



## فصل نهم

### کاتالیزورهای عناصر نادر خاکی

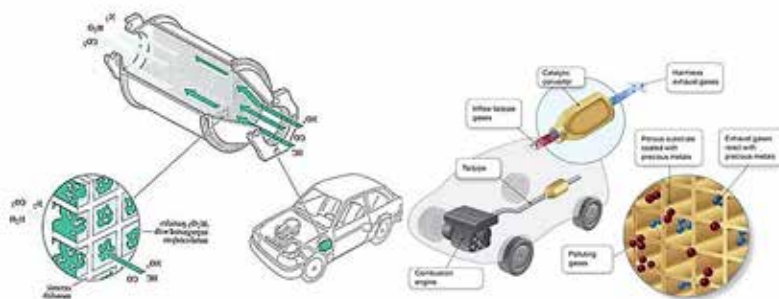


## ۹-۱- مقدمه

کاتالیزورها موادی هستند که در فرآیندهای شیمیایی باعث افزایش یا کاهش سرعت واکنش می‌شوند. شناخت عمیق از فاکتورهای مؤثر در هر واکنش تبدیلی و ایجاد شرایط بهینه باعث افزایش بازدهی و عملکرد واحد و به طبع آن باعث صرفه‌جویی اقتصادی می‌شود. به طور کلی، کاتالیست در هر واکنش شیمیایی که سرعت و شرایط بهینه مورد نظر باشد کاربرد دارند. در این میان فلزات نادر خاکی به عنوان جزء کلیدی در کاتالیزور کراکینگ داشته‌اند. استفاده از این عناصر در مقادیر بسیار کم سبب پیشرفت قابل توجه فرایند می‌شود.

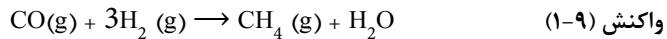
داشتن فعالیت، مساحت سطح، مقاومت مکانیکی، عمر مفید بالا، گرمای جذب سطحی متوسط، عملکرد مناسب در دماهای عملیاتی، محصولات جانبی کم، خاصیت گزینش پذیری مناسب و مقاومت در برابر سایش و پودرشدگی از ویژگی‌های یک کاتالیست خوب است. استفاده از عناصر نادر خاکی به صورت دوپه یا در حد افزودنی به شکل کامپوزیت و نانو کامپوزیت تحول بالایی را در مزایای فوق ایجاد نموده است که در این فصل به بررسی اجمالی آنها می‌پردازیم.

در مورد کاتالیزورهای همگن و ناهمگن می‌توان گفت در کاتالیزورهای همگن، ماده‌ای که به‌عنوان کاتالیزور به کار می‌رود، با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز می‌باشند، ولی در یک کاتالیزور ناهمگن یا کاتالیزور سطحی، مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور در دو فاز مجزا در کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد.

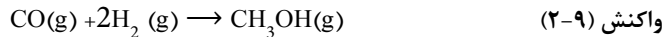



شکل (۹-۱): جایگاه کاتالیست کنور تور (مبدل) در خودرو

شکل (۹-۱)، جایگاه کاتالیزور کنورتور را در خودرو و اهمیت تبدیل گازهای خروجی مضر را به غیر سمی نشان می‌دهد. ساختار مشبک آلومینا، دوپه شده با کاتیون‌های نادر خاکی، نقش اصلی کاتالیست را اعمال می‌کنند. در مورد گرید کاتالیزور می‌توان گفت که کاتالیزورها به دو نوع مرغوب و نامرغوب تقسیم می‌شوند. در کاتالیزور مرغوب فقط اجازة تشکیل یک نوع محصول را دارد و اگر در حضور کاتالیزور محصولات متفاوتی امکان تشکیل داشته باشند آن کاتالیزور، نامرغوب تلقی می‌شود. فعالیت کاتالیزورها عمدتاً بسیار اختصاصی است. در پاره‌ای موارد کاتالیزور معین موجب سنتز محصولات کاملاً متفاوت دیگری از همان مواد می‌شود. البته در این موارد امکان وقوع هر دو واکنش از لحاظ ترمودینامیکی میسر است مثلاً کربن مونوکسید و هیدروژن برهم اثر می‌کنند و بسته به شرایط واکنش و نوع کاتالیزور مصرف شده محصولات بسیار متنوعی ایجاد می‌کنند. اگر کبالت یا نیکل به عنوان کاتالیزور به کار برده شود، مخلوطی از هیدروکربن‌ها را به وجود می‌آورد. در اینجا نیکل به عنوان یک کاتالیزور نامرغوب عمل می‌کند:




در حضور مخلوطی از روی و اکسید کروم به عنوان کاتالیزور واکنش  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  متانول تولید می‌شود:

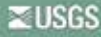




**Automotive Catalysts**  
 5,000 tpy REO  
 Ce (90%) La (5%) Nd (3%) Pr (2%)  
 Oxygen storage, carbon removal



**Fluid Cracking Catalysts**  
 18,400 tpy REO  
 La (90%) Ce (10%)  
 Petroleum refining – cracking heavy molecules  
 Increases per barrel yield by 7 to 10%

 USGS

شکل (۹-۲): نوعی از کاتالیزورهای نادر خاکی پر مصرف در صنعت

در شکل (۹-۲)، کاتالیزورهای خودکار در کنورتور خودروها با ترکیب درصد قابل توجهی از La، Ce، Nd و Pr با ذخیره سازی O<sub>2</sub> در شبکه آلومینا، سبب اکسیداسیون CO و حذف C می‌شوند.

کاتالیزورهای کراکینگ مایع سالانه ۱۸۴۰۰ تن مصرف REO را به خود اختصاص می‌دهند و بازدهی قابل توجهی را در تصفیه نفت خام دارند. عنصر نادرخاکی اصلی لانتانیم و سریم می‌باشند. دانش اولیه تهیه این کاتالیست‌ها بر پایه زئولیت‌های تبادل یون توسط کمپانی «موبایل ایل» mobile oil در سال ۱۹۶۰ به مرحله تولید صنعتی رسید و با سنتز، صدها گونه از کاتالیست‌های پایه آلومینو سیلیکات، انواع آن توسعه یافت برای این واکنش، نیکل یک کاتالیزور مرغوب است که انتخابی عمل می‌کند. تکنولوژی اخیر به کار رفته با استفاده از عناصر نادرخاکی دسته ای از کاتالیزورهای مرغوب را تولید می‌کند که در گروه مواد برای بحث انرژی‌های پاک قرار می‌گیرد.



در مورد غیرفعال شدن کاتالیزورها می‌توان گفت دارای عمر مفید و معین هستند و با گذشت زمان از فعالیت و تأثیر آن در واکنش کاسته می‌شود یعنی نقاط فعالی روی کاتالیزور وجود دارد که این نقاط به مرور زمان مسموم می‌شوند. مسمومیت می‌تواند با ایجاد لایه ضخیم از ماده واکنش، دهند بر روی کاتالیزور دهد. و باعث تغییر آرایش بلوری آن شود و سبب جذب ناخالصی‌ها در نقاط فعال شود. مزیت اصلی استفاده از REEها افزایش طول عمر کاتالیزورهای خاص بوده است. [۴۸۱ و ۴۴۶ و ۴۴۴]

## ۹-۲- کاتالیست‌های هتروژن عناصر نادر خاکی

### ۹-۲-۱- آشنایی با اصول شیمیایی

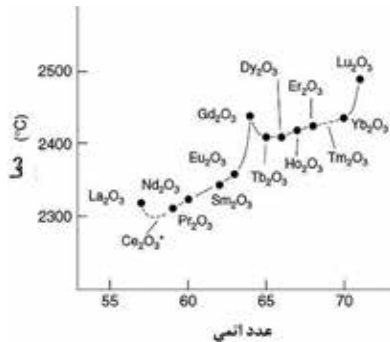
خواص کاتالیزورهای عناصر لانتانیدی در کاربردهای صنعتی و مطالعات دانشگاهی شناخته شده است. معذالک، حجم بزرگی از سیستم‌های کاتالیستی، هموزن بوده و محصولات و واکنشگرها در محیط هم فاز تبدیل می‌شوند.

در سیستم‌های کاتالیستی هتروژن، محصولات از فاز واکنشگرها، جدا می‌شوند. استفاده از عناصر نادر در کاتالیست‌های هتروژن در مرحله تصفیه لایه‌های نفتی با استفاده از زئولیت‌های دوپه شده با لانتانیدها و استفاده از سریم در مبدل‌های کاتالیستی در خودروها می‌باشد. در کاتالیست‌های کراکینگ، دوپه شدن اندک عناصر نادر در ساختار زئولیتی، کاربرد آنها را به عنوان کاتالیست اسید لوئیس امکان پذیر می‌سازد. سریم در کاتالیست‌های سه مرحله ای، سبب واکنش‌های احیاء هم زمان و نشر هیدروکربن‌ها (HC)، منوکسیدکربن (CO) و منواکسید نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) از موتورهای گازوئیلی می‌شود. اکثر این واکنش‌ها در سیستم دو فازی انجام می‌شود.

عناصر نادر، واکنش پذیری خوبی با اکسیژن محیط دارد و اکسید آنها بسیار پایدار است. عناصر لانتانیدی با دارا بودن ظرفیت (+3)، ترکیبات سوپراکسیدی پایداری با اکسیژن به فرم  $\text{M}_2\text{O}_3$  تولید می‌کند. برای برخی عناصر لانتانیدی، حالات اکسایش دیگری (+2) و (+4) نیز پایدار است. سریم مثال شناخته شده ای از حالت اکسایش (+4) به فرم  $\text{CeO}_2$  است. یک ویژگی جالب از اکسید عناصر نادر، درجه بالایی از سیالیت یونی است. مهاجرت اکسو آنیون‌های عناصر نادر در میان شبکه، پدیده شناخته شده ای است که در مقدار اکسیژن ترکیب اکسیدی اثر گذار است. عناصر نادر خاکی تحت شرایط رطوبت، اکسیژن و دی اکسید کربن محیطی به سرعت هیدراته و کربناته می‌شوند. آزاد شدن آب و دهیدراتاسیون در دمای کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای اکثر ترکیبات اکسیدی در نتیجه کلسیناسیون وجود دارد. به طور کلی سرعت اکسایش برای عناصر نادر سنگین تر و سریع تر است بدین ترتیب نقاط ذوب اکسیدهای لانتانیدی از چپ به راست در هر سری افزایش می‌یابد.

نقطه ذوب به انرژی شبکه مرتبط است. کاهش شعاع  $\text{Ln}^{3+}$  در اثر انقباض لانتانیدی و

کوچک بودن شعاع آنیونی اکسیژن، دو عامل مؤثر در افزایش انرژی شبکه می‌باشند. در این میان اکسیدگادولینیم  $Gd_2O_3$ ، نقطه ذوب بیشتر از مقدار پیش بینی شده را دارد که به آرایش نیمه پر ( $4f^7$ ) آن که پایداری بیشتری دارد، مربوط می‌باشد. در جدول (۹-۱)، نقاط ذوب و انجماد سزکویی اکسیدهای نادرخاکی نشان داده شده است.



نمودار(۹-۱): نمودار روند تغییرات مقاومت دمایی با افزایش عدد اتمی اکسیدهای

نادرخاکی

جدول(۹-۱): نقاط ذوب و انجماد سزکویی اکسیدهای نادرخاکی

اکسید لانتانیدی	نقطه انجماد (°C)	نقطه ذوب (°C)
$La_2O_3$	2256	3620
	$2304 \pm 5$	
$Ce_2O_3^{(b)}$	$2210 \pm 10$	3760
$Pr_2O_3$	2183	3760
$Nd_2O_3$	2233	3760
$Pm_2O_3$	2320	—
$Sm_2O_3$	2269	3780
$Eu_2O_3$	2291	3790
$Gd_2O_3$	2339	3900
$Tb_2O_3$	2303	—
$Dy_2O_3$	2228	3900
$Ho_2O_3$	2330	3900
$Er_2O_3$	2344	3920
$Tm_2O_3$	2341	3945
$Yb_2O_3$	2355	4070
$Lu_2O_3$	2427	3980

به طور کلی، استفاده از عناصر نادر در کاتالیست‌های هتروژن محدود به دوپه شدن

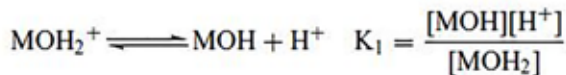
در زئولیت‌ها برای فرآیند کراکینگ صنعت نفت در صنایع پتروشیمی و استفاده از ترکیبات سربیمی در کاتالیست‌های سه مرحله‌ای در صنعت اتومبیل می‌باشد. ماهیت بازی ترکیبات اکسیدی عناصر نادر خاکی با پایداری حرارتی مناسبی که دارد در شرایط بسیاری از واکنش‌ها، فعالیت کاتالیزوری مؤثری را دارند. نمونه کاتالیست‌های پرکاربرد REO دار فرآیند تبدیل متان<sup>1</sup> OCM (کوپلاژ اکسیداتیو متان) به اتیلن و واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون تری گلیسریدها به گلیسرول و اسید چرب متیل اترها است (FAME). [۱۱۰، ۱۰۵ و ۹۱]

### ۹-۲-۲- کاتالیست‌های پایه

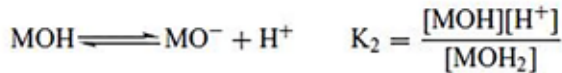
کاتالیست‌های پایه هتروژن در سیستم‌های دوفازی تعریف می‌شود. طبیعت اسیدی بازی هر اکسید در تداخل با توده مواد در برگرفته آن و اکسیژن سطحی، که می‌تواند تحت اثر پروتونه شدن یا دپروتونه شدن قرار گیرند و همچنین موضع فلز دارای اوربیتال خالی پذیرش الکترون به‌عنوان اسید لوئیس می‌باشد. به طور کلی، اتم‌های فلزی با بار بیشتر و اندازه کمتر نسبت بار به شعاع بیشتر یا پتانسیل یونی بزرگتر، خصلت اسیدی بیشتری دارند، با بار کمتر و اندازه بزرگتر نسبت بار به شعاع کمتر و پتانسیل یونی کوچکتر، بازی تر می‌باشند. طبیعت اسیدی کاتیون با سه عامل تعریف می‌شود: بار مؤثر هسته ( $Z^*$ ) و عدد اتمی ( $Z$ )، الکترونگاتیوی و اندازه شعاع یونی. مهمترین عامل تعیین کننده برای اسیدیته لانتانیدها، بار کاتیون فلزی می‌باشد.

کاتیون‌هایی با بار بیشتر تحت شرایط دپروتونه شدن، پایدارترند و اکسی آنیون‌های آنها از طریق پیوند  $\pi$  و  $\sigma$  برهمکنش ایجاد می‌کنند. کاتیون‌هایی با بار کمتر و اندازه بزرگتر یا شعاع یونی کوچکتر، به عنوان اکسی آنیون قطبیده نمی‌شود. این افزایش مؤثر بازیسته اکسی آنیون‌ها، توانایی آنها را به تشکیل پیوند با پروتون‌ها در سطح بیشتر می‌کند. بدین ترتیب، بازیسته ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) اکسید عناصر نادر با افزایش عدد اتمی، کاهش می‌یابد زیرا کاتیون کوچکتر شده و قطبیت بیشتر می‌گردد. همان طور که پیوند بین اکسی آنیون‌ها و پروتون‌های سطح افزایش می‌یابد، قلیابیت این فلزات نیز بیشتر می‌شود. پروتونه / دپروتونه شده اتم‌های اکسیژن سطح، شدیداً به pH بستگی دارد. اسیدیته اکسید عناصر نادر را می‌توان طبق معادلات تعادلی (۹-۱) و (۹-۲) به دست آورد.





معادله (۹-۱)

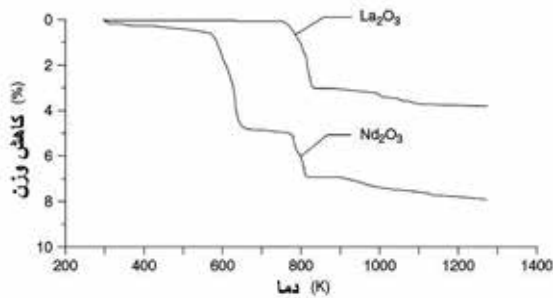


معادله (۹-۲)

باریون بسته به نوع اکسید می‌تواند، مثبت، منفی باشد. ساختار گروه‌های سطحی نیز متغیر است. آنها می‌توانند به صورت مونو، دی، یا سه کوئوردینه باشند که به ساختار جامد و همچنین جهت‌گیری سطح بلور بستگی دارد.

گروه‌های همسایه نیز در برهمکنش‌های الکترواستاتیک مؤثر هستند. بار نتیجه تعامل اسید - باز طبق معادلات ۱ و ۲ می‌باشد. قطبش پذیری کاتیون با بار و اندازه آن متناسب است. اگر کاتیون کوچک و بار آن بزرگ باشد یعنی پتانسیل یونی بیشتر باشد، الکترون می‌تواند از اکسیژن به کاتیون انتقال یابد و بدین ترتیب، بازیسیته اکسیژن‌های سطح، کوچک می‌گردد و با قدرت بیشتری اکسیژن را قطبی می‌کند و خلصت کووالانسی افزایش می‌یابد ساختار بلور و سطح مورفولوژی به لحاظ رفتار اسید - باز مواد جامد، اهمیت می‌یابند.

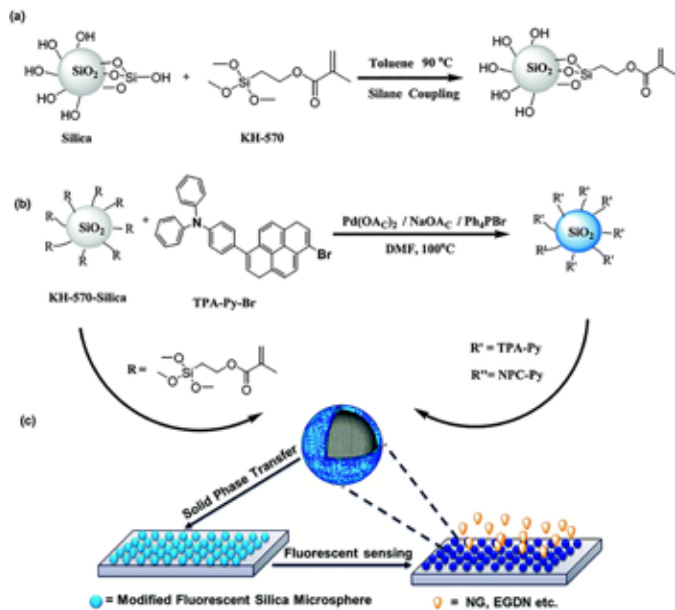
برای سری اکسیدهای عناصر نادرخاکی، اسیدیته از چپ به راست (La-Lu) افزایش می‌یابد. البته افزایش اسیدیته در نتایج صرف شعاع یونی و دانسیته بار است. بنابراین در کاتالیست‌های اکسیدهای عناصر نادر، بازیسیته تابعی از سبک تر بودن اکسید می‌باشد. این اکسیدها در دمای بالاتر از  $800^\circ\text{C}$  کلسینه و فعال می‌شوند. در اثر حرارت از گونه ای که کربناته و هیدروکسیدی، آب و دی اکسید کربن آزاد شده و موضع سطح، قلیایی می‌گردد. پی‌گیری این مواضع از روی نمودار آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) قابل تحلیل می‌باشد. [۱۲۲]



نمودار (۹-۲): منحنی‌های ترموگراویمتری (TGA) برای La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

همان طور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما، خاصیت بازی موضع اکسیدی افزایش می‌یابد. جنبه‌های مختلفی از بازیسیته، کاربردهای رایجی از اکسیدهای عناصر نادر را ایجاد کرده است. برخی از آنها نقش گازهای اتمسفری به کار رفته در طی فرآیند کلسیناسیون یا فعال سازی یا فرآیند فعال سازی گرمایی و بهینه سازی و مواضع بازی برای اکسیدهای همراه در کاتالیست‌ها می‌باشد. اکسید عناصر نادر خاکی سبک تر، کاتالیست‌های مؤثرتری برای کاربردهای هتروژنی می‌باشند. نقش اصلی این کاتالیست‌ها در فعالیت عامل‌های C-H یا O-H می‌باشد. وجود این اکسیدها در کاتالیست سبب پایداری آن در واکنش‌های دمای بالا می‌شود که مزیت بسیار خوبی برای هر کاتالیزور است. واکنش پذیری کلی اکسیدها، از La تا Eu افزایش می‌یابد. تفاوت آنها برای سریم و پروسئودیمیم با فرم CeO<sub>2</sub> و Dr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> می‌باشد که در بسیاری از واکنش‌ها نقش بازی آنها در کاتالیست کاهش می‌یابد.

همان طور که ذکر شده اکسیدهای عناصر نادر در مواد توده ای همراه با مواد مختلف، کاربردهای کاتالیستی متعددی دارند. وجود مقادیر بسیار کم از Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> داخل مواد پایه اکسیدی و سپس کلسیناسیون آنها ترکیبی از اکسیدهای مخلوط ایجاد می‌کند. خواص پایه مواد مخلوط اکسیدی به نوع اکسیدهای اختلاطی تشکیل شده، بستگی دارد. ماده همراه اکسیدی باید اکسید نادر را طوری در برگیرد که مقدار مصرفی Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> حداقل باشد. مثال‌هایی از موارد مختلف همراه به عنوان بسته و پایه شامل، آلومینا، MgO، ZrO<sub>2</sub> و کربن فعال و آلومینات‌ها می‌باشند.

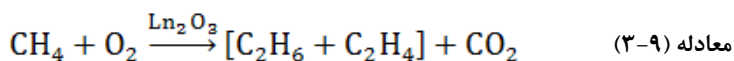


شکل (۹-۳): مراحل تهیه بستر حساس برای نشر فلورسانس

در شکل (۹-۳)، دیگرام تهیه نانوکامپوزیت‌های پایه سیلیسی را با گروه‌های عاملی نشان می‌دهد که در واکنش با گروه سیلانها در حلال تولوئن در دمای  $90^\circ\text{C}$  واکنش کوپلاژ سیلان انجام می‌شود. همچنین در واکنش با TPA-Py-Br در دمای  $100^\circ\text{C}$  در حضور کاتالیست  $\text{Pd(OAc)}_2/\text{NaOAc}/\text{Ph}_4\text{PBr}$  نانو ذرات عامل دار سیلیس با گروه‌های عاملی  $\text{R}$  و  $\text{R}'$  تشکیل می‌شوند. به عنوان هسته با پوششی از REEها روی بستر مزوپور اصلاح شده و با فعال شدن سبب نشر فلورسانس در انتقال فاز جامد می‌شوند. [۱۵۳ و ۱۲۶]

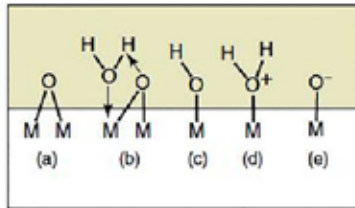
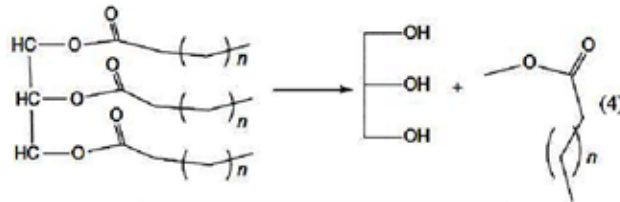
### ۹-۲-۳- کاربردها

فعالسازی C-H گاز طبیعی در حین فرآیند OCM، نمونه خوبی از پتانسیل استفاده از  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  می‌باشد. واکنش طی معادله زیر انجام می‌شود.



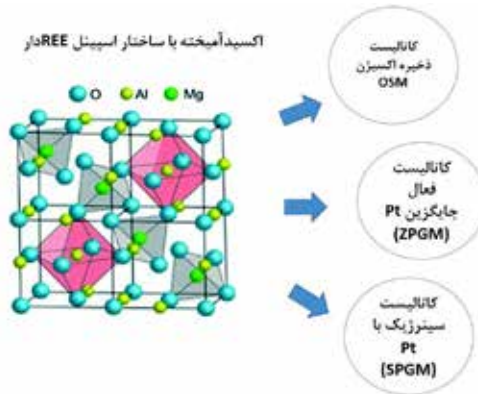
در این چرخه کاتالیستی، میزان تبدیل به محصولات قویاً به قدرت باز یسیته اکسید عناصر نادر خاکی وابسته می‌باشد. بیشترین بازدهی این اکسیدها در مورد اکسید لانتانوم

با ۴۶٪ تبدیل است. کاربرد مفید دیگر اکسید عناصر نادر در ترانس استریفیکاسیون تری گلیسریدها در اسیدهای چرب متیل استری (FAMES) طی معادله کلی زیر می باشد.



شکل (۹-۴): برهم کنش آب با اکسیدهای فلزی در سطح و مواضع کوئوردیناسیون فلزی به عنوان اسید لوئیس مشخص می باشد. (a) کوئوردیناسیون به مواضع فلزی مجزا (b) تشکیل پیوند هیدروژنی (c) اکسیژن پروتونه شده با بار خنثی (d) اکسیژن پروتونه شده با بار مثبت (e) اکسیژن دپروتونه شده با بار منفی

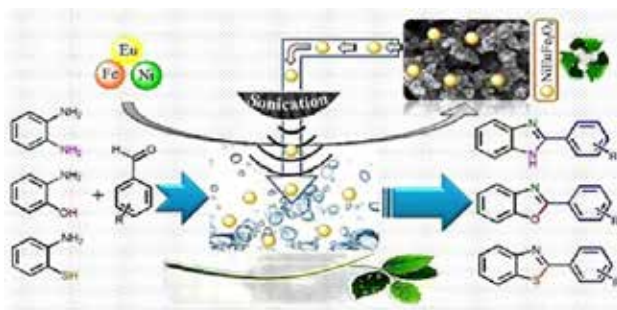
شکل (۹-۵)، نمونه ای از کاتالیست های REE دار جامد که در فازهای هتروژنی (گاز - جامد و مایع - جامد) به کار می رود نشان می دهد.



شکل (۹-۵): کاربردهای کاتالیزور اکسید آمیخته پایه اسپینلی دوپ شده با اکسید نادر خاکی

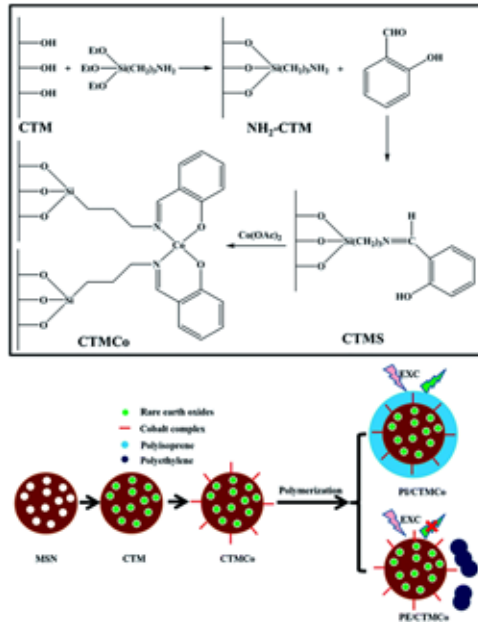
اکسیدهای آمیخته مانند اسپینل‌های منیزیم آلومینات  $MgO \cdot Al_2O_3$  دارای حفرات هشت وجهی و چهاروجهی در ردیف‌های مشخص در ساختار بلور خود می‌باشد. با استفاده از اکسیدهای نادرخاکی به صورت افزایشی یا دوپه کردن می‌توان فعالیت کاتالیستی آنها را متحول نمود. مهمترین ویژگی این کاتالیست‌ها کاربرد آنها در دماهای بالا می‌باشد.

ساختار اسپینل یک ساختار اکسید فلزی است که دو پیوند اکسید فلزی متفاوت را به هم متصل کرده است. فرمول کلی ساختار اسپینل  $A^{2+} B_2^{3+} O_4$  است. هر واحد بلوری اسپینل شامل هشت واحد فرمولی  $(AB_2 O_4)$  است. در هر واحد، چیدمان ۳۲ اتم اکسیژن به طوری است که ۶۴ جایگاه تتراهدرال با یونهای فلزی  $A^{+}$  و ۳۲ جایگاه اکتاهدرال با یونهای فلزی  $B^{3+}$  شبکه بلوری را تشکیل داده است. اسپینل‌ها به دو دسته اسپینل متعارف (نرمال) و اسپینل معکوس دسته‌بندی می‌شوند. هنگامی که کاتیون فلزی  $A^{2+}$  به تنهایی جایگاه تتراهدرال و کاتیون فلزی  $B^{3+}$  جایگاه اکتاهدرال را اشغال نماید، نرمال اسپینل تشکیل شده است. در غیر این صورت اسپینل معکوس تشکیل می‌شود. آلومینات منیزیم با فرمول شیمیایی  $MgAl_2O_4$ ، یکی از مهمترین ساختارهای اسپینلی است که به دلیل خواص منحصر به فرد، به ویژه در مقیاس نانو، به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. از ویژگی‌های بارز این نوع اسپینل می‌توان به نقطه ذوب بالا ( $2135^\circ C$ )، پایداری شیمیایی در محیط‌های اسیدی و بازی، ثابت دی الکتریک پایین، چگالی نسبتاً پایین ( $3/58 \text{ gr/m}^3$ )، ضریب انبساط حرارتی پایین ( $9 \times 10^{-6} C^{-1}$ )، سختی مکانیکی بالا ( $16/1 \text{ GPa}$ )، مقاومت مکانیکی بالا ( $180 \text{ MPa}$ ) و شفافیت بالا اشاره کرد.



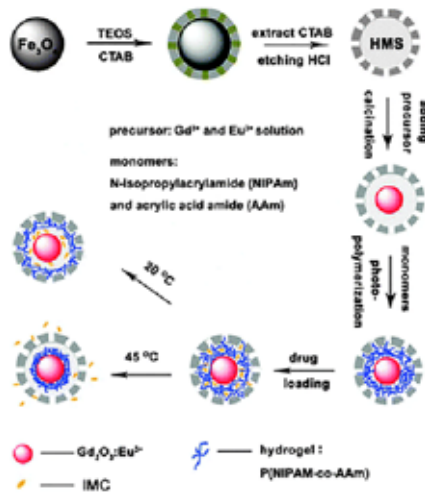
شکل (۹-۶): فرآیند کاتالیستی کامپوزیت  $NiEuFe_2O_3$  در واکنش فتوشیمیایی مشتقات آمین

در شکل (۹-۶) واکنش سونوکاتالیستی ترکیبات آلی با گروه‌های عاملی کربونیلی، آمینی، فنلی و تیولی را نشان می‌دهد، که در حضور کاتالیست نیکل فریت یورپیوم، واکنش‌های حلقه زایی کامل و از حضور سه واکنشگر حلقه زا با واکنشگر اصلی آلدئیدی اکسایش بدون محصول یا محصولات جانبی، کامل می‌گردد.



شکل (۹-۷): مراحل تشکیل کاتالیزور Co-REE در روند فرآیند EXC

در شکل (۹-۷)، نمونه‌هایی از واکنش تشکیل کمپلکس کبات با گروه‌های عاملی سیلان‌دار (CTMC<sub>o</sub>) و برهم کنش فرآیندی روی هسته MSN را طی فرآیند پلیمریزاسیون نشان می‌دهد. عملکرد این کاتالیست که با اکسید نادر خاکی تشکیل ذرات نانو کامپوزیتی داده است فرآیند کاتالیستی را تسریع می‌کند.



شکل (۹-۸): مراحل تشکیل کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{REE}^{n+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  در فرآیند انتقال دارو

در این روش نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی سنتز شده و سپس با استفاده از بسترهای مناسب آلی و شبکه سازها پوشش مناسب روی هسته بوجود می آید. در مرحله بعد با افزایش واکنشگرهای پیشران که در این پژوهش اکسیدهای نادرخاکی مانند گادولینیم و یورپیم می باشند در فاز محلول جای گیری کاتیون های سه ظرفیتی در فضای سل شکل اطراف هسته جای می گیرند و پس از کلسیناسیون در شبکه اطراف هسته مغناطیسی آهن محاط می شوند. با بار نشانی دارو دارای زنجیره های تعریف شده فرآیند انتقال دارو صورت می گیرد.

مؤلف و همکاران با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن سنتزی و شبکه ساز TEOS اطراف هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش سیلیکایی مناسب را ایجاد و سپس با استفاده از یون های  $\text{Ce}^{3+}$  در فاز محلول و همچنین در فاز جامد، نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ce}^{3+}$  در محیط دارو به روش هیدروژل پوشش می دهند [۳۴۴].

استفاده از داروهای طبقه بندی شده با گروه های عاملی مختلف و ویژگی های الکترون دهنده گی و الکترون کشندگی بررسی بازده کوانتومی را در فرآیند فتوشیمیایی انتقال دارو مطابق پدیده آنتنا (Antennae Effect) را ممکن می سازد [۴۷۹ و ۳۴۵ و ۱۸۳ و ۱۶۳].

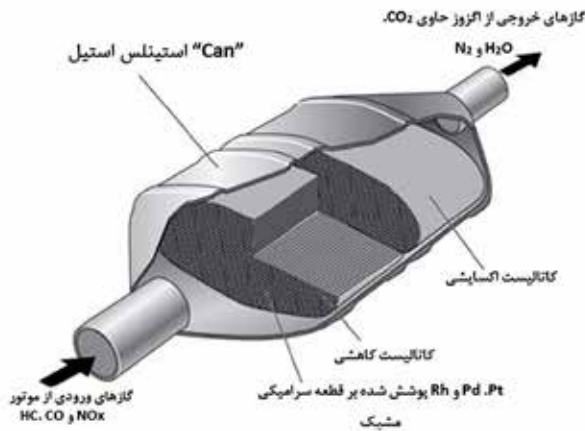
### ۹-۳- کاتالیست نادر خاکی [۴۸۱ و ۴۴۴ و ۴۲۹ و ۳۳۶ و ۳۲۹ و ۳۲۷ و ۳۰۱]

یکی از کاربردهای عمده عناصر نادر خاکی استفاده از آنها در کاتالیست‌ها می‌باشد. برای مثال کلرید لانتانیوم و نیترات لانتانیوم در کاتالیزورهای تصفیه نفت سبب افزایش سرعت واکنش‌های تولید محصولات گازوئیل و دیزل می‌شوند یا اکسید سریم به‌عنوان کاتالیزورهای احیاءکننده خودرو استفاده می‌شود. اکسید سریم به عملکرد پلاتین، پالادیم و رودیم به‌عنوان کاتالیست‌های تبدیل می‌افزایند. عملکرد اصلی این کاتالیست‌ها در خروجی گاز اگزوز اتومبیل، تبدیل گازهای بسیار مضر CO، NO و NO<sub>2</sub> سایر هیدروکربن‌ها به CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>O و N<sub>2</sub> می‌باشد. از سایر کاربردهای کاتالیستی این عناصر می‌توان به استفاده از سریا و لانتانیا (اکسیدهای این عناصر) در افزایش سرعت تولید هیدروژن، تولید گاز سنتزی و دهیدروژناسیون اتیل بنزن اشاره کرد. یدید ساماریم در افزایش سرعت تجزیه پلاستیک‌ها، دکلروناسیون بی‌فنیل‌های پلی‌کلرین (PCBs) و دهیدراسیون اتانول و دهیدروژناسیون آنها اشاره کرد. ارگانوفسفات نئودایمیم سبب افزایش سرعت پلیمریزاسیون به ویژه پلیمریزاسیون پیشبرنده‌های لاستیک‌های سنتزی می‌باشند.

### ۹-۳-۱- کاتالیست مبدل خودکار

در اکثر خودروهای سبک و سنگین تولید شده طی سالهای اخیر از اکسید سریم در کاتالیست‌های تبدیلی استفاده می‌شود. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> همراه با Pt، Pd و نانوذرات رودیم اعمال می‌شود. ترکیب درصد این عناصر به صورت Pd (۶۰٪)، Pt (۳۰٪) و Rh (۱۰٪)، به‌عنوان اجزای اصلی می‌باشند. مدت هاست که از روتنیوم، ایریدیوم و اسمیم استفاده نمی‌شود زیرا اکسید این عناصر به مرور استفاده و زمان، تبخیر می‌شوند. از سال ۲۰۱۴ تاکنون سریا به همراه زیرکونیا در محیط ZrO<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استفاده می‌شود. در شکل (۹-۹)، قسمت مبدل گازهای سمی و مضر خروجی از اگزوز اتومبیل را نشان می‌دهد. بخش مرکزی این محفظه حاوی کاتالیست سریا می‌باشد که هیدروکربن‌های آزاد شده، ناکس‌ها و کربن منواکسید را به دی‌اکسید کربن، ازت و بخار آب تجزیه و احیاء می‌کند.





شکل (۹-۹): قلعه تبدیلی نصب شده در خروجی اگزوز اتومبیل حاوی اکسید سربیم

### ۹-۳-۲- گروه فلزات پلاتین در مقابل اکسیدهای نادر خاکی

از دیدگاه کلی:

الف) نانو ذرات حاوی گروه فلزات پلاتین همگی در واکنش‌های کاهنده آلودگی به کار می‌روند.

ب) در حالی که اکسیدهای نادر خاکی در جذب و واجذب اکسیژن و به حداقل رساندن  $CO_{(g)}$  و اکسیداسیون هیدروکربن‌ها و احیاء گاز نیتروژن استفاده می‌شوند. ترکیب دو گروه فلزات پلاتین و نادرهای خاکی تبدیل حدود ۱۰۰ درصدی به گازهای  $N_2$ ،  $CO_2$  و بخار آب را به عهده دارند. نقش اصلی REO‌ها تأمین اکسیژن ذخیره شده برای انجام اکسایش گازهای مضر است.

نقش اصلی فلزات گروه پلاتین و REE‌ها همانطور که گفته شد افزایش سرعت کاتالیزوری و حذف اجزاء فراحم و گازهای سمی از خروجی اگزوز خودروهای سبک و سنگین می‌باشد. در مورد هیدروکربن‌ها به تجزیه  $C_m H_{n(g)}$  و تبدیل اکسیدهای نیتروژن مانند  $NO_{2(g)}$ ،  $NO_{(g)}$ ،  $N_2O_{(g)}$  که مجموعاً ناکس ( $NO_x$ ) خوانده می‌شود. CO نیز طی اکسایش به  $CO_2$ ،  $NO_x$ ‌ها به  $N_2$  تبدیل می‌شوند. موتورهای خودکار موجود در موتورهای دیزلی خصوصاً، ذرات ریز و پراکنده‌ی متقاعد می‌کنند که بسیار مضر بوده و حذف آنها با فیلترهای تعبیه شده در این کاتالیست‌ها اعمال می‌گردد.

### ۹-۳-۳- ساختار کاتالیست مبدل خودکار

ساختار شیمیایی کاتالیست‌ها در مبدل‌های خودکار خودرو به گونه ای است که بر روی خلل و فرج و کانالهای متعدد و مرتبط از جنس سرامیک‌های سخت پوشش می‌یابند. جنس این مواد به گونه‌ای است که تحت واکنش با اکسیدهای کاتالیست در دما و فشار شرایط اتموبیل قرار نگیرد. مواد مورد استفاده سرامیک‌های کوردریتی سنتزی ( $Al_4Mg_9Si_5O_{18}$ ) می‌باشند. در برخی سیستم‌ها معمولاً با آلیاژ Fe-Cr-Al همراه می‌شوند. دلیل عمده استفاده از این کوردریت‌ها، دارا بودن لایه‌های مقاوم در هر مقطع و مقاومت حرارتی بالا  $1200^{\circ}C$  و ضریب انبساط حرارتی پایینی  $(k_{\alpha} = 2 \times 10^{-6} (C^{\circ})^{-1})$  و مقاوم در برابر تخریب، شوک حرارتی و مکانیکی می‌باشد.

کانال‌های موجود در این کاتالیست‌ها اغلب دارای اندازه ابعاد Imm وضخامت دیواره  $0.1 \text{ mm}$  می‌باشد. سطح مفید این کاتالیست‌ها تا بیشتر از  $150000 \text{ m}^2$  برآورد شده است با سطح بیشتر، بازدهی کاتالیزور کاسته شده و در  $2/500/000$  کیلومتر عملاً کارایی نخواهد داشت. جدول (۹-۲)، به طور متوالی مقدار ترکیب گاز خروجی از آگزوز انواع خودروها را نشان می‌دهد.

جدول (۹-۲): ترکیبات گاز خروجی

Exhaust Component	Gasoline Stoichiometric Sparked Engine	Gasoline Direct Injection Lean-Burn Sparked Engine	Diesel Engine
Total gaseous hydrocarbons (volume%)	0.04-0.5	0.04-0.2	0.001-0.03
N <sub>2</sub> (volume%)	~70	~70	~70
CO <sub>2</sub> (volume%)	10-18	10-15	3-13
H <sub>2</sub> O (volume%)	10-12	10-12	1-7
CO (volume%)	0.1-6	0.5-0.9	0.02-0.1
O <sub>2</sub> (volume%)	0.2-2	0.6-7	5-15
(N <sub>2</sub> O + NO + NO <sub>2</sub> ) (volume%)	0.01-0.4	0.08-0.2	0.02-0.1
Sulfur oxides (volume%)	0.002-0.006	0.001-0.005	0.001-0.01
Particulates (milligrams/m <sup>3</sup> )			50-400
Temperature, (°C)	1100	900	700
Air-fuel ratio (kg/kg)	~14.7	~14.6	

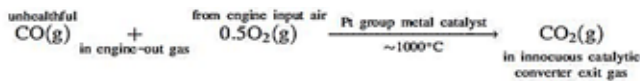
### ۹-۳-۴- ترسیب کاتالیستی

محیط این کاتالیزورها شامل بستر ثابت آلومینا با حدود ۴٪ جرمی اکسید لانتانیوم (لانتانا) می‌باشد که به حالت پودری با قطر  $20\ \mu\text{m}$  به کار می‌رود. ترکیب سریا-زیرکونیا ( $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) به عنوان پایدار کننده بوده و دارای قطر  $20$  میکرون می‌باشد.

نیترات های رودیم، پالادیم و پلاتین نیز محلول در آب هستند. احیاکننده مناسب ترکیبات مشابه قند می‌باشند که هم دارای کربن لازم جهت کاهش و هم اکسیژن کافی جهت اکسیداسیون هستند. پایدار کننده مورد استفاده همراه لانتانیا، سولفات باریم می‌باشد. بستر جامد شکل گرفته روی پایه کوردریتی، پایه ای شده و سپس نیترات‌های گروه پلاتین و اکسید لانتانیوم و سریم، بر آن قرار می‌گیرد. آنچه بر عملکرد کاتالیزورها از گذشته تا به حال تأثیر گذار است، افزایش سرعت کاتالیستی و افزایش عمر مفید و قابلیت بازیابی گروه پلاتین و REE از کاتالیست ها مستعمل می‌باشد.

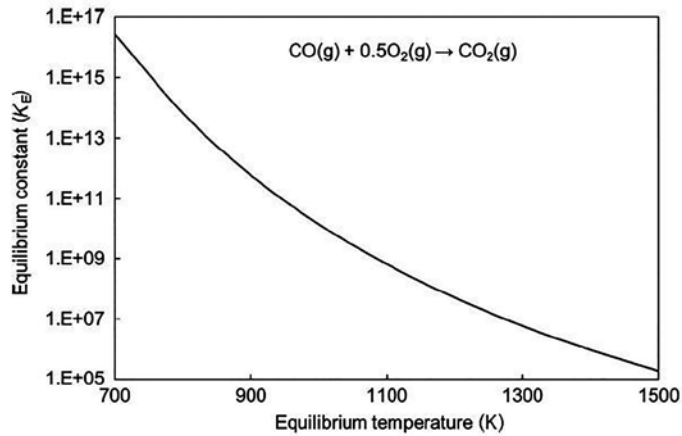
### ۹-۳-۵- واکنش‌های کاتالیستی عناصر نادر خاکی

واکنش‌های متداول با عملکرد کاتالیست‌های REE واکنش منو اکسید کربن حاصل از احتراق ناقص با گاز اکسیژن طی واکنش زیر است:



واکنش (۹-۳)

موتورهای اتومبیل با نسبت مناسب و تعریف شده‌ای از هوا - سوخت کار می‌کنند تا واکنش تکمیل گردد. ثابت تعادل این واکنش مطابق (نمودار ۹-۳) تغییر می‌کند.



نمودار (۹-۳): ثابت تعادل اکسیداسیون منواکسید کربن تابعی از دمای تعادلی است و مقدار قابل اندازه گیری خواهد را داشت زیرا به طور کلی واکنش ها گرما زا بوده و مقدار  $\Delta H_r^0$  منفی می باشد.

ثابت تعادل برای ساختن غلظت اجزاء گازی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{CO}$  و فشار تعادل است.

$$K_E = \frac{X_{\text{CO}_2(\text{g})}^E}{X_{\text{CO}(\text{g})}^E \times (X_{\text{O}_2(\text{g})}^E)^{0.5}} \times P_t^{-0.5} \quad \text{معادله (۹-۴)}$$

در این رابطه:

$$X^E = \text{حجم جز در حال تعادل از هر گازی}$$

$$P_t = \text{فشار کل در محفظ کاتالیست می باشد (حدود ۱ بار)}$$

$$K_E = \frac{X_{\text{CO}_2(\text{g})}^E}{X_{\text{CO}(\text{g})}^E \times (X_{\text{O}_2(\text{g})}^E)^{0.5}} \quad \text{معادله (۹-۵)}$$

$$\frac{X_{\text{CO}_2(\text{g})}^E}{X_{\text{CO}(\text{g})}^E} = K_E \times (X_{\text{O}_2(\text{g})}^E)^{0.5}$$

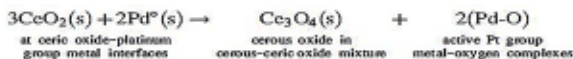
### ۹-۳-۶-اکسیداسیون گاز CO بدون کاتالیست

به صورت کلی واکنش یکسان است و تغییرات در مسیر سینتیک واکنش می‌باشد. در شرایطی که اکسیژن با کندی دیسوسیته شود، روند واکنش تغییر خواهد کرد. ثابت تعادل این واکنش بسیار زیاد است زیرا هیدروکربن خطی یا حلقوی در مقایسه با CO<sub>2</sub> یا H<sub>2</sub>O پیوند ضعیف‌تری دارد. جدول (۹-۳)، درصد جرمی گازهای خروجی از آگروز را نشان می‌دهد همان طور که ملاحظه می‌شود مشتقات آروماتیک بیشترین حد این اجزاء را تشکیل می‌دهد.

جدول (۹-۳): درصد جرمی گازهای خروجی از آگروز

گروه هیدروکربنی	درصد جرمی
Aromatics	46
Olefins	27
Paraffins (C <sub>5+</sub> )	12
Methane	7
Paraffins (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	5
Other	3

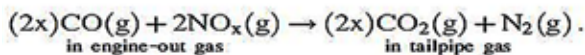
مکانیزم اکسایش و کاتالیست هیدروکربن‌های گازی در مجاورت Pd-O به شرح زیر است:



واکنش (۹-۴)

### ۹-۳-۷-احیا گازی نیتروژن اکسید (NO<sub>x</sub>)

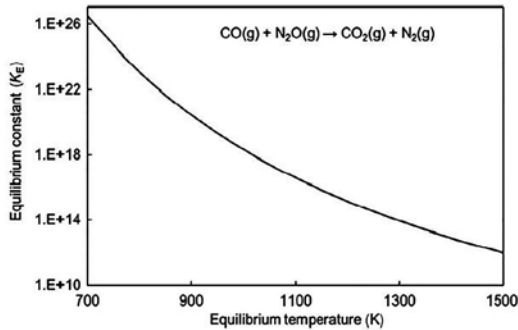
ساده ترین واکنش احیاء گازی خروجی در بسته این کاتالیست ها به صورت واکنش (۹-۵) است:



واکنش (۹-۵)

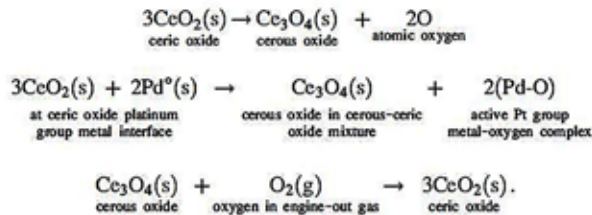
که نمودار تعادل آن در منحنی (۹-۴) ملاحظه می‌شود. برای داشتن حداکثر بازدهی در تبدیل این کاتالیست‌ها، نسبت‌های استوکیومتری را باید حدودی رعایت کرد. در صورت کسر مقدار اکسیژن، تبدیل CO به CO<sub>2</sub> و

تجزیه  $C_m H_m$  کامل انجام نمی‌شود. در خصوص مقادیر بالای  $O_2$  (بیشتر از حد استوکیومتری)،  $N_2$  حاصل در تعادل به  $NO_x$  ها مجدداً تبدیل می‌یابد.



نمودار(۹-۴): منحنی ثابت تعادل بر حسب دما در واکنش کاتالیست مبدل خودرو

- ثابت تعادل  $N_2O$  و احیا  $CO$  به عنوان تابعی از دما نشان داده شده است. مجموعه واکنش‌های انجام شده، با حضور کاتالیست سریم به شرح واکنش(۹-۶) خلاصه شده است.



سری واکنش‌های (۹-۶)

### ۹-۳-۸- ترکیب بهینه سریم - زیر کونیا

کامپوزیت سریم - زیر کونیا، کاتالیست نوعی از ترکیب حاوی ۶۰ درصد جرمی زیر کونیا و ۴۰ درصد درجه جرمی اکسید عناصر نادر خاکی به خصوص سریم همراه با Y, Nd, Pr, La به صورت دوپه شده می‌باشد. البته در هر برند صنعت خودرو، درصد این افزودنی‌ها متغیر و مختلف می‌باشد. لاتانیا بهترین افزودنی است که مقاومت حرارتی بستر کاتالیست را افزایش و پایداری حرارتی ایجاد می‌کند به دلیل ساختار مکعبی موجود با تسریع در انتقال اکسیژن ایجاد می‌کند. ایتریا مناسب‌ترین ناپایدار کننده ساختار مکعبی است که به خودی خود در بلور مکعبی متبلور می‌شود و بیشترین سرعت انتقال اکسیژن را دارد. پرسنودایمیم

نقش دوگانه‌ای به لحاظ انتقال اکسیژن و ارتقا سرعت واکنش دارد. همه این مواد و ترکیبات نهایتاً برای دستیابی به افزایش بازدهی در مقدار  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و بخار آب می‌باشند.

### ۹-۳-۹- بهینه مصرف گروه پلاتین فلزی

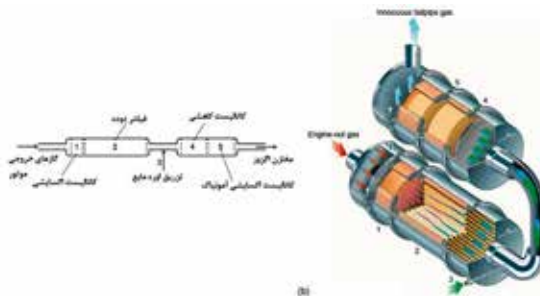
کارخانجات سازنده ترکیب کامپوزیتی کاتالیزور بهینه ساز حاوی Pt، Pd و Rh را با درصد مشخص که قبل گفته شده، ارائه می‌دهند. انتخاب آنها بستگی به نوع و قدرت ظرفیت موتور تولید شده کمپانی خودروسازی دارد. پالادیم به‌عنوان کاتالیست نقش عمده‌ای دارد زیرا سبب افزایش سرعت و واکنش در دماهای پایین می‌گردد. پلاتین خاصاً در اکسیداسیون گازهای هیدرو کربن مؤثر عمل می‌کنند و نقش رودیم در احیاء گازی ناکسها ( $\text{NO}_x$ ) می‌باشد. البته درصد فلزات گروه پلاتین در قیمت تعریف شده آنها نیز بسیار مؤثر است.

### ۹-۳-۱۰- سیستم‌های کاهنده آلودگی هوا در موتورهای دیزلی

اختلاف شاخص گازهای خروجی از موتورهای گازوئیلی احتراقی و موتورهای دیزلی در محتوای ذرات ریز جامد می‌باشد که به دوده معروف است و برای کاربران و سایر جانداران و گیاهان بسیار مضر است. لذا انتشار این ذرات از خروجی هر نوع دود کش و اگزوز، در راستای استانداردهای محیط زیستی باید باشد.

جدول (۹-۴): درصد اجزای خروجی اگزوز

نوع	غلظت (درصد جرمی)
کربن خشک	43
محلول روانساز آبی	35
محلول سوخت آبی	20
سایر	2



شکل (۹-۱۰): نمودار شماتیک موتور دیزلی تبدیلی را نشان می‌دهد. ورودی این سیستم گازهای حاصل از احتراق سوخت و خروجی، گازهای تصفیه شده و بی ضررتر می‌باشد.

گازهای خروجی از سوخت‌های دیزلی تحت فیلتراسیون نیز قرار می‌گیرند و سپس به  $\text{CO}_2$  و  $\text{NO}$  تبدیل می‌شوند. اوره مایع نیز در واکنش کاتالیزوری به آمونیاک تبدیل می‌شود (دوده به عنوان ناخالصی در سوخت وجود دارد) آمونیاک در فیلتر اشباع شده و در مرحله دوم تحت واکنش کاتالیستی با Pt قرار می‌گیرد. در صورتی که واکنش اکسایش آمونیاک کامل شود و در مرحله سوم تحت واکنش با کاتالیست ها قرار می‌گیرد.

### ۹-۳-۱۱- کاتالیست کراکینگ در تصفیه نفت

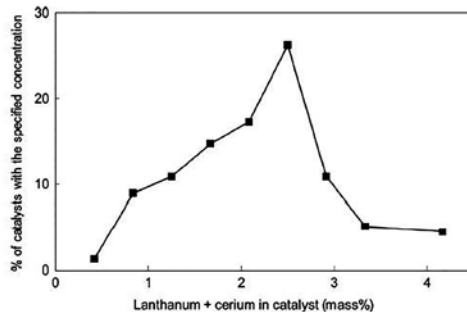
کاتالیست مایع کراکینگ در تصفیه نفت نقش مهمی دارد زیرا در مورد مولکول‌های جرم مولکولی بالا ( $200-600 \text{ kg/kg mol}$ ) در دمای  $340^\circ\text{C}$  عمل می‌کند. به طور کلی، فرآیند کراکینگ شامل شکست مولکول‌های هیدروکربن بزرگ به مولکول‌های کوچکتر می‌باشد که این واکنش در سطح کاتالیزور زئولیتی انجام می‌شود. واکنش اصلی شیمیایی شکست پیوندهای کربن - کربن است که در دما و فشار بالا انجام می‌شود. به طور متوسط مصرف سالانه این کاتالیست ها  $10^9$  تن می‌باشد که برای حدود  $\frac{1}{3}$  سوخت تولید شده کار می‌کنند. در اکثر این کاتالیست ها La و Ce با زئولیت کامپوزیت شده‌اند. کاتالیست کراکینگ بنزین شامل: زئولیت فوجاسیت (زئولیت‌هایی که دارای خلل و فرج با کانی‌های آلومینوسیلیکات می‌باشند)، آلومینا آمورف، سیلیکا (فاز سل) و فیلتر کائولنی. فوجاسیت نوعی غربال مولکولی می‌باشد که حاوی آلومینا و شبکه‌های چهار وجهی سیلیس است و به فرم طبیعی و سنتزی وجود دارد [۴۸۲].

### ۹-۳-۱۲- کاتالیست La و Ce

کاتالیزورهای جدید کراکینگ نفت نوعاً شامل  $2/5$  جرمی (La+Ce) می‌باشند. لانتانیم و سریم به عنوان کاتیون جاذب در زئولیت‌های کاتالیزوری به فرم نمک‌های کلرید لانتانیم و کلرید سریم در محلول‌های نیترا ته اضافه می‌شوند. ترکیب درصد La و Ce در کاتالیزور در شکل (۹-۶) نشان داده شده است. اثر یون‌های La و Ce در فوجاست ضمن تثبیت فعالیت کاتالیستی مقاومت ماندگاری آنها را در شبکه آلومینوسیلیکاتی افزایش می‌دهد. یون‌های  $\text{La}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$  طی تبادل کاتیونی با یون‌های هیدرونیوم و سدیم ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) در شبکه فوجاسیت در مواضع حفرات کاتیونی مستقر می‌شود و ساختار سه بعدی آن را تقویت



می‌کنند. با این حال حرارت تا دمای زینتر شدن سبب حذف  $\text{La}^{3+}$  و  $\text{Ce}^{3+}$  از مواضع بین شبکه ای آلومینا می‌شوند. ناگفته نماند اثر لاتانیوم بهتر از سریوم در کراکینگ می‌باشد ولی بدیهی است که قیمت سریوم به طور مشخص کمتر است.



نمودار (۹-۵): درصد مجموع La و Ce در کاتالیست‌های معمول کراکینگ نفت

### ۹-۳-۱۳- کاتالیست نئودایمیم

کاربر اصلی نئودایمیم در آهن ربای دائمی Nd-Fe-B می‌باشد. کاتالیست‌های حاوی Nd در پلیمریزاسیون ترکیبات آلی استفاده می‌شوند. یکی از بیشترین مصارف آن در تولید بوتادی‌ان به‌عنوان واکنشگر لاستیک تایر خودرو می‌باشد. Nd در پلیمریزاسیون دی‌ان‌ها بر پایه سیستم‌های کاتالیستی زیگلر-ناتا نیز کارایی مناسبی نشان داده است. مزیت ویژه آن افزایش فعالیت کاتالیزوری و پایداری در سیستم می‌باشد.

### ۹-۳-۱۴- کاتالیست ساماریم

کاربرد اصلی ساماریم در ساخت آهن رباهای دائمی Sm-Co می‌باشد. معذالک، در پلیمریزاسیون اولفین‌ها، افزایش سرعت تجزیه پلاستیک‌ها، دکلریناسیون PCBs، دهیدراسیون و دهیدروژناسیون اتانول به کار می‌رود. از یدید ساماریم ( $\text{SmI}_3$ ) در ساخت واکنشگر و فرآیندهای فوق استفاده می‌شود. نانو ذرات اکسید ساماریم در فرآیند استریفیکاسیون به عنوان کاتالیست بازدهی را افزایش می‌دهند.

### ۹-۴- کاتالیست‌های پایه هموزن عناصر نادرخاکی [۴۹۳ و ۴۸۳ و ۴۸۰ و ۴۴۶ و ۴۴۵]

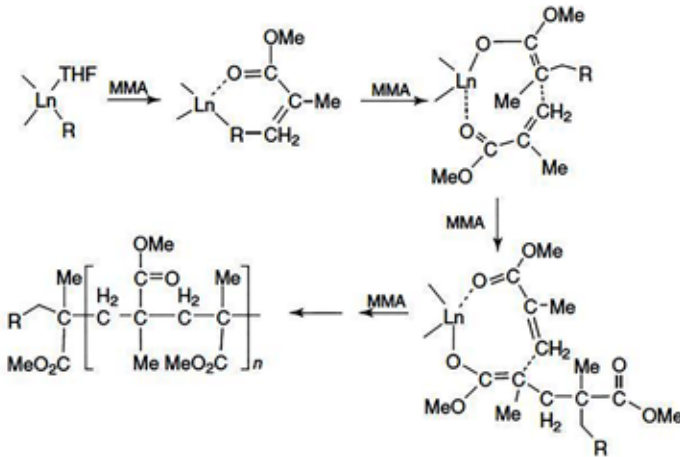
در کمپلکس ترکیبات آلی فلزی عناصر نادر شامل Ln - X، پیوندهای سیگما، مانند آلکیل‌ها، آمیدها، هیدریدها، آلکوکسیدها و آریل

اکسیدها وجود دارند. به طور کلی این کمپلکس ها، بسیار واکنش پذیرتر از فلزات بلوک - d هستند. پتانسیل کاربردهای کمپلکس های ارگانولانتانیدی به عنوان کاتالیست های هموزن، منجر به توسعه شیمی آلی فلزی گردید. در سال های اخیر، مطالعات در این حوزه به کاربرد ترکیبات لانتانید در شیمی آلی انجامیده است. استفاده از ترکیبات سریم (IV)، به خصوص کمپلکس CAN ( $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ ) یا همان آمونیوم هگزا نیتراتو سرات (IV) به عنوان اکسیدکننده بسیار زیاد شده است. ترکیبات ساماریم (II)، مانند  $\text{SmI}_2$  به عنوان واکنشگرهای احیاء یک الکترون در سنتزهای آلی به کار می روند. نمک های تری فلوروآلومینات سولفونات های لانتانیدها به طور گسترده در واکنش های محلول در آب به کار می روند. زیرا کاتالیست های اسید لوئیس عناصر نادر، دارای اسید لوئیس سخت می باشند. در سال های اخیر مطالعات زیادی در جهت توانایی کمپلکس های آلی فلزی به عنوان کاتالیزور با واکنشگرهای آلی در واکنش های سنتز و پلیمریزاسیون انجام شده است. فعالیت کمپلکس های ارگانولانتانیدی نه تنها به فلز بلکه به مواضع کوئوردیناسیون کمپلکس و ساختار الکترون لانتانیدها نیز وابسته است.

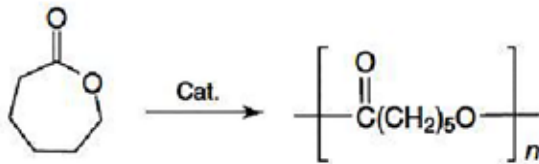
بنابراین، سیستم های مختلفی از لیگاندها شامل گروه های سیکلوپنتادی انیل و غیرحلقوی پنتادی انیل در سری کمپلکس های کاتالیستی عناصر نادر، تهیه شده اند. برای مثال آمیدهای لانتانیدی برای تغییر شکل های الفینی به آلکین، شامل هیدروآمیندار شدن /حلقه زایی، هیدرو بوردار شدن، هیدروسیلان دار شدن و هیدروژناسیون، کاتالیست های فعالی هستند.

کمپلکس های ارگانولانتانیدها برای آمیداسیون آلدئیدها با آمین ها، واکنش تیشنکو (Tishchenko)، افزایش آمین ها به نیتریل ها، دیمیریزاسیون آلکین ها و گوانیلاسیون آلکین های انتهایی، آمین ها و فسفین ها با ایمیدها نیز استفاده می شوند. به عبارت دیگر، این ترکیبات می توانند پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی و غیر قطبی را کاتالیزور کنند. بسیاری از کمپلکس های ارگانولانتانیدها به عنوان آغازگرهای مؤثر برای پلیمریزاسیون باز - حلقه (ROP) در سیکلیک استرها به کار می روند و ایجاد پلی کربنات های آلیفاتیک با وزن های مولکولی و استرئو انتخابی بالا را می کنند.

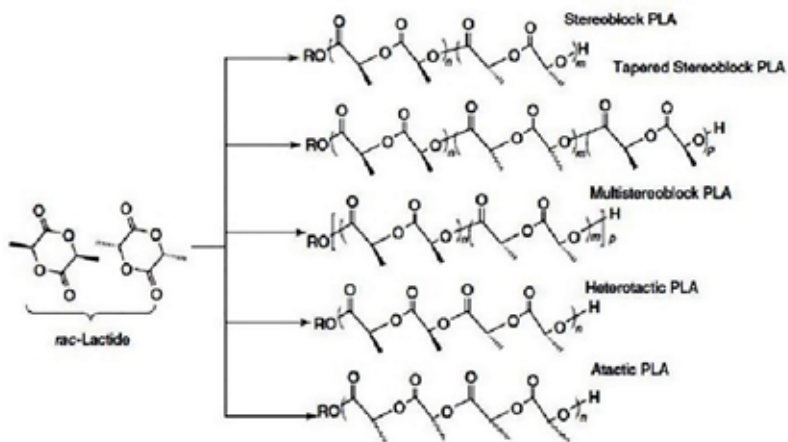
از واکنش‌های متداول کاتالیست هموزن عناصر نادر می‌توان به واکنش‌های تغییر شکل ترکیبات آلی مانند هیدروآمین‌دار شدن، هیدروآلکوکسیلاسیون، هیدروآمین‌دار شدن / حلقه‌زایی آمینوآلکن‌ها، سنتز زنونین، واکنش هیدروآمین‌دار شدن و حلقه‌زایی آمینوآلکن‌ها، سنتز بی‌تقارن، واکنش حلقه‌زایی هیدروسیلان‌دار شدن آلکن‌ها، واکنش‌های نیتروآلدول‌ها، آمید دار شدن آلدئیدها با آمین‌ها، واکنش‌های تبدیل آلدئیدها به کربوکسیلیک استرها، واکنش افزایش آمین‌ها به نیتریل‌ها، دیمیریزاسیون آلکین‌ها، واکنش‌های افزایشی کربوآمید به آلکین، آمین و فسفین، پلیمریزاسیون اولفین‌ها، پلیمریزاسیون استرنو انتخابی دی‌ان‌ا، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات‌ها، پلیمریزاسیون استرها حلقوی می‌توان نام برد. نمونه‌ای از واکنش‌های آلی در محیط کاتالیست‌های هموزن عناصر نادر در پیوست آورده شده‌اند.



شکل (۹-۱۱): مکانیسم پلیمریزاسیون آنیونی پیشنهادی MMA



شکل (۹-۱۲): پلیمریزاسیون ۴-کاپرولاکتون



شکل (۹-۱۳): پلیمریزاسیون rac-لاکتید

## فصل دهم

# عناصر نادرخاکی و مغناطیس های دائمی