

بررسی عوامل موثر بر غیر فعال شدن کاتالیست Pd/C در فرآیند الکیلاسیون احیایی تولید UDMH

شهرام قنبری پاکدهی*، علی صابری مقدم، محمدرضا پورحسینی

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت - مرکز تحقیقات شیمی و مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: sh350@yahoo.com*

چکیده

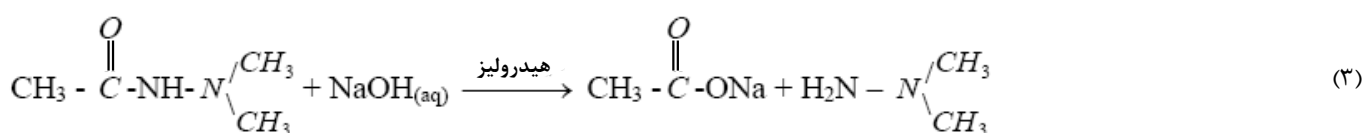
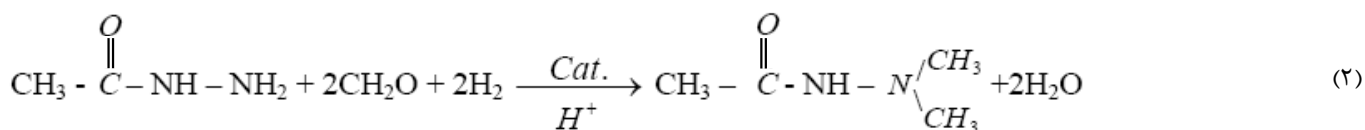
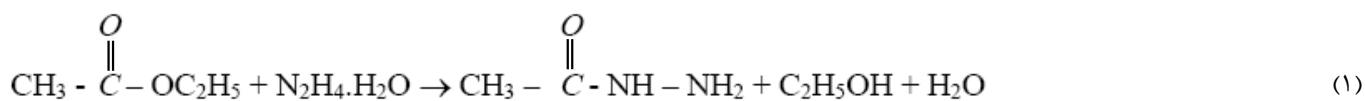
مرحله کلیدی در فرآیند الکیلاسیون احیایی تولید سوخت قدرتمند دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) تبدیل کاتالیستی استیل هیدرازین (AH) به دی متیل استیل هیدرازین (DMAH) می باشد. کاتالیست مورد استفاده در این مرحله Pd/C (۵٪ وزنی) می باشد. در این رابطه مشکل عمده غیرفعال شدن کاتالیست مذکور است. مشاهدات اولیه حاکی است که ماده ای ویسکوز اطراف کاتالیست را احاطه کرده است. تحقیق اخیر نشان داده است که علت تشکیل این ماده ویسکوز، پلیمریزاسیون ماده واسطه استیل هیدرازون (AOH) می باشد که سینتیک تولید و پلیمریزاسیون آن بررسی شده است. همچنین روش جلوگیری از غیر فعال شدن کاتالیست در این مقاله مطالعه شده است.

واژه‌های کلیدی: UDMH، الکیلاسیون احیایی، Pd/C، استیل هیدرازون، غیر فعال شدن، سینتیک

مقدمه

در صنایع هوا - فضا بکار می رود. روش های مختلفی برای تولید این ماده پیشنهاد شده اند. در یک بررسی مطالعاتی نشان داده شده است که فرآیند الکیلاسیون احیایی کاتالیستی استیل هیدرازین از نظر اقتصادی و زیست محیطی مناسب ترین روش می باشد [۳]. این فرآیند شامل سه مرحله اساسی می باشد که عبارتند از:

ماده شیمیایی دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) علاوه بر کاربردهای غیر نظامی متعدد نظیر کنترل کننده رشد گیاهان [۱]، محافظت کننده لاستیک در برابر آژون در صنعت لاستیک سازی [۲]، هنوز هم به عنوان مناسب ترین و پر مصرف ترین سوخت مایع متعارف



دیده شد که حفرات آن توسط ماده نسبتاً ویسکوزی پوشیده شده اند. این امر بدین معناست که کاتالیست توسط این ماده ویسکوز احاطه شده و از فعالیتش کاسته می شود. در این مقاله علت تشکیل این ماده ویسکوز به همراه سینتیک مربوطه بررسی می شود.

آزمایش

راکتور مورد نیاز برای انجام آزمایشات سینتیکی مورد نظر یک بالن کروی سه دهانه با حجم ۵۰۰ میلی لیتر بود که دهانه مرکزی آن به یک کندانسور - رفلاکس متصل شده است. در دهانه های دیگر به ترتیب دماسنج و وسیله نمونه گیری قرار داده شد. راکتور درون حمام آبی قرار داده شد.

ابتدا AH (با خلوص ۹۹/۱٪ که در آزمایشگاه تهیه شده بود) در متانول حل شد. انحلال AH در راکتور با همزدن تسریع شد. محلول مذکور تا دمای مورد نظر حرارت داده شد.

متیل فرمسل به عنوان منبع غنی فرمالدئید بکار رفت. این محلول از انحلال پارافرمالدئید جامد (با خلوص حداقل ۹۵٪ از شرکت مرک) در متانول همراه با همزدن شدید و اندکی حرارت تهیه می شود. متیل فرمسل حاوی ۵۵٪ وزنی فرمالدئید، ۳۵٪ وزنی متانول و ۱۰٪ وزنی آب می باشد. به محلول متیل فرمسل مقداری اسید استیک گلاسیال اضافه شد و به آن حرارت داده شد تا دمای آن برابر با دمای محلول AH درون راکتور شود. محلول متیل فرمسل حاصله سریعاً به محلول AH درون راکتور اضافه شد و نمونه برداری از درون راکتور در فواصل زمانی معین صورت گرفت.

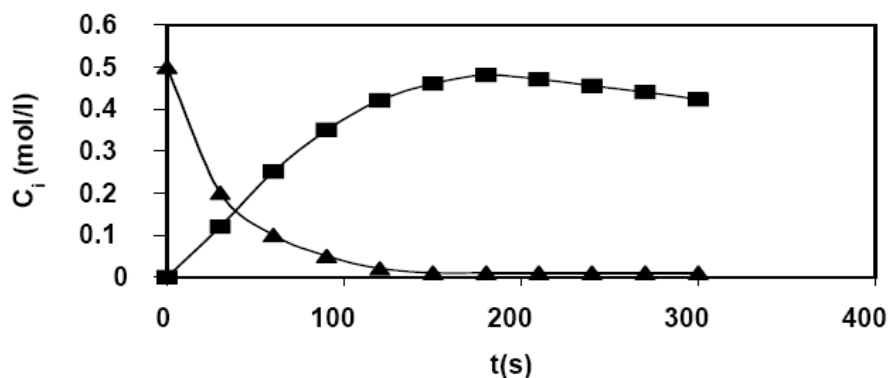
AH به عنوان ماده اولیه این فرآیند در واکنش (۱) که به آن واکنش آمیداسیون گفته می شود تولید می شود. روش بهینه تولید و تخلیص این ماده به همراه سینتیک این واکنش مطالعه شده است [۴-۶]. واکنش تبدیل AH به دی متیل استیل هیدرازین (DMAH) که الکیلاسیون احیایی نامیده می شود مرحله کلیدی این فرآیند محسوب می شود. این مرحله در یک راکتور سه فازی (محلول AH و فرمالدئید به همراه هیدروژن در مجاورت کاتالیست Pd/C) صورت می گیرد. پارامترهای مؤثر در این مرحله بطور جداگانه بررسی شده اند و با بهینه نمودن این پارامترها، به بالاترین راندمان قابل حصول (در حدود ۹۸٪) رسیده اند [۷]. در مرحله سوم که یک واکنش هیدرولیزی است و در یک راکتور واکنشی - تقطیری صورت گرفته، UDMH با خلوص ۹۵٪ بدست آمد که با انجام خالص سازی میزان خلوص UDMH حاصله به حداقل ۹۹٪ رسانده شده است [۸].

مهمترین مسئله در واکنش (۲)، کاتالیست و مسائل مربوط به غیرفعال شدن کاتالیست است. در یک واکنش شیمیایی عوامل مختلفی باعث غیرفعال شدن کاتالیست می شوند که از آن جمله تغییرات مورفولوژیکی ذرات کاتالیست [۹-۱۱]، تشکیل کک [۱۲] و مسمومیت کاتالیستی [۱۳] را می توان نام برد. از آنجا که دمای بهینه این واکنش از ۶۵ °C فراتر نمی رود انتظار وجود تغییرات مورفولوژیکی کاتالیست Pd/C منتفی است. همچنین درواکنشهایی که در فاز مایع و در دمای پایینی صورت می گیرند، امکان تشکیل کک بسیار ضعیف است. از اینرو تنها عامل مهم، همانا مسمومیت کاتالیستی می باشد. مشاهدات اولیه حاکی است که در اثر مسموم شدن کاتالیست، راندمان واکنش پایین می آید و محلول نسبتاً ویسکوزی بدست می آید. همچنین با خارج نمودن کاتالیست از راکتور،

نتایج و بحث

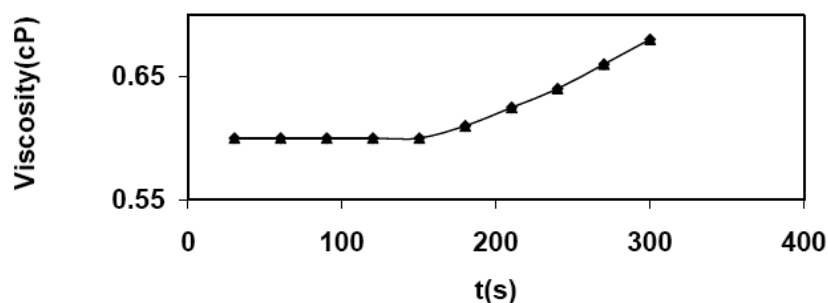
آزمایشات اولیه صورت گرفته نشان داد که تغییرات غلظت AOH، فرمالدئید و AH برحسب زمان در دما و pH ثابت به صورت شکل ۱ می باشد. در این آزمایشات، غلظتهای اولیه AH و فرمالدئید یکسان انتخاب شدند. همچنین تغییرات ویسکوزیته محلول نیز با زمان در شکل ۲ آورده شده است.

غلظت AH به روش تیتراسیون pH متری با اسید پرکلریک (به عنوان تیتранت) و اسید استیک گلاسیال (به عنوان حلال) تعیین شد. غلظت فرمالدئید نیز توسط روش تست ASTM [۱۴] اندازه گیری شد. استیل هیدرازون (AOH) نیز به عنوان محصول اولیه واکنش توسط یک دستگاه کروماتوگراف گازی (از نوع Perkin Elmer – 8420) که از قبل کالیبره شده بود اندازه گیری شد. ویسکوزیته محلول نیز توسط یک دستگاه ویسکومتر موئینین اندازه گیری شد.



شکل ۱- تغییرات غلظت AOH و AH با زمان (غلظت AOH - ■ -، غلظت فرمالدئید یا AH - ▲ -،

($T = 35^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.9$, $[\text{AH}]_0 = [\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$)



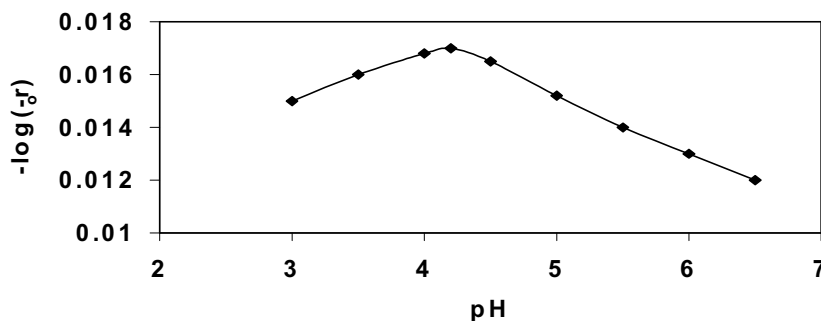
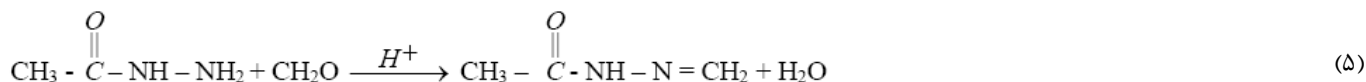
شکل ۲- تغییرات ویسکوزیته محلول با زمان

($T = 40^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.9$, $[\text{AH}]_0 = [\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0.5 \text{ mol/l}$)

AOH پرداخت. با آزمایشات انجام شده در غلظت‌های مختلف AH و نیز فرمالدئید و در pH ثابت دیده شد که سرعت اولیه واکنش نسبت به AH و فرمالدئید از مرتبه ۲ می‌باشد. به عبارتی

$$-r_{o,AH} = -r_{o,CH_2O} = k[AH][CH_2O] \quad (4)$$

آزمایشات تکمیلی نشان دادند که سرعت اولیه واکنش تشکیل AOH تابع pH می‌باشد (شکل ۳). واکنش تشکیل AOH به صورت زیر است :



شکل ۳- تغییرات سرعت اولیه واکنش تشکیل AOH نسبت به تغییرات pH محلول

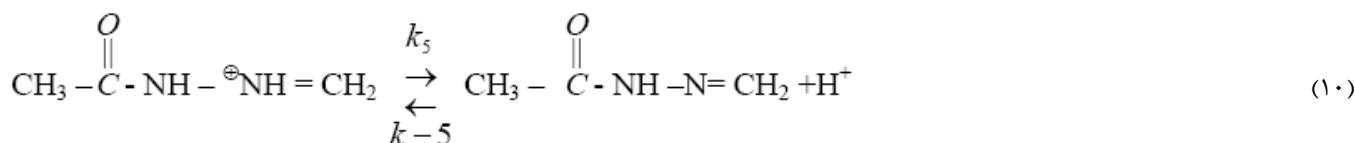
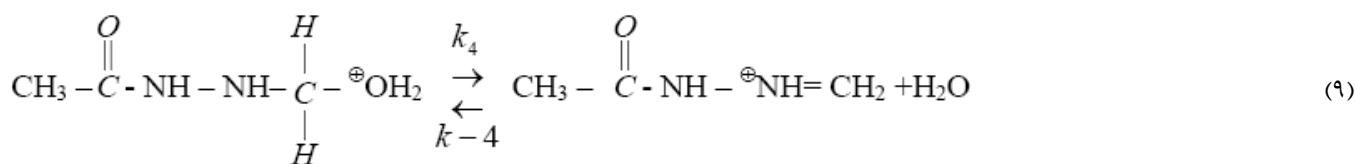
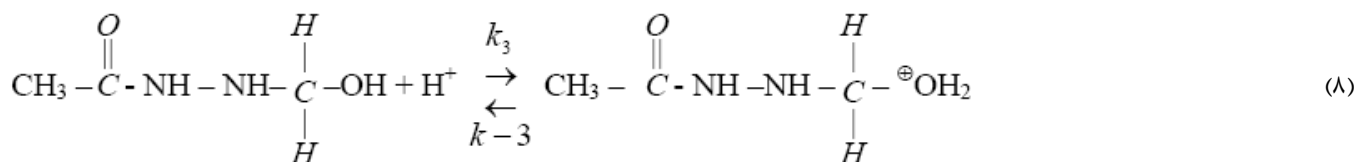
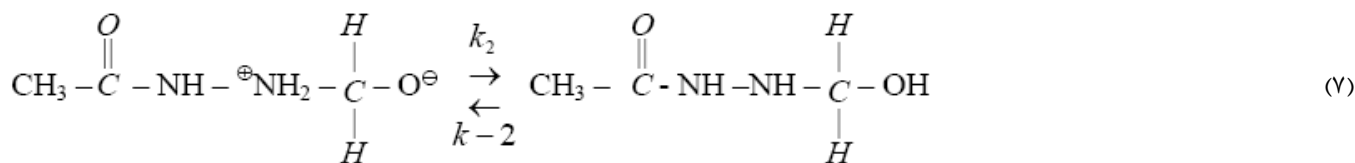
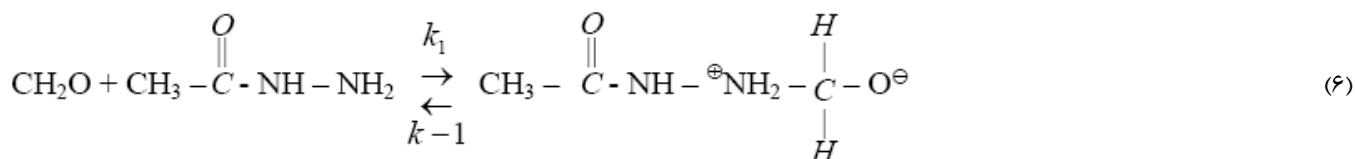
$$(T = 35^\circ C, [AH]_0 = [CH_2]_0 = 0.5 \text{ mol/l})$$

عمل می‌کند. بر طبق معادلات مشابه در مورد واکنش آمینها و آلدئیدها [۱۵]، می‌توان مکانیسمی به صورت زیر پیشنهاد داد:

بطوری که دیده می‌شود واکنش تشکیل AOH سریع است بطوری که در کمتر از ۳ دقیقه، میزان تبدیل واکنش ۹۸/۵٪ می‌باشد. همچنین غلظت AOH به مقدار ماکزیمم رسیده و سپس بتدریج کم می‌شود، بطوری که رفتار تعادلی برای واکنش دیده نمی‌شود. از طرفی بعد از حدود ۳ دقیقه، ویسکوزیته محلول بتدریج بالا می‌رود. اندازه‌گیری‌های انجام شده در مورد غلظت‌های AH و فرمالدئید نشان داد که این دو ماده تقریباً بطور کامل مصرف شده‌اند. این امر نشان می‌دهد که دلایل دیگری در مصرف AOH دخالت دارند.

از بین عوامل موجود در محیط واکنش، غلظت اسید استیک و نیز حرارت ممکن است در این امر دخیل باشند. اما برای مطالعه اثر این عوامل باید ابتدا از تأثیر این عوامل بر واکنش مصرف AH و از اینرو تشکیل AOH آگاه شد و سپس به مطالعه تأثیر این عوامل مذکور بر روی واکنش مصرف

دیده می‌شود که در مقادیر $pH > 4.2$ با افزایش غلظت اسید، سرعت اولیه واکنش زیاد می‌شود، به عبارتی در این حالت اسید مانند کاتالیزور



مقدار k' نیز به صورت زیر است :

$$k' = k_4 K_1 K_2 K_3 \quad (13)$$

مقایسه روابط (۱۲) و (۱۳) با رابطه (۴) نشان می دهد که $k = k'[\text{H}^+] = k_4 K_1 K_2 K_3$ است. اگر از دو طرف رابطه (۱۲)، لگاریتم گرفته شود عبارت زیر حاصل خواهد شد:

$$\log(-r_o) = \log k' + \log[\text{H}^+] + \log[\text{AH}] - \log[\text{CH}_2\text{O}] \quad (14)$$

طبق روابط شیمی تجزیه کلاسیک $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ ، رابطه (۱۴) بصورت زیر در خواهد آمد:

$$\log(-r_o) = \log k' + \log[\text{AH}][\text{CH}_2\text{O}] - \text{pH} \quad (15)$$

واکنشهای (۶)-(۸) و نیز (۱۰) سریعاً متعادل می رسند. لذا در حالت تعادل

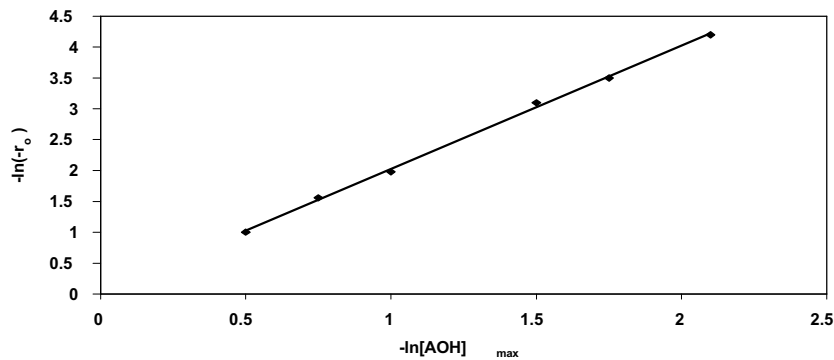
$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} = \frac{\Pi[P_i]}{\Pi[R_i]} \quad (11)$$

که K_i ، k_i ، k_{-i} ، $[P_i]$ ، $[R_i]$ و نیز Π بترتیب ثابت تعادل مرحله i ام، ثابت سرعت مرحله i ام، ثابت برگشت مرحله i ام، غلظت محصول یا محصولات در مرحله i ام، غلظت واکنشگر یا واکنشگرها در مرحله i ام و علامت ضرب می باشد. مرحله کند واکنش یا مرحله تعیین کننده سرعت واکنش (RDS) نیز مرحله (۹) می باشد. با استفاده از فرض تقریب حالت پایا، معادله سرعت اولیه واکنش به صورت زیر خلاصه می شود:

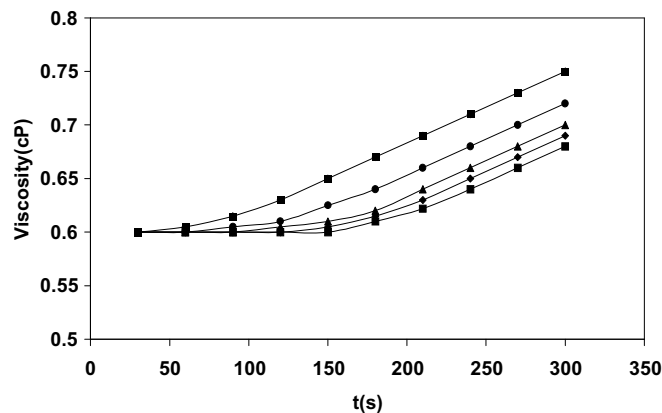
$$-r_{\text{O}_2\text{AH}} = -r_{\text{O}_2\text{CH}_2\text{O}} = r_{\text{O}_2\text{AOH}} = k'[\text{H}^+][\text{AH}][\text{CH}_2\text{O}] \quad (12)$$

واکنش اسیدی تر و نیز با استفاده از محلول سود 0.4 M محیط بازی حاصل شد. دیده شد که سرعت مصرف AOH تابع pH نیست. همچنین اندازه گیری ویسکوزیته محلول در pH های مختلف نشان داد که ویسکوزیته بدون توجه به تغییر pH به آرامی افزایش می یابد. گستره ای از غلظت‌های مساوی AH و فرمالدئید باعث ایجاد گستره ای از غلظت‌های ماکزیمم AOH می شود. وقتی غلظت AOH در ماکزیمم حالت خود قرار داشت، آزمایشاتی صورت گرفت تا سرعت اولیه مصرف آن محاسبه شود، نتایج نشان دادند که سرعت اولیه واکنش مصرف AOH از مرتبه ۲ است (شکل ۴). از آنجا که طبق شکل ۱، مصرف AOH زمانی رخ می دهد که غلظت آن در ماکزیمم غلظت خود باشد، لذا محور افقی شکل ۵، غلظت ماکزیمم AOH در نظر گرفته شده است.

خطی بودن منحنی سرعت اولیه برحسب pH با شیب ۱- نیز مؤید این مطلب است. آزمایشات در دماهای مختلف انجام شد تا میزان انرژی اکتیواسیون محاسبه شود. از روی منحنی lnk برحسب 1/T این مقدار برابر ۸/۷۳ kJ/mol بدست می آید. مقدار پایین انرژی اکتیواسیون نشان می دهد که وابستگی سرعت این واکنش در محدوده دمایی ۲۵ - ۵۵ °C به دما اندک است. به این ترتیب مشاهده شد که واکنش تشکیل استیل هیدرازون به pH وابسته و تقریباً مستقل از دما است. به طوری که قبلاً دیده شد در واکنش مصرف AOH، AH و فرمالدئید بی تأثیرند. همچنین دیده شد که سرعت تشکیل AOH بالاست. سلسله آزمایشاتی انجام شد و همین که غلظت AOH به ماکزیمم مقدار خود رسید و غلظت AH و فرمالدئید در محیط در حداقل مقدار باقی ماند سریعاً pH محیط تغییر یافت (با افزایش غلظت اسید استیک محیط



شکل ۴- تغییرات سرعت اولیه مصرف AOH برحسب غلظت اولیه AOH (pH = 5.9 ، T = 40°C)



شکل ۵- تغییرات ویسکوزیته محلول با زمان ([AOH]_{max} = 4.9 mol/l , pH = 5.9 , T=40 °C , - -)

(-▲- T=80 °C , -●- T=70 °C , -■- T=60 °C , -◆- T=50 °C)

$$r'_o = k''' [AOH]^2, \quad k''' = \frac{k_p k_i}{k_t} \quad (17)$$

که در این رابطه k_t , k_i , k_p بترتیب ثابت سرعت مرحله انتشار، شروع و نیز ختم پلیمریزاسیون می باشند. البته جرم مولکولی بسیار پایین مشاهده شد. دردستگاه کروماتوگرافی ژل-تراوا احتمال وقوع واکنش پایانی از طریق ترکیب رادیکالهای نوع اول را بخوبی تأیید می کند (پلیمریزاسیون ترموسدورف). رابطه استنتاج شده (۱۷)، بخوبی معادله تجربی (۱۶) را تأیید می کند.

با توجه به نتایج سینتیکی، راه جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیست پایین آوردن شدید سرعت تشکیل پلیمر احاطه کننده کاتالیست است و بطوری که اشاره شد منومرهای تشکیل این پلیمر، همانا AOH هستند و سرعت پلیمریزاسیون متناسب با مربع غلظت AOH موجود در محیط است. از اینرو هرچه غلظت AOH موجود در محیط پایین تر باشد سرعت پلیمریزاسیون این ماده کمتر خواهد بود. این امر به دو روش صورت می گیرد:

۱- ثابت نگهداشتن pH محلول در حدود (۶/۵-۷) و از اینرو کاهش

سرعت تشکیل AOH.

۲- کاهش سرعت تزریق متیل فرمسل به راکتور.

نتیجه گیری

محیط اسیدی بعنوان کاتالیزور باعث تسریع در تشکیل AOH می شود. از این رو غلظت AOH تشکیل شده سریعاً به ماکزیمم مقدار خود می رسد و AOH تشکیل شده ناپایدار بوده و خودبخود پلیمره می شود. هرچه غلظت ماکزیمم AOH تشکیل شده بیشتر باشد سرعت پلیمریزاسیون بیشتر خواهد بود. بطوری که سرعت پلیمریزاسیون نسبت به غلظت AOH از درجه ۲ خواهد بود. از اینرو در فرآیند الکیلاسیون احیایی AH جهت تولید DMAH باید فرمالدئید با سرعت بسیار اندکی به AH اضافه شود تا از فرآیند پلیمریزاسیون خودبخودی AOH که منجر به کاهش فعالیت کاتالیست موجود در فرآیند می شود جلوگیری شود. همچنین pH محیط باید نزدیک به pH محیط خنثی ($6/5 < \text{pH} < 7$) باشد تا سرعت تشکیل AOH کاهش یابد.

از اینرو معادله سرعت اولیه مصرف AOH به صورت زیر است:

$$-r_{oAOH} = k'' [AOH]_{\max}^2 \quad (16)$$

بطوری که اشاره شد سرعت تشکیل AOH بالا بوده و وابستگی چندانی به دما ندارد. از این رو برای بررسی اثر دما بر واکنش مصرف AOH، پس از اینکه غلظت AOH به ماکزیمم مقدار رسید، دمای راکتور افزایش داده شد که سرعت واکنش بالاتر رفته و از اینرو ویسکوزیته محلول افزایش یافت (شکل ۵).

مقدار انرژی اکتیواسیون واکنش از شیب منحنی با استفاده از رابطه آرنیوس برابر $72/8 \text{ kJ/mol}$ است. مقدار نسبتاً بالای انرژی اکتیواسیون نشان می دهد که این واکنش به دما حساس است.

بررسی های انجام گرفته توسط دستگاههای ویسکومتری و نیز کروماتوگرافی ژل-تراوا نشان دادند که وقتی AOH در ماکزیمم غلظت خود شروع به واکنش می دهد یک پلیمر تشکیل می شود که مونومرهای آن AOH هستند. همچنین ساختار پلیمر حاصله قطبی است زیرا با افزودن حلالهای با قطبیت ضعیف (مانند تولوئن، نرمال هگزان، نرمال هپتان و نرمال دکان) رسوب ایجاد می شود ولی در استن (که یک حلال قطبی است) حل می شود.

عواملی مانند عدم حساسیت واکنش به ماده ای به عنوان کاتالیزور شروع کننده پلیمریزاسیون، عدم ارائه رفتار تعادلی برای واکنش، عدم اهمیت استوکیومتری در میزان تولید پلیمر و بالا بودن حداقل دمای واکنش پلیمریزاسیون ($40^\circ \text{C} <$) بطور نسبی می تواند تأییدی بر واکنش پلیمریزاسیون زنجیری با ماهیت رادیکالی باشد. از سویی دیگر در مواجهه با عواملی مانند تراکلرید کربن سرعت واکنش بدون تغییر و ثابت است اما میزان حلالیت (کاهش جرم مولکولی) افزایش می یابد که این امر به عنوان عامل انتقال زنجیر محسوب می شود.

بطور کلی با توجه به عوامل فوق و نیز عدم حضور هیچ کدام از عوامل شروع کننده، اختتام و تولید کننده رادیکال می توان سینتیکی مشابه با سینتیک واکنش رادیکالی پیش بینی کرد که بررسی های انجام شده معادله ای مشابه و مطابق رابطه (۱۷) را تأیید می کند [۱۶]:

مراجع

- 1- Smolenkov Alexande, Pirogov Andrei and Shpium Oleg, "Separation of hydrazine and its methyl derivatives by ion chromatography with amperometric detection", Analytical Science, 2001, Vol. 17, pp 769-772.
- 2- Chervinsky A., Vdovichenco A. N., Kapkan Z. M., Savoskin M. V., Jaroshenko, A. P., Zheleznyak, V. V. and Kosulninov, O. M.; NATO ASI SER., 1997, pp 105-109.
- ۳- صابری مقدم، علی؛ تیموری مفرد، رضا؛ قنبری پاکدهی، شهرام؛ فرمهبینی فراهانی، مجتبی؛ ذرعی، محمدعلی؛ فارغی علمداری، رضا؛ "روشهای تولید دی‌متیل‌هیدرازین نامتقارن و سنتز آن از روش برتر"، مجموعه مقالات سومین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشران، تهران، ۸ - ۶ اسفند ۱۳۸۱.
- 4- Pakdehi S. G., Moghaddam A. S., Abolhamd G., Sohrabi M. and Zarei A.R. "Optimized Conditions for acetylhydrazine production", 9th Iranian Chemical Engineering Congress, 23-25 Nov., 2004, Tehran, Iran.
- 5- Pakdehi S. G., Moghaddam A. S., Abolhamd G., Sohrabi M. and Zarei A. R. "Study on the kinetic of acetylhydrazine formation from hydrazinolysis of ethyl acetate", 9th Iranian Chemical Engineering Congress, 23-25 Nov., 2004, Tehran, Iran.
- ۶- قنبری پاکدهی، شهرام؛ سهرابی، مرتضی؛ ابوالحمد، گیتی؛ صابری مقدم، علی "خالص سازی استیل هیدرازین"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی، تهران، ایران، ۳-۵ آذر ۱۳۸۳.
- 7- Ghanbari Pakdehi S., Saberi Moghaddam A., Farmahini Farahani M., Teymoori R., Fareghi Alamdari R., "Effective Parameters on reaction of reductive alkylation of acetylhydrazine to dimethyl acetylhydrazine", 5th international seminar of PEP, 15-18 october, 2003, Guilin, China.
- ۸- صابری مقدم، علی؛ قنبری پاکدهی، شهرام؛ فارغی علمداری، رضا؛ فرمهبینی فراهانی، مجتبی؛ "تغلیظ و تخلیص UDMH- مجموعه مستندات UDMH"، جلد سوم، تابستان ۱۳۸۳.
- 9- Pernicone N., Cerboni M., Prelazzi G., Pinna F., Fagherazzi G., Catal. Today, 1998, Vol.44, p129.
- 10- Narui K., Yata H., Furuta K., Nishida A., Kohtoku Y., Matsuzaki T., Appl. Catal: A, 1999, Vol.179, p165.
- 11- Gampine A., Eyman D.P., J. Catal., Vol. 179, 1998, p315.
- 12- Rostrup - Nielsen J.R., Catal. Today, Vol. 37, 1997, p225.
- 13- Rylander P., "Catalytic Hydrogenation in Organic synthesis", Academic press, New York, 1979, p. 246.
- 14- ASTM Test Method, D 2194-93, 1993.
- 15- Fache Fabienne, Volat Frederic, Milenkovic Alexandra and Lemaire Marc, Tetrahedron, 1996, Vol.52, No.29, pp 9777 - 9784.
- 16- 58. Graeme Moad and David H.Solomon, "The chemistry of free radical polymerization", Elsevie Science Ltd, 1995.