

اصول کاتالیست‌های مدرن

دکتر نادر راحمی

(عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی سهند)

عالی‌مقامی افشار

(کارمند سررت ملی گرایان)

سبحان دین جعفری

(مدرس دانشگاه)



۱۳۹۶

نادر احمی
صدی افشار
سیحان معجع

سخنوران

سال و نوبت چاپ
بهار ۱۳۹۶

۱۰۰۰ نسخه

97A-6.-455-3A1-.

قیمت

۲۸۰۰۰ تومان

سرشناسه	کورو کتدورف، ایپ، ۱۹۵۵ - م.
عنوان و نام پدیدآور	اصول کاتالیستهای مدرن / [ای کورو کتدورف، پی.وی کورو کتدورف] ؛ ترجمه نادر
مشخصات نشر	راحمی، علی، صمدی افشار، سیحان دلفه جعفری.
مشخصات ظاهری	تهران : سخنوران، ۱۳۹۶.
فهرست نویسی	۴۴۲ص.
وضعیت	۹۷۸-۶۰۰-۴۵۵-۳۸۱-۰
یادداشت	فیبیا
موضوع	عنوان اصلی: Concepts of modern catalysis and kinetics ,2nd ed,c2007
موضوع	کاتالیز
موضوع	Catalysis
موضوع	شیمی - واکنشها - سرعت
موضوع	Chemical kinetic
شناسه افزوده	نیمانی، روبرتو، پی.، ۱۹۵۱ - م.
شناسه افزوده	Niemann, Roderico, W.
شناسه افزوده	راحمی، نادر، پی.، م.، م.، م.
شناسه افزوده	صمدی افشار، علی، سیحان دلفه جعفری.
شناسه افزوده	دلفه جعفری، سیحان، ۱۳۶۶ - م.
رده بندی کنگره	۵۰۵QD۱۳۹۶۵ الف ۹/کی
رده بندی دیویی	۶۶۰/۲۹۹۵۶۶۰
شماره کتابشناسی ملی	۴۷۳۶۳۷۶

تهران، میدان انقلاب، خیابان کارگر شمالی، بعد از فرصت، شماره ۱۴۰۷
تلفن: ۰۶۶۴۷۶۳۰۶ - ۰۹۱۹۳۶۱۶۶۱۳ (svnpub@gmail.com)

پیشگفتار..... ۱۳

فصل اول: مقدمه‌ای بر کاتالیزورها..... ۱۷

۱-۱. کاتالیزور چیست؟..... ۱۸

۱-۲. کاتالیزورها می‌توانند اتم، مولکول، آنزیم و سطوح جامد باشند..... ۲۱

۱-۲-۱. کاتالیست همگن..... ۲۱

۱-۲-۲. بیوکاتالیست‌ها..... ۲۲

۱-۲-۳. کاتالیست ناهمگن..... ۲۳

۱-۳. چرا کاتالیزور مهم است؟..... ۲۵

۱-۳-۱. تجزیه و شیمی سبز..... ۲۵

۱-۳-۲. بهر و، اتم، عوامل E و دوستی با محیط زیست..... ۲۶

۱-۳-۳. صنایع شیمیایی..... ۲۸

۱-۴. کاتالیزور به همان یک علم چند رشته‌ای..... ۳۳

۱-۴-۲. معیارهای زمان در کاتالیز..... ۳۴

۱-۵. محدوده این کتاب..... ۳۵

۱-۶. کاتالیز در مجلات..... ۳۵

فصل دوم: سینتیک..... ۳۹

۲-۱. معادله سرعت و قدرت قوانین سرعت..... ۴۱

۲-۲. واکنش‌ها و تعادل ترمودینامیکی..... ۴۴

۲-۳-۲. تعادل شیمیایی برای گاز غیر ایدئال..... ۵۰

۲-۴. وابستگی سرعت واکنش به دما..... ۵۲

۲-۵. معادلات سرعت یکپارچه: وابستگی غلظت به زمان واکنش‌هایی با مرتبه‌های مختلف..... ۵۵

۲-۵. واکنش جفت شده در راکتورهای جریانی: تقریب حالت پایدار..... ۵۷

۲-۷. واکنش جفت شده در راکتور ناپیوسته..... ۶۲

۲-۸. واکنش‌های کاتالیستی..... ۶۵

۲-۸-۱. تقریب میدان میانیگین..... ۶۸

۲-۹. ایزوترم جذب لانگمویر..... ۷۰

۲-۹-۱. جذب ترکیبی..... ۷۱

۲-۹-۲. جذب تفکیکی..... ۷۲

۲-۹-۳. جذب رقابتی..... ۷۳

۲-۱۰. مکانیسم‌های واکنش..... ۷۴

۲-۱۰-۱. مکانیسم‌های لانگمویر-هینشل وود و یا الای-ریدل..... ۷۵

۲-۱۰-۲. سینتیک لانگمویر-هینشل وود..... ۷۶

۲-۱۰-۳. راه حل کامل..... ۷۷

۲-۱۰-۴. تقریب حالت پایدار..... ۷۸

۵-۱۰-۲ تقریب شبه تعادل..... ۷۶

۶-۱۰-۲ مراحل با سرعت مشابه..... ۷۸

۷-۱۰-۲ تقریب مرحله برگشت ناپذیر..... ۷۸

۸-۱۰-۲ تقریب فراوانترین واسط واکنش..... ۷۹

۹-۱۰-۲ سطح تقریباً خالی..... ۷۹

۱۰-۱۰-۲ مرتبه واکنش..... ۸۰

۱۱-۱۰-۲ انرژی فعال سازی آشکار..... ۸۱

۱۱-۲ آنترویی، تولید آنترویی، تجزیه در خودرو و واکنش های نوسانی..... ۸۶

۱۲-۲ سینتیک واکنشهایی با کاتالیزور آنزیمی..... ۹۱

فصل سوم: نظریه سرعت واکنش..... ۹۷

۱-۳ مقدمه..... ۹۸

۲-۳ رریع، یزمن و تابع جزئی..... ۹۹

۳-۳ توابع جزئی اتمها، مولکولها..... ۱۰۳

۱-۳-۱ توزیع بولتزمن..... ۱۰۳

۲-۳-۲ توزیع ماکسول-بولتزمن سرعت..... ۱۰۶

۴-۳ مولکول های در حالت تعادل..... ۱۱۳

۳-۵ نظریه برخورد..... ۱۲۰

۳-۵-۱ سرعت برخورد سطحی..... ۱۲۳

۲-۵-۲ احتمال واکنش..... ۱۲۴

۳-۵-۳ ایرادات اساسی نظریه برخورد..... ۱۲۶

۶-۳ فعال سازی مولکولهای در حال واکنش برخورد نظریه اندمن..... ۱۲۷

۳-۷ نظریه حالت گذار..... ۱۲۸

۱-۳-۷ فرم ترمودینامیکی عبارت سرعت حالت گذار..... ۱۳۰

۸-۳ نظریه حالت گذار واکنش های سطحی..... ۱۳۳

۱-۳-۸ جذب اتمها..... ۱۳۴

۲-۳-۸ جذب سطحی مولکول ها..... ۱۳۹

۳-۳-۸ واکنش بین جذب شده ها..... ۱۴۲

۴-۳-۸ دفع مولکولها..... ۱۴۴

۹-۳ خلاصه..... ۱۴۸

فصل چهارم: تعیین خواص کاتالیست..... ۱۵۱

۱-۴ مقدمه..... ۱۵۲

۲-۴ بازتاب اشعه X (XRD)..... ۱۵۴

۳-۴ طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)..... ۱۵۷

۴-۴ جذب اشعه X گسترده ساختار ریز (EXAFS)..... ۱۶۳

۵-۴ میکروسکوپ الکترونی..... ۱۶۷

۱۷۱	۴-۶ طیف سنجی موسباور
۱۷۴	۴-۷ طیف سنجی یونی: RBS/LEIS SIMS
۱۷۸	۴-۸ اکسیداسیون، احیا و سولفیداسیون برنامه ریزی شده دمایی
۱۸۰	۴-۹ طیف سنجی مادون قرمز
۱۸۳	۴-۱۰ تکنیک‌های علم سطح
۱۸۴	۴-۱۰-۱ بازتاب الکترون کم انرژی
۱۸۷	۴-۱۰-۲ بررسی میکروسکوپی
۱۹۲	سخن پایانی
۱۹۵	فصل پنجم: کاتالیزورهای جامد
۱۹۶	۵-۱ ملزومات یک کاتالیزور کارآمد
۱۹۷	۵-۲ ساختار، خواص و سولفیدها و سطوح آنها
۱۹۷	۵-۲-۱ ساختار فلزات
۱۹۷	۵-۲-۲ ساختار برای سطح فلزات
۲۰۵	۵-۲-۳ اکسیدها و سولفیدها
۲۰۸	۵-۲-۴ انرژی آزاد سطح
۲۰۹	۵-۳ ویژگی‌های ذرات کوچک و مخلوط
۲۱۰	۵-۳-۱ ساختار ولف
۲۱۳	۵-۳-۲ سیستم منافذ
۲۱۴	۵-۳-۳ مساحت سطح
۲۲۱	۵-۴ پایه کاتالیزور
۲۲۲	۵-۴-۱ سیلیکا
۲۲۵	۵-۴-۲ آلومینا
۲۲۶	۵-۴-۳ کربن
۲۲۶	۵-۴-۴ شکل دهی پایه‌های کاتالیزور
۲۲۸	۵-۵ تهیه پایه‌های کاتالیزور
۲۲۸	۵-۵-۱ هم رسوبی
۲۲۸	۵-۵-۲ اشباع، جذب و تبادل یونی
۲۳۱	۵-۵-۳ روش حذف رسوب گذاری
۲۳۱	۵-۶ کاتالیزورهای بدون پایه
۲۳۲	۵-۷ زئولیت‌ها
۲۳۳	۵-۷-۱ ساختار یک زئولیت
۲۳۴	۵-۷-۲ جبران کننده کاتیون و اسیدیته
۲۳۵	۵-۷-۳ کاربرد زئولیتها
۲۳۷	۵-۸ تست کاتالیزور
۲۳۷	۵-۸-۱ ده توصیه برای تست کاتالیزورها

۲۳۹	۵-۸-۲ اندازه گیری فعالیت
۲۵۱	فصل ششم: واکنش های سطحی
۲۵۲	۶-۱ مقدمه
۲۵۲	۶-۲ جذب فیزیکی
۲۵۲	۶-۱-۲ تعامل واندروالسی
۲۵۴	۶-۲-۲ در نظر گرفتن قسمت دافعه
۲۵۵	۶-۳ پیوند شیمیایی
۲۵۶	۶-۳-۱ پیوند در مولکولها
۲۶۲	۶-۳-۲ سطح
۲۷۵	۶-۴ جذب شیمیایی
۲۷۶	۶-۴-۱ مدل نیرزن-آندرسون
۲۸۲	۶-۴-۲ رصای از تقریب نیونز-آندرسون از لحاظ کمی
۲۸۵	۶-۴-۳ اثرات الکترواستاتیک در مواد جذب شده اتمی در ژلیوم
۲۸۸	۶-۵ موضوعات مهم در واکنش های سطحی
۲۸۸	۶-۵-۱ موضوعات مهم در واکنش های جذب شیمیایی اتمی
۲۹۲	۶-۵-۲ موضوعات مهم در جذب شیمیایی مولکولی
۲۹۷	۶-۵-۳ روند تغییرات در واکنش های سطحی
۳۱۱	فصل هفتم: سینتیک واکنش در سطوح
۳۱۲	۷-۱ واکنش سطحی ابتدایی های
۳۱۲	۷-۱-۱ جذب و چسبندگی
۳۱۸	۷-۱-۲ وا جذب (دفع)
۳۲۴	۷-۱-۳ تعاملات جانی در واکنش های سطح
۳۲۸	۷-۱-۴ واکنش های تفکیک در سطوح
۳۳۰	۷-۱-۵ واسطه ها در واکنش های سطحی
۳۳۱	۷-۱-۶ واکنش ترکیبی
۳۳۴	۷-۲ پارامترهای سینتیکی از برازش مدل لانگمویر هینشل وود
۳۳۷	۷-۳ مدل سازی میکروسینتیک
۳۳۸	۷-۳-۱ طرح واکنش و عبارات سرعت
۳۴۰	۷-۳-۲ انرژی فعال سازی واکنش و مرتبه ها
۳۴۴	۷-۳-۳ کاتالیست سنتز آمونیاک تحت شرایط کاری
۳۴۹	فصل هشتم: کاتالیز ناهمگن در عمل: هیدروژن
۳۵۰	۸-۱ مقدمه
۳۵۰	۸-۲ فرایند اصلاح با بخار آب
۳۵۰	۸-۲-۱ مفاهیم اساسی در این فرایند

۳۵۲	۸-۲-۲ جزئیات مکانیکی اصلاح واکنش با بخار آب
۳۵۴	۸-۲-۳ چالش‌های فرآیند اصلاح با بخار
۳۵۶	۸-۲-۴ فرآیند SPARG مسمومیت انتخابی توسط سولفور
۳۵۷	۸-۲-۵ کاتالیزورهای آلیاژی طلاخیکل برای اصلاح با بخار
۳۵۹	۸-۲-۶ کاربردهای مستقیم متان
۳۶۰	۸-۳ واکنش گاز سنتز
۳۶۱	۸-۳-۱ سنتز متانول
۳۷۴	۸-۳-۲ فرایند فیشر-تروپش
۳۷۶	۴ واکنش تغییر آب-گاز
۳۷۸	۵ سنتز آمونیاک
۳۷۸	۸-۵-۱ تاریخچه سنتز آمونیاک
۳۸۰	۸-۵-۲ سنتز آمونیاک
۳۸۳	فصل نهم: پالایش نفت و پتروشیمی
۳۸۴	۹-۱ نفت خام
۳۸۷	۹-۲ هیدروتریت
۳۸۸	۹-۲-۱ هتراترها و ترکیبات اطراف
۳۹۲	۹-۲-۳ مکانیسم‌های واکنش هیدروکربن‌ها و لئوریداسیون
۳۹۵	۹-۳ تولید بنزین
۳۹۶	۹-۳-۱ کراکینگ کاتالیستی سیال
۳۹۹	۹-۳-۲ اصلاح (ریفورم) و تجزیه دوغاملی
۴۰۶	۹-۴-۱ اپوکسیداسیون اتیلن
۴۱۰	۹-۴-۳ کاتالیز پلیمریزاسیون
۴۱۵	فصل دهم: کاتالیز محیط زیستی
۴۱۶	۱۰-۱ مقدمه
۴۱۶	۱۰-۲ کاتالیز آگزوز خودرو
۴۱۸	۱۰-۳-۱ کاتالیزورهای سه گانه
۴۲۵	۱۰-۳-۲ واکنشهای کاتالیزوری در کاتالیزور سه گانه: مکانیزم و سینتیکها
۴۳۴	۱۰-۳-۳ آلودگی هوا توسط منابع ثابت بزرگ
۴۳۴	۱۰-۳-۱ کاهش انتخابی کاتالیزوری: روند SCR
۴۴۱	۱۰-۳-۲ فرایند SCR برای واحدهای سیار

پیشگفتار

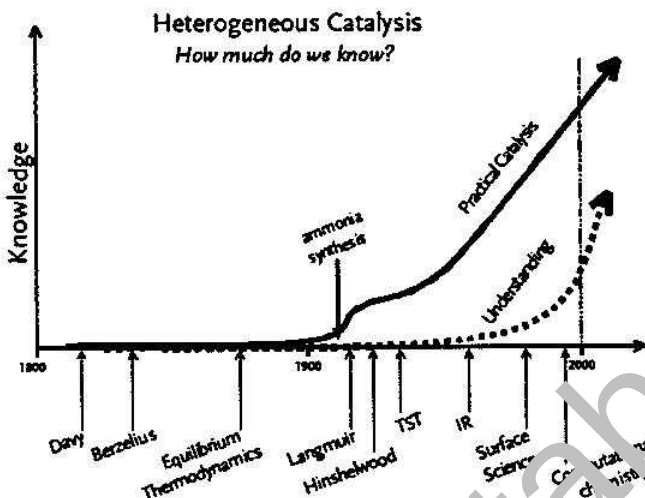
کاتالیست به عنوان یک پدیده‌ای است که در سطح مفهومی به خوبی درک شده است. حدود سال ۱۸۱۶، کاتالیست به عنوان یک پدیده شناخته شد و توسط آیمپری لامپ ایمنی معدن مورد استفاده قرار گرفت و توسط برزلیوس در حدود سال ۱۸۳۵ تعریف شد. پدیده، بواسطه آزمایش‌های سیستماتیک میتاش در اوایل قرن بیستم پایه‌های تجربی گسترده‌ای پیدا کرد. مطالعات مکانیسم کاتالیستی نیز زمانی ممکن شد که سینتیک لانگمویر-هینشل و در اواسط دهه ۱۹۲۰ در دسترس قرار گرفت. از آن زمان، برای چندین دهه، تجزیه اساسی کم و بیش متراکم با تجزیه و تحلیل سینتیک شد. ظهور طیف سنجی^۱، با شروع طیف سنجی مادون قرمز در اواخر دهه ۱۹۵۰، و به دنبال آن، طیف وسیعی از تکنیکهای دیگر برای توصیف کاتالیزور و بررسی گونه‌های سطحی، فرصت ارتباط ویژگیهای کاتالیزوری با ترکیب و ساختار مواد را فراهم کرد. علم سطح^۲، فرد را به حل و فصل هندسه جذب و الگوهای واکنش در سازه‌های به خوبی تعریف شده قادر می‌سازد. علم سطح با پیدایش طیف سنجی تونل زنی اسکن^۳ به عنوان ابزار نهایی برای حل و فصل ساختار سطح و

1 spectroscopy

2 Surface science

3 scanning tunneling spectroscopy

گونه‌های جذب با دقت اتمی در پایان قرن بیستم به اوج خود رسید.



تکنیک‌های مختلفی برای مطالعه و انجام واکنش‌ها تحت شرایط کار پدید آمده‌اند. افزایش روزافزون قدرت محاسباتی، محاسبه هندسه جاذب، اسم دام پیوندها و حتی نرخ واکنش را ممکن می‌سازد. در سال ۲۰۰۳، کاتالیزور به یک رشته علمی با اهمیت علمی نسبتاً مفهومی توسعه یافت. رابطه بین فعالیت کاتالیزوری برای یک واکنش خاص و ترکیب، ساختار یک سطح به طور کلی کیفی به خوبی درک شده است به شرط اینکه سطوح نسبتاً ساده و تعریف شده باشند.

با این حال، امید طراحی یک کاتالیزور براساس اصول اولیه از پشت میز مان هنوز هم دور و بعید است. دلایل زیادی در این امر دخیل است. اگر چه ممکن است بتوانیم یک واکنش کاتالیزوری در یک تک بلور به خوبی تعریف شده از یک فلز را در شرایط به خوبی تعریف شده و ساده توصیف کنیم. این امر فوق العاده پیچیده‌تر می‌شود زمانی که همان واکنش در ذرات کاتالیزور کوچک تحت یک محیط راکتور واقعی انجام شود. در واقع، علم سطح در شرایط ایده آل آزمایشگاه بر مبنای مقیاس صنعتی، نه تنها توسط شکاف فشار جدا می‌شود، بلکه به واسطه ساختار و مواد نیز از هم جدا می‌شوند. پیچیدگی کریستال‌های کوچک و پشتیبانی که به صورت پویا به هر تغییر در محیط واکنش، پاسخ می‌دهند در مراحل اولیه بررسی قرار دارد. دوماً، روشی که ما سینتیک واکنش‌های کاتالیزوری را توصیف می‌کنیم، البته تا حد زیادی اصلاح شده، اما هنوز هم بر اساس ایزوترم جذب لانگمویر (۱۹۱۵) و فرمالیسم جنبشی هینشل وود (۱۹۲۷)، و بر اساس سطوح ایده آل با سایت‌های جذب معادل و گونه‌های جاذب که به صورت تصادفی مخلوط شده، ولی تعامل نمی‌کنند، استوار است. این امر مشکل دیگری ایجاد می‌کند که به تازگی شناخته شده است و آن مساله گروه‌هایی با واکنش پذیری بسیار با مرتبه‌های بزرگی که بسیار واکنش پذیرتر از سطوح مسطح هستند.

این کتاب در نظر دارد به معرفی اصول کاتالیست ناهمگن، با هدف توضیح پدیده تجزیه در سطح

مفهومی بپردازد. سینتیک، که ابزاری برای بررسی و توصیف واکنش کاتالیزوری است، نقش مهمی را در این کتاب دارد. همچنین تئوری سرعت واکنش، با ارائه فرمالیسمی برای ربط دادن سرعت واکنش به ساختار مولکولی گونه‌های واکنش دهنده به طور گسترده توضیح داده شده است.

پس از آن ما سطوح کاتالیزوری، و همچنین ابزارهای مطالعه آنها را توصیف خواهیم کرد. با این دانش، ما واکنش‌های سطحی در تئوری اوربیتال مولکولی تا حد زیادی ساده شده را با هدف ارائه یک توضیح مفهومی درباره چگونگی کار یک کاتالیزور و روندهایی که هنگام رفتن از یک سطح / ساختار به دیگری وجود دارد، بررسی می‌کنیم. فصل نهایی به بررسی کاتالیز در عمل و نحوه کاربرد آن اختصاص دارد. ما تاکید داریم که این کتاب یک کتاب درسی است که برای دانش آموزان رشته شیمی، فیزیک و مهندسی شیمی که علاقه مند به درک مفاهیم هستند، نوشته شده است. بسیاری از جزئیات مهم تر نیارزش فراگیری دارند، اما فراتر از محدوده این کتاب هستند و باید در ادبیات تخصصی یافت شوند.

این کتاب بر اساس دروس نگاشته شده است که نویسندگان در لینگی و آینده‌وون برای سالهای زیادی تدریس کرده اند. به عنوان مثال، فصل ۳-۱ پایه‌ای برای درس اجباری "سینتیک و تجزیه" است که در سال دوم برنامه درسی در شناسی در آینده‌وون ارائه می‌شود. در حالی که فصل ۵،۴ و ۱۰-۸ پایه‌ای برای دوره اختیاری، مفاهیم پایه‌ای تجزیه می‌باشد، در لینگی، فصل ۱۰-۷ برای یک دوره اختیاری "سینتیک واکنش‌های شیمیایی تجزیه" در برنامه درسی کارشناسی ارشد استفاده شده است. در پایان کتاب ما لیستی از سوالات را برای هر فصل اضافه کرده ایم، که دانش آموزان می‌توانند برای تست دانش خود استفاده کنند. این تمرین‌ها به طور عمده با هدف تقویت دانش آموزان به کسب مهارت در مدل‌سازی سینتیک ارائه شده است. برخی از این تمرینات در امتحانات کتبی استفاده شده است. ما قصد داریم راه حل‌های موجود را در وب سایت مان (www.icat.dtu.dk and www.catalysis.nl) ارائه کنیم.

ما نویسندگان این کتاب، مدیون همکاران خود در زمینه تجزیه و تحلیل هستیم. به طور خاص به افرادی همچون ینس نورسکو و روتگر ون سنتن اشاره می‌کنیم. هر دو این افراد، کمک‌های بسیار قابل توجهی در زمینه نظریه تجزیه ناهمگن ارائه دادند. بخاطر بحث‌های گسترده و نظری که با آنها داشتیم، بسیار سپاسگزاریم. همچنین تماس‌هایی که با صنعت داشتیم بسیار الهام بخش و ضروری بوده است. ما به طور خاص از هالدور توپسو در لینگی و مرکز تحقیقات و فناوری شل در آمستردام نام می‌بریم. ما همچنین می‌خواهیم از دانش آموزان بسیاری که دوره‌های آموزشی ما در لینگی و آینده‌وون را تعقیب می‌کردند تشکر کنیم. آنها خیلی بیشتر از آنچه فراگرفتند، به ما آموختند. در نهایت ما از خانواده هایمان که با صبر و حوصله به ما اجازه دادند تا زمان قابل توجهی را صرف این کتاب کنیم، تشکر می‌کنیم. این کتاب را به آنها تقدیم می‌کنیم.

ژوئن ۲۰۰۳

آی بی چورکندورف هانس نیمانتسوردریت