بستر برای کاربرد کاتالیزی آن مهم است زیرا هتروپلی اسیدها به صورت توده مساحت سطحی کمی دارند (10^{-1} m²g⁻¹). از طرفی تهیه این ترکیبات پرهزینه بوده و جدا کردن آن‌ها بعد از واکنش در سیستم همگن بسیار مشکل است و در هر بار که مورد استفاده قرار گیرد قسمتی از آن هدر می‌رود. بنابراین تثبیت آن‌ها بر روی بستر اهمیت پیدا می‌کند و علاقه به نشان دادن آن روی اکسیدهای فلزی افزایش یافته است. با این عمل علاوه بر افزایش سطح مؤثر کاتالیزگر، جداسازی آن‌ها بعد از واکنش تسهیل می‌شود، همچنین پایداری حرارتی هتروپلی اسید نیز بالا می‌رود. با نشان دادن هتروپلی بر روی بستر تغییراتی در قدرت اسیدی، خواص اکسایشی-کاهشی و ساختار آن ظاهر می‌شود. به طور کلی وقتی درصد کم هتروپلی روی بستر باشد یک برهم‌کنش قوی بین هتروپلی و بستر به وجود می‌آید که حتی باعث تجزیه‌ی هتروپلی می‌شود. اما با استفاده از درصدهای بالا، هتروپلی خواصی را که در حالت خالص دارد حفظ می‌کند. NMR حالت جامد بهترین وسیله برای شناسایی هتروپلی‌ها روی بستر است [۲۲].

۱-۸- انواع بسترها

آلومینا (Al_2O_3)، تیتانیا (TiO_2)، سیلیکا (SiO_2)، زیرکونیا (ZrO_2)، کربن فعال شده و انواع مزوپورهای اکسیدهای نام برده به عنوان بستر هتروپلی اسیدها به کار گرفته شده است. نوع برهم کنش هتروپلی اسیدها با انواع بسترها تفاوت دارد. تاکنون بیشترین مطالعات روی سیلیکا انجام شده است زیرا نسبت به بقیه بسترها بی اثرتر است، با این حال با استفاده از درصدی کم هتروپلی اسیدها بر روی این بستر برهم کنش‌هایی که به تجزیه شدن می‌انجامد دیده شده است [۲۲، ۳۶].

۱-۸-۱- بستر SiO_2

بستر سیلیکا از طریق گروه‌های هیدروکسیل سطح با هتروپلی اسید برهم کنش دارد. بستر SiO_2 اسیدی‌تر از Al_2O_3 است پس برهم کنش آن با هتروپلی اسید به طور طبیعی ضعیف‌تر می‌باشد یعنی چسبندگی هتروپلی اسید بر روی سطح سیلیکا کم‌تر از چسبندگی آن بر روی آلومینا است. بنابراین پایداری هتروپلی روی بستر سیلیکا اندکی کاهش می‌یابد و مقدار هتروپلی باید از یک مقدار خاص بیشتر باشد تا تخریب نشود [۱۳].

۱-۸-۲- بستر مزوپور MCM-41

وارد کردن هتروپلی در کانال‌ها و حفره‌های زئولیت‌ها مشکل است زیرا حفره‌های آن‌ها با قطر کمتر از ۱۲ آنگستروم بسیار کوچک هستند در حالیکه هتروپلی نوع کگین که کوچکتر از هتروپلی داوسن است ۱۲ آنگستروم قطر دارد. اما به تازگی هتروپلی $H_3PW_{12}O_{40}$ را بر روی ترکیب MCM-41 از سیلیس خالص قرار داده‌اند. ترکیب MCM-41 به گروه مزوپورها تعلق دارد. مساحت سطح آن $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و دارای حفره‌های یک شکل و یکنواخت با اندازه حفره‌ی قابل کنترل بین

$100^{\circ}\text{A}-15$ است و می‌تواند انواع هتروپلی‌ها را در خود جای دهد [۳۷،۳۸]. نشانیدن هتروپلی اسید با درصد وزنی کم بر روی مزوپور مانند سایر بسترها با تجزیه شدن جزئی همراه است.

۱-۸-۳- بستر کربن

بستر کربن با اینکه گروه‌های هیدروکسیل برای تشکیل پیوند با هتروپلی اسید ندارد، اما قوی-ترین پیوند را با هتروپلی اسید می‌دهد. کربن الکترون پی دارد و می‌تواند آن را در اختیار هتروپلی اسید قرار دهد. مکانیسم این برهم‌کنش‌ها پیچیده است و هنوز به طور کامل شناخته نشده است. هتروپلی اسید روی بستر کربن به خوبی جذب می‌شود اما قدرت اسیدی به شدت کاهش می‌یابد. در کمتر از ۵ درصد وزنی، هتروپلی اسید روی بستر کربنی تخریب شده و برای کمتر از ۴۵ درصد وزنی، فاز بلوری از هتروپلی اسید روی بستر کربنی مشاهده نشده است [۱۳].

۱-۸-۴- بستر TiO_2

اکسید تیتانیم نیز یکی از بسترهای مناسب برای هتروپلی اسیدها، برای تشکیل کاتالیزگرهای اسیدی است. بستر TiO_2 از طریق گروه‌های هیدروکسیل سطح با هتروپلی اسید برهم‌کنش دارد [۱۳]. معمول‌ترین فازهای تیتانیا، آاناتاز و روتیل هستند. آاناتاز معمولاً به وسیله‌ی رسوب‌گیری تهیه و در زمینه کاتالیزی استفاده می‌شود [۳۹]. هتروپلی اسید $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ بر روی نانو حفره‌های TiO_2 با فاز آاناتاز تهیه گردیده و با روش‌های XRD، ^{31}P MAS NMR، TEM و ... شناسایی شده است. کاتالیزگر $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ در تخریب فتوکاتالیزی برخی معرف‌های آلی مانند آلیزارین، آبی اریوکروم و آبی متیلن (MB) بر اثر نور مرئی به کار رفته است [۱۳].

¹Nanopore

۱-۸-۵- بستر ZrO_2

بستر ZrO_2 از طریق گروه‌های هیدروکسیل سطح با هتروپلی اسیدها برهم‌کنش دارد. زیرکونیا فازهای بلوری مختلفی دارد: مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی. فاز بلوری مونوکلینیک در دماهای پایین‌تر ($< 1000^\circ C$) پایدار است، شکل مکعبی فقط در دماهای خیلی بالا ($> 2400^\circ C$) تشکیل می‌شود و فاز بلوری تتراگونال در این بین مشاهده می‌شود [۴۰].

فعالیت کاتالیزی و گزینش‌پذیری بر روی بستر اکسید زیرکونیم به روش تهیه‌ی آن بستگی دارد. افزایش اکسوانیون‌ها از قبیل BO_3^{3-} ، MoO_4^{2-} ، WO_4^{2-} و SO_4^{2-} به رسوب اکسید زیرکونیم باعث افزایش خاصیت اسیدی آن می‌شود به طوری‌که SO_4^{2-}/ZrO_2 از اسید کگین $H_3PW_{12}O_{40}$ هم قوی‌تر است [۴۱].

ترکیب $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ تهیه و در آلیل‌دار کردن آنیسول به کار رفته است. از طریق واجذب شدن آمونیاک ثابت شده که میزان ۱۵ درصد وزنی هتروپلی $H_3PW_{12}O_{40}$ بر روی بستر اکسید زیرکونیم نسبت به درصدهای وزنی ۲۰ و ۲۵ قدرت اسیدی بیشتری دارد [۱۳].

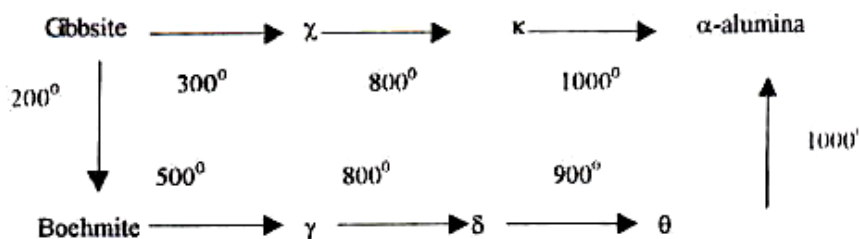
۱-۸-۶- بستر Al_2O_3

بستر آلومینا نیز از طریق گروه‌های هیدروکسیل سطح با هتروپلی اسیدها برهم‌کنش دارد. حتی در دمای $800^\circ C$ هم گروه‌های فعال هیدروکسیل بر روی آلومینا یافت می‌شود. آلومینا در دمای معمولی سه آبه است و گیبسیت^۱ نام دارد. با افزایش دما به ترتیب به بوهمیت^۲، α ، γ ، δ ، κ ، θ و α -آلومینا تبدیل می‌شود. تبدیل گیبسیت به فازهای دیگر از دو مسیر انجام می‌شود، اما در نهایت به α -آلومینا می‌رسد. شکل (۱-۹) مسیرهای تشکیل آلومینا را نشان می‌دهد [۱۳].

^۱Gibbsite

^۲Boehmite

هتروپلی اسید $H_3PMO_{12}O_{40}$ بر روی Al_2O_3 نشانده شده و مورد شناسایی قرار گرفته است. در طیف ^{31}P MAS NMR کاتالیزگر تهیه شده با درصد کمی از هتروپلی اسید ذکر شده بر روی بستر آلومینا دو نوار در $2/2$ و $5/7$ ppm مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به $[P_2Mo_5O_{24}]^{6-}$ و HPO_4^{2-} است و نشان از تغییر ساختار این هتروپلی بر روی این بستر دارد [۱۳].



شکل (۹-۱): مسیرهای تشکیل آلومینا [۱۳]

۹-۱- روش‌های تهیه بستر

در این بخش دو فرآیند سل-ژل و هیدروترمال که به طور گسترده‌ای جهت تهیه اکسیدهای معدنی به کار گرفته می‌شوند به اختصار شرح داده شده است.

۹-۱-۱- فرآیند سل-ژل

در فرآیند سل-ژل محلولی شامل پیش‌ماده‌های مولکولی، به وسیله‌ی یک واکنش شیمیایی به یک حالت سل و سپس ژل درآمده و سپس به وسیله‌ی خشک شدن و تکلیس یک ماده‌ی جدید تهیه می‌شود. در این میان تغییر دمای تکلیس باعث تغییر در شکل و اندازه ذرات حاصله و تغییر در خواص فیزیکی آنها می‌شود [۴۲-۴۴].

اصولاً دو روش کلی در این فرآیند وجود دارد. یکی استفاده از نمک‌های فلزی در محیط آبی و دیگری استفاده از آلکوکسیدهای فلزی در حلال‌های آلی که در هر دو حالت پس از هیدرولیز، گروه فعال M-OH حاصل می‌شود [۴۵].

۱-۹-۲- فرآیند هیدروترمال

هیدروترمال فرآیندی است که در طی آن در یک راکتور، تحت فشار خاصی از بخار آب که با دما کنترل می‌شود، هیدرولیز صورت گرفته و یک ترکیب یا ساختار خاص از پیش‌ماده‌های اکسید یا هیدروکسید فلزی به دست می‌آید. این فرآیند تاکنون در تهیه ترکیبات زیادی استفاده شده است. یکی از این موردها تهیه پودرهای سرامیکی کاملاً بلوری TiO_2 ، SiO_2 و ZrO_2 در دمای پایین است. استفاده از آلکوکسیدهای فلزی در این فرآیند محدود به هیدروترمال ژل حاصل از آبکافت آلکوکسید فلزی است [۴۶].

۱-۱۰-۱- فرآیند کاتالیزی اسیدی با هتروپلی اسیدها

واکنش‌های کاتالیزی اسیدی شامل محدوده‌ی وسیعی از واکنش‌های دهیدراته شدن، استری شدن، آلکیل‌دار کردن و آسیل‌دار کردن می‌شود که به طور عمومی به وسیله‌ی اسیدهای برونستد قدیمی نظیر H_2SO_4 ، HCl ، H_3PO_4 ، HNO_3 ، HF و اسیدهای لوئیس نظیر AlCl_3 ، BF_3 و ZnCl_2 انجام می‌شوند.

جایگزینی کاتالیزگرهای هموزن تجاری خورنده و پرخطر از نظر زیست محیطی با کاتالیزگرهای هتروژن به منظور رسیدن به تکنولوژی پاک یکی از اهداف جامعه‌های علمی است. در میان کاتالیزگر-های اسیدی جامد، هتروپلی اسیدها (HPAs) در مقایسه با کاتالیزگرهای اسیدی مرسوم، کاتالیزگر-های مؤثرتری هستند و مزایای زیادی دارند [۴۷].

هتروپلی اسیدها نوعی اسید برونستد قوی هستند و واکنش‌های متنوع زیادی را در شرایط هموزن کاتالیز می‌کنند [۴۸-۵۱]. معایب اصلی هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر هموزن عبارتست از پایداری حرارتی پایین، مساحت سطح پایین و مشکل جداسازی از مخلوط واکنش. این معایب به

وسيله‌ی تثبيت روی بسترهای مناسب برطرف می‌شود و یک اسید جامد غیر محلول دوستدار محیط زیست با پایداری حرارتی بالا و مساحت سطح بالا حاصل می‌شود [۵۲].

در سال‌های اخیر هتروپولی اسیدهای تثبيت شده روی بستر برای واکنش‌های کاتالیزی اسیدی نظیر استری شدن [۵۳-۵۸]، آلکیل‌دار شدن [۶۴-۵۹] و آسیدار شدن [۶۸-۶۵، ۶۰] اهمیت یافته است.

از میان هتروپولی اسیدها، خانواده کگین، کاتالیزگرهای جالبی برای واکنش‌هایی هستند که نیاز به اسید دارند. این کاتالیزگرها هم توانایی سایت فعال را افزایش می‌دهند و هم تولید محصولات جانبی را محدود می‌کنند [۶۹]. در میان HPAها، ۱۲-تنگستوفسفریک اسید نوع کگین به صورت وسیع‌تری از دیدگاه قدرت اسیدی و پایداری حرارتی مطالعه شده است [۷۲-۷۰، ۲۷]. هتروپولی اسیدهای نوع ولز-داوسن، سوپر اسیدهایی هستند که هم در حالت جامد و هم در حالت محلول پایدارند [۷۳]. کاتالیزگر پرایسلر یک کاتالیزگر سبز است به این خاطر که غیرخورنده و بی‌خطر است. دارای چهار پروتون اسیدی است و بنابراین یک سوپر اسید قوی است و پایداری هیدرولیتیک خیلی بالایی دارد (در ۱۲-۰ pH) [۲۵].

۱۱-۱- انواع واکنش‌های کاتالیزی ناهمگن

سه نوع فرآیند کاتالیزی برای هتروپولی اسیدهای جامد به عنوان کاتالیزگر هتروژن وجود دارد که در اینجا به آن‌ها اشاره می‌شود [۷۰].

۱-۱۱-۱- فرآیند کاتالیزی در سطح^۱

در این فرآیند کاتالیزی، واکنش در دو بعد و در سطح بیرونی و دیواره‌ی حفره‌های کاتالیزگر رخ می‌دهد. در این حالت سرعت واکنش متناسب با سطح کاتالیزگر است. واکنش ایزومری شدن اولفین‌ها روی هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}.5H_2O$ از این نوع است [۷۰].

۱-۱۱-۲- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر^۲ (I)

در این فرآیند کاتالیزی ناهمگن، مولکول‌های واکنش‌دهنده‌ی قطبی در بین فضای پلی‌انیون‌های مستقر شده در توده‌ی بلور جذب شده، پس از انجام واکنش، محصول واجذب می‌شود. جامد بلوری شبیه محلول عمل کرده و واکنش در سه بعد انجام می‌گیرد. به همین دلیل این نوع واکنش، کاتالیز شبه مایع^۳ نام دارد. سرعت واکنش متناسب با حجم و قدرت اسیدی پلی‌انیون است. این نوع فرآیند کاتالیزی برای سیستم‌های جامد-گاز و جامد-مایع مشاهده می‌شود [۷۰].

۱-۱۱-۳- فرآیند کاتالیزی با توده‌ی کاتالیزگر (II)

برخی واکنش‌های اکسایشی مانند هیدروژن‌زدایی اکسایشی در دماهای بالا در این دسته جای می‌گیرند. واکنش در تمام حفره‌ها و سطح کاتالیزگر رخ می‌دهد و الکترون‌ها در حال حرکت سریع هستند. سرعت واکنش متناسب با حجم کاتالیزگر است. هیدروژن‌زدایی اکسایشی سیکلوهگزان مثالی از این نوع است [۷۰].

¹- Surface type

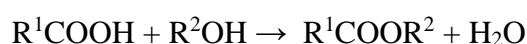
²- Bulk type

³- Pseudoliquid

۱-۱۲- واکنش استری شدن

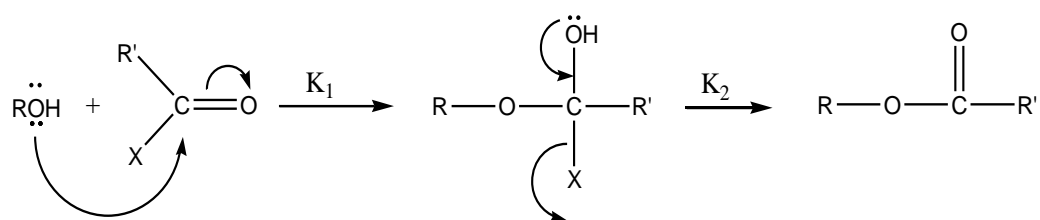
در میان فرآیندهای کاتالیزی اسیدی، استری شدن الکل‌ها به خاطر کاربردهای صنعتی مهم و شناخته شده‌ی استرها، توجه وسیع جهانی را جلب کرده است [۴۷]. واکنش استری شدن ممکن است ساده به نظر برسد، اما چون ثابت تعادل پایینی دارد، نیاز به اضافه کردن یک کاتالیزگر به منظور به دست آوردن محصول بیشتر می‌باشد. به طور معمول واکنش استری شدن با کاتالیزگر اسید برونستد هدایت می‌شود [۴۰].

استری شدن مستقیم، واکنش اسید کربوکسیلیک مناسب با یک الکل در حضور کاتالیزگر اسید معدنی یا یک کاتالیزگر ناهمگن مطابق رابطه زیر می‌باشد:



این گونه واکنش‌ها تعادلی هستند و برای رسیدن به محصول استری با درصد بالا، باید از مقادیر اضافی یکی از مواد اولیه استفاده شود، یا اینکه می‌توان به طریقی آب را از محیط واکنش جدا کرد تا واکنش به سمت تشکیل محصول، هدایت شود.

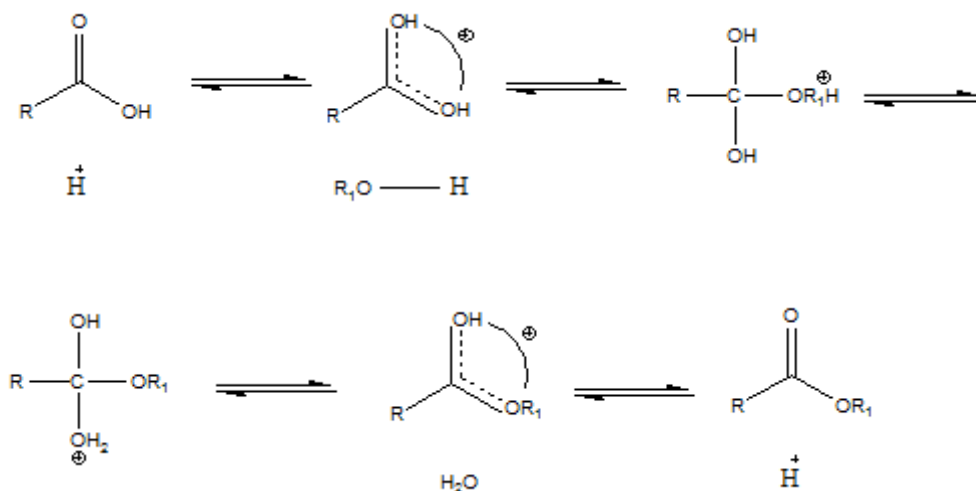
مکانیسم واکنش استری شدن به صورت زیر است:



در مرحله‌ی اول، جفت الکترون ناپیوندی روی اتم اکسیژن الکل، به کربن گروه کربونیل حمله کرده و باعث باز شدن پیوند دوگانه بین کربن و اکسیژن می‌شود. در مرحله‌ی دوم نیز پیوند دوگانه‌ی C=O دوباره تشکیل می‌شود و گروه X از ترکیب خارج شده و در نهایت استر باقی می‌ماند.

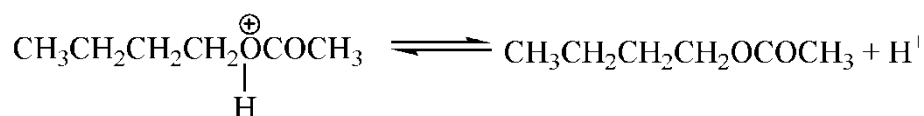
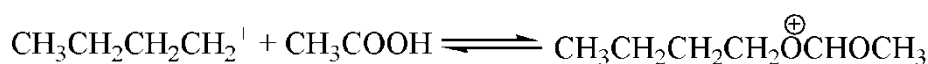
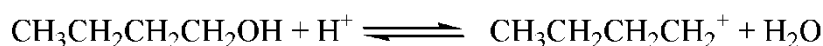
اما از آن جایی که مرحله‌ی اول (k_1) مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت است، بنابراین هر عاملی که بار جزئی مثبت ($+\delta$) را روی گروه کربونیل افزایش دهد، باعث فعال تر شدن ترکیب کربوکسیلی و در نتیجه سریع تر شدن واکنش استری شدن می‌شود [۷۴].

زمانی که از کاتالیزگر اسیدی برونستد در شرایط هموزن استفاده می‌شود مکانیسم استری شدن به صورت زیر می‌باشد [۷۵]:



اما در منابع گزارش شده است زمانی که از کاتالیزگر اسیدی جامد (شرایط هتروژن) استفاده شود مکانیسم استری شدن کاملاً متفاوت است. واکنش استری شدن با مکانیسم ایلی-ریدال^۱ انجام می‌شود. ابتدا الکی که روی سایت‌های اسیدی برونستد فعال سطح کاتالیزگر به صورت شیمیایی جذب شده، یک کربوکاتیون تشکیل می‌دهد. سپس حمله‌ی نوکلئوفیلی اسید کربوکسیلیک به کربوکاتیون پایدار رخ می‌دهد و در نهایت استر حاصل می‌شود. در اینجا نقش کاتالیزگر اسیدی، تسهیل در تشکیل کربوکاتیون است و به ترک OH^- الکل کمک می‌کند.

مکانیسم استری شدن n-بوتانول با اسید استیک در حضور کاتالیزگر اسیدی جامد به صورت زیر گزارش شده است [۷۶]:



^۱ Eley-Rideal

که البته مطالعه حاضر با قطع و یقین این مکانیسم را تایید نمی‌کند.

۱-۱۳- کاربردهای استرها

در طبیعت به طور وسیعی می‌توان با استرها روبرو شد. برای مثال طعم و بوی اغلب میوه‌ها و گل‌ها به خاطر وجود استرها است. اغلب روغن‌ها و چربی‌های طبیعی، استرهای اسید چرب گلیسرول هستند. فسفواسترها اسکلت مولکول‌های DNA را تشکیل می‌دهند و ...

در صنعت نیز استرها کاربردهای فراوانی دارند. از جمله [۷۴]:

۱- در صنعت عطرسازی از استرهایی با وزن مولکولی زیاد استفاده می‌شود. بعضی استرها به عنوان تثبیت کننده‌ی بوی عطرها استفاده می‌شوند.

۲- در صنایع خوراکی برای تولید مواد خوراکی با چربی پایین، مثل سس مایونز کم چرب، از استرهای اسید چرب ساکارز استفاده می‌شود، که محتوای چربی مواد خوراکی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد. همچنین در ساخت بستنی به طور عمده از امولسیفایرهایی مانند استرهای گلیسرول، استرهای قندی، استرهای سوربیتول و... استفاده می‌شود.

۳- در صنایع آرایشی نیز استرها کاربرد فراوانی دارند. اتیل استات، بوتیل استات، دی اکتیل فتالات و گلیسرین منو استئارات نیز جزء مواد اولیه‌ی مورد استفاده در صنایع آرایشی هستند.

۴- در صنایع دارویی نیز حضور استرها به چشم می‌خورد. برای مثال یک دسته از بی‌حس کننده‌های موضعی که امروزه در درمان استفاده می‌شود، مشتقات استری اسیدهای بنزوئیک، پارا آمینو بنزوئیک و متا آمینو بنزوئیک می‌باشند.

۵- در صنایع پلیمر نیز تا کنون چندین بیلیون کیلوگرم از پلی استرها به طور صنعتی ساخته شده‌اند که مهمترین آن‌ها پلی اتیلن تریفلات، آکریلات استرها و سلولز استات است.

۶- در نهایت در صنایع پلاستیک‌سازی، فتالات‌ها یا فتالات استرها را به پلاستیک‌ها می‌افزایند تا انعطاف‌پذیری، شفافیت، مقاومت و طول عمر آن‌ها را افزایش دهند.

۱-۱۴- هدف

همان طور که اشاره شد، امروزه نیاز شدیدی به کاتالیزگرهای اسیدی جامد جدید، دارای خواص پیشرفته برای جایگزین کردن کاتالیزگرهای اسیدی مرسوم نظیر H_2SO_4 و... در واکنش‌های استری شدن، هیدرولیز و واکنش‌های مربوطه وجود دارد.

در میان کاتالیزگرهای اسیدی جامد، هتروپلی اسیدها به عنوان یک اسید برونستد قوی، کاتالیزگرهای مناسبی برای جایگزین کردن این کاتالیزگرهای آلوده کننده‌ی محیط زیست هستند. معایب هتروپلی اسیدها به وسیله‌ی تثبیت کردن آنها بر روی بسترهای مناسب برطرف می‌شود. بنابراین قرار گرفتن هتروپلی اسید بر روی بستر برای کاربرد کاتالیزی آن مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدهای مختلف بر روی بسترهای گوناگون و بررسی رفتار کاتالیزی هتروپلی اسید نشانده شده روی بستر به عنوان کاتالیزگر هتروژن در واکنش‌های استری شدن می‌باشد. در این راستا هتروپلی اسیدهای مختلف تهیه شد و میزان جذب آنها بر روی بسترهای گوناگون و رفتار کاتالیزی آنها بررسی شد.

فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده

لیتیم کلرید از شرکت Fluka و سدیم مولیبدات از شرکت BDH تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. انواع ZrO_2 سنتز شده به روش هیدرو ترمال از آزمایشگاه دکتر پورامینی در دانشگاه شهید بهشتی تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند که در جدول (۱-۲) مشخصات آنها آورده شده است.

مواد مورد استفاده دیگر عبارتند از : سدیم تنگستات هیدرات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)، سدیم متا سلیکات محلول ($SiO_2 \cdot Na_2O$)، سدیم مولیبدات ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)، سدیم وانادات ($NaVO_3$)، کربنات سدیم بدون آب (Na_2CO_3)، لیتیم کلرید ($LiCl$)، اسید کلریدریک غلیظ (HCl)، محلول آمونیاک ۲۵٪، زیرکونیم اکسید کلرید ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)، تنگستو فسفریک اسید ($H_3PW_{12}O_{40}$)، زیرکونیم اکسید (ZrO_2)، تیتانیم اکسید (TiO_2)، n-بوتانول ($C_4H_{10}O$)، ۲-بوتانول ($C_4H_{10}O$)، t-بوتانول ($C_4H_{10}O$)، اتانول (C_2H_6O)، استیک اسید گلاسیال (CH_3COOH) و دی اتیل اتر ($C_4H_{10}O$) که همگی با خلوص بالا از شرکت Merck تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول (۱-۲): مشخصات انواع ZrO_2 سنتز شده به روش هیدروترمال [۷۷]

نوع فاز	دمای تکلیس (°C)	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (hr)	پیش ماده	روش سنتز	نوع ZrO_2
-----	-----	۱۵۰	۵	$Zr(OiPr)_4$	هیدروترمال در تولوئن (۰/۲۵M)	A ₁
مونو کلینیک + تتراگونال ٪۵۳ ٪۴۷	۹۰۰	۱۵۰	۵	$Zr(OiPr)_4$	هیدروترمال در تولوئن (۰/۲۵M)	A ₂
-----	-----	۱۵۰	۵	$Zr(OEtOMe)_4$	هیدروترمال در متوکسی اتانول (۰/۲۵M)	B ₁
تتراگونال خالص	۹۰۰	۱۵۰	۵	$Zr(OEtOMe)_4$	هیدروترمال در متوکسی اتانول (۰/۲۵M)	B ₂
تتراگونال خالص	۹۰۰	۱۵۰	۵	$Zr(OEtOMe)_4$	هیدروترمال در تولوئن (۰/۲۵M)	C ₂
مونو کلینیک + تتراگونال ٪۴۳ ٪۵۷	۹۰۰	۱۵۰	۵	$Zr(OEtOMe)_4$	هیدروترمال در متوکسی اتانول (۰/۲۵M)	D ₂

۲-۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۱-۲-۲- طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-۱۶۰ و سل کوارتز استفاده شد.

۲-۲-۲- طیف‌سنج مادون قرمز (IR)

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

۲-۲-۳- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

محصولات به وسیله مقایسه زمان بازداری آنها با نمونه‌های خالص، شناسایی شدند و مقدار آنها تعیین شد. آزمایش‌های GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل ۱۶-A ساخت شرکت میکرو پارس، با دتکتور FID و ستون SE-۳۰ انجام شدند. مشخصات این دستگاه در جدول (۲-۲) آورده شده است.

جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

گاز حامل	فشار گاز	سرعت جریان گاز	سرعت جریان گاز	نوع دتکتور	نوع ستون	دما (برحسب الکل)
N ₂	N ₂	O ₂	H ₂	FID	SE-۳۰	۶۰-۱۲۰°C
N ₂	2Bar	۱۵۰ ml/min	۳۰ ml/min			

۲-۲-۴- دستگاه SEM

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت Leo مدل VP-۱۴۵۵ است. نمونه‌ها با پلاتین پوشش داده شده است.

۲-۲-۵- دستگاه XRD

الگوی XRD نمونه توسط دستگاه پراش سنج پودر مدل STOE گرفته شد.

۲-۳- تهیه ترکیبات

۲-۳-۱- تهیه هتروپلی اسید $\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

این هتروپلی طبق روش ارائه شده از مرجع [۷۸] تهیه شد. ۲۰ گرم (۰/۰۶۱ مول) سدیم تنگستات هیدرات در ۴۰ میلی لیتر آب حل شد و ۰/۰۰۷۱ مول سدیم متا سیلیکات به این محلول اضافه شد. مخلوط واکنش با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد و تا حد جوشیدن گرم شد، در این حین ۱۲ میلی لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ در ۹۰ دقیقه، قطره قطره به آن اضافه شد. سپس لایه رسوب اسید سیلیسیک جدا شد و محلول سرد گردید. در ادامه ۸ میلی لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ اضافه شد و محلول دوباره سرد گردید. این محلول در قیف جدا کننده با یک مقدار اضافی از دی اتیل اتر تکان داده شد و لایه‌ی روغنی سنگین‌تر که کمپلکس اتر بود جدا شد. این کمپلکس در ۲۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۳ مولار حل شد و دوباره با دی اتیل اتر استخراج گردید. کمپلکس اتر جدا شد و دی اتیل اتر با عبور دادن هوا از روی مخلوط واکنش در حالیکه این مخلوط روی حمام آب گرم می- شد، حذف شد. این عمل تا زمانیکه کریستال‌ها در کناره‌های مایع پدیدار شدند ادامه یافت. سپس ظرف واکنش به حال خود رها شد تا به آرامی بلورها تشکیل شوند.

زمانی که بلورهای هتروپلی اسید به طور کامل خشک شد، پودر شده و سپس در دمای 70°C دوباره خشک گردید تا $\alpha\text{-H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با وزن ثابت به دست آید. برای شناسایی این ترکیب از طیف‌بینی UV-Vis [۷۱] (شکل ۱ پیوست) و IR [۷۱] (شکل ۴ پیوست) استفاده شد. نتایج با مرجع در محدوده خطای دستگاه IR (± 5) مطابقت دارد.

IR(KBr, cm^{-1}): $3400(\text{O-H})$, $982(\text{W=O})$, $924(\text{Si-O})$, $876(\text{W-O-W}_{\text{as}})$, $771(\text{W-O-W}_{\text{s}})$

۲-۳-۲- تهیه هتروپولی اسید $H_5[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}]$

این هتروپولی طبق روش گزارش شده در مراجع [۷۹،۸۰] طی مراحل زیر تهیه شد.

۱-۲-۳-۲- تهیه ترکیب $\alpha-Na_{15}SiW_9O_{34}.18H_2O$

۱۸۲ گرم سدیم تنگستات و ۱۱ گرم سدیم سیلیکات در ۲۰۰ میلی لیتر آب حل شد. سپس به این محلول ۱۳۰ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۶ مولار همراه با هم خوردن اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت جوشانده شد تا حجم محلول به ۳۰۰ میلی لیتر رسید. سپس بلافاصله محلول حاوی ۵۰ گرم کربنات سدیم بدون آب در ۱۵۰ میلی لیتر آب به آن اضافه شد و محلول به آرامی هم خورد تا نمک سدیم $\alpha-9$ تنگستو سیلیکات تشکیل شد. رسوب نهایی به ترتیب با کمی اتانل و اتر شستشو داده شد [۷۹].

۲-۲-۳-۲- تهیه ترکیب $K_8[\alpha-SiMo_2W_9O_{39}].20H_2O$

۲/۵ گرم لیتیم کلرید (۶۰ میلی مول) و ۸ گرم سدیم مولیبدات (۳۳ میلی مول) در ۶۰ میلی لیتر آب حل شدند. ۴۵ گرم از ترکیب سدیم $\alpha-9$ تنگستو سیلیکات (۱۶ میلی مول) به محلول در حال هم خوردن اضافه شد. سپس به آن ۲۳ میلی لیتر اسید هیدروکلریک ۴ مولار تا رسیدن به $pH=5$ اضافه شد. سپس مقدار ناچیز مواد غیر محلول صاف شد. نمک پتاسیم- لیتیم سفید رنگ از $[\alpha-SiMo_2W_9O_{39}]^{8-}$ با اضافه کردن ۱۲ گرم پتاسیم کلرید به صورت رسوب ظاهر شد. به منظور به دست آوردن نمک پتاسیم خالص، محصول خام چند بار با اضافه کردن کلرید پتاسیم جامد رسوب گیری شد [۸۰].

۲-۳-۲-۳- تهیه ترکیب $K_5[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].10H_2O$

۴/۸ گرم سدیم وانادات (۴۰ میلی مول) در حدود ۲۳۰ میلی لیتر آب حل شد. این محلول به وسیله ۴۵ میلی لیتر ۴ M HCl مولار اسیدی شد. سپس ۱۲۰ گرم (۴۰ میلی مول) از ترکیب جامد $K_8[\alpha-SiMo_2W_9O_{39}].20H_2O$ به آهستگی به محلول در حال هم خوردن شدید اضافه شد. نمک پتاسیم زرد رنگ مورد نظر با اضافه کردن ۵۰ گرم کلرید پتاسیم جامد تشکیل شد. رسوب حاصل صاف شد، سپس با محلول کلرید پتاسیم اشباع شسته و در هوا خشک شد [۸۰].

۲-۳-۲-۴- تهیه هتروپولی اسید $H_5[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}]$

۱۵ گرم (۵ میلی مول) نمک پتاسیم $K_5[\alpha-SiMo_2VW_9O_{40}].10H_2O$ در ۶۵ میلی لیتر آب حل شد و محلول به یک قیف جداکننده منتقل گردید. سپس دی اتیل اتر و همچنین ۸۵ میلی لیتر اسید هیدروکلریک غلیظ به آهستگی به آن اضافه شد. سپس فاز سنگین تر جدا شد و دی اتیل اتر در فشار پایین تبخیر شد. سپس جامد حاصل در حداقل مقدار آب حل شد. در نهایت هتروپولی اسید به آهستگی در دمای اتاق نوبلور گردید [۸۰].

برای شناسایی این ترکیب از طیف بینی UV-Vis [۲] (شکل ۲ پیوست) و IR [۸۰] (شکل ۵ پیوست) استفاده شد. نتایج با مرجع در محدوده خطای دستگاه IR (± 5) مطابقت دارد.

IR(KBr, cm^{-1}): ۳۵۰۰ (O-H), ۹۶۲(M-O_d), ۹۱۳(Si-O_a), ۸۷۴(M-O_b-M), ۷۷۱(M-O_c-M)

۲-۳-۳- تهیه ZrO_2 به روش سل-ژل

بستر ZrO_2 مطابق با روش‌های ارائه شده در منابع [۸۱-۸۳] تهیه شد. ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی $ZrOCl_2$ در آب تهیه شد، به این ترتیب که ۲۵ گرم $ZrOCl_2$ در ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد و با آب مقطر به وزن ۲۵۰ گرم رسانده شد (pH=1). همچنین ۹۵ میلی لیتر محلول آمونیاک ۵ مولار تهیه شد. به این ترتیب که ۳۵/۴ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به حجم ۹۵ میلی لیتر رسانده شد (pH=۱۳).

سپس آمونیاک توسط یک بورت ۲۵ میلی لیتر، با حداقل سرعت به صورت قطره قطره به محلول $ZrOCl_2$ ضمن هم‌زدن شدید اضافه شد. این کار تا زمانی که pH محلول به ۹ رسید ادامه داده شد. سپس هم‌زدن قطع شده و رسوب صاف شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه سوکسله شد. سوکسله تا زمانی که آب داخل رابط سوکسله فاقد کلر گردید ادامه داده شد (تست کلر با نیترات نقره انجام شد). سپس رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد. برای شناسایی محصول از طیف بینی IR [۴۷] (شکل ۷ پیوست) استفاده شد. که این طیف هم‌خوانی خوبی با نمونه‌ی گزارش شده دارد.

IR(KBr, cm^{-1}): ۳۴۰۰(O-H), ۱۶۲۰(H-O-H), ۶۰۰(Zr-O-H)

۴-۲- بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدها روی بسترهای اکسیدهای

معدنی

۳۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۵ mg/ml از هتروپلی اسید مورد نظر به ۰/۰۱۵ گرم اکسید معدنی مورد نظر افزوده شد [۸۴]. برای بررسی جذب هر هتروپلی اسید روی بستر، مخلوط‌سازی اکسید معدنی با هتروپلی اسید در زمان‌های مختلف (۰/۵-۲۴ ساعت) انجام شد و پس از هر بار مخلوط-سازی، سوسپانسیون حاصله سانتریفیوژ شده و محلول زلال روی آن ۱۰ بار رقیق شده و محلول رقیق شده با طیف بینی UV-Vis در محدوده‌ی ۲۰۰-۴۰۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. در برخی موارد رسوب‌های حاصل پس از شستشو با آب مقطر، در دمای ۱۰۰°C خشک شد و با طیف بینی IR مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۴-۱- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه شده به

روش سل-ژل

مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل (تهیه شده در بخش ۲-۳-۳) در طی زمان‌های مختلف در جدول (۲-۳) گزارش شده است.

جدول (۲-۳): مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی بستر ZrO_2 سل-ژل در طی زمان‌های مختلف

زمان هم‌خوردن (h)	۰/۵	۱	۲	۴	۸	۲۴
درصد جذب	۳/۷۸	۷/۲۹	۱۱/۳۷	۱۴/۲۸	۱۵/۷۴	۱۸/۳۶

۲-۴-۲- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی انواع بسترهای ZrO_2

تهیه شده به روش هیدروترمال

مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی انواع ZrO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال (جدول ۲-۱) در طی زمان‌های مختلف در جدول (۲-۴) گزارش شده است.

جدول (۲-۴): مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید HPW روی انواع بسترهای ZrO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال در طی زمان‌های مختلف

زمان هم‌خوردن (h)	۰/۵	۱	۲	۴	۸	۲۴	نوع بستر ZrO_2
	۴/۵۴	۸/۵۸	۱۱/۶۲	۱۲/۸۷	۱۴/۱۴	۱۴/۱۴	A ₁
	۰/۵۱	۰/۷۶	۱/۰۲	۲/۲۹	۲/۸	۲/۸	A ₂
	۱/۶۹	۲/۲۶	۳/۱	۵/۰۸	۷/۳۴	۱۲/۱۴	B ₁
	۰/۵۵	۱/۶۷	۱/۶۷	۱/۶۷	۱/۶۷	۱/۶۷	B ₂
	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۹	C ₂
	۰/۲۷	۱/۸۷	۲/۶۸	۲/۶۸	۲/۶۸	۲/۶۸	D ₂

۳-۴-۲ بررسی جذب هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه شده

به روش سل-ژل

مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ (تهیه شده مطابق بخش ۲-۳-۱) روی بستر ZrO_2 سل-ژل (تهیه شده مطابق بخش ۲-۳-۳) در طی زمان‌های مختلف در جدول (۲-۵) گزارش شده است.

جدول (۲-۵): مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $HSiW$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل در طی زمان‌های مختلف

زمان هم‌خوردن (h)	۰/۵	۱	۲	۴	۸	۲۴
درصد جذب	۳۴/۹۲	۴۳/۷۱	۵۴/۰۲	۶۹/۳۴	۷۲/۶۱	۹۰/۲۰

۴-۴-۲ بررسی جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 تهیه

شده به روش سل-ژل

داده‌های مربوط به درصد جذب هتروپلی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (تهیه شده مطابق بخش ۲-۳-۲) روی بستر ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل (مطابق بخش ۲-۳-۳) در جدول (۲-۶) نشان داده شده است.

جدول (۲-۶): مقادیر درصد جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل در طی زمان‌های مختلف

زمان هم‌خوردن (h)	۰/۵	۱	۲	۴	۸	۲۴
درصد جذب	۴۰/۰۵	۳۳/۶	۳۳/۸۷	۳۱/۷۲	۲۹/۰۳	۲۶/۶۱

۲-۴-۵- بررسی جذب هتروپولی اسیدهای $H_3PW_{12}O_{40}$ ، $H_4SiW_{12}O_{40}$ و

$H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر TiO_2 تجاری

نتایج حاصل از این بررسی‌ها نشان داد که هیچ یک از هتروپولی اسیدهای $H_3PW_{12}O_{40}$ ،

$H_4SiW_{12}O_{40}$ (تهیه شده مطابق بخش ۲-۳-۱) و $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (تهیه شده مطابق بخش

۲-۳-۲) قابلیت جذب بر روی بستر TiO_2 تجاری را ندارند.

۲-۵-۵- نشاندن هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل

به روش تلقیح^۱ و بررسی امکان واجذب^۲ کاتالیزگر

۲-۵-۱- تهیه کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ نشانده شده روی بستر

ZrO_2 سل-ژل به روش تلقیح

ابتدا ۰/۳ گرم هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد، سپس به

آن ۱ گرم بستر ZrO_2 سل-ژل افزوده شد [۵۲]. این سوسپانسیون روی هم‌زن مغناطیسی و بدون دما

به مدت ۰/۵ ساعت مخلوط شد. سپس این مخلوط به یک بشر منتقل و در آن گذاشته شد تا آب

تبخیر شود. پس از خشک شدن نمونه به مدت ۳ ساعت دیگر در دمای $100^\circ C$ در آن نگه داشته

شد. نمونه‌های دیگری نیز به همین روش تهیه و در دماهای مختلف $200^\circ C$ ، $300^\circ C$ و $400^\circ C$

تکلیس شدند. تمامی نمونه‌های تکلیس شده در دماهای مختلف با طیف بینی IR (شکل‌های

c-۳a-۲۹) مورد بررسی قرار گرفتند.

^۱ Impregnation

^۲ Leaching

۲-۵-۲- بررسی امکان واجذب هتروپلی اسید از کاتالیزگرهای

$H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح و تکلیس شده در دماهای

مختلف

جهت بررسی امکان واجذب هتروپلی از سطح بستر کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در نمونه‌های تهیه شده به روش تلقیح (بخش ۲-۵-۱) به صورت زیر عمل شد. ۰/۲ گرم از هر نمونه (نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۲۰۰°C و ۱۰۰) به ۳ میلی لیتر آب درون یک بالن ۵ میلی لیتری افزوده شد. سوسپانسیون حاصل روی هم‌زن مغناطیسی و بدون دما به مدت ۱ ساعت مخلوط شد، سپس نمونه با کاغذ صافی صاف شد. محلول زیر کاغذ صافی، ۱۰۰ بار رقیق شد و با طیف بینی UV-Vis مورد بررسی قرار داده شد.

جدول (۲-۷): میزان جذب و درصد واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ برای نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۲۰۰°C و ۱۰۰

درصد واجذب	میزان جذب در $\lambda_{max}= 258 \text{ nm}$	دمای تکلیس نمونه
۳۳/۴	۰/۶۴۶	۱۰۰
۲۷	۰/۵۲۷	۲۰۰

۲-۵-۳- تهیه محلول‌های استاندارد

محلول‌های استاندارد از هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm تهیه شد. این محلول‌ها با طیف بینی UV-Vis آنالیز گردیدند و با توجه به میزان جذب در λ_{max} منحنی کالیبراسیون رسم شد و خطی با معادله‌ی $y=0.0122x + 0.0211$ به دست آمد. این معادله جهت تعیین غلظت هتروپلی در محلول‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶- واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور

کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح

مخلوطی شامل ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) n-بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ (تهیه شده در بخش ۲-۵-۱) در یک بالن ۲۵ میلی لیتر، مجهز به همزن مغناطیسی، در دمای $80^{\circ}C$ تحت سیستم مجهز به کندانسور واکنش داد. پیشرفت واکنش با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۸) گزارش شده است.

جدول (۲-۸): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح پس از ۶ ساعت.

بازده محصول پس از ۶ ساعت واکنش	نوع کاتالیزور
٪۷۴	تکلیس شده در $100^{\circ}C$
٪۷۰	تکلیس شده در $200^{\circ}C$

۲-۷- تهیه کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ و شناسایی آن

۲-۷-۱- نشاندن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل به روش تلقیح

مرطوب^۱

ابتدا ۰/۳ گرم هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (تهیه شده مطابق بخش ۲-۳-۲) در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد، سپس به آن ۱ گرم از بستر ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل (مطابق بخش ۲-۳-۳) اضافه شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۰/۵ ساعت در دمای محیط مخلوط شد. بعد از ۰/۵ ساعت رنگ ZrO_2 از سفید به سبز مایل به زرد تبدیل شد که نشان دهنده‌ی جذب هتروپلی اسید

^۱ Wet impregnation

روی بستر ZrO_2 است. سپس نمونه، با کاغذ صافی، صاف شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای $100^\circ C$ در آون خشک گردید.

۲-۷-۲- شناسایی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$

برای شناسایی این کاتالیزگر از طیف سنجی IR (شکل ۳-b-۱۷) و تکنیک‌های XRD (شکل ۸ پیوست)، SEM (شکل ۹ پیوست) و DTA (شکل ۳-۲۱) استفاده شد.

IR (KBr, cm^{-1}): $3500 \cdot (O-H)$, $1620 \cdot (H-O-H)$, $950 \cdot (M-O_d)$, $910 \cdot (Si-O_a)$, $790 \cdot (M-O_c-M)$

۲-۸- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در

حضور کاتالیزگر

۲-۸-۱- واکنش استری شدن $n-BuOH$ در حضور کاتالیزگر هموزن

$H_5SiMo_2VW_9O_{40}$

مخلوطی شامل $4/55$ میلی لیتر ($49/9$ میلی مول) n - بوتانول، $5/7$ میلی لیتر ($99/8$ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و $0/25$ گرم کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ در یک بالن 25 میلی لیتر، مجهز به همزن مغناطیسی، در دمای $80^\circ C$ به مدت 6 ساعت تحت سیستم مجهز به کندانسور واکنش داد و در بازه‌های زمانی مختلف ($6-0/5$ ساعت)، پیشرفت واکنش با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. بازده محصول در بازه‌های زمانی مختلف در جدول (۲-۹) گزارش شده است.

جدول (۲-۹): بازده واکنش استری شدن n -بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ به صورت هموزن در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (h)	۰/۵	۱	۲	۴	۶
بازده محصول (%)	۳۵/۹۶	۵۱	۶۰/۶	۷۵/۵۱	۹۳/۲

۲-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH بدون حضور کاتالیزگر

واکنشی مشابه آنچه در بخش ۲-۸-۱ توضیح داده شد بدون افزودن کاتالیزگر انجام شد و پیشرفت واکنش در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت) با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۱۰) گزارش شده است.

جدول (۲-۱۰): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بدون حضور کاتالیزگر در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (h)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
بازده محصول (%)	۱۳/۰۸	۱۷/۳۵	۲۶/۸۷	۳۱/۱۴	۳۳/۱	۳۵/۷۷	۴۰/۴

۲-۸-۳- واکنش استری شدن n-BuOH در حضور بستر ZrO_2 به عنوان کاتالیزگر

مخلوطی شامل ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) n-بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر ZrO_2 تهیه شده در بخش (۲-۳-۳) در یک بالن ۲۵ میلی لیتر، مجهز به همزن مغناطیسی، در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت در سیستم مجهز به کندانسور واکنش داد و در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت)، پیشرفت واکنش با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۱) گزارش شده است.

جدول (۲-۱۱): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر ZrO_2 در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (h)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
بازده محصول (%)	۱۹/۲۱	۲۲/۱۸	۳۱/۵	۳۶/۱۳	۴۰/۳۴	۴۵/۴۲	۵۲/۷۱

۴-۸-۲- واکنش استری شدن n-BuOH در حضور کاتالیزگر هتروژن



مخلوطی شامل ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) n- بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ تهیه شده در بخش (۲-۷-۱) در یک بالن ۲۵ میلی لیتر، مجهز به همزن مغناطیسی، در دمای 80°C به مدت ۲۴ ساعت در سیستم مجهز به کندانسور واکنش داد و در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت)، پیشرفت واکنش با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج حاصل در جدول (۲-۱۲) گزارش شده است.

جدول (۲-۱۲): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ به صورت هتروژن در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (h)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
بازده محصول (%)	۳۰/۳	۳۱/۸۴	۴۳/۷	۵۱/۷۱	۵۶/۲۱	۶۰/۰۶	۷۲/۴

این واکنش در شرایط مختلف دما، نسبت واکنش‌دهنده‌ها و مقدار کاتالیزور به عنوان واکنش مرجع بهینه شد.

۴-۸-۲-۱- بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما دو واکنش مشابه در دو دمای مختلف انجام شد. مقادیر واکنش‌دهنده‌ها و روش کار، مطابق بخش ۴-۸-۲ می‌باشد. با این تفاوت که در اینجا مخلوط‌های واکنش در دو دمای مختلف 60°C و 100°C در سیستم مجهز به کندانسور قرار گرفتند. پیشرفت واکنش در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت) با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۱۳) گزارش شده است.

جدول (۲-۱۳): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در دماهای مختلف در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (hr)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
دما (°C)	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
	۲۴/۳۷	۲۹/۹۷	۳۵/۴۶	۳۶/۷۸	۳۸/۴۳	۳۹/۵۲	۴۷/۲۱
	۳۷/۰۲	۳۹/۹۶	۶۰/۳۹	۶۱/۴۹	۶۳/۶۸	۷۱/۳۷	۸۹/۶

۲-۴-۸-۲- بررسی اثر نسبت واکنش دهنده‌ها

برای بررسی اثر نسبت واکنش دهنده‌ها، دو واکنش با مقادیر واکنش دهنده‌ی متفاوت در دمای $80^\circ C$ انجام شد. به این ترتیب که در یک بالن مقادیر ۹/۱ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) n-بوتانول، ۲/۸ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ (تهیه شده در بخش ۲-۷-۱) و در یک بالن دیگر مقادیر ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) n-بوتانول، ۲/۸ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر با هم مخلوط شدند. مخلوط‌های حاصل با همزن مغناطیسی و در دمای $80^\circ C$ در سیستم مجهز به کندانسور به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شدند. پیشرفت واکنش در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت) با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۱۴) گزارش شده است.

جدول (۲-۱۴): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ با نسبت‌های مختلف واکنش دهنده‌ها در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (hr)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
اسید: الکل	۲:۱	۲:۱	۲:۱	۲:۱	۲:۱	۲:۱	۲:۱
	۹/۱۱	۱۲/۰۷	۱۹/۷۶	۲۳/۰۵	۲۷/۴۵	۳۰/۰۸	۳۷/۳۳
	۲۳/۴۹	۲۹/۶۴	۳۱/۸۴	۳۶/۲۳	۳۷	۴۲/۸۲	۵۶

۲-۸-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

در دو بالن ته‌گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) n- بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال با هم مخلوط شد. سپس مقادیر متفاوت ۰/۵ و ۰/۱۲۵ گرم کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ (تهیه شده در بخش ۲-۷-۱) به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌های فوق با هم‌زن مغناطیسی در دمای $80^\circ C$ در سیستم مجهز به کندانسور به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها در بازه‌های زمانی مختلف (۲۴-۱ ساعت) با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۱۵) گزارش شده است.

(جدول ۲-۱۵): بازده واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.

زمان (hr)	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
مقدار کاتالیزور (gr)	۲۱/۹۶	۲۴/۸۹	۴۰/۱۸	۴۴/۷۷	۴۸/۲	۴۹/۱۹	۵۶/۶۵
	۲۱/۴۱	۲۶/۰۲	۳۷/۴۳	۳۹/۸۵	۴۵/۲۳	۴۵/۸۹	۵۱/۶

۲-۸-۵- واکنش استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر

$H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$

در یک بالن ته‌گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۴/۵۵ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) t- بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال و در بالن دیگر مقادیر ۴/۷۴ میلی لیتر (۴۹/۹ میلی مول) t- بوتانول، ۵/۷ میلی لیتر (۹۹/۸ میلی مول) اسید استیک گلاسیال با هم مخلوط شدند. سپس مقدار ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ (تهیه شده در بخش ۲-۷-۱) به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌های فوق با هم‌زن مغناطیسی در دمای $80^\circ C$ در سیستم مجهز به کندانسور به

مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها در بازه‌های زمانی مختلف (۱-۲۴ ساعت) با آنالیز کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۱۶) نشان داده شده است.

جدول (۲-۱۶): بازه واکنش استری شدن ۲-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در بازه‌های زمانی مختلف.

نوع الکل		زمان (hr)						
		۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۲۴
۲-بوتانول		۱۰	۱۹/۲	۲۷/۶	۳۴/۷۷	۳۸	۳۹	۴۵/۸۳
t-بوتانول		۲/۱۱	۶	۱۰/۲	۱۱	۱۳	۱۴/۳	۱۸/۶۶

۲-۸-۶- بررسی واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر ZrO_2 در

طی واکنش استری شدن n-BuOH

برای بررسی واجذب احتمالی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ تثبیت شده از سطح بستر ZrO_2 در طی واکنش استری شدن n-بوتانول به این ترتیب عمل شد که مخلوط واکنش پس از انجام واکنش صاف شد و محلول زیر صافی درون یک بشر ریخته شد. سپس مقدار Mo این محلول توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. دستگاه جذب اتمی هیچ نشانه‌ای مبنی بر وجود فلز Mo در محلول نشان نداد.

۲-۸-۷- بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش

استری شدن n-BuOH

به منظور بازیابی و استفاده دوباره‌ی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ، پس از هر بار واکنش استری شدن n- بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر، محتوای هر واکنش صاف شده و چندین بار با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد، تا رسوب، عاری از اسید شود و در نهایت به مدت ۵ ساعت در آون در دمای $100^\circ C$ خشک شد. سپس دوباره برای استری شدن n- بوتانول در شرایط مشابه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۱۷) نشان داده شده است.

جدول (۲-۱۷): نتایج حاصل از بررسی امکان بازیابی کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش استری شدن n-

بوتانول

سیکل	زمان (h)	بازده %
۱	۲۴	۷۲/۴
۲	۲۴	۶۷/۲

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

بخش اول

بررسی جذب انواع هتروپلی

اسیدهای کگین روی بسترهای

TiO₂ و ZrO₂

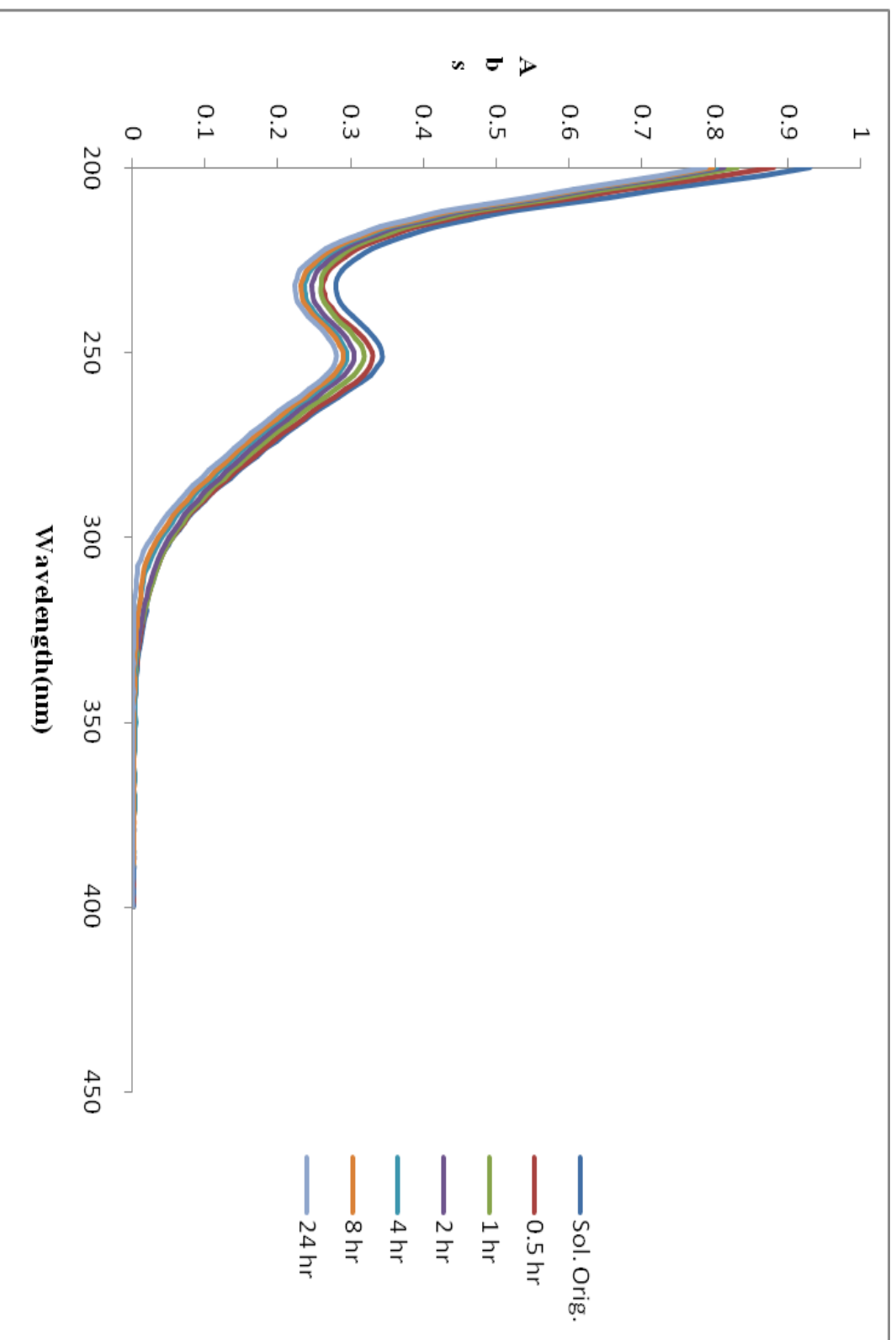
۳-۱- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی انواع بسترهای ZrO_2

۳-۱-۱- بررسی نتایج طیف UV-Vis

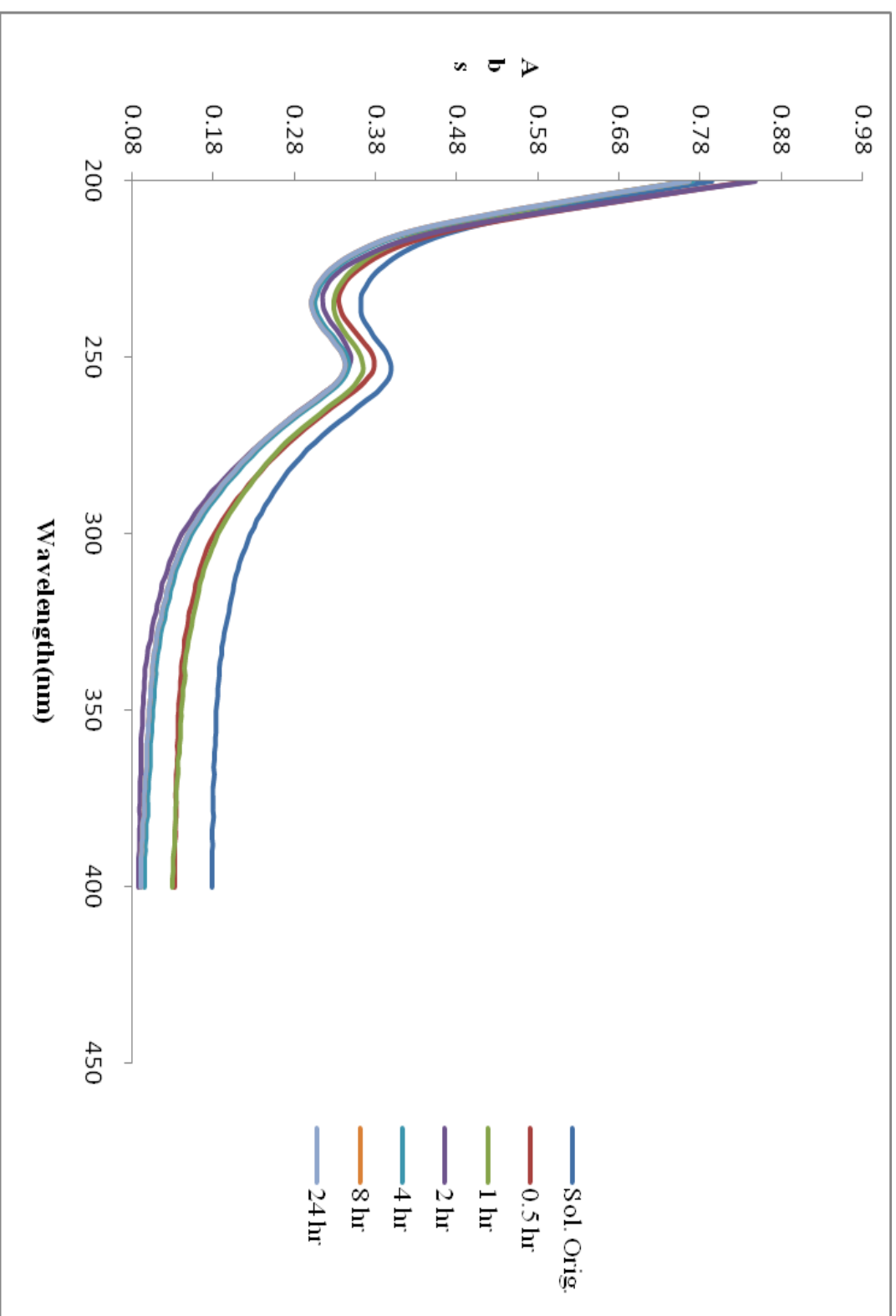
طیف جذبی UV در محدوده $30000-50000\text{ cm}^{-1}$ برای بیشتر پلی اکسومتالها (هترو و ایزو پلی آنیون‌های دارای اتم‌های الحاقی W و Mo) به انتقال بار از اکسیژن به فلز (LMCT) نسبت داده شده است [۲۱].

هتروپلی آنیون $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{-3}$ دارای یک نوار جذبی در 40000 cm^{-1} (250 nm) است. طیف UV-Vis این ترکیب در شکل ۳ پیوست نشان داده شده است. از محلول‌های تهیه شده در محدوده $200-400\text{ nm}$ به روشی که در قسمت ۲-۴-۱ توضیح داده شده است، طیف UV-Vis گرفته شد.

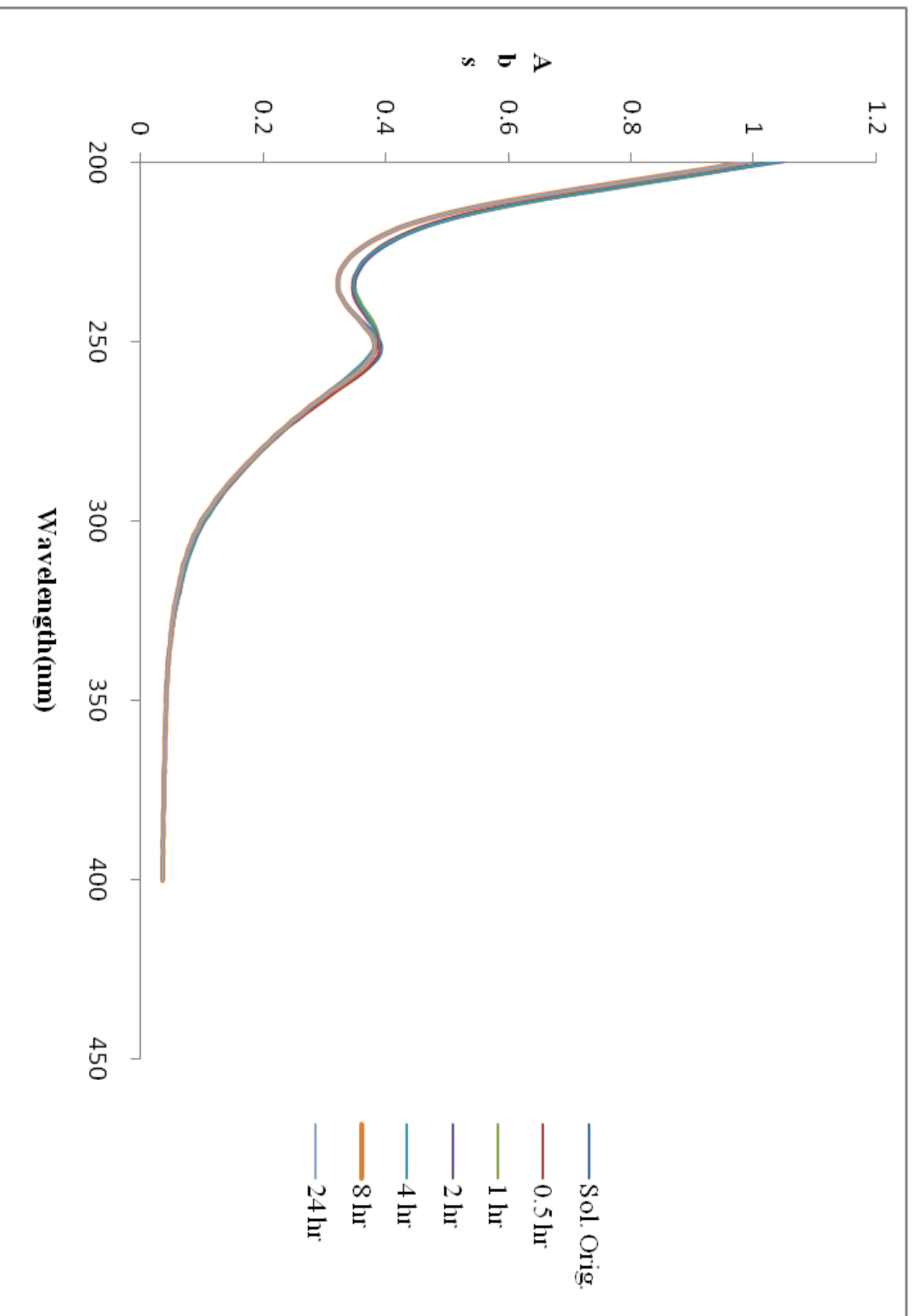
طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ در آب، قبل و پس از تماس با بسترهای ZrO_2 تهیه شده به روش سل-ژل، انواع ZrO_2 تهیه شده به روش هیدروترمال شامل A_1 و A_2 و B_1 و B_2 و C_2 و D_2 در زمان‌های مختلف به ترتیب در شکل‌های (۱-۳) تا (۷-۳) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود شکل کلی تمام طیف‌ها مشابه هستند. در تمام این طیف‌ها نوار 250 nm که مربوط به جزء $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{-3}$ است مشاهده می‌شود که حاکی از پایداری این جزء در محلول حاوی زیرکونیا است. همان طور که در شکل‌های (۱-۳) تا (۷-۳) مشاهده می‌شود شدت نوارهای UV با گذشت زمان به تدریج کاهش می‌یابد و به موازات کاهش غلظت $H_3PW_{12}O_{40}$ در محلول، جذب روی بستر صورت می‌گیرد. شکل (۸-۳) و جدول (۱-۳) درصد جذب $H_3PW_{12}O_{40}$ را روی انواع زیرکونیا که با توجه به طیف جذبی آن‌ها محاسبه شده است نشان می‌دهد. هم‌چنین درصد هتروپلی نشانده شده روی بسترهای مختلف زیرکونیا (Loading) در جدول (۱-۳) نشان داده شده است.



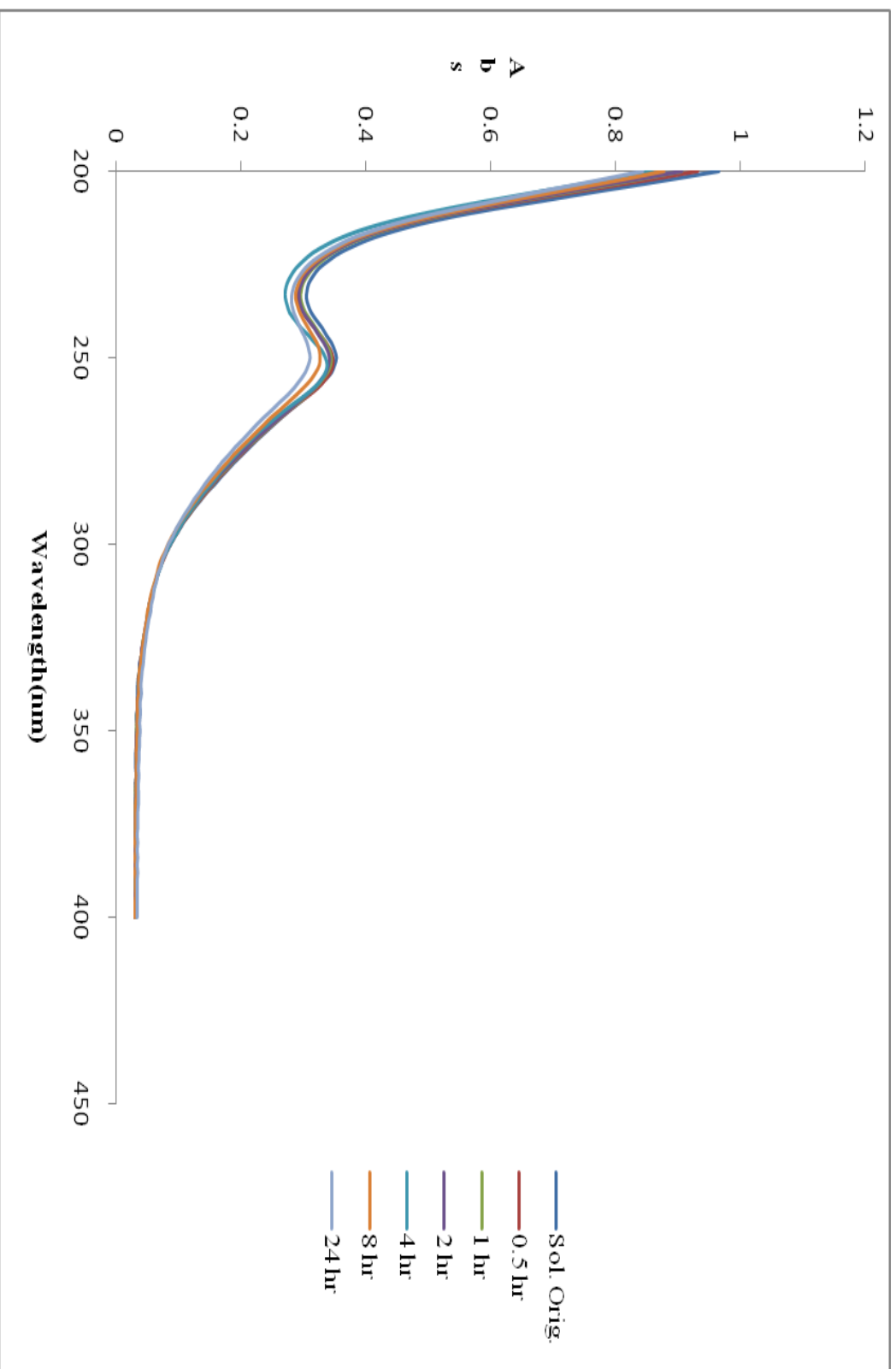
شکل (۳-۱) : طیف UV-Vis محلول H₃PW₁₂O₄₀ قبل و پس از تماس با ZnO sol-gel در زمان های مختلف



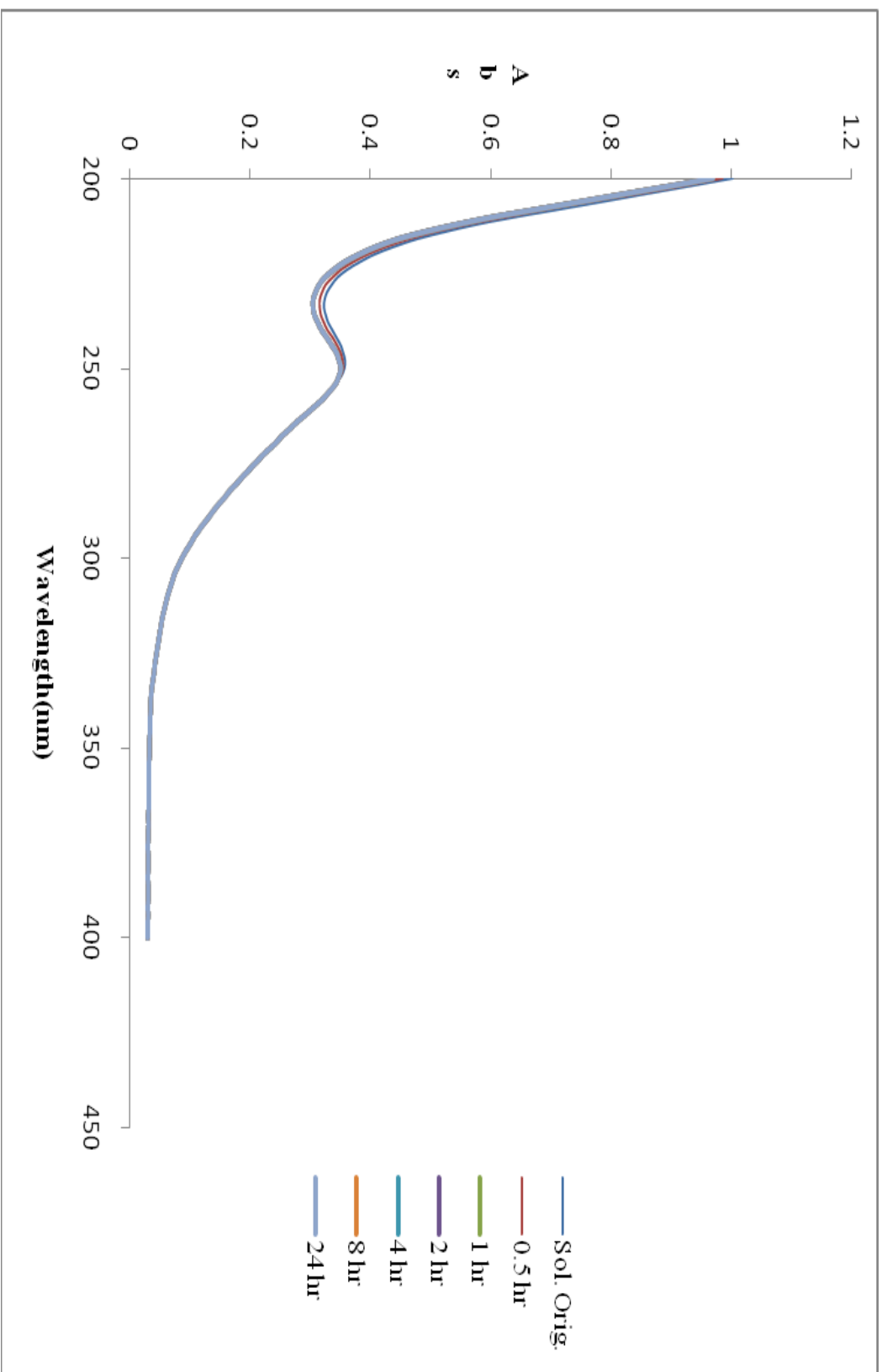
شکل (۳-۲) : طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستتر $ZrO_2(A1)$ در زمان‌های مختلف



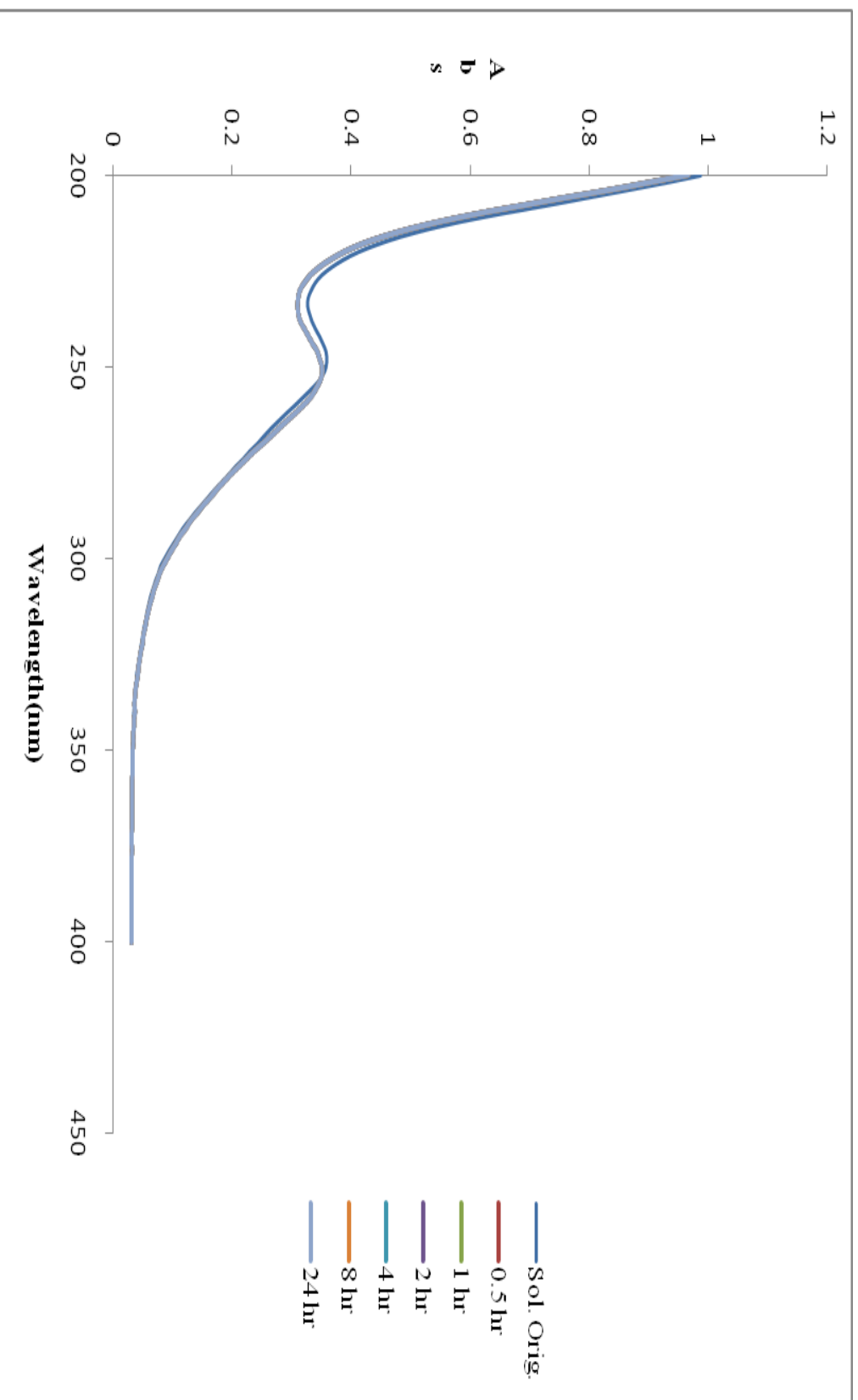
شکل (۳-۳) : طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر $ZnO_2(A_2)$ در زمان‌های مختلف



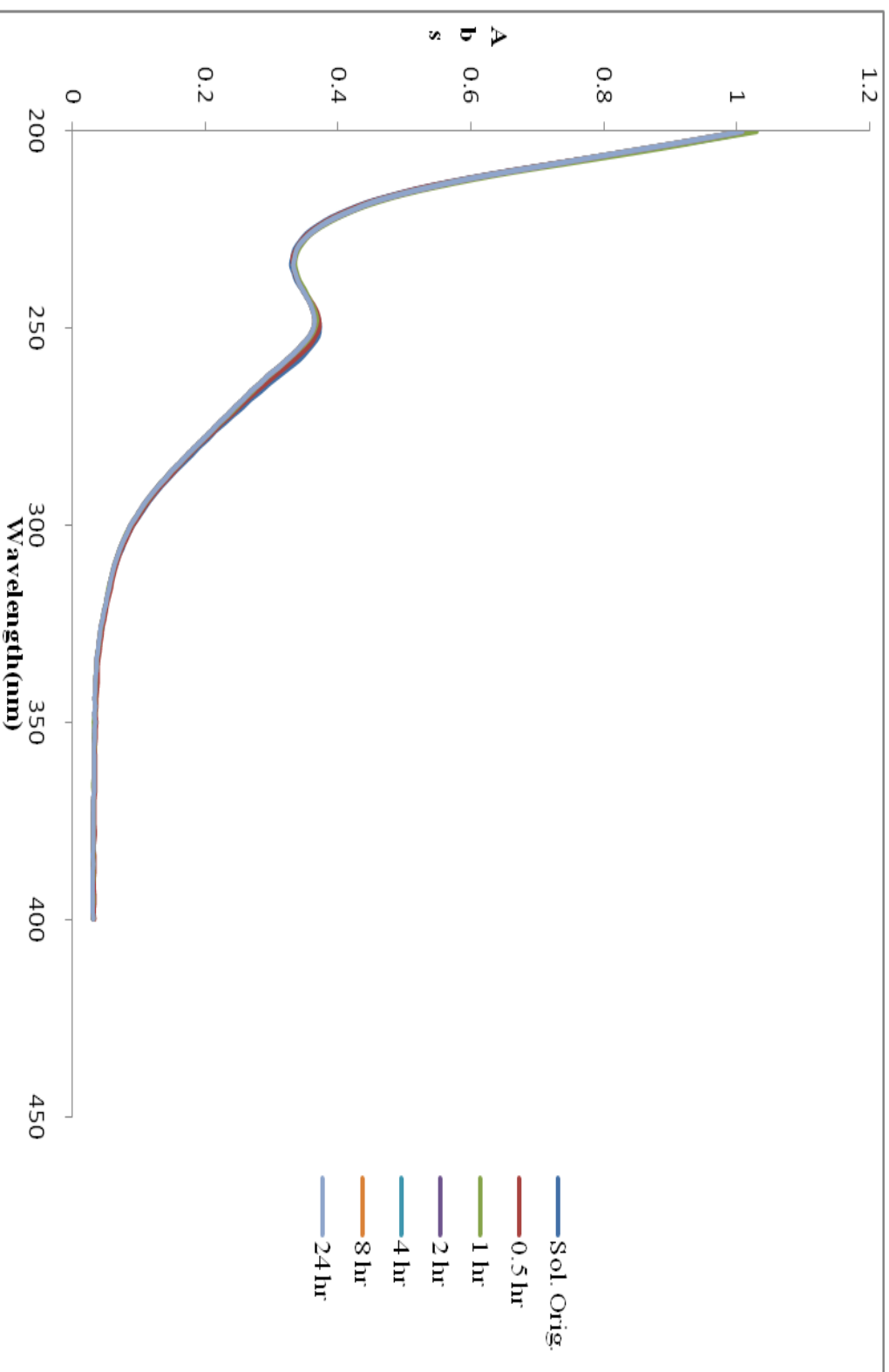
شکل (۳-۴) : طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستتر $ZrO_2(B)$ در زمان‌های مختلف



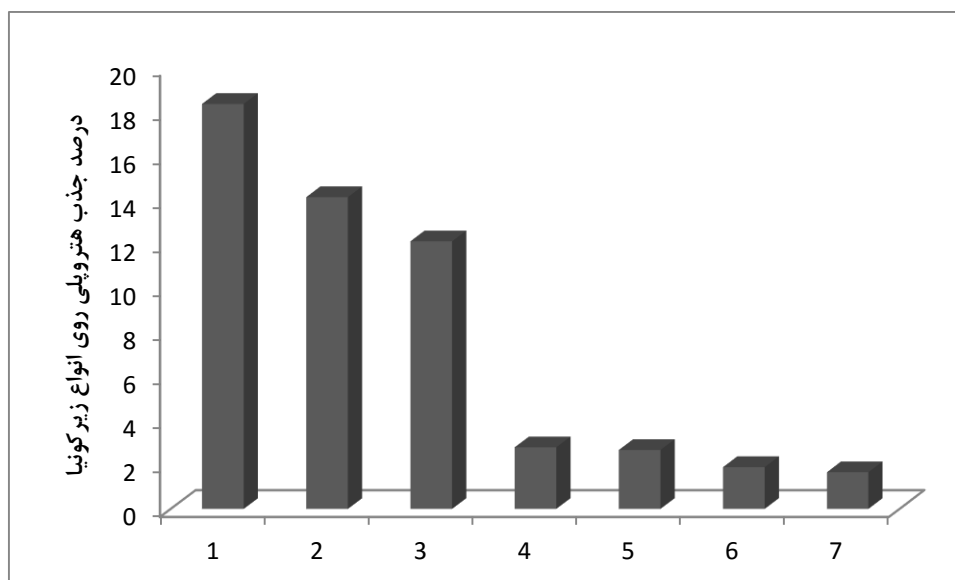
شکل (۳-۵) : طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستتر $ZrO_2(B)$ در زمان های مختلف



شکل (۳-۴) : طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل از تماس با بستری $ZnO(C_2)$ در زمان های مختلف



شکل (۳-۷) : طیف UV-Vis محلول $H_{12}PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستری $ZnO(D_2)$ در زمان های مختلف



شکل (۳-۸): درصد جذب هتروپولی HPW بر روی انواع بسترهای ZrO_2 (۱ سل-ژل (۲) A_1 (۳) B_1 (۴) A_2 (۵) D_2 (۶) C_2

B_2 (۷)

جدول (۳-۱): درصد جذب و درصد loading هتروپولی اسید HPW روی بسترهای مختلف زیرکونیا

درصد loading هتروپولی	درصد جذب هتروپولی	نوع بستر
۸/۴	۱۸/۴	ZrO_2 سل-ژل
۶/۶	۱۴/۱	ZrO_2 (A_1)
۱/۳	۲/۸	ZrO_2 (A_2)
۵/۷	۱۲/۱	ZrO_2 (B_1)
۰/۸	۱/۶۶	ZrO_2 (B_2)
۰/۹۶	۱/۹	ZrO_2 (C_2)
۱/۳۲	۲/۶۸	ZrO_2 (D_2)

مهم‌ترین عامل جذب بیشتر هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی زیرکونیای تهیه شده به روش سل-ژل را می‌توان غلظت بالای گروه‌های هیدروکسیل سطحی در این نمونه ZrO_2 دانست [۸۴].

هتروپلی اسید در نقش اسید برونستد و زیرکونیا در نقش باز برونستد در یک واکنش اسید-باز شرکت کرده و باعث جذب هتروپلی اسید روی بستر زیرکونیا می‌شوند. (معادله ۱-۳)



بنابراین هرچه گروه‌های هیدروکسیل سطحی روی سطوح زیرکونیا بیشتر باشد، جذب شیمیایی هتروپلی اسید روی بستر زیرکونیا بهتر صورت می‌گیرد [۷۶]. یکی از ویژگی‌های تهیه‌ی اکسیدهای معدنی به روش سل-ژل، بیشتر بودن تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطحی در آن‌ها است.

همان‌طور که در جدول (۱-۳) مشاهده می‌شود جذب $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ روی ZrO_2 سل-ژل بیشتر از جذب آن بر گونه‌های مختلف ZrO_2 هیدروترمال می‌باشد. به علاوه میزان جذب هتروپلی اسید $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ روی بسترهای ZrO_2 خام سنتز شده به روش هیدروترمال به مراتب بیشتر از نمونه‌های تکلیس شده‌ی آن است.

تبدیل ZrO_2 خام (نمونه A_1) به ZrO_2 دارای فازهای بلوری منوکلینیک و تتراگونال (نمونه A_2) که با تکلیس در دمای 900°C صورت می‌گیرد، باعث از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی ZrO_2 می‌شود، به همین دلیل درصد جذب هتروپلی روی بسترهای ZrO_2 هیدروترمال تکلیس شده بسیار پایین است.

عامل دیگری که احتمال داده می‌شود در میزان جذب هتروپلی اسید بر روی بستر زیرکونیا نقش دارد، فازهای بلوری مختلف ZrO_2 است. همان‌طور که در جدول (۱-۲) مشخص گردیده است بستر ZrO_2 سل-ژل آمورف است اما ZrO_2 (A₂) دارای مخلوطی از فازهای منوکلینیک و تتراگونال و ZrO_2 (B₂) دارای فاز خالص تتراگونال می‌باشد. از طرفی با توجه به جدول (۱-۳) مشاهده می‌شود که میزان جذب HPW روی ZrO_2 (A₂) کمی بیشتر از ZrO_2 (B₂) می‌باشد که احتمال دارد به دلیل وجود فاز منوکلینیک در ZrO_2 (A₂) باشد. همچنین میزان جذب HPW روی بستر ZrO_2 (A₁) نیز کمی بیشتر از ZrO_2 (B₁) است. در این مورد نیز می‌توان گفت درست است که این دو نمونه، هر دو خام هستند و فاز بلوری مشخصی ندارند اما پیش ساختار فازهای مختلفی هستند که در اثر حرارت

تشکیل می‌شوند، یعنی به احتمال زیاد چیدمان اتم‌ها در آن‌ها متفاوت است. این تفاوت در چیدمان اتم‌های بستر به احتمال زیاد باعث تفاوت در میزان جذب هتروپولی اسید روی بستر می‌شود.

البته باتوجه به جدول (۳-۱) و مقادیر جذب HPW روی انواع بسترهای ZrO_2 با خصوصیات متفاوت می‌توان گفت عوامل دیگری نظیر حلال، نوع پیش ماده و روش تهیه بستر به احتمال زیاد بر میزان جذب هتروپولی اسید روی بستر تأثیر دارد. البته اعلام نظر قطعی در مورد این پدیده‌ها نیاز به انجام آزمایشات بیشتری دارد.

۳-۱-۲- بررسی نتایج طیف IR

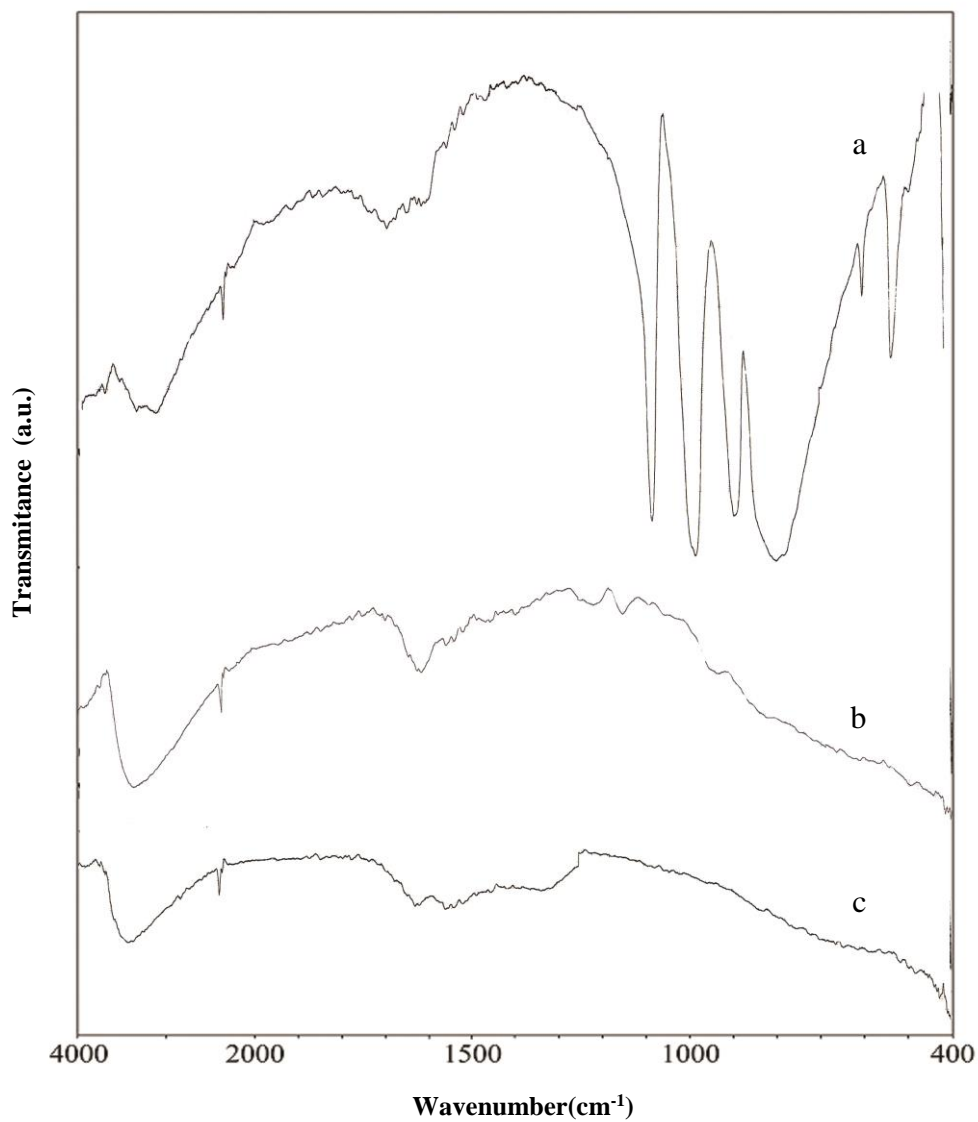
طیف IR هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ (شکل ۳-۹-a و شکل ۶ پیوست) در محدوده $800-1100\text{ cm}^{-1}$ چهار نوار اصلی دارد که در جدول (۳-۲) ارتعاشات آن‌ها مشخص شده است [۸۵].

جدول (۳-۲): اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$

W-O-W _{as}	W-O-W _s	W=O	P-O _{as}	نوع پیوند
۸۰۰	۸۹۲	۹۸۰	۱۰۸۰	انرژی (cm^{-1})

طیف IR ZrO_2 سل-ژل قبل و بعد از جذب HPW نیز جهت مقایسه در شکل (۳-۹) قسمت c و b نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود در ناحیه $800-1100\text{ cm}^{-1}$ ZrO_2 سل-ژل نوار مشخصی ندارد. بنابراین قرار گرفتن هتروپولی اسید HPW روی بستر زیرکونیا با طیف IR به راحتی قابل بررسی است. در شکل (۳-۹-b) که مربوط به ZrO_2 سل-ژل پس از جذب HPW می‌باشد، چهار نوار در 940 ، 1060 ، 1150 و 1220 cm^{-1} مشاهده می‌شود که نشان دهنده وجود HPW روی بستر است. جابه‌جایی مشاهده شده در انرژی ارتعاشی نمونه $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ به احتمال زیاد به دلیل برهم‌کنش هتروپولی اسید HPW با بستر زیرکونیای سل-ژل است. به این ترتیب

اطلاعات طیف IR نیز نتایج حاصل از طیف UV-Vis مبنی بر جذب هتروپولی اسید روی بستر ZrO_2 سل-ژل را تأیید می کند.



شکل (۹-۳) : طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) ZrO_2 سل-ژل پس از جذب HPW و (c) ZrO_2 سل-ژل

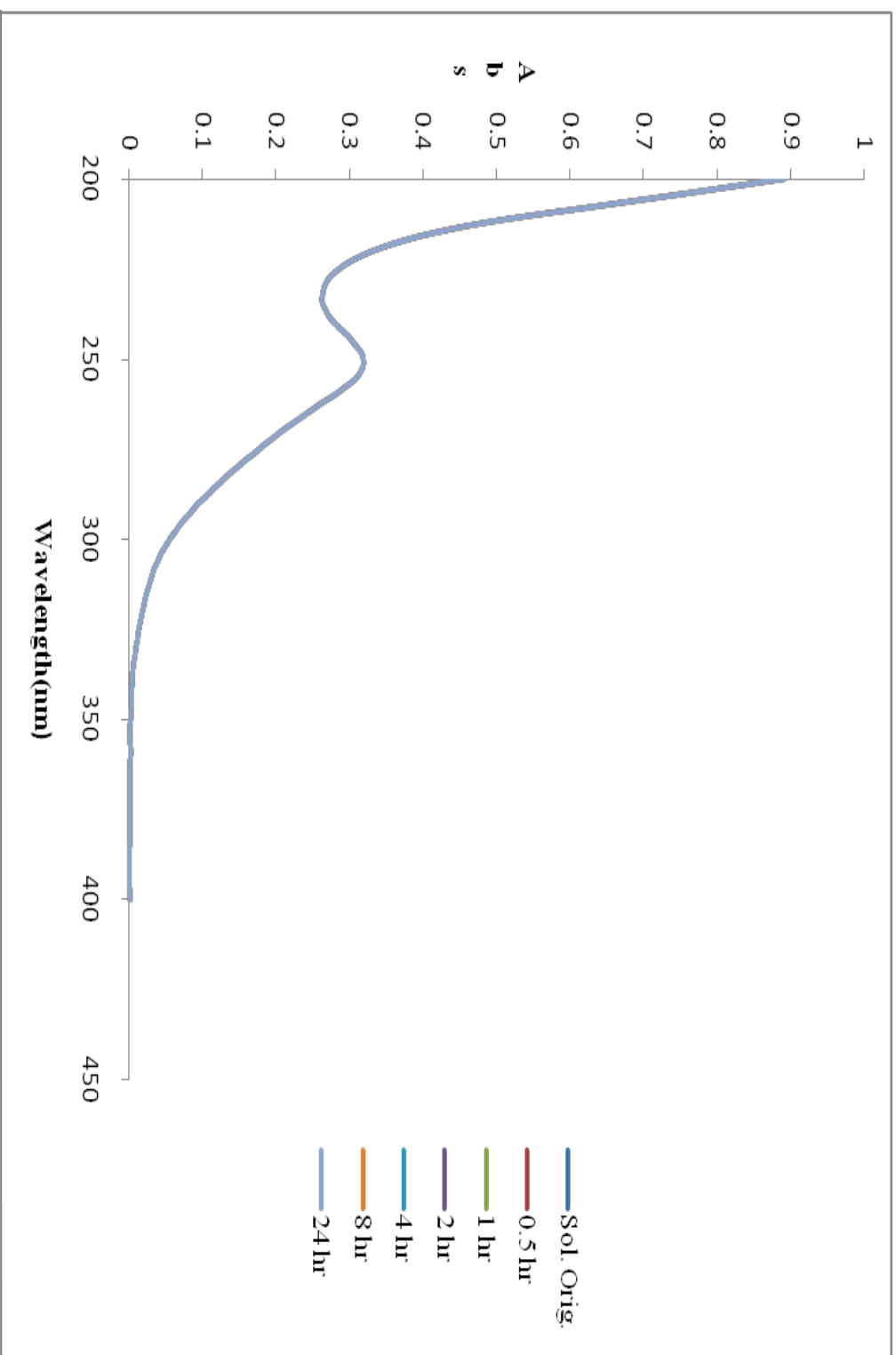
۲-۳- بررسی جذب هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجاری

۱-۲-۳- بررسی نتایج طیف UV-Vis

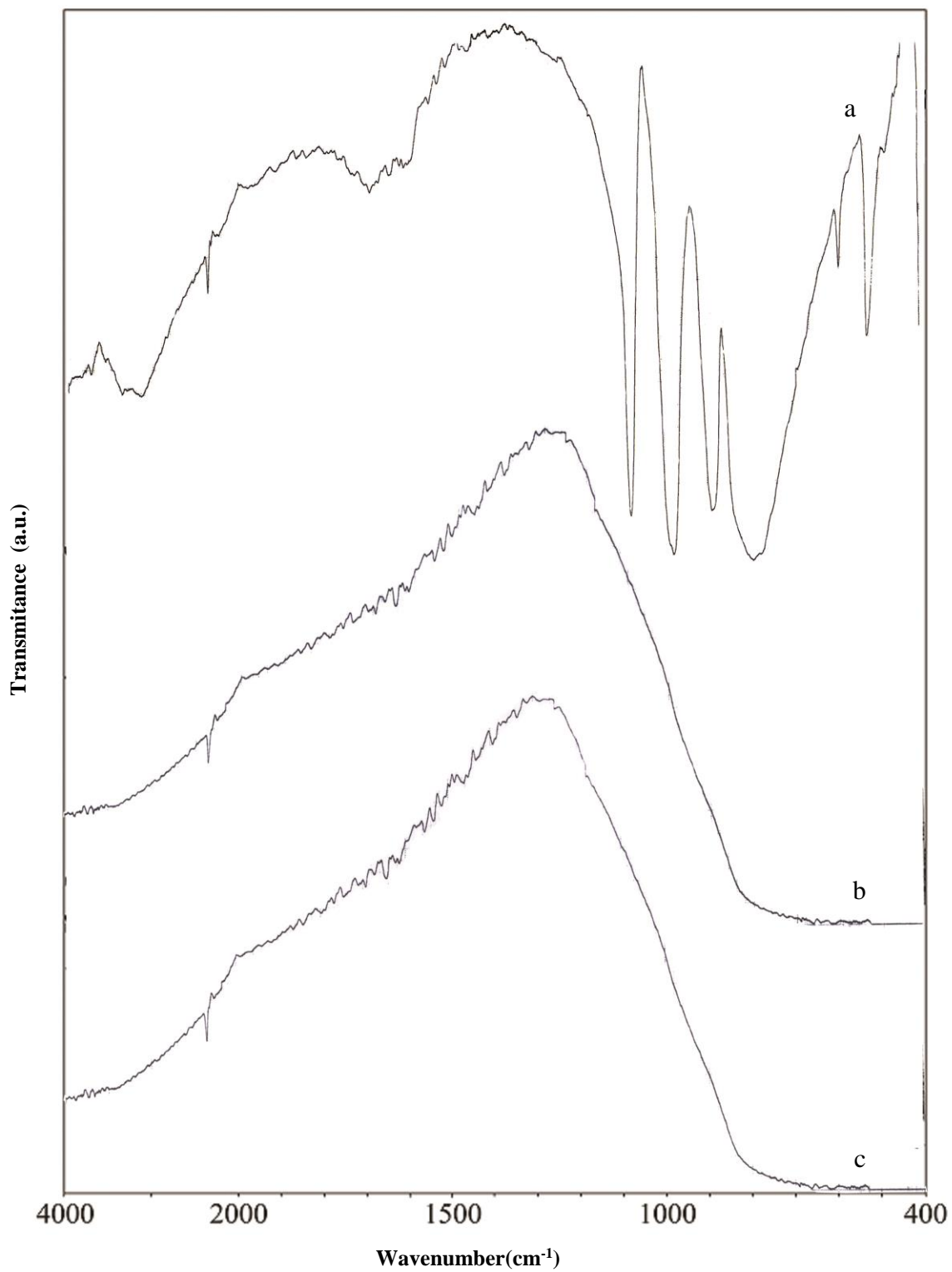
شکل (۱۰-۳) طیف UV-Vis محلول HPW در آب، قبل و پس از تماس با تیتانیای تجاری را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تنها یک نوار در 250nm وجود دارد که همان‌طور که قبلاً اشاره شد مربوط به جزء $[\alpha-PW_{12}O_{40}]^{-3}$ است و حاکی از پایداری این جزء در محلول HPW حاوی تیتانیا است. اما حتی پس از ۲۴ ساعت تماس محلول HPW با تیتانیای تجاری، کاهشی در شدت طیف UV ایجاد نمی‌شود و در واقع تمام طیف‌های جذبی در زمان‌های مختلف روی هم قرار می‌گیرند، که این امر نشان دهنده‌ی عدم جذب هتروپولی اسید HPW روی بستر TiO_2 تجاری است.

۲-۲-۳- بررسی نتایج طیف IR

عدم جذب هتروپولی اسید HPW روی بستر تیتانیای تجاری با طیف IR نیز اثبات می‌شود (شکل ۱۱-۳). چرا که در صورت جذب HPW روی تیتانیای تجاری باید نوارهای مربوط به آن روی بستر تیتانیا مشاهده شود. درحالی‌که در شکل (۱۱-۳-b) چنین نوارهایی مشاهده نمی‌شود. از طرفی در محدوده‌ی 3000cm^{-1} نیز نوار هیدروکسیل در طیف IR تیتانیای تجاری (شکل ۱۱-۳-c) مشاهده نمی‌شود و این مؤید این نکته است که توانایی جذب HPW را ندارد.



شکل (۳-۱): طیف UV-Vis محلول $H_3PW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف



شکل (۱۱-۳) : طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$ ، (b) TiO_2 تجاری پس از تماس با HPW و TiO_2 (c) تجاری

۳-۳- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر زیرکونیای

سل- ژل

۳-۳-۱- بررسی نتایج طیف UV-Vis

طیف UV-Vis محلول تهیه شده به روشی که در بخش ۲-۴ توضیح داده شده است، در محدوده $200-400\text{ nm}$ ثبت شد.

شکل (۳-۱۲) طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ را در آب، قبل و پس از تماس با زیرکونیای سل- ژل در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. در همه موارد طیف‌ها دارای نواری در ناحیه 262 nm هستند که نشان دهنده‌ی پایداری جزء $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ در حلال آب روی بستر ZrO_2 است. همان طور که مشاهده می‌شود شدت نوارهای UV با گذشت زمان به تدریج کاهش می‌یابد که این نشان از کاهش غلظت $H_4SiW_{12}O_{40}$ در محلول و یا به عبارت دیگر جذب آن روی بستر ZrO_2 سل- ژل است.

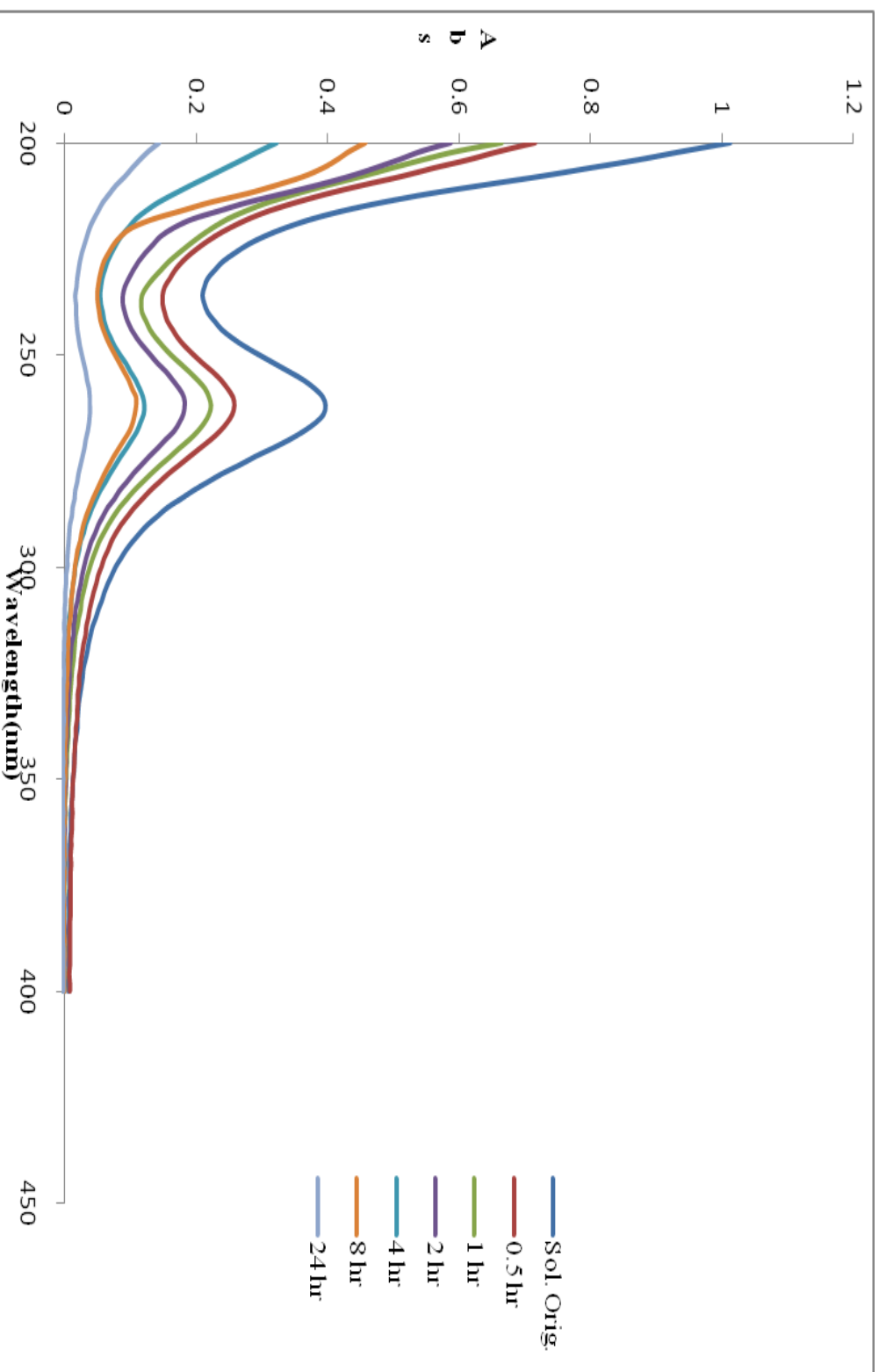
درصد جذب هتروپلی اسید و درصد loading آن روی بستر ZrO_2 سل- ژل که با توجه به طیف جذبی UV-Vis آن‌ها محاسبه شده است در جدول (۳-۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۳): درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل بعد از ۲۴ ساعت

درصد loading هتروپلی	درصد جذب هتروپلی	نوع بستر
۳۱/۱	۹۰/۲	ZrO_2 سل- ژل

مشاهده می‌شود که میزان جذب هتروپلی $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل بعد از ۲۴ ساعت به حدود ۹۰٪ می‌رسد که مقدار قابل توجهی است.

بی‌شک علاوه بر وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی روی بستر ZrO_2 سل- ژل، خود هتروپلی $H_4SiW_{12}O_{40}$ نیز نقش عمده‌ای در میزان جذب بالای آن روی بستر ZrO_2 دارد.



شکل (۳-۱۲) : طیف UV-Vis محلول $H_8SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با بیستر ZrO_2 سل-ژل در زمان‌های مختلف

میزان جذب هتروپلی HSiW روی ZrO_2 سل-ژل به مراتب بیشتر از هتروپلی HPW است. این دو هتروپلی در دو مورد تفاوت دارند یکی تعداد پروتون‌های اسیدی و دیگری نوع هترواتم. تعداد پروتون‌های اسیدی در $H_4SiW_{12}O_{40}$ بیشتر از $H_3PW_{12}O_{40}$ است. بنابراین احتمال داده می‌شود که تعداد پروتون‌های اسیدی هتروپلی و نوع هترواتم آن، از جمله عوامل تأثیرگذار در میزان جذب هتروپلی اسید روی بستر باشند. البته بررسی دقیق‌تر این عوامل نیاز به انجام آزمایشات بیشتری دارد.

۳-۳-۲- بررسی نتایج طیف IR

طیف IR هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ (شکل ۳-۱۳-a و شکل ۴ پیوست) در محدوده‌ی $1000-750\text{ cm}^{-1}$ چهار نوار اصلی دارد [۷۱] که جدول (۳-۴) ارتعاشات مربوط به هر نوار را نشان می‌دهد.

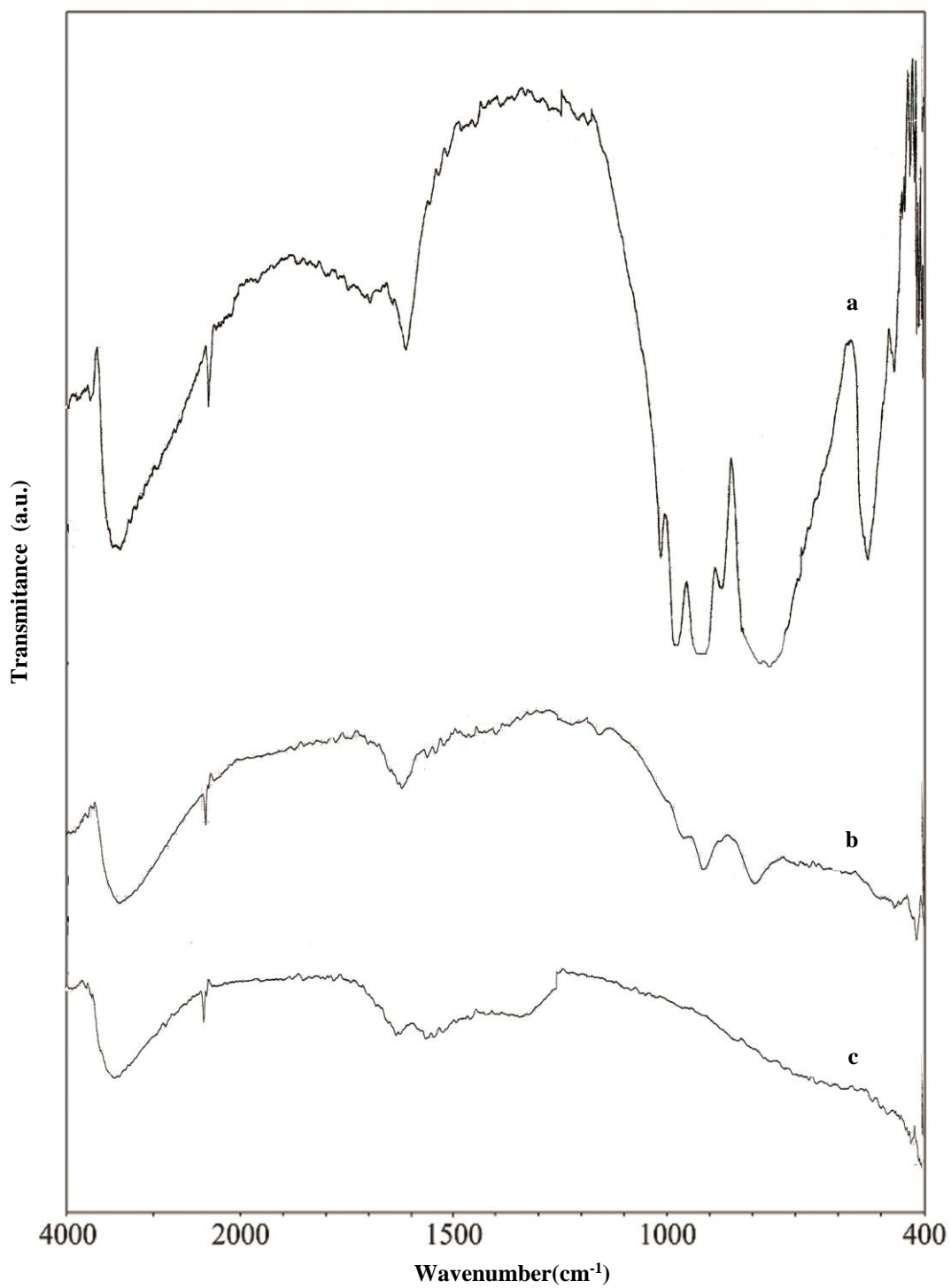
جدول (۳-۴): اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$

نوع پیوند	W=O	Si-O	W-O-W _{as}	W-O-W _s
انرژی (cm^{-1})	۹۸۲	۹۲۴	۸۷۶	۷۷۱

شکل (۳-۱۳) طیف IR بستر ZrO_2 سل-ژل را قبل و بعد از جذب $H_4SiW_{12}O_{40}$ جهت مقایسه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف IR زیرکونیای سل-ژل در ناحیه $1000-750\text{ cm}^{-1}$ نوار مشخصی ندارد (شکل ۳-۱۳-c). بنابراین قرار گرفتن هتروپلی اسید HSiW روی ZrO_2 با طیف IR به راحتی قابل بررسی است. در طیف IR بستر ZrO_2 سل-ژل پس از جذب HSiW (شکل ۳-۱۳-b) چهار نوار در 793 ، 870 ، 910 و 963 cm^{-1} که مربوط به هتروپلی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ است ظاهر می‌شود، البته نوار 870 cm^{-1} به صورت یک شانه کوچک ظاهر شده است. بنابراین طیف IR نیز نتایج حاصل از طیف UV-Vis را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد هتروپلی اسید HSiW روی بستر ZrO_2 سل-ژل جذب شده است. جابه‌جایی اندکی که در انرژی نوارهای ارتعاشی کاتالیزگر

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ نسبت به هتروپلی اسید خالص به وجود آمده است به احتمال قوی به دلیل برهم‌کنش هتروپلی اسید با زیرکونیا است.

همان‌طور که در طیف‌های IR (۱۳-۳-b,c و ۹-۳-b,c) مشاهده می‌شود، تفاوتی که میان انرژی ارتعاشات کاتالیزگر $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ و $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ خالص وجود دارد کمتر از این تفاوت میان $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ و $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ خالص است. به این دلیل که هتروپلی اسید در درصدهای وزنی پایین‌تر، برهم‌کنش شدیدتری با سطح بستر دارد [۸۴].



شکل (۳-۱۳) : طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) ZrO_2 سل-ژل پس از جذب $H_4SiW_{12}O_{40}$ و ZrO_2 (c) سل-ژل

۳-۴- بررسی جذب هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر تیتانیای

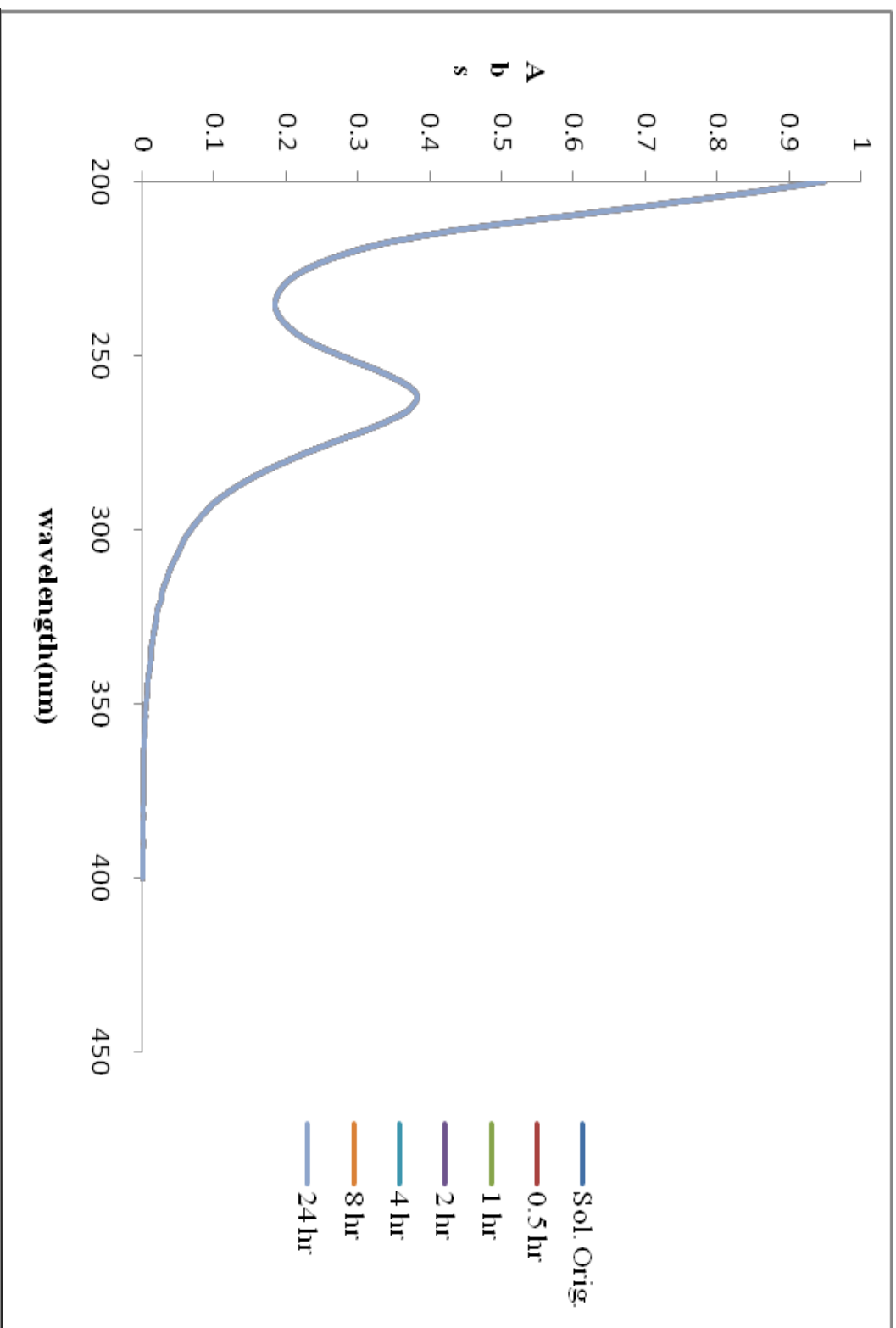
تجاری

۳-۴-۱- بررسی نتایج طیف UV-Vis

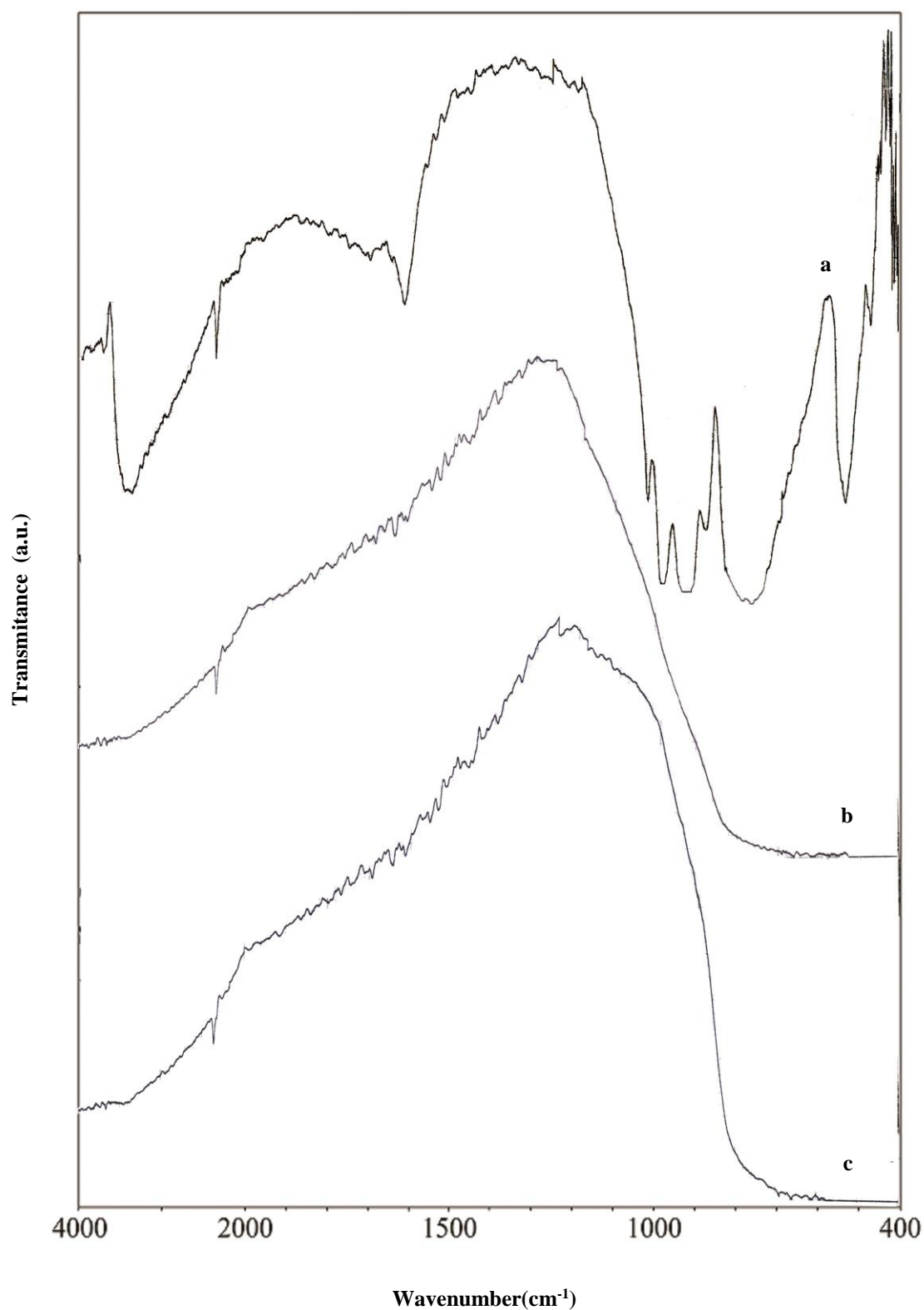
طیف UV-Vis محلول $H_4SiW_{12}O_{40}$ در محدوده $200-400\text{ nm}$ در آب، قبل و پس از تماس با تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. در تمامی طیف‌ها نواری در ناحیه 262 nm مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی پایداری جزء $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ در آب روی بستر تیتانیا است. اما با گذشت زمان تا ۲۴ ساعت هیچ‌گونه کاهشی در شدت نوارهای UV-Vis رخ نمی‌دهد که این نشان از عدم جذب هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجاری دارد.

۳-۴-۲- بررسی نتایج طیف IR

شکل (۳-۱۵) طیف‌های IR مربوط به هتروپولی اسید HSiW و بستر تیتانیای تجاری قبل و بعد از جذب HSiW را نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی طیف‌ها می‌توان نتیجه گرفت که هیچ جذبی از هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی بستر TiO_2 تجاری رخ نداده است، چون هیچ کدام از نوارهای مربوط به هتروپولی اسید روی بستر تیتانیا مشاهده نمی‌شود. این پدیده همان طور که اشاره شد به احتمال زیاد مربوط به عدم وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی در تیتانیای تجاری است که با توجه به عدم حضور نوارهای مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در حدود 3000 cm^{-1} در طیف IR تیتانیای تجاری، دور از انتظار هم نیست.



شکل (۳-۱۴) : طیف UV-Vis محلول $H_5SiW_{12}O_{40}$ قبل و پس از تماس با تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف



شکل (۳-۱۵) : طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$ ، (b) تیتانیای تجارتي پس از تماس با HSiW و (c) تیتانیای تجارتي

۳-۵- بررسی جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2

سل- ژل

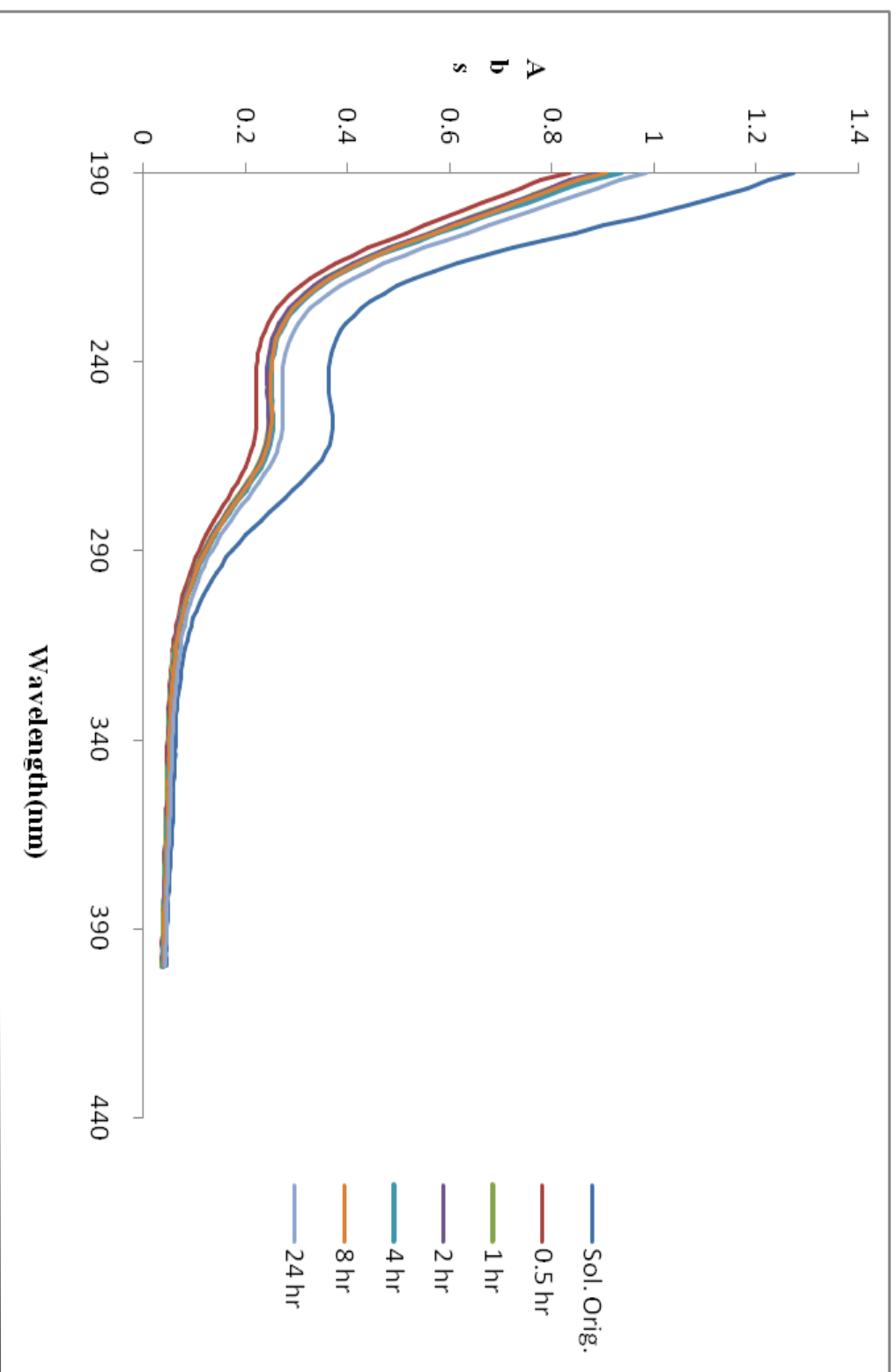
۳-۵-۱- بررسی نتایج طیف UV-Vis

هتروپلی آنیون $[SiMo_2VW_9O_{40}]^{5-}$ مانند سایر ترکیبات هتروپلی در محدوده 50000cm^{-1} - 30000 جذبی را نشان می‌دهد که مربوط به انتقال بار از اکسیژن به فلز است. جذب این هتروپلی در ناحیه 38759cm^{-1} (258nm) مشاهده می‌شود. بنابراین در محدوده 200 تا 400nm طیف UV-Vis محلول‌های تهیه شده به روش ۲-۴ بخش تجربی ثبت گردید.

شکل (۳-۱۶) طیف UV-Vis محلول $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ را در آب قبل و پس از تماس با بستر ZrO_2 سل-ژل در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. در تمام طیف‌ها نوار 258nm که مربوط به جزء $[SiMo_2VW_9O_{40}]^{5-}$ است، مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد این جزء در حلال آب روی بستر زیرکونیا پایدار است.

با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که شدت نوار جذبی UV پس از ۳۰ دقیقه شدیداً کاهش یافته، که نشان از جذب سریع این هتروپلی اسید روی بستر زیرکونیا است. اما پس از ۶۰ دقیقه دوباره شدت نوار UV کمی افزایش می‌یابد و این افزایش شدت نوار تا ۲۴ ساعت ادامه دارد. درحقیقت پس از ۳۰ دقیقه بیشترین جذب هتروپلی اسید روی بستر زیرکونیا رخ می‌دهد و پس از یک ساعت هتروپلی اسید شروع به واجذب از سطح بستر می‌کند، هرچند مقدار این واجذب کم است اما تا ۲۴ ساعت ادامه دارد.

درصد جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و درصد loading آن روی بستر ZrO_2 سل-ژل در چند زمان مختلف در جدول (۳-۵) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۶) : طیف UV-Vis محلول $\text{H}_5\text{SiM}_2\text{O}_{40}$ قبل و پس از تماس با پیستر ZrO_2 سل-ژل در زمان های مختلف

جدول (۳-۵): درصد جذب و درصد loading هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل در چند زمان مختلف

درصد loading هتروپلی اسید	درصد جذب هتروپلی اسید	زمان هم‌خوردن (h)
۱۶/۷	۴۰	۰/۵
۱۴/۴	۳۳/۶	۱
۱۳/۷	۳۱/۷	۴
۱۱/۷	۲۶/۶	۲۴

با توجه به جدول (۳-۵) مشاهده می‌شود که بیشترین مقدار درصد جذب هتروپلی روی سطح بستر ZrO_2 حدود ۴۰٪ است که پس از ۰/۵ ساعت هم‌خوردن حاصل می‌شود و پس از آن با گذشت زمان درصد جذب هتروپلی کاهش می‌یابد، به عبارت دیگر هتروپلی اسید از سطح بستر واجذب می‌شود.

جهت توضیح این پدیده باید گفت، همان‌طور که در مقدمه نیز به آن اشاره شد، به طور کلی پایداری گرمایی هتروپلی اسیدهایی که دارای مخلوطی از اتم‌های مرکزی هستند کمتر از بقیه‌ی هتروپلی‌ها است. بنابراین هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ نیز که دارای سه اتم مرکزی است، پایداری کمتری دارد و پیوندهایش ضعیف است. از طرف دیگر همان‌طور که پیشتر اشاره شد، جذب هتروپلی اسید روی سطح بستر با حذف آب همراه است به این ترتیب که OH از سطح بستر با H اسیدی هتروپلی اسید در یک واکنش اسید-باز شرکت کرده و آب حذف می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، احتمالاً پس از آن که هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ جذب بستر ZrO_2 شد، چون دارای پیوندهای ضعیفی است پس از مدتی هم‌خوردن پیوند آن می‌شکند و هتروپلی اسید از سطح بستر جدا می‌شود، به این ترتیب واجذب اتفاق می‌افتد. اما به احتمال زیاد پس از جدا شدن هتروپلی از سطح بستر، دیگر سطح بستر در آن مکان دارای OH سطحی نیست که بتواند هتروپلی اسید را دوباره جذب کند، به همین دلیل با گذشت زمان، به تدریج درصد جذب هتروپلی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی

بستر ZrO_2 کاهش می‌یابد. بدین ترتیب همان‌طور که پیشتر هم ذکر شد، در این مورد هم جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی سطح بستر ZrO_2 سل-ژل علاوه بر تعداد گروه‌های هیدروکسیل سطحی بستر ZrO_2 به نوع هتروپلی اسید نیز وابسته است. بر اساس نتایج گزارش شده در جدول‌های (۳-۳) و (۵-۳)، مشاهده می‌شود که میزان جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل (۲۶/۶٪ پس از ۲۴ ساعت) کمتر از جذب $H_4SiW_{12}O_{40}$ روی همین بستر (۹۰/۲٪ پس از ۲۴ ساعت) است. طبق فرضیه‌های قبلی با توجه به یکسان بودن هترواتم‌ها انتظار می‌رود با بالا رفتن تعداد پروتون‌های اسیدی، میزان جذب هتروپلی روی بستر نیز افزایش یابد اما چنین چیزی مشاهده نشد، چون در اینجا عامل دیگری نیز تغییر کرده است، که به نظر می‌رسد به احتمال زیاد نقش مؤثری در میزان جذب دارد و اثر تعداد پروتون‌های اسیدی را خنثی کرده است. این عامل پایداری کمتر هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و پیوندهای ضعیف آن در مقایسه با $H_4SiW_{12}O_{40}$ می‌باشد.

۳-۵-۲- بررسی نتایج طیف IR

هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ در ناحیه‌ی $750-1000\text{ cm}^{-1}$ دارای چهار ارتعاش اصلی است که در جدول (۶-۳) بررسی شده است [۳۲].

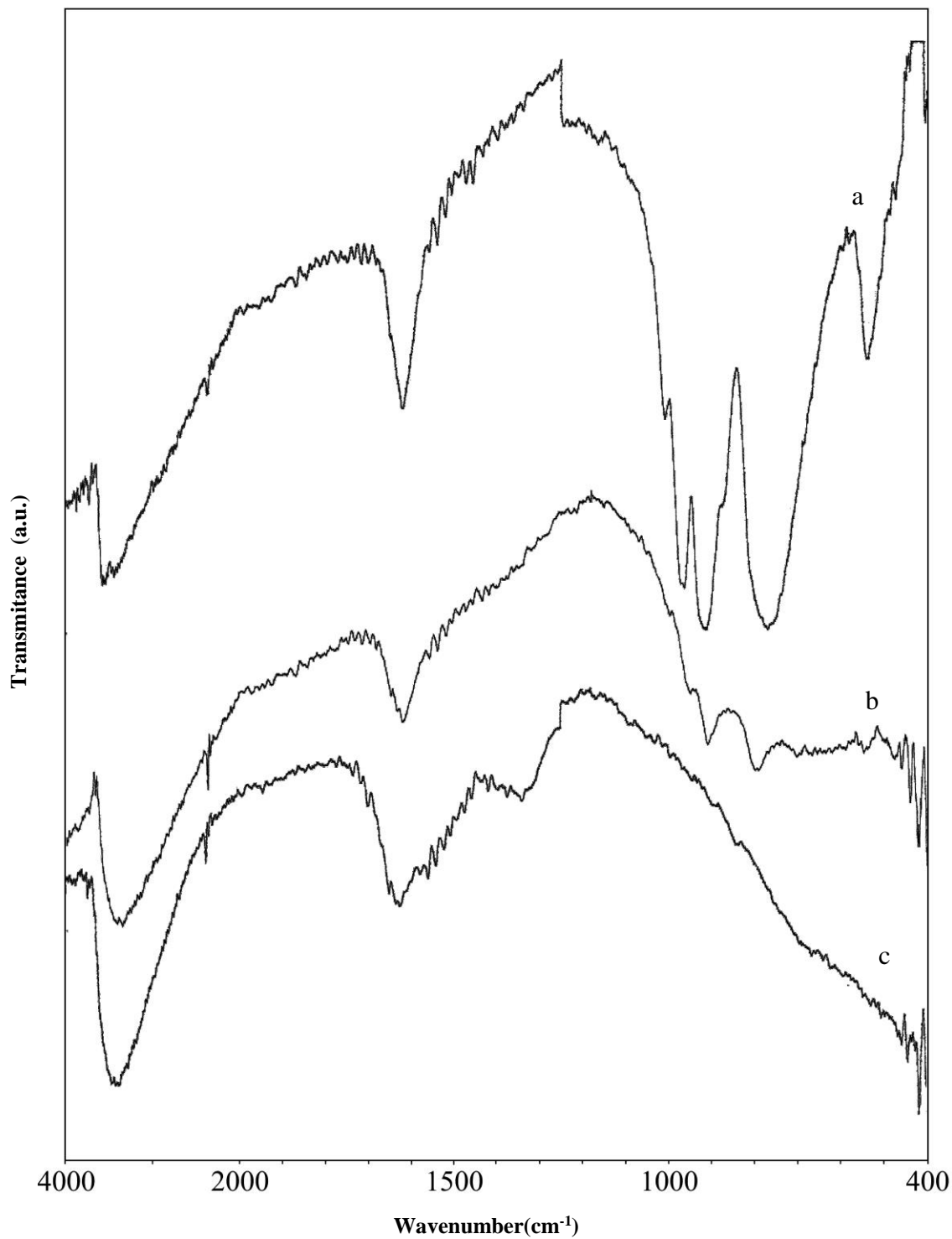
جدول (۶-۳): اطلاعات مربوط به ارتعاشات IR هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$

نوع پیوند	$M-O_d$	$Si-O_a$	$M-O_b-M$	$M-O_c-M$
انرژی (cm^{-1})	۹۶۲	۹۱۳	۸۷۴	۷۷۱

شکل (۳-۱۷) نیز طیف IR بستر زیرکونیای سل-ژل را قبل و بعد از جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ جهت مقایسه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ZrO_2 سل-ژل در

ناحیه‌ی $750-1000\text{ cm}^{-1}$ نوار ارتعاشی مشخصی ندارد، بنابراین قرار گرفتن هتروپلی اسید روی ZrO_2 به راحتی قابل مشاهده است.

در طیف IR زیرکونیای سل-ژل پس از جذب $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ سه نوار ارتعاشی در ناحیه‌ی 790 ، 910 و 950 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مربوط به هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ است. قابل توجه است که ارتعاش مربوط به ناحیه‌ی 874 cm^{-1} به دلیل شدت خیلی کم مشاهده نشده است. بدین ترتیب مشاهده می‌شود که طیف IR نیز جذب هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ را روی بستر ZrO_2 تأیید می‌کند. جابه‌جایی اندک نوارهای IR در نمونه‌ی کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ در مقایسه با هتروپلی اسید خالص به احتمال قوی به دلیل برهم‌کنش زیرکونیای سل-ژل با هتروپلی اسید است.



شکل (۳-۱۷) : طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ، (b) ZrO_2 سل-ژل پس از جذب $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و (c) ZrO_2 سل-ژل

۳-۶- بررسی جذب هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر تیتانیای

تجارتی

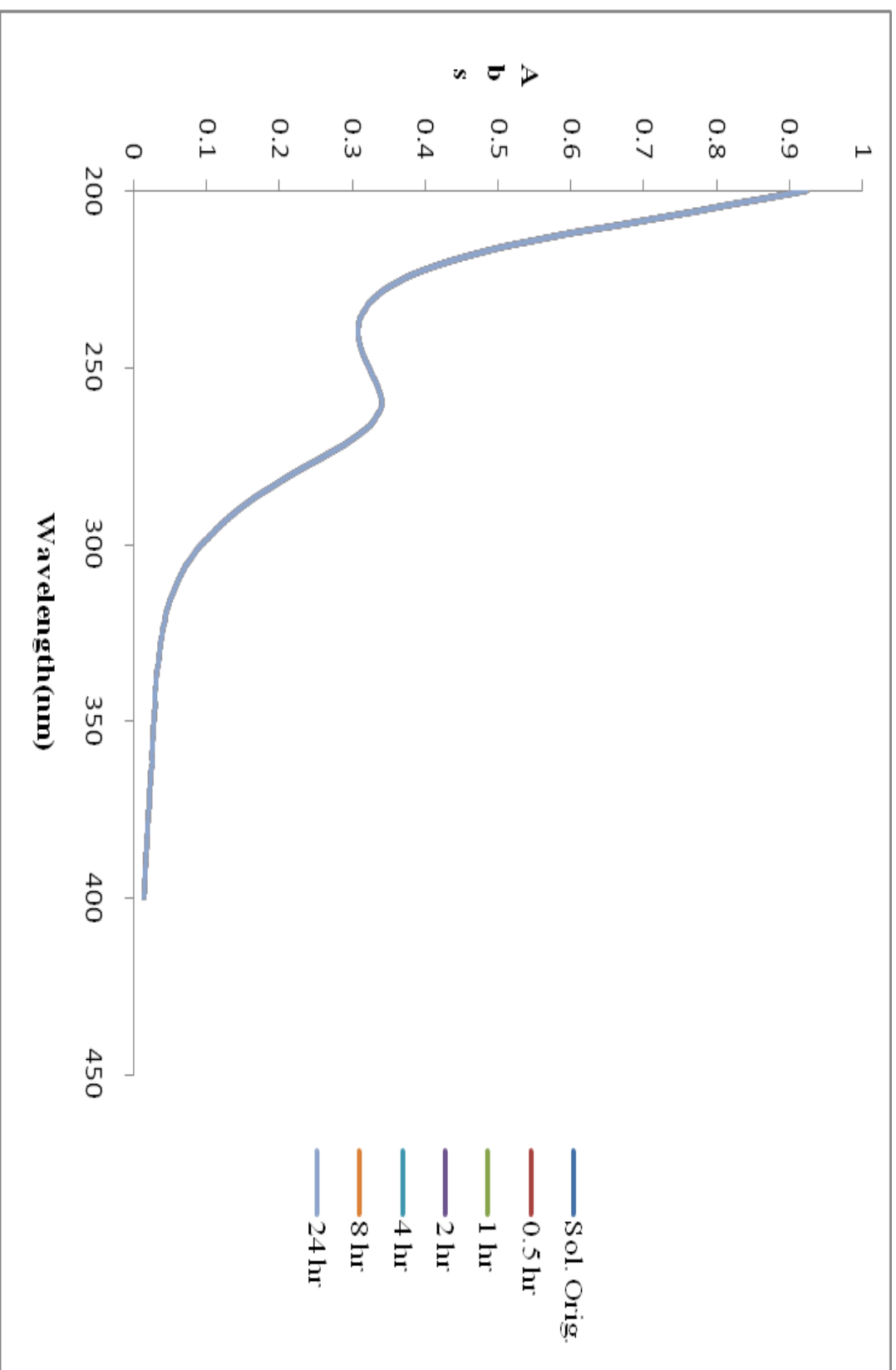
۳-۶-۱- بررسی نتایج طیف UV-Vis

شکل (۳-۱۸) طیف UV-Vis محلول $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ در آب، قبل و پس از تماس با تیتانیای تجارتی را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با گذشت زمان هیچ‌گونه کاهشی در شدت نوارهای UV-Vis رخ نمی‌دهد و تمام طیف‌های جذبی در زمان‌های مختلف روی هم قرار می‌گیرند، که این نشان از عدم جذب هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجارتی است و همان‌طور که در بخش‌های قبلی هم اشاره شد این به دلیل آن است که بستر TiO_2 تجارتی فاقد گروه‌های هیدروکسیل سطحی است.

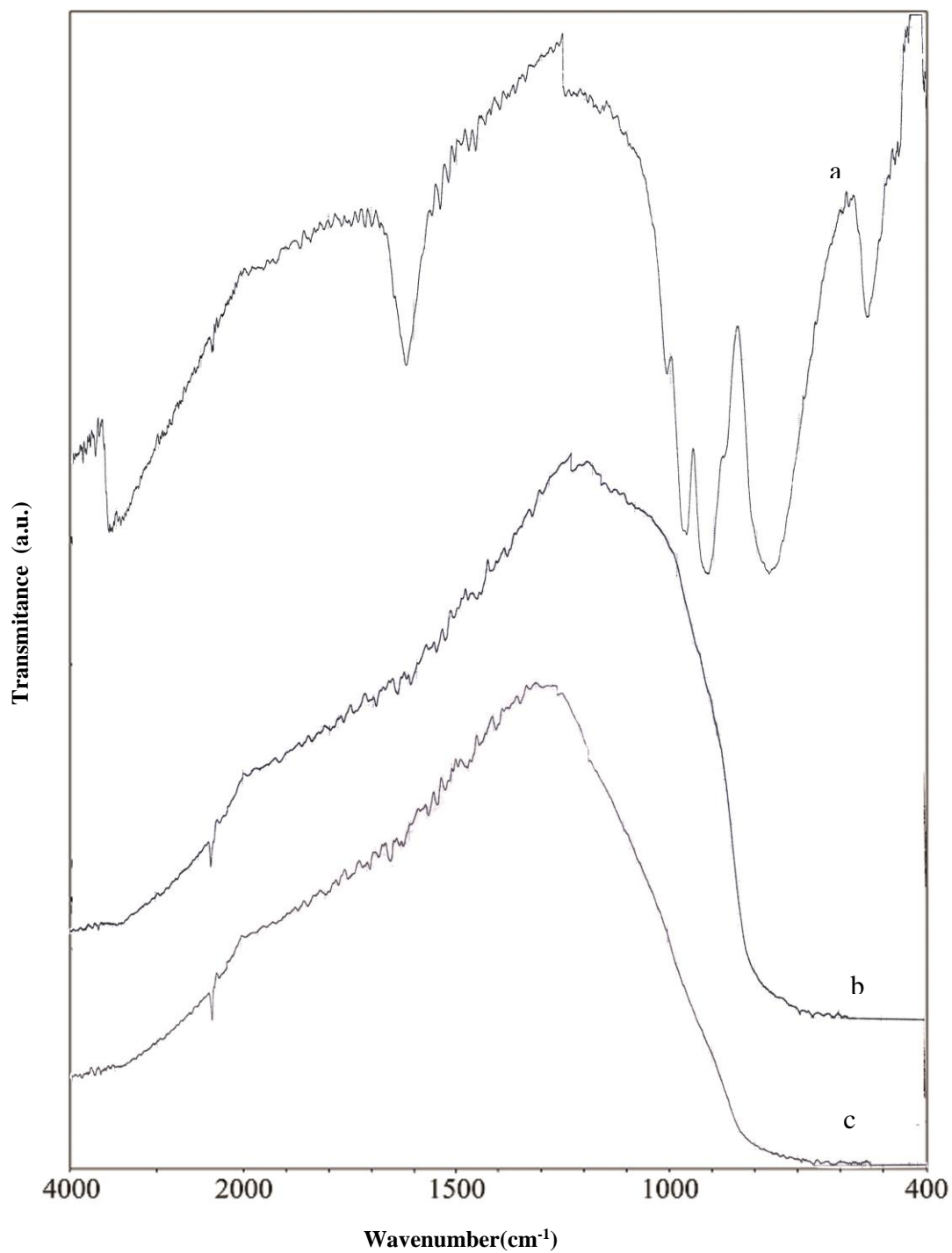
در تمام طیف‌ها نوار ۲۵۸ nm که مربوط به جزء $[SiMo_2VW_9O_{40}]^{5-}$ است مشاهده می‌شود که حاکی از پایداری این جزء در محلول هتروپولی اسید در تماس با تیتانیای تجارتی است.

۳-۶-۲- بررسی نتایج طیف IR

عدم جذب هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر تیتانیای تجارتی با طیف IR نیز اثبات می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳-۱۹) مشاهده می‌شود هیچ کدام از نوارهای مربوط به هتروپولی اسید روی بستر تیتانیای تجارتی ظاهر نشده است که نشان می‌دهد هیچ جذبی از هتروپولی اسید روی بستر رخ نداده است.



شکل (۳-۱۸) : طیف UV-Vis محلول $H_5SiMnO_2 \cdot 7W_6O_{40}$ قبل و پس از تماس با بستر تیتانیای تجاری در زمان‌های مختلف



شکل (۳-۱۹): طیف IR (a) هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ، (b) تیتانیای تجاری پس از تماس با $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ و (c) تیتانیای تجاری

۳-۷- نتیجه‌گیری

همان‌طور که مشاهده شد، در شرایط این تحقیق میزان جذب هتروپلی اسیدها به جمعیت گروه-های هیدروکسیل سطحی در بسترها و نوع هتروپلی اسید وابسته بود. بر اساس نتایج حاصل هر سه هتروپلی $H_3PW_{12}O_{40}$ ، $H_4SiW_{12}O_{40}$ و $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی تیتانیای تجارتي قابل جذب نبود. از طرف دیگر جذب $H_3PW_{12}O_{40}$ روی زیرکونیای سل-ژل بسیار بیشتر از انواع زیرکونیاهای هیدروترمال بود لذا در ادامه‌ی تحقیق تمرکز بر زیرکونیای سل-ژل قرار گرفت. به علاوه $H_3PW_{12}O_{40}/ZrO_2$ و $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ در منابع به عنوان کاتالیزگر هتروژن در فرآیند استری شدن مورد توجه فراوان بود [۴۰،۴۷،۵۲،۷۶]. بنابراین از میان نمونه‌های مورد بررسی نیز گونه‌ی جدید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ جهت استفاده در فرآیند کاتالیزی استری شدن در شرایط هتروژن انتخاب گردید که در ادامه نتایج آن ارائه می‌شود.

بخش دوم

بررسی اثر کاتالیزی

کاتالیزگر هتروژن

در $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$

واکنش‌های استری شدن

۳-۸- نشان دادن هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-

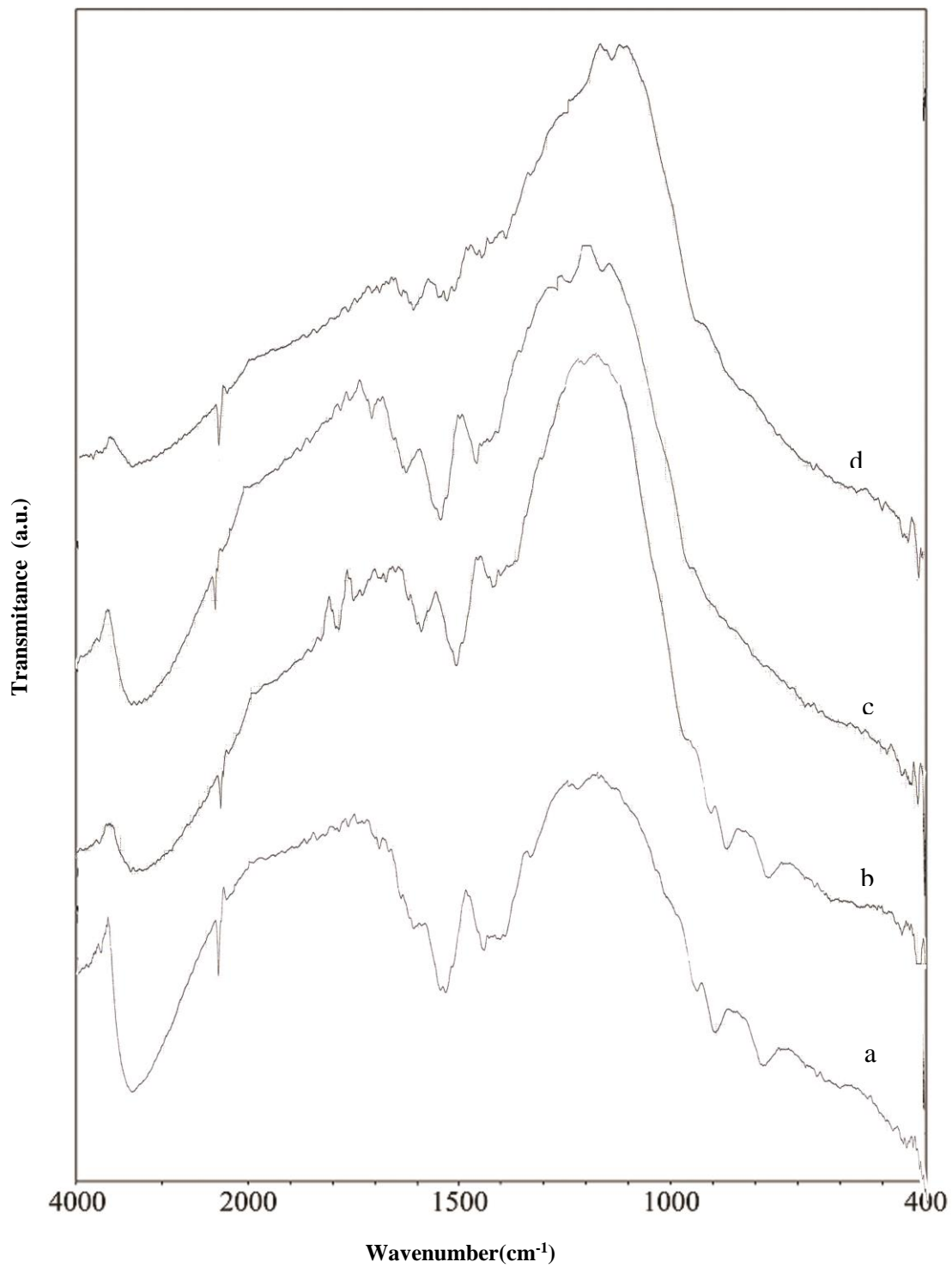
ژل به روش تلقیح و بررسی امکان واجذب کاتالیزگر از سطح بستر

۳-۸-۱- تهیه کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح

روش تلقیح یکی از روش‌های معمول برای تثبیت کردن هتروپلی اسید روی سطح بستر اکسید فلزی برای تهیه کاتالیزگر هتروژن می‌باشد. تفاوت روش تلقیح با تلقیح مرطوب این است که در آن، مرحله‌ی صاف کردن سوسپانسیون وجود ندارد، بلکه سوسپانسیون خشک شده و به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به روش تلقیح طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۵-۱ تهیه شد.

شکل (۳-۲۰) طیف‌های IR نمونه‌ی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ را پس از تکلیس در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طیف IR نمونه‌های تکلیس شده در دماهای $100^\circ C$ و $200^\circ C$ نوارهای مربوط به هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 ظاهر شده است که این نشان‌دهنده‌ی پایداری هتروپلی اسید روی بستر زیرکونیای سل-ژل در دماهای $100^\circ C$ و $200^\circ C$ است.

اما در دماهای $300^\circ C$ و $400^\circ C$ نوارهای مربوط به هتروپلی اسید ناپدید شده‌اند یا شدت نوارها آنقدر کم است که ظاهر نشده‌اند. این پدیده نشان‌دهنده‌ی تخریب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 در دمای بالاتر از $200^\circ C$ است. بنابراین می‌توان گفت پایداری حرارتی هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل-ژل تهیه شده به روش تلقیح تا دمای $200^\circ C$ است.



شکل (۳-۲۰) : طیف‌های IR نمونه‌ی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تکلیس شده در دماهای (a) $200^\circ C$ (b) $100^\circ C$ (c) $300^\circ C$ (d) $400^\circ C$

۳-۸-۲- بررسی امکان واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر

ZrO_2 سل- ژل در نمونه‌های تهیه شده به روش تلقیح و تکلیس شده در

دماهای مختلف

واجذب کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ از سطح بستر ZrO_2 سل- ژل طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۲ بررسی شد. میزان جذب محلول‌های رقیق شده در λ_{max} و درصد واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر برای هر نمونه در جدول (۷-۲) آورده شده است. درصد واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر با توجه به میزان جذب در λ_{max} و معادله‌ی خط منحنی کالیبراسیون که در بخش ۲-۵-۳ توضیح داده شده است، محاسبه شده است.

نمونه‌های تکلیس شده‌ی $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در دماهای $300^\circ C$ و $400^\circ C$ بررسی نشدند چون هتروپلی اسید در این نمونه‌ها تخریب شده است.

مشاهده می‌شود که در کاتالیزگرهای تهیه شده به روش تلقیح، درصد واجذب تقریباً بالا است و نشان می‌دهد این میزان از هتروپلی اسید به صورت فیزیکی جذب بستر ZrO_2 شده است که به راحتی نیز از سطح بستر جدا می‌شود. در واقع آن درصد از هتروپلی اسید که به روش تلقیح مرطوب جذب بستر شد، روی سطح بستر ZrO_2 سل-ژل باقی می‌ماند و بقیه‌ی هتروپلی از سطح بستر شسته می‌شود.

بنابراین می‌توان گفت روش تلقیح مرطوب برای تهیه‌ی کاتالیزگر، روش مناسب‌تری از روش تلقیح است و چون هیچ واجذب کاتالیزگر از سطح بستر در این روش وجود ندارد درصد خطای کمتری در محاسبات وجود دارد.

از طرفی باتوجه به نتایج جدول (۷-۳) ملاحظه می‌شود که با افزایش دما، میزان واجذب کاتالیزگر از سطح بستر کاهش می‌یابد که البته این کاهش ناچیز است. علت آن می‌تواند برقراری پیوند شیمیایی بین HPA و سطح بستر باشد که در دمای بالاتر با از دست دادن آب رخ داده است.

۳-۹- بررسی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در

حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش

تلقیح

واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تهیه شده به روش تلقیح مطابق روش ارائه شده در بخش ۲-۶ بررسی شد.

نتایج در جدول (۲-۸) گزارش شده است. مطابق نتایج جدول (۲-۸) ملاحظه می‌شود که بازده محصول برای هر دو کاتالیزگرهای تکلیس شده در ۱۰۰ و ۲۰۰°C، مشابه بازده محصول در حالتی است که کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ، به صورت هموزن واکنش استری شدن را کاتالیز می‌کند (جدول ۲-۹). این نتیجه تأیید کننده وجود واجذب هتروپلی اسید از سطح بستر در طی واکنش در کاتالیزگرهای تهیه شده به روش تلقیح است. در واقع در این حالت کاتالیزگر به دو صورت هتروژن و هموزن واکنش استری شدن را کاتالیز می‌کند.

۳-۱۰- تهیه و شناسایی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ به

روش تلقیح مرطوب

روش تهیه‌ی این کاتالیزگر در بخش ۲-۷-۱ توضیح داده شد. از طرفی در بخش ۳-۵-۱ اشاره شد بیشترین جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی سطح بستر زیرکونیا پس از ۳۰ min رخ می‌دهد و پس از آن هتروپلی اسید از سطح بستر واجذب می‌شود. بنابراین سوسپانسیون مورد نظر به مدت ۰/۵ ساعت مخلوط شد. برای شناسایی این کاتالیزگر از تکنیک‌های مختلفی استفاده شد. طیف

IR شکل (۳-۱۷) نشان می‌دهد هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی سطح بستر زیرکونیا وجود دارد همانطور که در بخش ۳-۵-۲ توضیح داده شد.

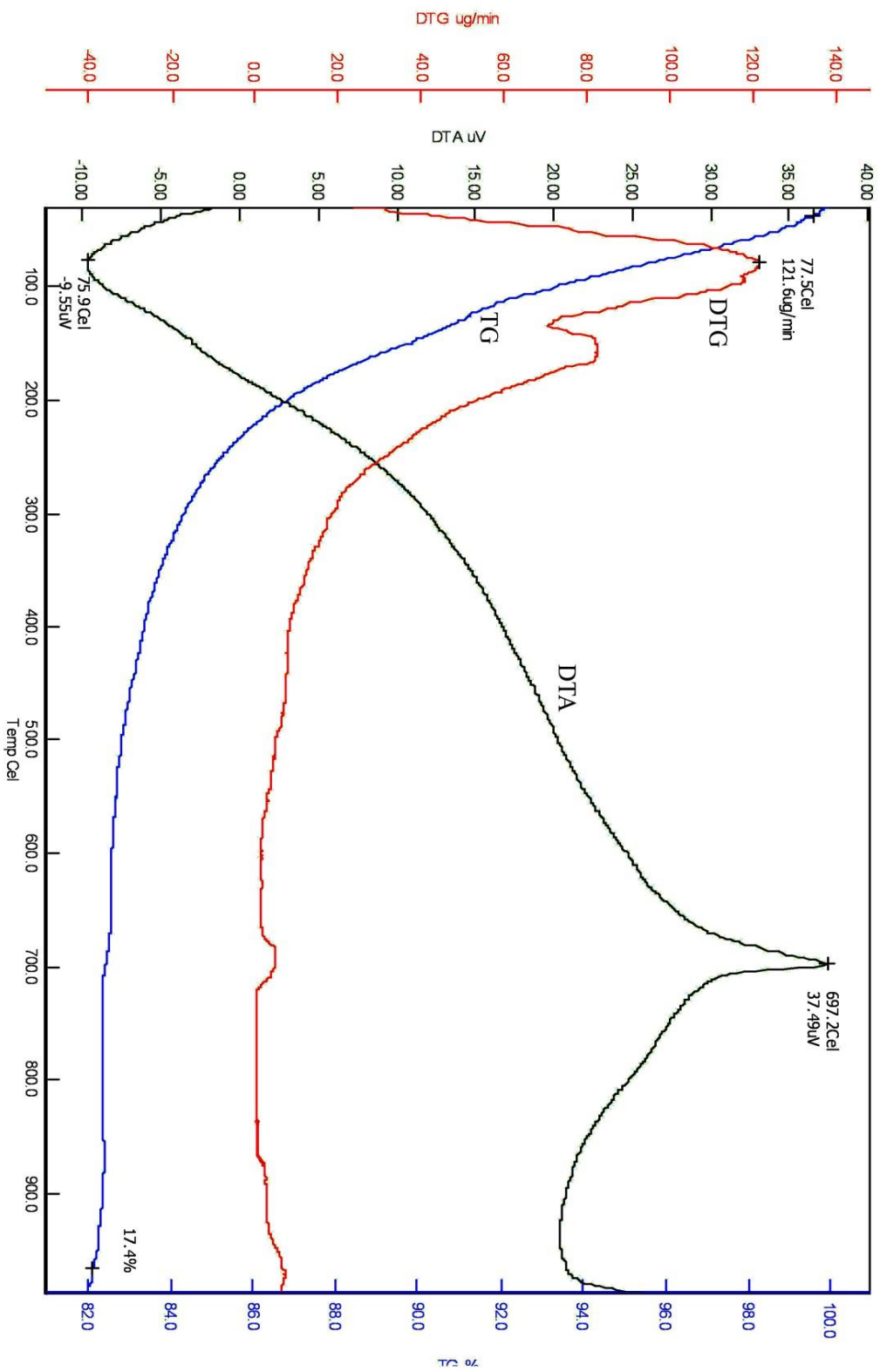
بررسی الگوی XRD بستر ZrO_2 سل-ژل بعد از نشان دادن هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ (شکل ۸ پیوست) نشان داد که هیچ نواری مربوط به هتروپلی اسید روی بستر مشاهده نمی‌شود. این پدیده را می‌توان به پخش شدن یکنواخت هتروپلی اسید به صورت غیربلوری بر سطح نسبت داد [۷۶]. قابل ذکر است که بستر ZrO_2 سل-ژل با توجه به الگوی XRD ارائه شده آمورف است، که این موضوع با توجه به دمای تهیه بستر نیز قابل پیش‌بینی بود.

میکروگراف SEM بستر ZrO_2 سل-ژل قبل و بعد از نشان دادن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ نیز در شکل ۹ پیوست نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تنها نکته‌ی قابل ذکر آن است که اندازه ذرات حدود ۳۰ nm است.

برای بررسی پایداری حرارتی هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ پس از جذب روی بستر ZrO_2 سل-ژل از آنالیز حرارتی TG/DTA/DTG استفاده شد. در شکل (۳-۲۱) نمودار آنالیز حرارتی نمونه تا $1000^{\circ}C$ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار DTG مشاهده می‌شود دو نوار در دماهای $80^{\circ}C$ و $160^{\circ}C$ ظاهر شده است که کمی در هم ادغام شده‌اند، یک نوار نیز در دمای $700^{\circ}C$ ظاهر شده است. با توجه به نمودار TG در محدوده‌ی $80^{\circ}C$ افت وزنی تقریباً معادل ۱۰ درصد مشاهده می‌شود که با نوار گرماگیر در نمودار DTA همراه است که به احتمال زیاد مربوط به خروج مولکول‌های آبی است که به صورت فیزیکی جذب بستر ZrO_2 سل-ژل شده‌اند. نوار بعدی در دمای $160^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که افت وزنی تقریباً معادل ۸ درصد در نمودار TG دارد و با نوار گرماگیر در نمودار DTA همراه است و به احتمال قوی مربوط به حذف آب از طریق کندانس شدن OH‌های سطحی ZrO_2 سل-ژل می‌باشد زیرا ZrO_2 سنتز شده به روش سل-ژل غنی از هیدروکسیل‌های سطحی است. همچنین یک نوار گرمازای قوی در دمای $700^{\circ}C$ در نمودار DTA مشاهده می‌شود که به احتمال قوی مربوط به تبلور ZrO_2 است، ZrO_2 سنتز شده به روش سل-ژل آمورف است و به احتمال زیاد در

دمای 700°C بلوری می‌شود. در کنار این نوار گرمازا یک شانه مشاهده می‌شود که با توجه به گزارش‌ها در منابع [۷۶] به احتمال قوی مربوط به تبلور WO_3 است.

همان‌طور که ملاحظه شد هیچ نوری مربوط به تغییرات حرارتی هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ در نمودارهای DTA و TG مشاهده نشد، دلیل آن به نظر می‌رسد پایین بودن درصد جذب هتروپلی اسید روی سطح بستر ZrO_2 باشد؛ یعنی شدت نوارهای مربوط به هتروپلی اسید آنقدر پایین است که قابل مشاهده نیست چون هتروپلی اسید مورد نظر نمی‌تواند تا 700°C پایدار باشد.



شکل (۳-۲۱) : نمودار آنالیز حرارتی نمونه $H_5SiMo_2VW_6O_{40}/ZrO_2$

۳-۱۱- بررسی واکنش‌های استری شدن الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال

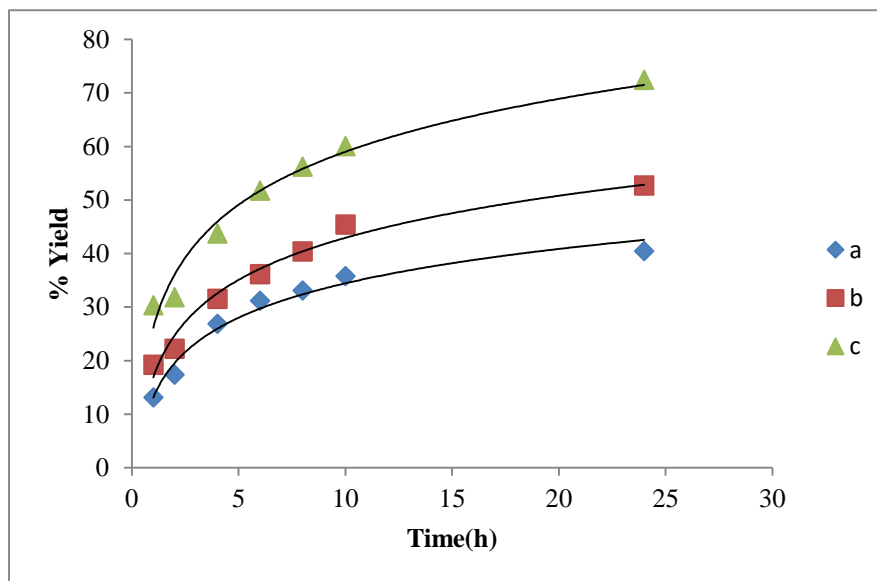
در حضور کاتالیزگر

۳-۱۱-۱- بررسی استری شدن n-بوتانول در حضور کاتالیزگرهای گوناگون

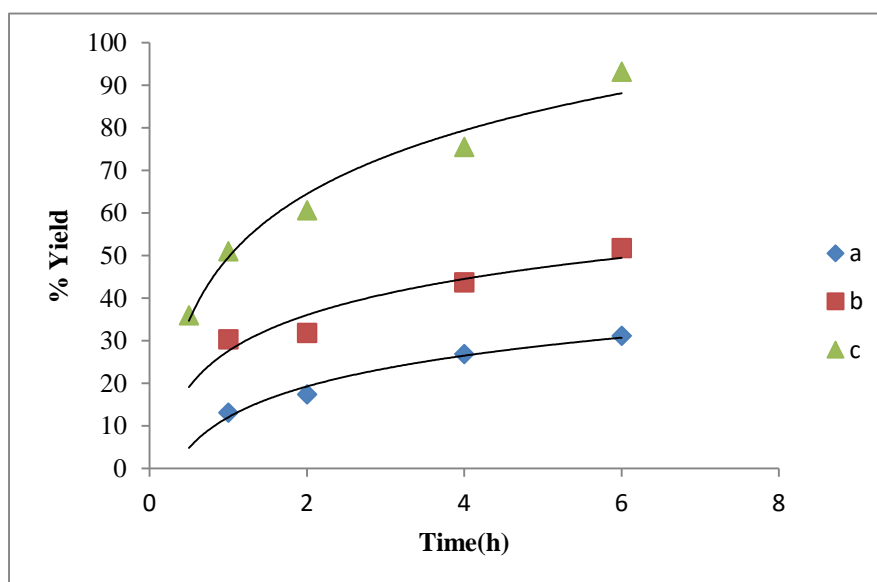
واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هموزن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ ، در غیاب کاتالیزگر، در حضور بستر ZrO_2 به تنهایی و در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ طبق روش‌های ارائه شده در قسمت‌های ۲-۸-۱، ۲-۸-۲، ۳-۸-۲ و ۴-۸-۲ بررسی شد و نتایج در شکل‌های (۳-۲۲) و (۳-۲۳) نشان داده شده است.

همان‌طور که می‌دانیم استری شدن یک واکنش تعادلی است و ثابت تعادل پایینی دارد. به همین علت همان‌طور که در شکل (۳-۲۲) نیز ملاحظه می‌شود واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در غیاب کاتالیزگر پیشرفت کمی دارد اما در حضور یک کاتالیزگر اسیدی برونستد سرعت واکنش استری شدن افزایش می‌یابد و تعادل به سمت محصولات جابجا می‌شود.

شکل (۳-۲۳) نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال را نسبت به زمان در شرایط مختلف شامل (a) در غیاب کاتالیزگر، (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ و (c) در حضور کاتالیزگر هموزن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود سرعت واکنش استری شدن در شرایط کاتالیزگر هموزن به مراتب بیشتر از کاتالیزگر هتروژن است [۴۰]، اما به دلیل مشکلات جداسازی کاتالیزگر از مخلوط واکنش در حالت هموزن، کاتالیزگر هتروژن ترجیح داده می‌شود و به همین دلیل در این تحقیق اثر کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن در واکنش‌های استری شدن مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (۳-۲۲): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزگر (b) در حضور بستر ZrO_2 به تنهایی (c) در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$



شکل (۳-۲۳): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال نسبت به زمان (a) در غیاب کاتالیزور (b) در حضور کاتالیزگر هتروژن (c) در حضور کاتالیزگر هموزن

۳-۱۱-۲- بررسی شرایط بهینه

برای بهینه کردن شرایط واکنش‌های استری شدن انواع الکل‌ها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMoO_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ ، واکنش n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال به عنوان واکنش مدل انتخاب شد و تأثیر مقادیر مختلف کاتالیزگر، نسبت‌های مختلف الکل و اسید و دماهای مختلف در این واکنش بررسی شد.

n-بوتانول به این دلیل انتخاب شد که نخست الکل نوع اول به دلیل عدم مزاحمت فضایی واکنش استری شدن را بهتر انجام می‌دهد، به علاوه n-بوتانول جهت مشخص نمودن مقدار آن با GC از بقیه الکل‌های نوع اول موجود در آزمایشگاه مناسب‌تر بود؛ چرا که نوارهای مربوط به n-بوتانول و n-بوتیل استات (محصول این واکنش استری شدن) در GC به خوبی از هم تفکیک می‌شوند و قابل شناسایی هستند.

۳-۱۱-۲-۱- بررسی اثر دما

واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMoO_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در دماهای مختلف طبق روش ارائه شده در قسمت ۲-۸-۴-۱ بررسی شد. نتایج در شکل (۳-۲۴) نشان داده شده است.

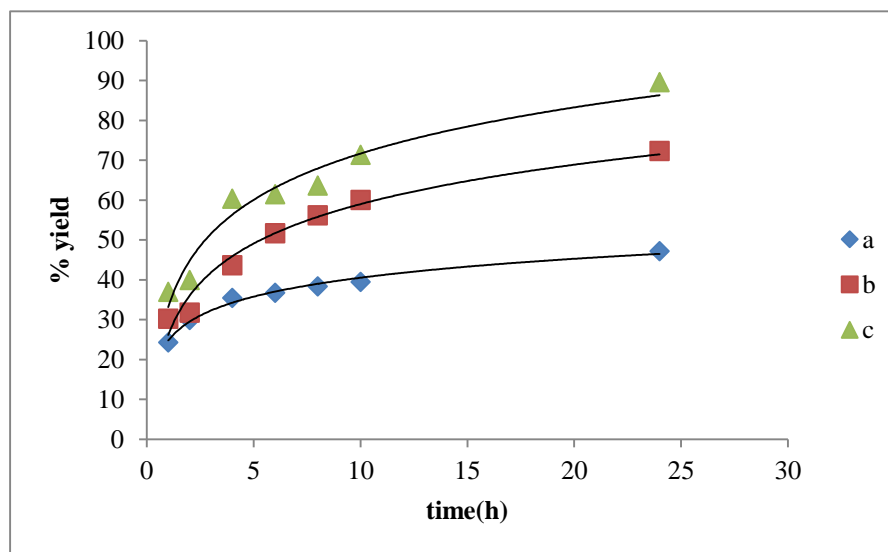
مشاهده می‌شود که با افزایش دما از $60^\circ C$ به $80^\circ C$ و سپس $100^\circ C$ ، سرعت واکنش کاتالیزی نیز افزایش می‌یابد و بازده پس از ۴ ساعت به ترتیب ۳۵، ۴۳ و ۶۰٪ می‌باشد. نتایج مطالعات پاریدا^۱ و مالیک^۲ [۷۶] نیز نشان می‌دهد بازده حاصل از واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک پس از ۴ ساعت، در حضور ۰/۰۲۵ گرم کاتالیزگر $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ ۱۵٪.wt و نسبت الکل به اسید ۱:۱۶

¹ Parida

² Mallick

در دماهای ۸۰ و ۹۰°C به ترتیب ۵۷٪ و ۸۷٪ است و این با نتایج مطالعه انجام شده مطابقت کامل دارد.

همان‌طور که از نمودار پیداست افزایش دما از ۶۰°C به ۸۰°C تأثیر بیشتری در درصد محصول نسبت به افزایش دما از ۸۰°C به ۱۰۰°C دارد. به این ترتیب به نظر می‌رسد دمای ۱۰۰°C جهت واکنش مناسب‌تر باشد. اما با توجه به اینکه نقطه جوش ترکیبات ۲-بوتانول و t-بوتانول که در ادامه در بررسی اثر نوع الکل مورد بحث قرار خواهند گرفت، پایین‌تر از ۱۰۰°C است و برای واکنش استری شدن این الکل‌ها، دمای ۱۰۰°C دمای مناسبی برای رفلکس واکنش نیست، بنابراین دمای ۸۰°C به عنوان دمای بهینه برای بررسی مجموعه واکنش‌های کاتالیزی این تحقیق در نظر گرفته شد.

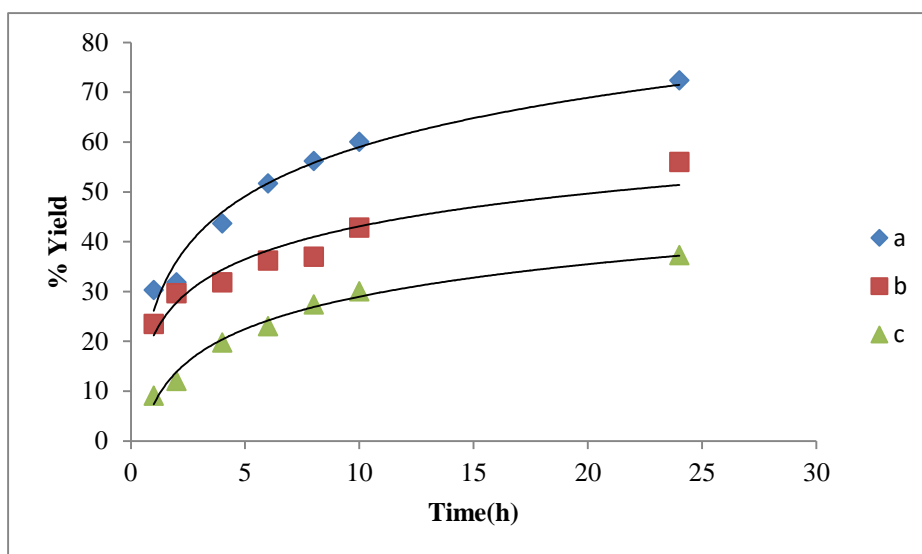


شکل (۳-۲۴): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در دماهای مختلف (a) ۶۰°C (b) ۸۰°C (c) ۱۰۰°C

۳-۱۱-۲-۲- بررسی اثر نسبت واکنش‌دهنده‌ها

واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ برای نسبت‌های مختلف واکنش‌دهنده‌ها طبق روش گفته شده در قسمت ۲-۴-۸-۲ بررسی شد. نتایج در شکل (۳-۲۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر نسبت الکل به اسید از ۱:۱ به ۲:۱ بازده محصول واکنش n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال بعد از ۴ ساعت به ترتیب ۳۱٪ و ۴۳٪ می‌باشد. این روند قابل انتظار بود چون در واکنش‌های تعادلی اگر یکی از واکنش‌دهنده‌ها به مقدار اضافی مورد استفاده قرار گیرد، تعادل به سمت محصولات رانده می‌شود و درصد محصول افزایش می‌یابد [۸۶]. با توجه به نتایج حاصل، نسبت الکل به اسید ۲:۱ به عنوان نسبت بهینه واکنش در نظر گرفته شد. البته نتایج مطالعات بات^۱ و همکارانش [۴۷] نیز نشان داده است که در دمای $80^\circ C$ پس از ۴ ساعت، بازده حاصل از واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک در حضور ۰/۵ گرم کاتالیزگر $H_4SiW_{12}O_{40}/Al_2O_3$ ۲۰٪wt برای نسبت‌های الکل به اسید ۲:۱ و ۴:۱ به ترتیب ۳۱٪ و ۴۸٪ است که روند مشاهده شده در واکنش فوق را تایید می‌کند.

^۱ Bhatt



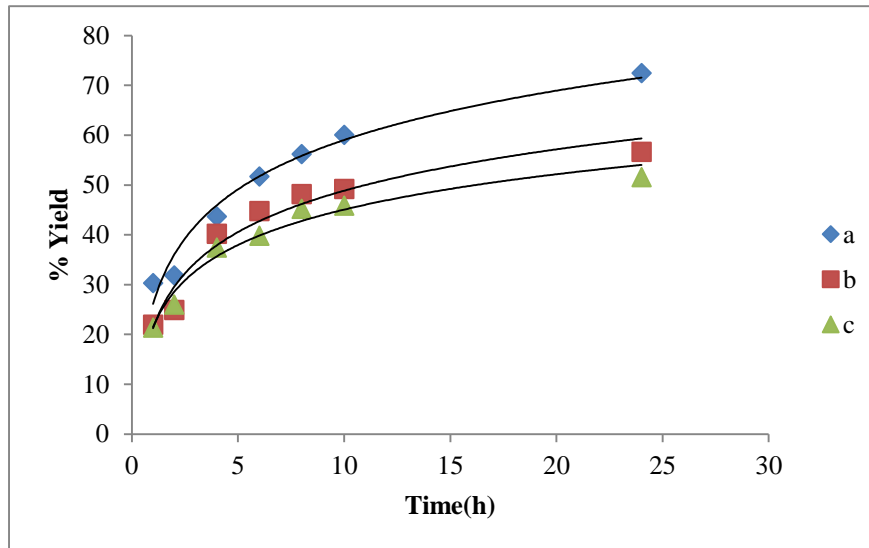
شکل (۳-۲۵): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در نسبت‌های مختلف الکل به اسید (a) ۲:۱ (b) ۱:۱ (c) ۱:۲

۳-۲-۱۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

واکنش استری شدن n-بوتانول در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ با مقادیر مختلف کاتالیزگر طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۸-۴-۳ ارزیابی شد. نمودار درصد تشکیل محصول نسبت به زمان برای این واکنش در شکل (۳-۲۶) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود زمانی که از ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر استفاده شد بازده ۴۳٪ بود اما هنگامی که از ۰/۱۲۵ گرم کاتالیزگر استفاده شد بازده به ۴۰٪ کاهش یافت که روندی مورد انتظار بود. اما با استفاده از ۰/۵ گرم کاتالیزگر بازده به ۳۷٪ کاهش یافت که برخلاف انتظار ما حتی نسبت به ۰/۱۲۵ گرم نیز کمتر بود. نتایج مطالعات بات و پاتل^۱ [۵۲] نیز نشان داده است در دمای $80^{\circ}C$ و نسبت الکل به اسید ۲:۱ پس از ۴ ساعت، بازده حاصل از واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک در حضور کاتالیزگر ۲۰٪wt $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ برای مقادیر کاتالیزگر ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم به ترتیب ۵۰٪ و ۴۰٪ است که باز هم با

^۱Patel

روند مشاهده شده در این تحقیق تطابق کامل دارد. بنابراین مقدار ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار کاتالیزگر بهینه برای این واکنش استری شدن انتخاب شد.

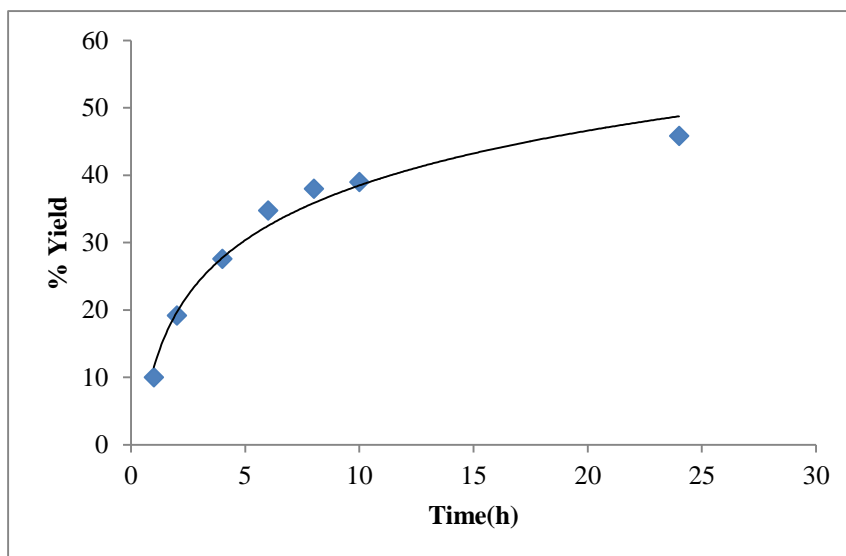


شکل (۳-۲۶): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در مقادیر مختلف کاتالیزور (a) 0.25 g (b) 0.125 g (c) 0.5 g

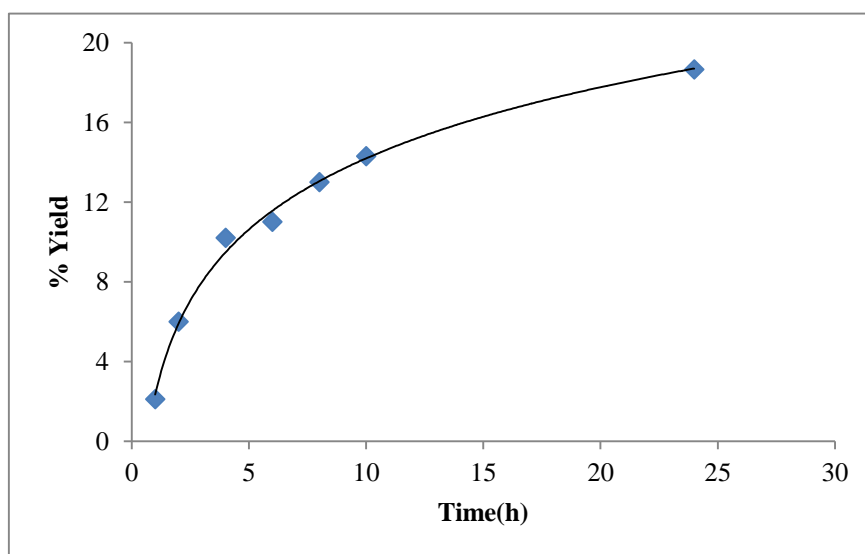
۳-۱۱-۳- بررسی استری شدن الکل‌های نوع دوم و سوم در حضور کاتالیزگر

هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در شرایط بهینه

واکنش‌های استری شدن ۲-بوتانول و t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ طبق روش گفته شده در بخش ۲-۸-۵ بررسی شد. نمودارهای پیشرفت واکنش نسبت به زمان در شکل‌های (۳-۲۷) و (۳-۲۸) آورده شده است.

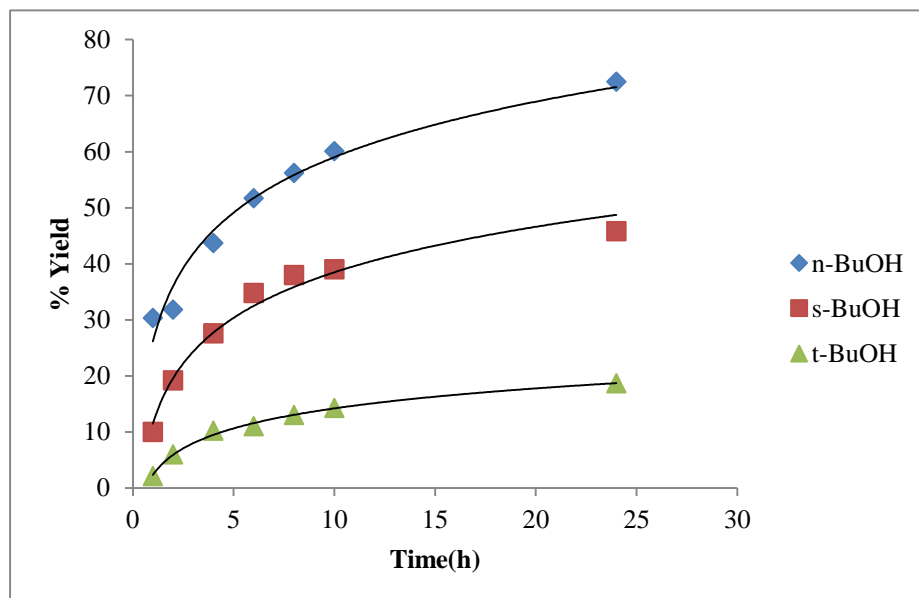


شکل (۳-۲۷): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن ۲-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه



شکل (۳-۲۸): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن t-بوتانول با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه

انتظار می‌رود همان‌طور که کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ سرعت واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال را افزایش می‌دهد سرعت واکنش استری شدن ۲-بوتانول و t-بوتانول نیز در حضور این کاتالیزگر افزایش یابد. این موضوع در شکل (۳-۲۹) که نمودارهای پیشرفت واکنش نسبت به زمان را برای سه نوع الکل n-بوتانول، ۲-بوتانول و t-بوتانول به طور همزمان نشان می‌دهد مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل (۳-۲۹): نمودار پیشرفت واکنش استری شدن الکل‌های مختلف با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ نسبت به زمان در شرایط بهینه

همان‌طور که مشاهده می‌شود سرعت واکنش کاتالیزی برای n-بوتانول بیشتر از ۲-بوتانول است و در t-بوتانول از همه کمتر است. به طوری که پس از ۴ ساعت بازده برای n-بوتانول ۴۳٪، برای ۲-بوتانول ۲۷٪ و برای t-بوتانول ۱۰٪ می‌باشد. به نظر می‌رسد علت اصلی آن مزاحمت فضایی است که سرعت واکنش استری شدن را کاهش داده است. t-بوتانول که یک الکل نوع سوم است مزاحمت فضایی بیشتری نسبت به ۲-بوتانول و n-بوتانول دارد به همین دلیل سرعت واکنش استری شدن آن

از بقیه کمتر است و بازده محصول آن پایین تر است. اما n-بوتانول که کمترین مزاحمت فضایی را دارد، سرعت واکنش استری شدن آن بیشتر و بازده محصول آن بالاتر است.

نتایج مطالعات پاریدا و مالیک [۷۶] نیز نشان داده است در دمای 80°C و نسبت الکل به اسید ۱:۱۶ پس از ۴ ساعت، بازده حاصل از واکنش استری شدن n-بوتانول و ۲-بوتانول با اسید استیک در حضور ۰/۰۲۵ گرم کاتالیزگر $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ ۳۰٪wt به ترتیب ۶۵/۱۲٪ و ۵۰/۵۴٪ است و روندی مشابه این تحقیق دارد.

۳-۱۱-۴- بررسی واجذب کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ از سطح بستر ZrO_2

سل- ژل در طی واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال

واجذب یک ویژگی منفی برای کاتالیزگر است. واجذب کاتالیزگر از سطح بستر ممکن است کاتالیزگر را برای استفاده‌ی مجدد غیرفعال کند. علاوه بر این واجذب کاتالیزگر از سطح بستر باعث می‌شود واکنش به صورت هموزن نیز کاتالیز شود و باعث ایجاد خطا در تفسیر نتایج گردد.

واجذب احتمالی کاتالیزگر تثبیت شده از سطح بستر در طی واکنش استری شدن طبق روش گفته شده در بخش ۲-۸-۶ بررسی شد. دستگاه جذب اتمی هیچ نشانه‌ای مبنی بر وجود فلز Mo در نمونه نشان نداد؛ یعنی محلول زیر صافی فاقد هتروپلی اسید بوده و در واقع می‌توان گفت هتروپلی اسید در طی واکنش استری شدن از سطح بستر جدا نشده است. مطالعات نشان می‌دهد برهم‌کنش شیمیایی موجود بین HPAها با بستر، باعث پایداری کاتالیزگر حاصل تحت شرایط واکنش می‌باشد [۵۲].

۳-۱۱-۵- بررسی امکان بازیافت کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ در واکنش

استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال

بازیافت و استفاده‌ی مجدد از کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ طبق روش گفته شده در

بخش ۲-۸-۷ بررسی شد.

با توجه به جدول (۲-۱۶) ملاحظه می‌شود که کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ فقط یک بار

قابل بازیابی است و در اولین بازیابی، بازده محصول تنها نزدیک ۵٪ کاهش می‌یابد.

۳-۱۲- بررسی سینتیک استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال

در حضور کاتالیزگر $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$

برای بررسی سینتیک این واکنش نمودار $-\ln(1-\text{conversion})$ نسبت به زمان واکنش برای سه

واکنش با نسبت‌های مختلف واکنش‌دهنده‌ها رسم شد. با توجه به شکل‌های (۳-۳۰) تا (۳-۳۲)

ملاحظه می‌شود که نمودار حاصل خطی است یعنی سینتیک واکنش استری شدن از نوع درجه اول

است. در منابع گزارش شده است، واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت به

اسید درجه اول و نسبت به الکل درجه صفر می‌باشد [۷۶]. این مشاهدات به عنوان تاییدی بر مکانیسم

ایلی-رایدل در نظر گرفته شده است که در آن مرحله تعیین کننده سرعت، حمله نوکلئوفیلی اسید

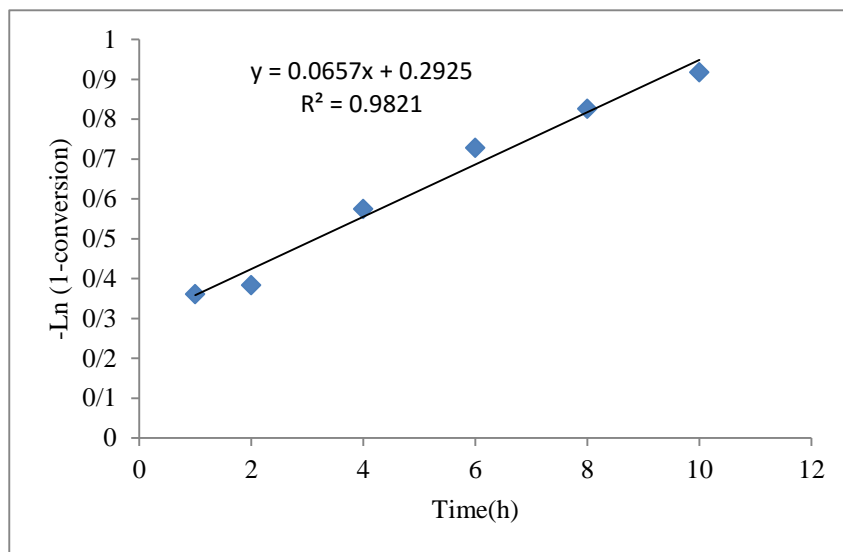
استیک به کاربوکاتیون حاصل از الکل می‌باشد و به همین دلیل سینتیک واکنش تنها به غلظت اسید

استیک وابسته است. به نظر می‌رسد این مکانیسم نمی‌تواند به درستی سینتیک واکنش کاتالیزی

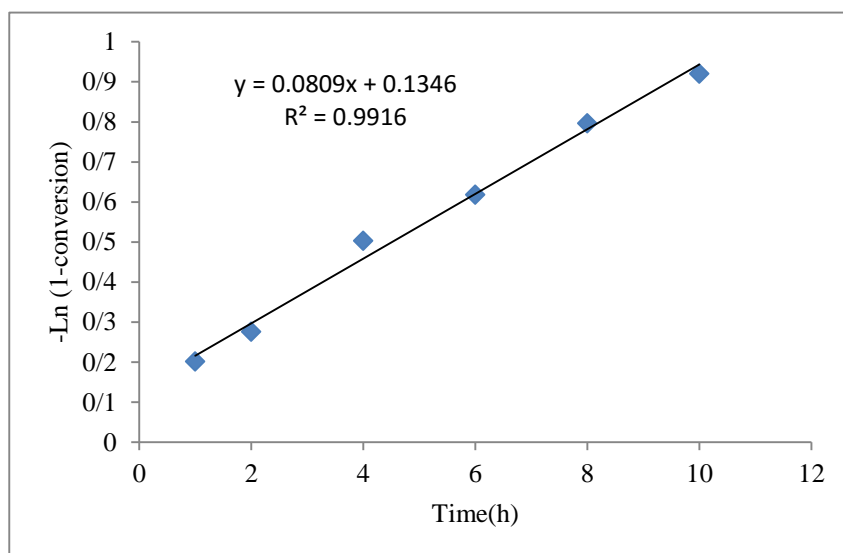
هتروژن را توجیه نماید و برای تایید و اثبات مکانیسم مطرح شده نیاز به مطالعه بیشتری می‌باشد. با

داده‌های موجود نمی‌توان به طور قطع و یقین در مورد مرحله تعیین کننده سرعت و گونه موثر بر

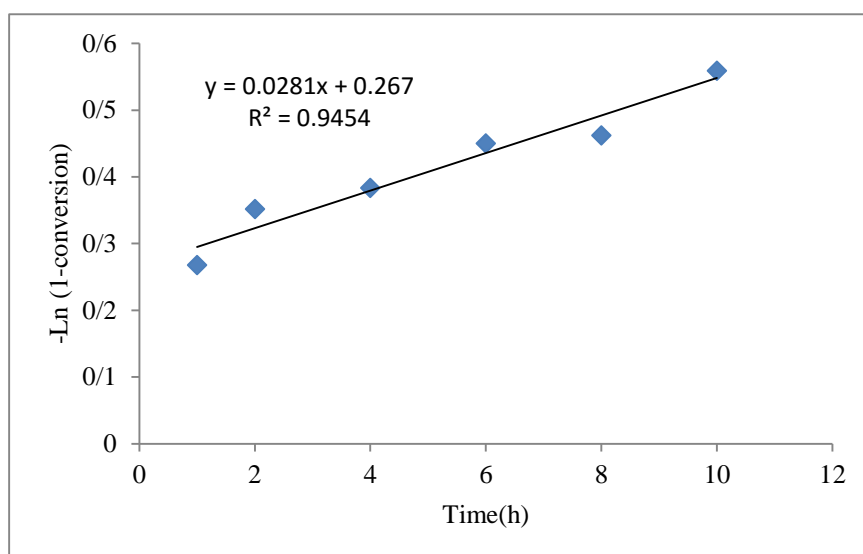
سینتیک مرتبه اول نظر داد.



شکل (۳-۳۰): نمودار $-\ln(1 - \text{conversion})$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن η -پوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۲:۱



شکل (۳-۳۱): نمودار $-\ln(1 - \text{conversion})$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن η -پوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱:۲



شکل (۳-۳۲): نمودار $-\ln(1 - \text{conversion})$ نسبت به زمان واکنش برای واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال، نسبت الکل به اسید ۱:۱

۳-۱۳- نتیجه گیری

همان طور که مشاهده شد هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ نشانده شده روی بستر ZrO_2 سل- ژل به عنوان یک اسید برونستد در شرایط هتروژن به خوبی واکنش های استری شدن انواع الکل ها با اسید استیک گلاسیال را کاتالیز می کند. دو روش برای نشان دادن هتروپلی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ روی بستر ZrO_2 سل- ژل برای تهیه کاتالیزگر هتروژن استفاده شد. مشاهده گردید که در کاتالیزگرهای تهیه شده به روش تلقیح، درصد واجذب کاتالیزگر از سطح بستر تا حدودی بالاست و نشان می دهد این میزان از هتروپلی اسید به صورت فیزیکی جذب بستر زیرکونیا شده است که به راحتی نیز از سطح بستر جدا می شود و امکان کاتالیز واکنش به صورت همگن را دارد. اما در کاتالیزگرهای تهیه شده به روش تلقیح مرطوب، واجذبی وجود نداشت. بنابراین می توان گفت روش تلقیح مرطوب برای تهیه کاتالیزگر روش مناسب تری از روش تلقیح است و چون واجذب کاتالیزگر از سطح بستر در این روش وجود ندارد درصد خطای کمتری در محاسبات و تفسیر نتایج

پدید خواهد آمد چرا که می توان گفت کاتالیز واکنش به صورت همگن با این روش تهیه، به طور کامل منتفی خواهد بود.

شرایط بهینه برای واکنش n-بوتانول با اسید استیک گلاسیال دنبال شد و دمای 80°C ، مقدار کاتالیزگر $0/25$ گرم و نسبت الکل به اسید $2:1$ به عنوان شرایط بهینه تعیین شد. بازده واکنش استری شدن انواع الکلها با اسید استیک گلاسیال در حضور کاتالیزگر $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$ در شرایط بهینه بعد از 24 ساعت به صورت زیر بود:

$$n\text{-بوتانول}(0/72) < 2\text{-بوتانول}(0/45) < t\text{-بوتانول}(0/18)$$

به علاوه بررسی سینتیکی، با رسم نمودار $-\ln(1\text{-conversion})$ نسبت به زمان برای واکنش با نسبت های مختلف واکنش دهنده ها، نمودارهایی خطی بدست داد که نشان از سینتیک مرتبه اول دارد.

۳-۱۴- آینده نگری

همان طور که در بخش ۳-۳-۱ اشاره شد، احتمال داده می شود که تعداد پروتون های اسیدی هتروپولی اسید و نوع هترواتم آن، از جمله عوامل تأثیرگذار در میزان جذب هتروپولی اسید روی بستر باشند، بنابراین با انجام آزمایشات بیشتر می توان تأثیر دقیق این عوامل را بر میزان جذب بررسی نمود. قدرت اسیدی هتروپولی اسید $\text{H}_5\text{SiMo}_2\text{VW}_9\text{O}_{40}$ را می توان با جذب آمین ها مثل پیریدین مورد بررسی قرار داد و با سایر هتروپولی ها مقایسه کرد.

همچنین با توجه به بخش ۳-۱-۱ به نظر می رسد علاوه بر روش تهیه بستر ZrO_2 عواملی نظیر نوع حلال و نوع پیش ماده در فرآیند تهیه بستر ZrO_2 و نیز فازهای بلوری آن بر میزان جذب هتروپولی اسید روی بستر ZrO_2 تأثیر دارند که البته تعیین میزان دقیق تأثیر این عوامل نیاز به انجام آزمایشات بیشتری دارد. مساحت سطح بستر نیز می تواند از عوامل تأثیرگذار بر میزان جذب هتروپولی باشد که بررسی این عامل با اندازه گیری مساحت سطح بستر امکان پذیر است.

درصدهای جذب هتروپلی اسید روی بستر که در بخش ۲-۴ با استفاده از طیف‌بینی UV-Vis محاسبه شد را می‌توان با آنالیز ICP نیز تأیید نمود.

واکنش استری شدن n-بوتانول با اسید استیک را می‌توان در حضور حلال و نیز در شرایط دین-استارک مورد بررسی قرار داد.

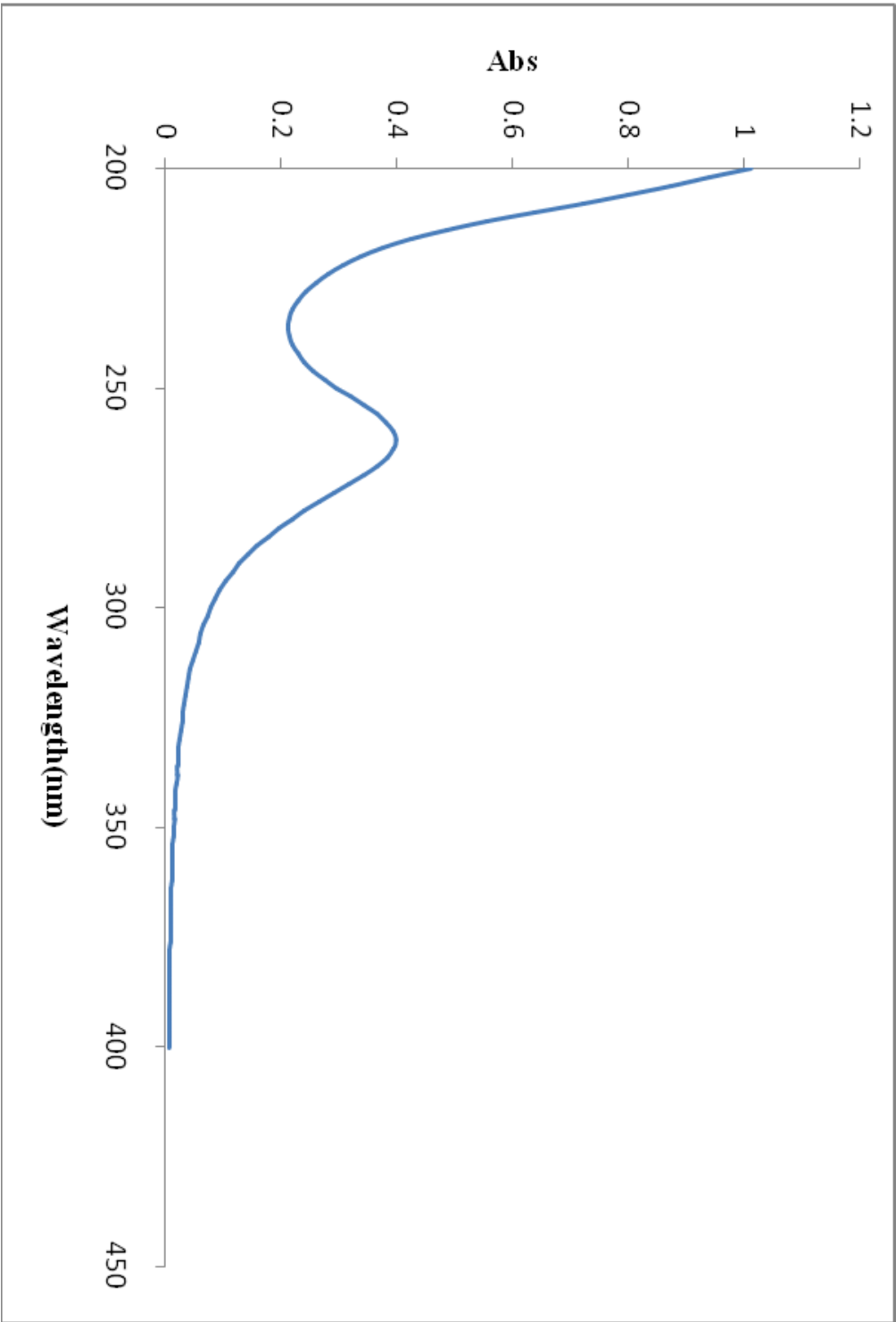
همان‌طور که در بخش ۲-۸-۱ اشاره شد، مقدار ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر هموزن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ برای واکنش استری شدن n-بوتانول مورد استفاده قرار گرفت، می‌توان با توجه به درصد جذب هتروپلی روی بستر، مقدار دقیق هتروپلی اسید موجود در ۰/۲۵ گرم کاتالیزگر هتروژن را محاسبه نموده و از این مقدار کاتالیزگر برای واکنش استری شدن در شرایط هموزن استفاده کرد و نتایج حاصل را مقایسه نمود.

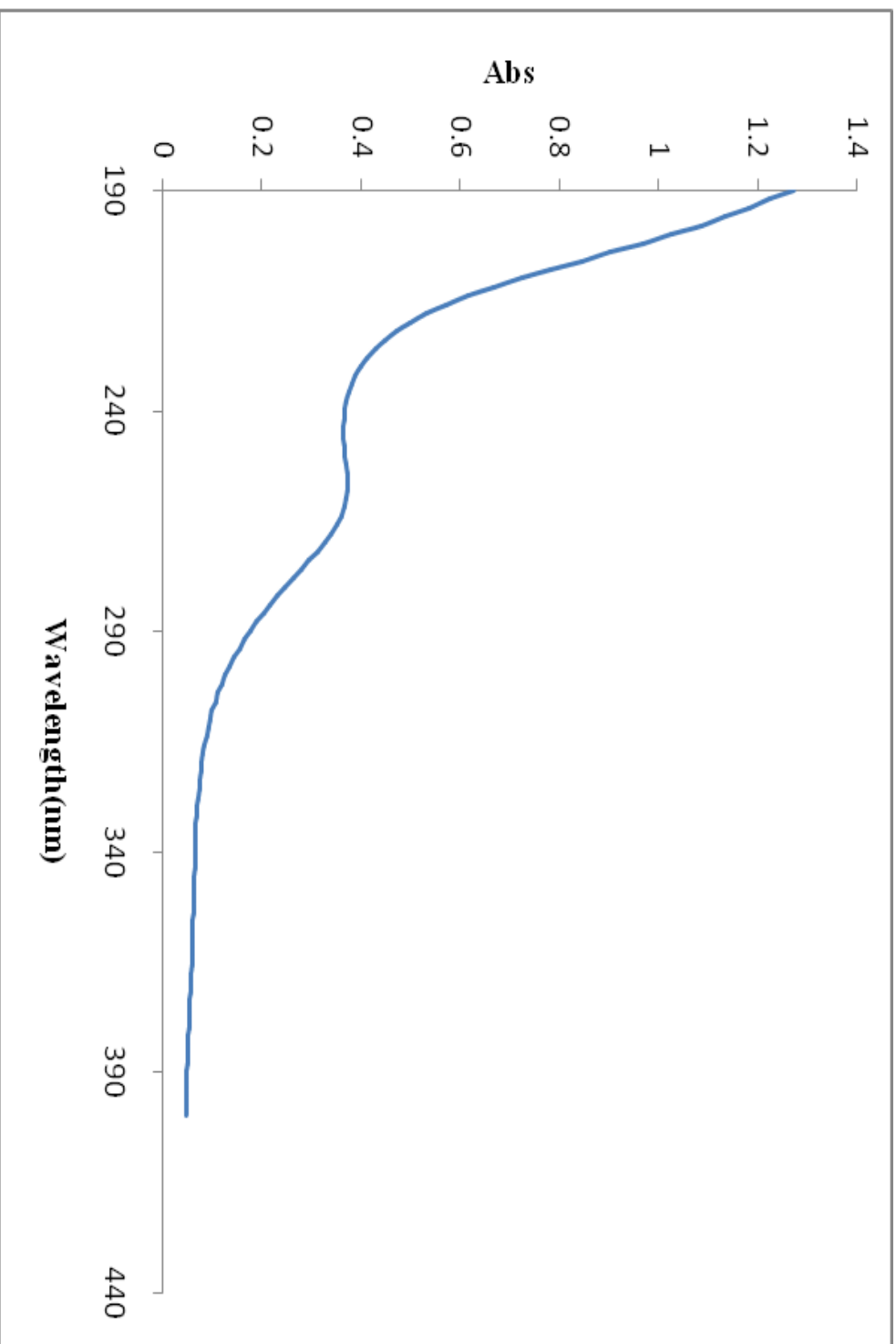
همچنین می‌توان در بحث سینتیک به بررسی گونه‌ای که واکنش نسبت به آن درجه اول است پرداخت و در صورت لزوم مکانیسم مطرح شده توسط ایلی-رایدل اصلاح شود.

فعالیت کاتالیزی کاتالیزگر هتروژن $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$ تنها محدود به واکنش مورد بحث نبوده و فعالیت آن را می‌توان در واکنش‌های استری شدن انواع الکل‌ها با اسیدهای مختلف و نیز سایر واکنش‌هایی که نیاز به کاتالیزگر اسیدی دارند مورد بررسی قرار داد.

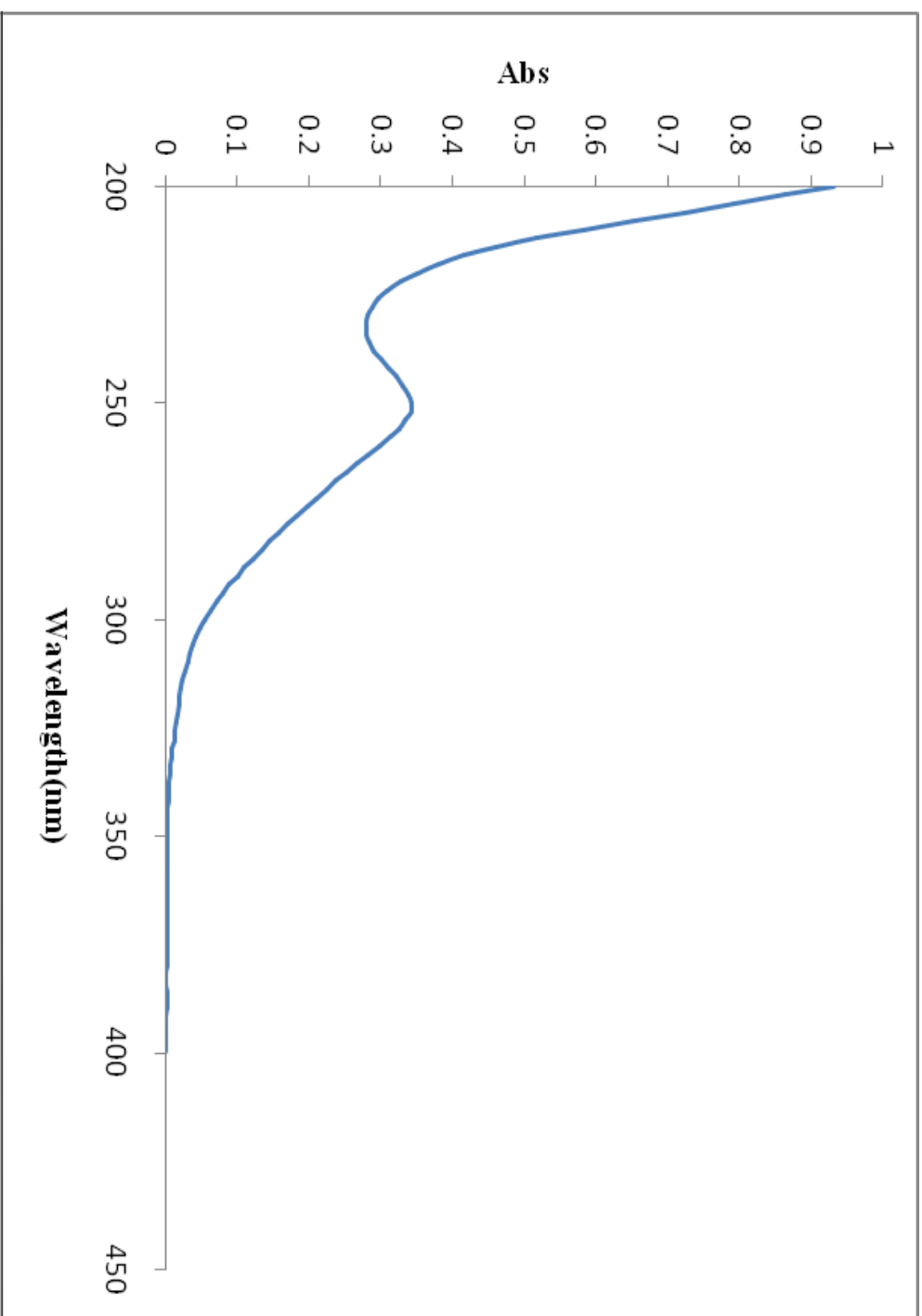
همچنین بررسی میزان جذب هتروپلی اسید $H_5SiMo_2VW_9O_{40}$ روی بسترهای دیگری نظیر SiO_2 ، Al_2O_3 و ... و نیز بررسی فعالیت کاتالیزی آن‌ها در واکنش‌های کاتالیزی اسیدی می‌تواند موضوعات جالبی برای تحقیق بیشتر باشد.

پیوست

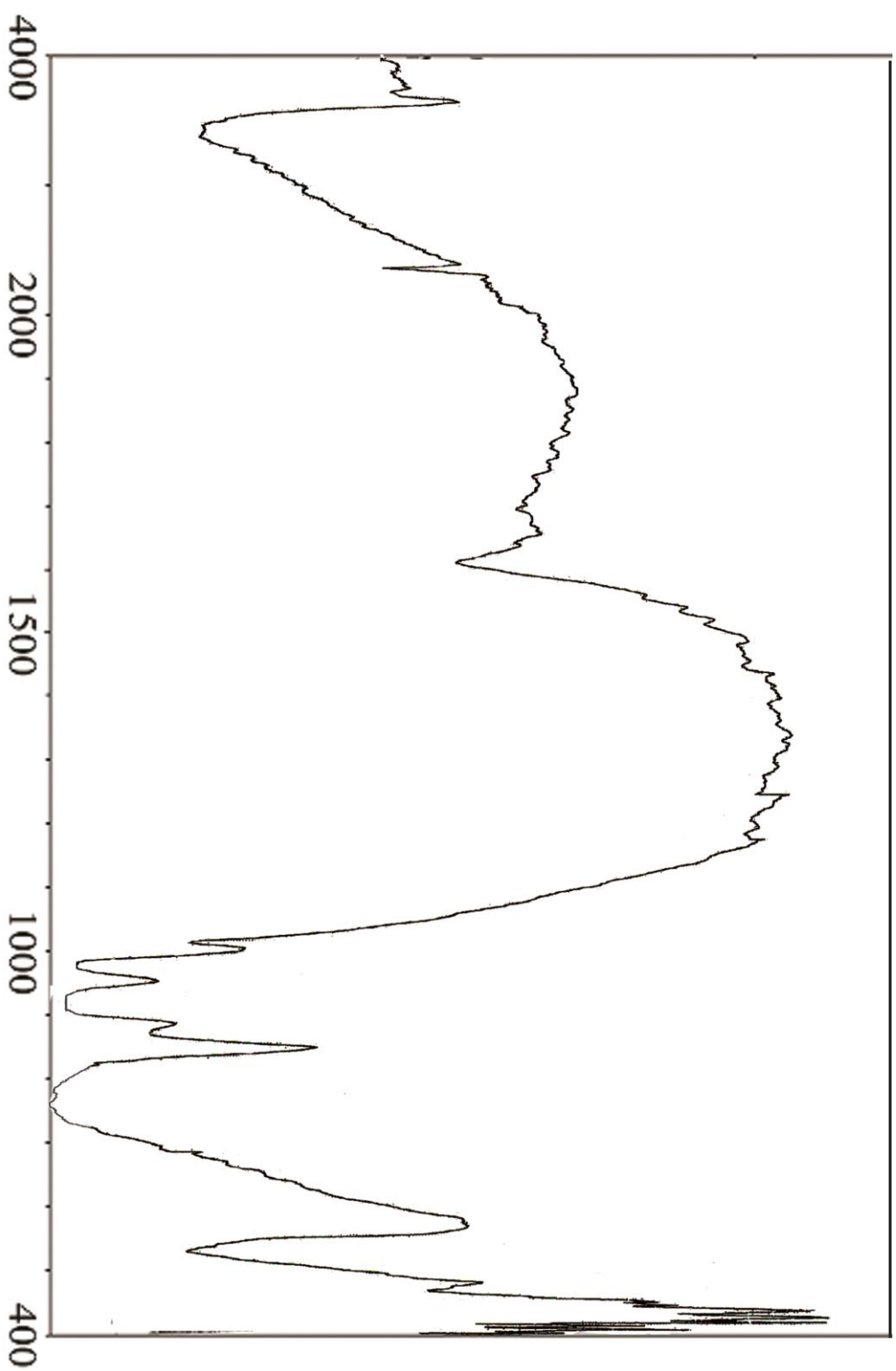




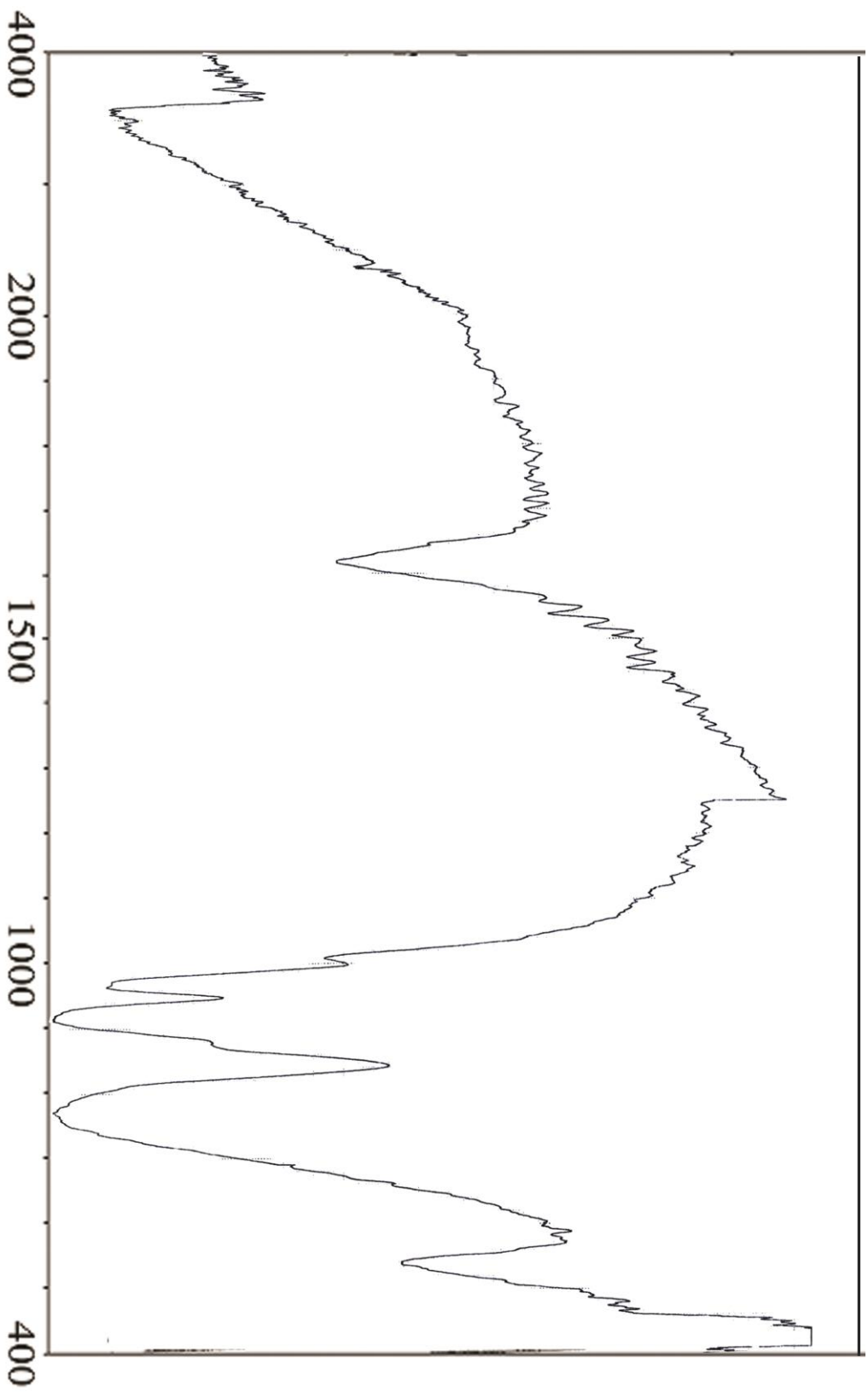
شکل ۳: طیف UV-Vis هتروپولی اسید $H_5SiMo_2VW_6O_{40}$



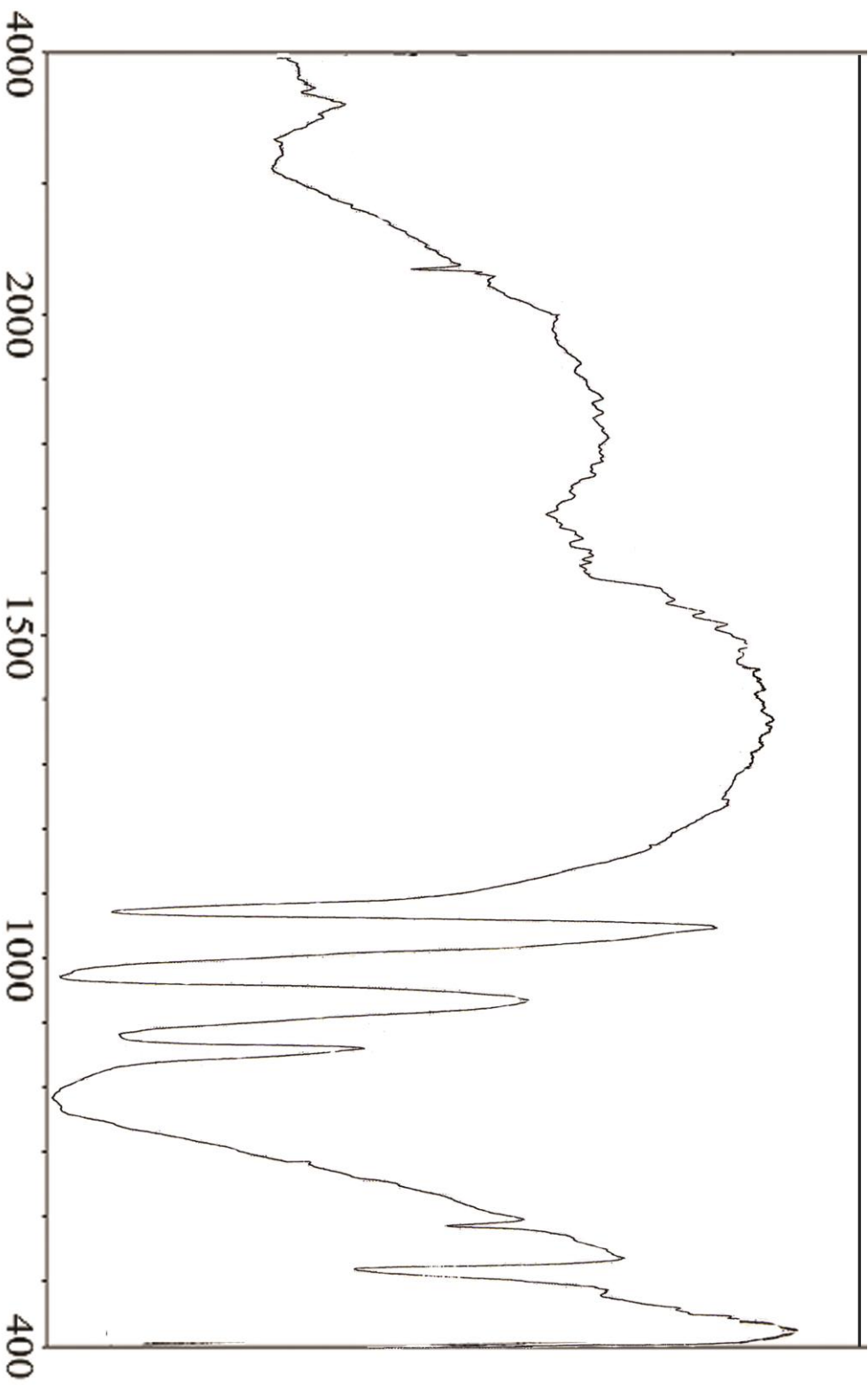
شکل ۳: طیف UV-Vis هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$



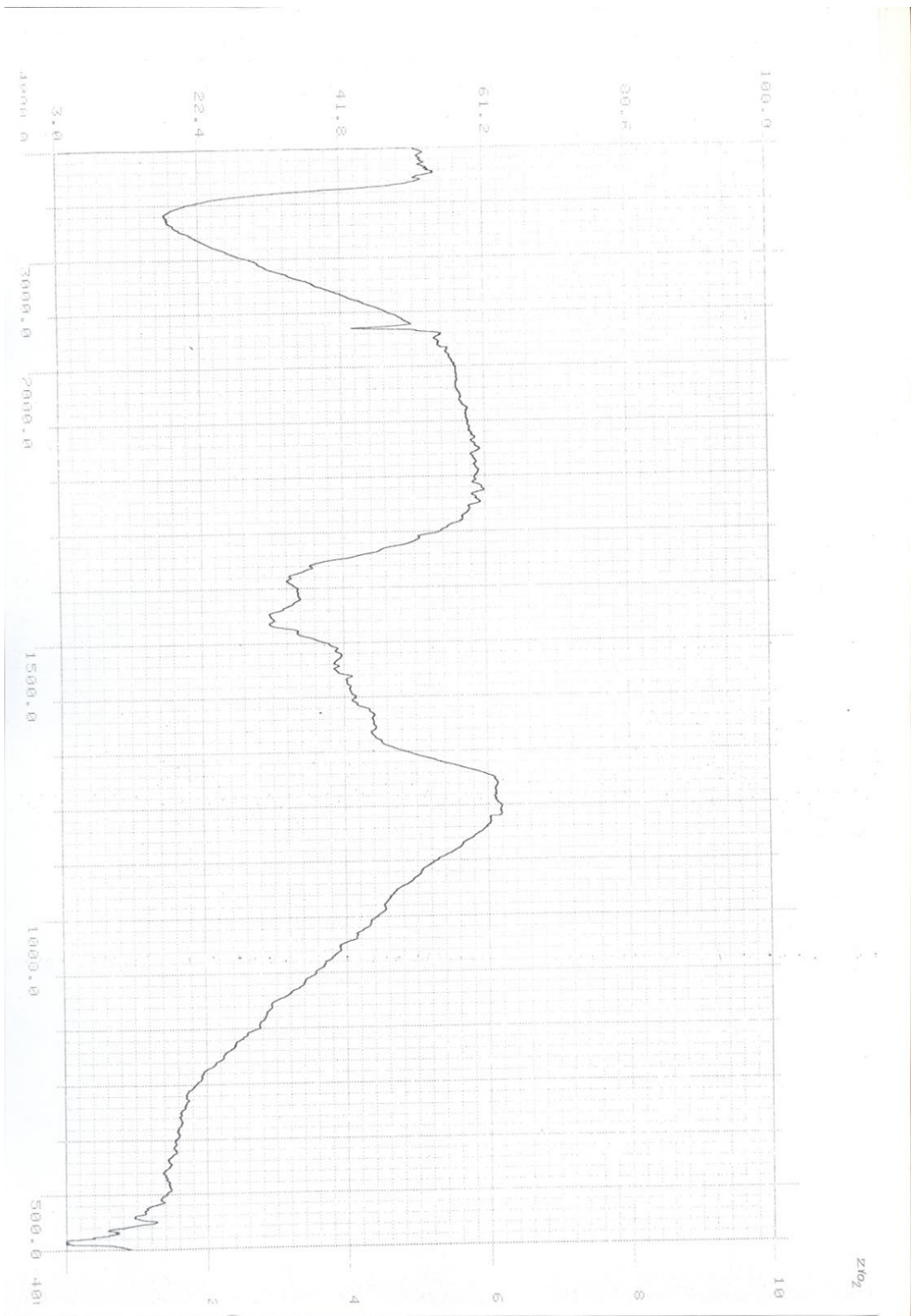
شکل ۴: طیف IR هتروپولی اسید $H_4SiW_{12}O_{40}$



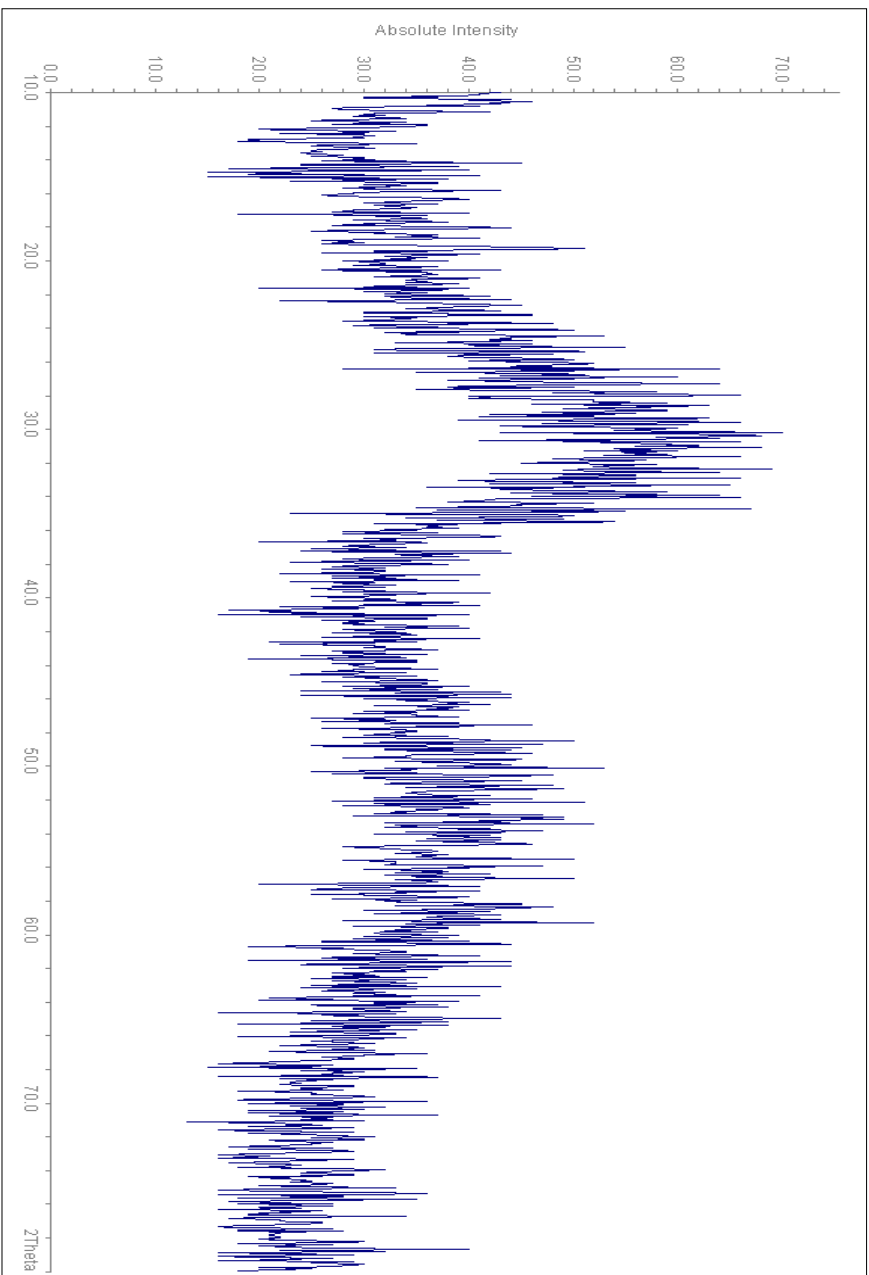
شکل ۵: طیف IR هتروپولی اسید $H_5SiM_{0.2}VW_6O_{40}$



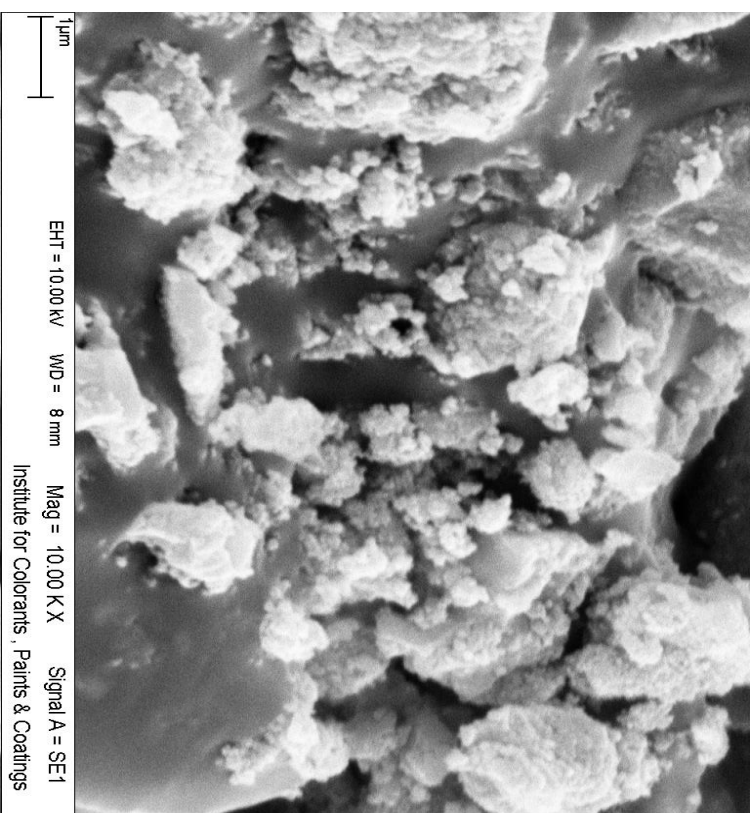
شکل ۴: طیف IR هتروپولی اسید $H_3PW_{12}O_{40}$



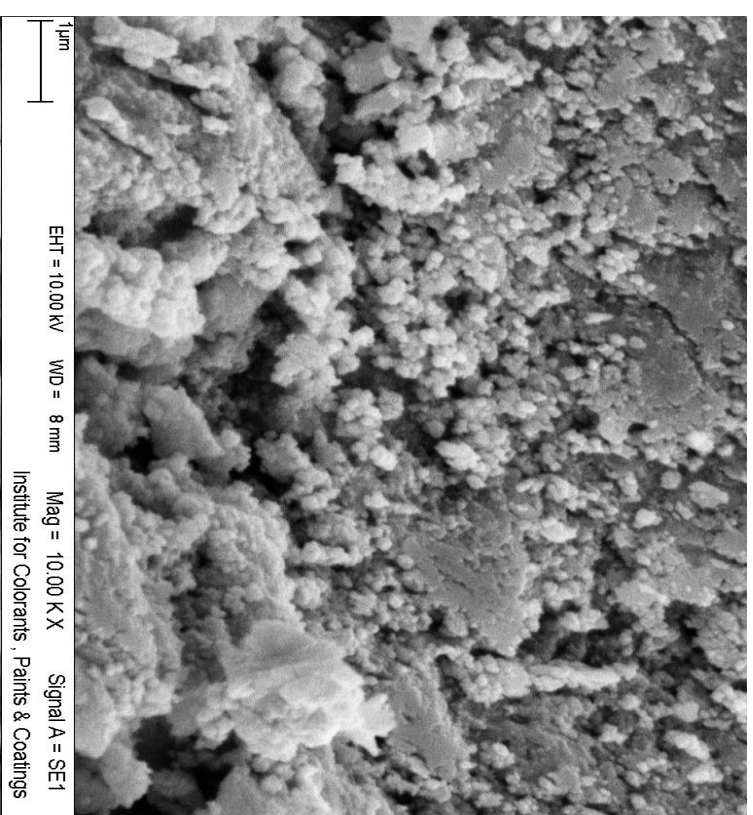
شکل ۷: طیف IR بستن ZnO₂ سل-ژل



شكل ٨: الكوى XRD نمونه $H_5SiMo_2VW_9O_{40}/ZrO_2$



a



b

شکل ۹: میکروگراف SEM (a) بیستر ZnO_2 سل - ذل (b) ZrO_2 سل - ذل پس از جذب $H_5SiMO_2 \cdot 7W_6O_{40}$

منابع

- [1] P. Souchay, *Ions Mineraux Condenses*; Masson: Paris, 1969.
- [2] M.T. Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer: Berlin, 1983.
- [3] Iv. Kozhevnikov. *Catalysis by Poly Oxometalates*, Wiley & Sons, Chichester, England, 2002.
- [4] A. Muller, E. Knickemeyer, H. Boggo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2122.
- [5] A. Muller, E. Knickemeyer, H. Boggo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 1220.
- [6] M.T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34.
- [7] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 114, 107.
- [8] J.J. Berzelius, Poggendorffs Ann, *Phys. Chem.* 1826, 6, 369.
- [9] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1907, 40, 40.
- [10] A. Miolati and R. Pizzighelli, *J. Parkt. Chem.* 1908, 77, 417.
- [11] A. Rosenhilm, *handbuch der Anorganischen Chemie*; R. Abegg and F. Auerbach, Eds; Hirzel verlag: Leipzig, 1921, 4, part 1, 997.
- [12] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 2868.
- [13] A. Tarlani, *Ph.D. Thesis*, Tehran University, 2006.
- [14] H.T. Evans Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1291.
- [15] B. Dawson, *Acta Crystallogr.* 1953, 6, 113.
- [16] D.D. Dexter and J.V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 3589.
- [17] M. Misono and N. Nojiri, *Appl. Catal.* 1990, 64, 1.
- [18] Y. Izumi, K. Urabe and M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions*; Kodansha/ Vch: Tokyo, 1992.
- [19] G.M. Maksimov, *Russ. Chem. Rev.* 1995, 64, 445.
- [20] J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc. London* 1934, A144, 75.
- [21] K. Nomita, Y. Sugie, M. Miwa, *Polyhedron.* 1987, 6, 519.
- [22] A. Tarlani, *M.S. Thesis*, Tehran University, 2001
- [23] Travis M. Anderson and Craig L. Hill, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 4252.
- [24] H.T. Evans Jr., *Acta Crystallogr.*, Sect B, 1974, B30, 2095.
- [25] M.H. Alizadeh, S.P. Harmalker, Y. Jeannin, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2662.
- [26] M. Fournier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, 87(2), 349.
- [27] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 1998, 98, 171.

- [28] R.S. Drago, J.A. Dias, T.O. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 7702
- [29] G.A. Tsigidinos, *Top. Curr. Chem.* 1978, 76, 1.
- [30] V.F. Chuvaev, K.I. Popov and V.I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 1980, 255, 892.
- [31] V.M. Bondareva, T.V. Sandrushkevich, R.I. Maksimovskaya, *Kinet. Catal.* 1994, 35, 114.
- [32] E. Cadot, C. Marchal-Roch, M. Fournier, A. Teze, G. Herve, *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*; M.T. Pope, A. Muler, Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1994, P 315.
- [33] R. Bayer, C. Marchal, A. Teze, G. Herve, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996, 110, 65.
- [34] C. Marchal-Roch, R. Bayer, J.F. Moisan, A. Teze, G. Herve, *Top. Catal.* 1996, 3, 407.
- [35] R. Bayer, C. Marchal-Roch, F.X. Liu, A. Teze, G. Herve, *J. Mol. Catal.* 1996, 114, 277.
- [36] M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1987, 29, 269; 1988, 30, 339.
- [37] I.V. Kozhevnikove, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. Van Bekkum, *Catal. Lett.* 1995, 30, 241.
- [38] C.T. Kresge, D.O. Marler, G.S. Rav, B.H. Rose, *U.S. Patent 5*, 1994, 366, 945.
- [39] G. Busca, *Chem. Rev.* 2007, 107, 5366.
- [40] C.F. Oliveria, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, *Appl. Catal. A: General* 372, 2010, 153.
- [41] E. Lopez-Salinas, *Appl. Catal. A* 2000, 193, 215.
- [42] O. Yamaguchi, and et al, *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, 66, 169.
- [43] G. Puccetti, and R.M. Leblance, *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 9002.
- [44] O. Yamaguchi, and et al, *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, 68, 110.
- [45] J. Livage, M. Jenty and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* 1988, 18, 259.
- [46] M. Mirzaee, *Ph.D. Thesis*, Shahid Beheshti University, Feb. 2007.
- [47] N. Bhatt, A. Patel, P. Selvam, K. Sidhpuria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 275, 14.
- [48] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, *J. Catal.* 1990, 126, 591.
- [49] P.G. Vazquez, M.N. Blanco, C.V. Caceres, *Catal. Lett.* 1999, 60, 205.
- [50] S. Swanmi, N. Shin-ichi, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.* 1997, 166, 263.

- [51] Z. Faming, *Shenqing Gongkai Shuoming shu* CN 1. 197. 057 (Cl. C07 C 69134) 28 Oct. 1998 Applied. 97, 104, 06, 123, Apr. 1997; 6 pp(ch.).
- [52] N. Bhatt, A. Patel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 238, 223.
- [53] T.A. Peters, N.E. Benes, A.Holmen, J.T.F. Keurentjes, *Appl. Catal. A* 2006, 297, 182.
- [54] F.T. Sejidov, Y.Mansoori, N. Goodarzi, *J. Mol. Catal. A* 2005, 240, 186.
- [55] J.H. Sepulveda, J.C. Yori, C.R. Vera, *Appl. Catal. A* 2005, 288, 18.
- [56] L. Yang, Y.Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, *J. Mol. Catal. A* 2005, 229, 199.
- [57] S. Shanmugam, B. Viswanathan, T.K. Varadarjan, *J. Mol. Catal. A* 2004, 223, 143.
- [58] L.R. Pizzio, P.G. Vazquez, C.V. Caceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A* 2003, 256, 125.
- [59] M.J. Janik, R.J. Davis, M. Neurock, *J. Catal.* 2006, 244, 65.
- [60] Y. Kamiya, Y. Ooka, C. Obara, R. Ohnishi, T. Fujita, *J. Mol. Catal. A* 2007, 262, 77.
- [61] L.R. Pizzo, P.G. Vazquez, C.V. Caceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A* 2005, 287, 1.
- [62] K. Usha Nandhini, B. Arabindoo, M. Palanichamy, *J. Mol. Catal. A* 2004, 223, 201.
- [63] G.D. Yadav, N.S. Doshi, *J. Mol. Catal. A* 2003, 194, 195.
- [64] J. Mao, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Appl. Catal. A*. 2003, 255, 337.
- [65] V.R. Sarsani, C.J. Lyon, K.W. Hutchenson, *J. Catal.* 2007, 245, 184.
- [66] G.D. Yadav, R.D. Bhagat, *J. Mol. Catal. A* 2005, 235, 98.
- [67] L.A.M. Cardoso, W. Alves Jr., A.R.E. Gonzaga, *J. Mol. Catal. A* 2004, 209, 189.
- [68] C.D. Castro, J. Primo, A. Corma, *J. Mol. Catal. A* 1998, 134, 215.
- [69] E. Rafiee, and F. Shahbazi, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2006, 250, 57.
- [70] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* 1998, 98, 199.
- [71] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 1996, 41, 113.
- [72] J.B. Moffat, in: M.V. Twigg, M.S. Spencer(Eds.), *Metal Oxygen Cluster, The Surface and Catalytic Properties of Heteropolyoxometalate*, Kluwer Academic Publisher, New York, 2001, p. 42, 146.
- [73] L.E. Briand, G.T. Baronetti, and H. Thomas, *J. Appl. Catal. A: Gen.* 2003, 256, 37.

- [74] F. Cheravi, **M.S. Thesis**, Sabzevar Tarbiat Moallem University, 2009.
- [75] R. Morrison, R. Boyd, **Organic Chemistry**, Vol. 2, Fifth Edition, New York University
- [76] K.W. Parida, S. Mallick, **J. Mol. Catal. A: Chemical** 2007, 275, 77.
- [77] A. Mahmoodi, **M.S. Thesis**, Shahid Beheshti University, 2005.
- [78] H.C. Both, M.C. Graw-Hill, **Inorganic Syntheses**. New York. 1939, 1.
- [79] G. Herve, A. Teze, **Inorg. Chem.** 1977, 16, 2115.
- [80] E. Cadot, R. Thouvenot, A. Teze, G. Herve, **Inorg. Chem.** 1992, 31, 4128.
- [81] G.K. Chuah, S. Jaenicke, B.K. Pong, **J. Catal.** 1998, 175(1), 80.
- [82] G.K. Chuah, **Catal. Today** 1999, 49(1-3), 131.
- [83] G.K. Chuah, S. Jaenicke, S.A. Cheong, K.S. Chan, **Appl. Catal. A** 1996, 145, 267.
- [84] A. Tarlani, M. Abedini, M. Khabaz, M. Mohammadpour Amini, **J. Colloid and Interface science** 2005, 292, 486.
- [85] C. Rocchiocciol-Deltcheff, M. Fournier and R. Frank, **Inorg. Chem.** 1983, 22, 207.
- [86] P. Sharma, A. Patel, **Bull. Mater. Sci.**, 2006, 29, 439.