

سنتز ۲- متیل آزیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگرهای بر پایه SiO_2 از طریق فرآیند آبزدایی درون مولکولی در فاز گازی

فاطمه ابریشمی^{۱*}، حامد رشیدی مقدم^۲، حسین دهقانی^۲

۱- استادیار ۳- دانشجوی دکترا دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

۲- محقق دانشگاه صنعتی شریف

(تاریخ وصول: ۹۳/۰۴/۰۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۱۹)

چکیده

یکی از موادی که تلاش بسیاری در کاهش هزینه‌های تولید آن به عنوان ماده حد واسط در صنایع گوناگون می‌شود، ۲- متیل آزیریدین است. کاربرد این ماده در صنایع دفاعی در سوخت جامد موشک‌های دور برد قابل ملاحظه است. از میان روش‌هایی که در مقیاس صنعتی برای تولید آن گزارش شده است، روش ونکر کاربرد گسترده‌ای دارد. اما در دو دهه اخیر، آگیری از آلکانول آمین‌ها در فاز گازی بر بستر کاتالیزگر جایگزین این روش شده است، چرا که روش ونکر از معایبی نظیر طولانی بودن مراحل فرایند، هزینه‌بر بودن تولید، حجم زیاد پساب و ... برخوردار است. در این مطالعه ۲- متیل آزیریدین از آبزدایی ایزوپروپانول آمین در حضور نانوکاتالیزگرهای بر پایه SiO_2 در فاز گازی تهیه و تأثیر پارامترهای مختلف نظیر نوع مواد کاتالیزگر، نسبت این مواد در کاتالیزگر، اثر دمای کلسیناسیون و شرایط عملیاتی مختلف روی عملکرد کاتالیزگرهای تهیه شده بررسی شد. پس از انتخاب کاتالیزگر با کارایی بالا، آنالیزهای XRD ، TEM ، SEM و BET برای تعیین و تشخیص ساختار آن انجام شد. در این فرایند کاتالیزگر با ساختار $\text{Si}_1\text{P}_{0.06}\text{Ba}_{0.02}\text{Cs}_{0.06}$ در شرایط عملیاتی 1000 hr^{-1} ، دمای واکنش 400°C و اندازه کاتالیزگرهای با مش ۲۵-۴۰ بهترین عملکرد را داشته و دارای بالاترین بازده است.

واژه های کلیدی: آبزدایی درون مولکولی، ایزوپروپانول آمین، ۲- متیل آزیریدین، نانوکاتالیزگر.

Synthesis of 2-Methylaziridine Using SiO_2 -Based Nanocatalysts via Intramolecular Dehydration in Gas Phase

F. Abrishami*, H. Rashidi Moghadam, H. Dehghani

Maleck Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

(Received: 06/24/2014, Accepted: 09/10/2014)

Abstract

2-Methyl aziridine is used as an intermediate in different industries and is one of the compounds that recently has attracted many attentions in order to reduce its production cost. This compound is mainly applied in the defence industries as solid fuel missiles. Among the procedures reported for its large scale production, the Wenker procedure has been used widely. However, in recent two decades, this method is replaced by dehydration of alkanol amines on the surface of catalyst supports in the gas phase, because the Wenker procedure suffers from some main drawbacks such as long processing time, costly production and production of large amounts of wastes, etc. In this study, 2-methyl aziridine was prepared from the intramolecular dehydration reaction of isopropanol amine on the surface of SiO_2 nanocatalyst in the gas phase; then effects of various parameters including catalyst composition, catalyst component's ratio, calcination temperature and different operating conditions on the activity of the catalyst were investigated. After choosing the best catalyst with high activity, XRD , TEM , SEM and BET analyses were employed to characterization and identification of the catalyst structure. In this process, the $\text{Si}_1\text{P}_{0.06}\text{Ba}_{0.02}\text{Cs}_{0.06}$ catalyst had the best performance and gave highest yield at 400°C with 1000 hr^{-1} space velocity in range of 25-40 mesh of catalyst size.

Keywords: Intramolecular Dehydration, Isopropanolamine, 2-Methylaziridine, Nanocatalyst.

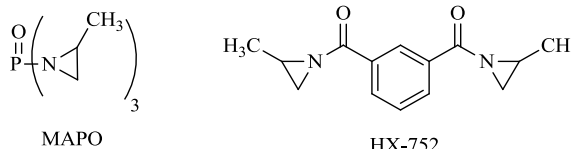
* Corresponding Author E-mail: fatemeabrishami@yahoo.com

۱- مقدمه

۱-۱- معرفی و کاربردهای ۲- متیل آزیریدین

آزیریدین‌ها ترکیب‌های حلقوی سه عضوی نیتروژن دار هستند. دو عضو مهم این خانواده، آزیریدین (اتیلن‌ایمین) و ۲- متیل آزیریدین (پروپیلن‌ایمین) می‌باشد. آزیریدین برای اولین بار توسط گابریل از واکنش ۲- برمواتیل آمین هیدروبرمید با نقره اکسید یا پتاسیم هیدروکسید تهیه شد. ۲- متیل آزیریدین نیز توسط هیرسچ از ۲- برموپروپیل آمین به روش قبلی سنتز شد. تولید صنعتی اتیلن‌ایمین در سال ۱۹۳۸ در آلمان شروع شد [۱].

۲- متیل آزیریدین مایع روغنی بی‌رنگ، با بویی شبیه آمین‌های آلیفاتیک بوده و قابل امتزاج با آب و نیز قابل حل در اتانول است. این ماده قابل اشتعال اگر در هوا بسوزد، دودزاست. به آسانی پلیمریزه می‌شود و با هیدرولیز شدن در محلول‌های آبی یا هیدروکلریک اسید، به متیل اتانول آمین تبدیل می‌گردد. در اثر حرارت و تجزیه شدن، دودهای سمی نیتروژن اکسید (NO_x) آزاد می‌کند. مهم‌ترین کاربرد آن در اصلاح رزین‌های لاتکس برای بهبود خواص چسبندگی آن‌ها می‌باشد. پلیمرهای اصلاح شده با ۲- متیل آزیریدین یا مشتق‌های آن، در صنایع چسب، کاغذ و نساجی به کار می‌روند. همچنین این ماده برای اصلاح رنگ‌های خاص جهت چسبیدن به سلولز و مشتق‌های آن در عکاسی و در سنتز رزین‌های تبادل یونی و ژلاتین‌ها استفاده می‌شود [۲]. از دیگر کاربردهای ۲- متیل آزیریدین استفاده از آن به عنوان پیش ماده ساخت عوامل پیونددهنده در صنایع موشکی است. یکی از مهم‌ترین افزودنی‌های مورد نیاز در تولید پیشران جامد مرکب، عوامل پیونددهنده می‌باشد. این ترکیب‌ها به منظور افزایش چسبندگی میان بایندر و اکسیدکننده در پیشران جامد مرکب، به کار می‌روند و علاوه بر بالا بردن درصد بارگذاری جامد در پیشران، مقاومت مکانیکی پیشران در برابر تنش‌های وارده را بهبود و افزایش می‌دهند. دو نمونه از عوامل پیونددهنده که ۲- متیل آزیریدین در تهیه آن به کار رفته است؛ تریس (۱- (۲- متیل) - آزیریدینیل] فسفین اکسید (MAPO) و ایزوفتالیک ۲- متیل آزیریدین (HX-752) هستند (شکل ۱) [۳].



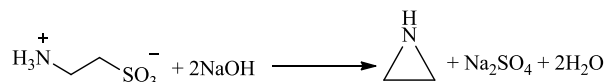
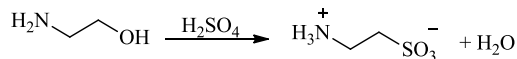
شکل ۱- ساختار MAPO و HX-752

۲-۱- روش‌های سنتز ۲- متیل آزیریدین

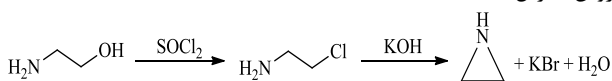
تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتز آزیریدین‌ها گزارش شده است، اما این روش‌ها را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم‌بندی نمود، افزایش (افزایش به آلکن [۴-۶]، ایمین [۷] و آزیرین [۹] و ۱۰) و

حلقه‌زایی (اپوکسیدها [۱۱ و ۱۲]، اکسیم‌ها [۱۳]، ۱، ۲- آمینوآلکل‌ها (روش ونکر [۱۴]، ۱، ۲- آمینوآلکل‌ها (روش گابریل [۱] و ۱، ۲- آلکیل‌هالیدها (روش داو [۱۵])) (شکل ۲). BASF بر اساس روش ونکر [۱] برای ۳۰ سال بدون هیچ‌گونه مشکلات فنی این ماده را تولید کرد.

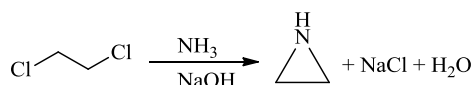
روش ونکر



روش گابریل



روش داو



شکل ۲- سنتز آزیریدین به روش ونکر، گابریل و داو.

از بین روش‌های گزارش شده، روش ونکر بیشترین استفاده را در تولید صنعتی ۲- متیل آزیریدین داشته است، اما این فرایند از معایب زیر برخوردار است که کاربرد آن را محدود نموده و به دنبال جایگزین کردن روش مناسب‌تری به جای آن بوده‌اند.

(۱) تعداد مراحل و تجهیزات زیاد، بزرگ بودن واحد و در نتیجه سرمایه‌گذاری بالا.

(۲) مدت زمان زیاد فرایند (حدود ۲۴ ساعت)

(۳) سمیت بسیار زیاد آزیریدین، مدت زمان زیاد فرایند و احتمال آلودگی محیط

(۴) استفاده از مواد واسطه و کمکی دیگر (سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید)

(۵) انرژی‌بری بالای فرایند (بخار 150°C و سیال سرد 5°C - سیستم خلأ و ...)

(۶) حجم بسیار زیاد پساب تولید شده (تقریباً ۳۰۰ لیتر به ازای تولید ۱۰ کیلوگرم آزیریدین).

۳-۱- آگیری از آلکانول آمین‌ها در فاز بخار و کاتالیزگرهای

مورد استفاده

واکنش آگیری از آلکانول آمین‌ها در فاز بخار در حضور یک کاتالیزگر برای تولید آمین‌های حلقوی مربوط اولین بار توسط اوشیرو و همکاران [۱۶] ارائه شد. در این روش از کاتالیزگرهای مختلفی به عنوان مثال، تنگستن اکسید [۱۷]، کاتالیزگرهای شامل تنگستن اکسید و سیلیکون [۱۸]، کاتالیزگرهایی از نوع نیوبیوم و تانتالیوم [۱۹-۲۱]

با توجه به تفاوت‌ها و مزیت‌های روش تولید کاتالیزگری به سایر روش‌های تولید ۲- متیل آزیریدین، در این مطالعه سعی شده است تا با استفاده از بهینه‌سازی فرایند و تحقیق‌های بیشتر بر روی نوع کاتالیزگر مورد استفاده در این روش، بازدهی بیشتر در واکنش و بازده تولید بالاتر میسر گردد.

۲- بخش تجربی

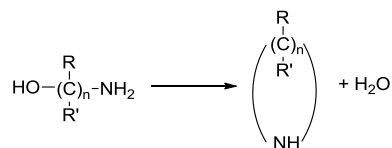
۱-۲- مواد و تجهیزات

نانو ذره‌های TiO_2 و SiO_2 با اندازه ذره به ترتیب ۲۰ و ۱۰ نانومتر و SiO_2 ایزوپیل با اندازه ذره ۱۲ نانومتر از شرکت پارس لیما که نماینده شرکت تولیدکننده مواد نانو ساختار و آمورف است، تهیه شده‌اند. سایر مواد از شرکت مرک با کیفیت سنتزی خریداری شدند. دستگاه کروماتوگراف گازی استفاده شده از نوع (Agilent 6890-N) GC مجهز به ستون DB-WAX column- 50 m 0.2 mm 0.2 μm بود. دمای اولیه ستون: 40°C ؛ دمای نهایی ستون: 220°C ؛ سرعت برنامه دمایی: $35^\circ\text{C}/\text{min}$ ؛ گاز حامل: نیتروژن $1/5$ میلی لیتر بر دقیقه؛ حجم تزریق: $0/5$ میکرولیتر و دمای تزریق: 250°C تنظیم شدند. الگوی پراش اشعه ایکس به کمک پرتو $\text{CuK}\alpha$ دستگاه دیفراکتومتر MPD PERT X' با جریان 30 mA و ولتاژ 40 kV ثبت شد. ریخت‌شناسی سطح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (Fe-SEM) با دستگاه Hitachi S-4160 تعیین شد. ایزوترم جذب - واجذب و مساحت سطح ویژه (SBET) از مطالعات جذب نیتروژن با استفاده از سیستم Micro neotype StarII تعیین شد.

۲-۲- ساخت کاتالیزگرها

ابتدا نمک دی‌آمونیم هیدروژن فسفات در آب در دمای 70°C - 80°C حل شد و سپس TiO_2 و یا SiO_2 به عنوان فاز فعال اصلی به محلول اضافه گردید. میزان آب اضافه شده اهمیتی برای سنتز ندارد، ولی بهتر است ۲۰ تا ۳۰ میلی لیتر برای این میزان کاتالیزگر باشد. زمانی که پیش سازنده به حالت ژله‌ای در آمد، بشر حاوی پیش سازنده در آون در دمای 120°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد، تا کاملاً خشک شود. سپس در داخل کوره با قابلیت تنظیم دمایی قرار گرفت، تا کاتالیزگر کلسینه شود. کلسیناسیون باید تحت هوا به مدت ۲ ساعت در دمای 600°C انجام شود. اگر کاتالیزگر کلوخه‌ای باشد؛ دوباره ریز شده تا به صورت پودری درآید. سپس نمک فلزات (سزیم نیترات، باریم نیترات و یا ایتیریم نیترات) در آب حل شده و سپس کاتالیزگر تلقیح شده با سفر که در مرحله قبل تولید شده است، به محلول اضافه شد و فرایند مطابق دستور کار بالا دنبال شد.

استفاده شده است. واکنش کلی این فرآیند کاتالیزگری به صورت زیر است (شکل ۳).



شکل ۳- آبیگری از آلکانول آمین‌ها بر روی بستر کاتالیزگری.

کاتالیزگرهای ارائه شده برای آزیریدین را می‌توان به طور کلی به سه گروه طبقه‌بندی کرد. ۱- کاتالیزگرهای اکسید فلزی یکتایی؛ نمونه‌هایی از کاتالیزگرهای این دسته عبارتند از: V_2O_5 ، TiO_2 ، SiO_2 ، CeO_2 ، SnO_2 و Sb_2O_3 . این دسته از کاتالیزگرها با کلسینه کردن هر اکسید فلزی تهیه می‌شوند. ۲- کاتالیزگرهای دوتایی $\text{Si-X}_m\text{-P}_n\text{-O}_p$ (X= فلز قلیایی یا قلیایی خاکی): در این دسته از کاتالیزگرها SiO_2 با محلول‌های آبی هیدروکسید یا نیترات فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی در دمای اتاق مخلوط می‌شود. مخلوط دوغاب مانند به دست آمده در دمای 100°C خشک و در دمای بین 500°C تا 700°C در هوا کلسینه می‌شود. ۳- کاتالیزگرهای ترکیبی (سه‌تایی) $\text{Si-X}_m\text{-P}_n\text{-O}_p$: در این دسته از کاتالیزگرها نیز SiO_2 با محلول‌های آبی هیدروکسید یا نیترات فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی در دمای اتاق مخلوط می‌شود. مخلوط دوغاب به دست آمده با محلول آبی آمونیوم فسفات مخلوط شده و در دمای 120°C خشک می‌شود. همه کاتالیزگرها در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت در هوا کلسینه می‌شوند.

این روش جدیدترین و با صرفه‌ترین روش تولید آزیریدین‌ها است، که در حال گسترش می‌باشد. با استفاده از این کاتالیزگرها کمپانی شوکوبای^۴، تولید اتیلن‌ایمین را در مقیاس صنعتی در سال ۱۹۹۰ آغاز کرد [۲۲]. این روش از مزایای زیر برخوردار است.

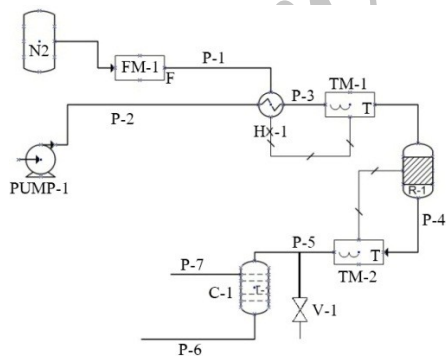
- ۱) فرایند دو مرحله‌ای تولید و جداسازی
- ۲) ایزوپروپانول تنها ماده اولیه مورد نیاز و استفاده از گاز N_2 به عنوان رقیق‌کننده و قابل بازگشت به سیستم
- ۳) تعداد و حجم کم تجهیزات در یک فضای کوچک قابل کنترل
- ۴) فرایند پیوسته
- ۵) کاهش مدت زمان تولید به زیر ۲ ساعت
- ۶) بساب تولیدی قابل چشم پوشی نسبت به روش ونکر
- ۷) مصرف انرژی پایین‌تر نسبت به روش ونکر
- ۸) مهم‌تر اینکه با توجه به جدید بودن این روش در دنیا و مزایای آن، روش آبدایی از آلکانول آمین‌ها در فاز گازی به عنوان روش تجاری تولید (جایگزین روش ونکر) محسوب می‌شود [۱۶، ۲۷-۲۳].

1- Mono Metal Oxide
2- Binary Catalyst
3- Combination or Ternary
4- Shokubai

صورت گرفته در این تجهیز میزان مورد نیاز نیتروژن به سیستم تزریق و کنترل می‌گردد. گاز نیتروژن پس از دی‌سنج جرمی توسط خط P-1 به کوره پیش گرم‌کن (HX-1) هدایت می‌شود و در آنجا تا 200°C گرم می‌شود.

ایزوپروپانول آمین به عنوان خوراک توسط پمپ سرنگی (PUMP-1) به مقدار از پیش تعیین شده به سیستم تزریق شده و توسط خط (P-2) به کوره پیش گرم‌کن (HX-1) ارسال می‌شود. ایزوپروپانول آمین پس از ورود به پیش گرم‌کن تبخیر شده و در خروجی از آن با نیتروژن داغ مخلوط می‌گردد. بر روی جریان خروجی از پیش گرم‌کن، ترمومتر (TM-1) تعبیه شده است. دمای پیش گرم‌کن به نحوی کنترل می‌شود تا ایزوپروپانول آمین کاملاً به بخار تبدیل شده باشد و با توجه به نقطه جوش آن (180°C) سعی می‌گردد دمای خط توسط سیستم کنترل روی 200°C نگاه داشته شود.

مخلوط بخارهای ایزوپروپانول آمین و نیتروژن که نسبت حجمی تقریبی ۹۵:۵ درصد را به ترتیب دارند؛ توسط خط (P-3) که مجهز به یک ژاکت الکتریکی به منظور گرم نگاه داشتن جریان است، به راکتور کاتالیزگر (R-1) ارسال می‌گردد. به منظور تأمین درجه حرارت لازم در راکتور، سیستم گرم‌کن راکتور تعبیه شده است که راکتور کاتالیزگر در میان آن قرار دارد. گرم‌کن راکتور، دمای خوراک ورودی به راکتور را تا 450°C بالا برده و مواد را آماده واکنش می‌کند. خوراک در این دما در حین عبور از بستر کاتالیزگر واکنش مورد نظر را انجام داده و محصول‌های تولید شده توسط خط (P-4) از راکتور خارج می‌شوند. مشابه کوره پیش گرم‌کن، دمای راکتور توسط دماسنج (TM-2) که بر روی خط خروجی از راکتور نصب گردیده است، کنترل می‌گردد. محصول‌های خروجی از راکتور توسط خط (P-5) به مبرد شیشه‌ای نصب شده در سیستم (C-1) ارسال می‌گردند. در مبرد محصول‌های قابل میعان، مایع شده و از گاز که عمدتاً نیتروژن می‌باشد؛ جدا می‌گردند. قبل از این بخش یک شیر تعبیه شده است (V-1) تا بتوان نمونه‌گیری‌های لازم را جهت انجام آنالیزهای مورد نظر انجام داد.



شکل ۴- دیاگرام جریان سیستم آزمایشگاهی تولید ۲-متیل آزیریدین به روش کاتالیزگری.

جهت آنالیز دقیق محصول خروجی از راکتور در چنین فرایندهایی نیاز به دستگاه آنالیز آنلاین مانند دستگاه کروماتوگرافی گاز می‌باشد؛ ولی با توجه به هزینه‌بری بالای این دستگاه امکان تأمین آن وجود نداشت. عدم وجود دستگاه آنالیز آنلاین باعث افزایش خطای اندازه‌گیری در

کاتالیزگر تهیه شده به صورت دستی با استفاده از الک بین مش ۹ تا ۱۶، مش بندی شد. در صورتی که ذرات ریز باشند، می‌توان به راحتی با استفاده از پرس و یا دستگاه ساده قرص زن ابتدا ذرات کاتالیزگر را به صورت قرص در آورده و سپس خرد کرد. کاتالیزگر، شماره شده و در دمای محیط قرار داده شد تا در مرحله تست راکتوری استفاده شود.

۲-۳- سنتز ۲- متیل آزیریدین به صورت آزمایشگاهی

با توجه به بررسی‌های انجام شده یک چارچوب کلی برای چیدمان آزمایشگاهی ارائه شد. خوراک که شامل نیتروژن و ایزوپروپانول آمین می‌باشد، ابتدا در کوره پیش گرم‌کن گرم شدند. پیش گرم‌کن که در دمای بالای 200°C قرار دارد، علاوه بر تبخیر ایزوپروپانول آمین، دمای نیتروژن را تا بالاتر از 200°C افزایش می‌دهد. به منظور گرم نگاه داشتن خوراک و جلوگیری از متراکم شدن ایزوپروپانول آمین، خروجی از پیش گرم‌کن تا ورودی به راکتور توسط گرم‌کن الکتریکی در دمای 200°C نگاه داشته شد. خوراک در دمای 200°C وارد راکتور گردید و با عبور از بستر کاتالیزگر واکنش آب‌زدایی درون مولکولی انجام شد. آنالیز محصول‌ها با کروماتوگرافی گازی انجام گرفت. برای از بین بردن مواد تولیدی که به صورت مایع در نیامده‌اند، دو گاز شور سری برای شستشوی گاز استفاده شد که حاوی محلول اسیدی بودند. ایزوپروپانول آمین واکنش نداده و ۲- متیل آزیریدین تولید شده که به شدت سمی و سرطان‌زا هستند با اسید واکنش داده و از بین می‌روند.

۲-۴- چیدمان تجهیزات

- به منظور بررسی کارایی فرایند پیشنهادی و کاتالیزگر پیشنهادی در این تحقیق تجهیزات زیر به کار برده شدند.
- دی‌سنج جرمی جهت اندازه‌گیری میزان گاز نیتروژن ورودی به سیستم جهت رقیق‌سازی خوراک
- پمپ تزریق جهت تزریق ایزوپروپانول آمین مایع به سیستم
- کوره پیش گرم‌کن جهت بالا بردن دمای خوراک
- گرم‌کن جریان خروجی از پیش گرم‌کن ورودی به راکتور
- دماسنج به منظور اندازه‌گیری دمای جریان خوراک در مسیر خطوط لوله، دستگاه نشان‌دهنده و کنترل‌کننده دما
- راکتور کاتالیزگر مجهز به گرم‌کن قابل کنترل
- مبرد شیشه‌ای به منظور میعان محصول‌ها و جداسازی نیتروژن
- چیلر برای فراهم کردن دمای 10°C -
- فشارسنج‌ها برای اندازه‌گیری فشار داخل بستر راکتور
- گاز شور اسیدی

نمودار شماتیک سیستم نصب شده در شکل (۴) آورده شده است. نیتروژن جهت رقیق‌سازی خوراک توسط کپسول تأمین و پس از عبور از رگولاتور کاهنده فشار، تا کمتر از ۱۰ اتمسفر کاهش فشار داده شده و جهت دوزینگ وارد دی‌سنج جرمی (FM-1) می‌شود. با توجه به تنظیمات

سزیم و باریم به عنوان بهترین بهبود دهنده‌ها برای عملکرد کاتالیزگر، چه از جنبه فعالیت کاتالیزگر و چه از جنبه انتخاب پذیری ۲- متیل آزیریدین است. روبیدیم نیز عملکرد بسیار مطلوبی را از خود نشان داده است، اما با توجه به نایاب بودن نمک‌های این فلز و همچنین عملکرد ضعیف‌تر نسبت به سزیم و باریم، ترجیح داده شد که تنها از نمک‌های سزیم و باریم استفاده شود. همچنین برای بهبود قدرت اسیدی و بازی کاتالیزگر از دی‌آمونوم هیدروژن فسفات استفاده شد. علاوه بر این مواد از ایتیریم به عنوان بهبوددهنده نهایی سطح کاتالیزگر استفاده شد. اضافه کردن این مواد می‌تواند کمک شایانی به بهبود عملکرد کاتالیزگر (عدم تشکیل کک روی کاتالیزگر و افزایش طول عمر کاتالیزگر) نماید.

در این آزمایشات با توجه به امکانات و تجهیزات موجود سعی شد تا ساختار کاتالیزگر بهینه مشخص گردد و سپس به دنبال آن، شرایط عملیاتی و تست‌های دما و پایداری بررسی گردد. مراحل انجام تست‌های کاتالیزگر و راکتوری به صورت زیر می‌باشد.

مرحله اول: یافتن بهترین فاز فعال و نحوه عملکرد ایتیریم

مرحله دوم: یافتن بهترین بهبوددهنده اسیدی از بین سزیم و باریم

مرحله سوم: یافتن دمای کلسیناسیون بهینه

مرحله چهارم: یافتن میزان مجموع سابت‌های اسیدی و بازی و نسبت آن

مرحله پنجم: یافتن شرایط عملیاتی بهینه برای واکنش

در مراحل اول تا چهارم شرایط عملیاتی راکتور ثابت و به صورت فشار راکتور فشار اتمسفر، دما 400°C ، میزان ایزوپروپانول آمین در خوراک ۵ درصد حجمی و سرعت فضایی 1200 hr^{-1} است. در جدول (۱) کلیه پارامترهای قابل تغییر که در این تحقیق بیان شده‌اند به صورت گروه‌بندی آورده شده است.

در مرحله اول برای یافتن بهترین فاز فعال و نحوه عملکرد ایتیریم ترجیح داده شد فقط از سزیم به عنوان بهبوددهنده اسیدی استفاده شود. البته ایتیریم با مقدار کم نیز برای بررسی لحاظ شد. در همه کاتالیزگرها با توجه به آنچه گفته شد، سزیم و فسفر موجود بوده و نسبت اتمی آن‌ها نسبت به SiO_2 و TiO_2 ثابت و به ترتیب برابر $0/1$ و $0/08$ است. در این مرحله پارامترهایی که تغییر می‌کنند به دو دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) فاز فعال اصلی که از بین SiO_2 ، TiO_2 ، SiO_2 نانو ذره و SiO_2 ائروزیل انتخاب می‌شود.

(۲) بهبوددهنده عملکرد کاتالیزگر که دو حالت مختلف (استفاده از ایتیریم و عدم استفاده از بهبوددهنده) دارد. نکته مهم در اضافه کردن این بهبوددهنده آن است که نسبت اتمی آن‌ها نسبت به SiO_2 و TiO_2 ثابت و برابر $0/01$ است. در این مرحله ۹ کاتالیزگر با سه فاز فعال مختلف طراحی و ساخته شد. بر اساس حجم راکتور مقدار ۵ گرم کاتالیزگر برای هر یک از

درصد تبدیل و انتخاب پذیری می‌شود. در انجام آنالیز بر روی محصول‌های تولیدی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گاز آفلاین، نظر به واکنش پذیری ترکیب ۲- متیل آزیریدین زمان بین تولید محصول و انجام آنالیز باعث ایجاد خطا در نتایج حاصل خواهد شد. با استفاده از مبرد تمامی مواد قابل تراکم نظیر ۲- متیل آزیریدین و ایزوپروپانول آمین واکنش نداده و دیگر محصول‌های جانبی از جمله استون در مبدل در دمای حدود صفر درجه سلسیوس متراکم شده و مواد غیرقابل تراکم بعد از گذر از دو گازشور سری محتوی محلول آمونیوم بی‌سولفیت اشباع برای تخریب مقدار باقی‌مانده مواد خطرناک موجود، به محیط تخلیه شدند.

بعد از چیدمان آزمایشگاهی و سنتر کاتالیزگرها، تست راکتوری از کاتالیزگرها گرفته شد، تا عملکرد آن‌ها در واکنش مشخص شود. راکتور از چیدمان باز شده و کاتالیزگرها تا حجم ۵ میلی‌لیتر راکتور پر شد. سپس پشم سنگ دو طرف کاتالیزگر قرار داده شد و راکتور در چیدمان قرار گرفت. قبل از انجام تست راکتوری باید گاز نیتروژن از روی کاتالیزگر عبور داده شود، تا گازهای اضافی باقی‌مانده از کلسیناسیون موجود در ساختار کاتالیزگر از آن خارج شود و کاتالیزگر به شرایط ایده‌آل برای انجام واکنش برسد. در این آزمایشات، جریانی از گاز نیتروژن با سرعت حدود $100-200\text{ ml/min}$ از روی کاتالیزگر برای مدت $30-60$ دقیقه عبور داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- انتخاب فاز فعال و ساخت کاتالیزگر

جهت تهیه کاتالیزگرها از بین فازهای مختلف مواد فعال اصلی (TiO_2 و SiO_2) به چند نکته توجه شد. سطح ویژه کاتالیزگر برخلاف بسیاری از کاتالیزگرها در دیگر فرآیندهای شیمیایی نباید بالا باشد و به نظر می‌رسد؛ پراکندگی فاز فعال نقش مهم‌تری نسبت به سطح ویژه کاتالیزگر دارد. از SiO_2 ائروزیل^۱ نیز به خاطر ساختار نانو ذراتی و فوم گونه‌اش استفاده شده است. علاوه بر این نوع SiO_2 ، SiO_2 نانو ذره هم که البته ذراتی ریز و سطح ویژه‌ای بالاتر از ائروزیل دارد، استفاده شد. از بین فازهای مختلف نانو ذرات TiO_2 (اناتاز^۲ و روتیل^۳)، فاز روتیل با توجه به عملکرد بهتر آن انتخاب شد. تفاوت اصلی این دو فاز در ساختار بلوری آن‌ها است. علاوه بر این، تفاوتی در اندازه نانو ذرات و سطح ویژه آن‌ها نیز وجود دارد. این نانو مواد علاوه بر ایجاد سطح ویژه یکنواخت‌تر (با توجه به این که سطح کاتالیزگرها خاصیت اسیدی و بازی از خود نشان می‌دهند، هر چه از سطح به جای توده متخلخل استفاده شود، نتایج بهتری حاصل خواهد شد)، پراکندگی ذرات فعال به صورت یکنواخت‌تر هم نتیجه می‌شود.

1- Aerosil
2- Anatase
3- Rutile

4- Space velocity

نتایج به دست آمده از تست راکتوری کاتالیزگرها نشان می‌دهند که کاتالیزگرهای بر پایه TiO_2 به هیچ عنوان عملکرد خوبی در طی واکنش ندارند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، انتخاب‌پذیری و درصد تبدیل کاتالیزگرها بر پایه TiO_2 کمتر از کاتالیزگرها بر پایه SiO_2 است و بازده بسیار کمی دارند، پس در ادامه تحقیقات از فاز فعال نانو ذره تیتانیم دی‌اکسید استفاده نشده است.

از دیگر نتایج مهم به دست آمده کاهش شدید درصد تبدیل با افزایش مواد بهبود دهنده سطح کاتالیزگر است. دلیل این امر جلوگیری از انجام واکنش‌های جانبی است. همچنین با افزایش این مواد بهبود دهنده، انتخاب‌پذیری به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است، زیرا واکنش‌های جانبی روی سطح کاتالیزگر به دلیل کاهش قدرت بازی و اسیدی سطح کاتالیزگر، کاهش می‌یابد.

با توجه به برآوردها این امید بود که افزایش ایتیریم به کاتالیزگر باعث بهبود قابل توجه عملکرد واکنش تولید ۲-متیل آزیریدین شود. ولی نتایج نشان می‌دهند که تغییرات درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری کاتالیزگرهای دارای ایتیریم با کاتالیزگرهای بدون ایتیریم کاملاً نزدیک به یکدیگر بوده و حتی در مواردی پایین‌تر است، بنابراین در ادامه تحقیقات از ایتیریم به عنوان بهبوددهنده استفاده نشد.

نتایج مرحله اول روند منطقی را در هر سه کاتالیزگر نشان داد، یعنی با افزودن بهبود دهنده‌ها، هر سه کاتالیزگر با افزایش انتخاب‌پذیری و کاهش درصد تبدیل و در مجموع افزایش بازده مواجه شدند. با بررسی نتایج بین SiO_2 ائروزیل و SiO_2 نانو تفاوت چندانی بین آن‌ها مشاهده نشد. کاتالیزگرهای بر پایه SiO_2 نانو، درصد تبدیل‌های پایین‌تر و انتخاب‌پذیری بالاتری را نسبت به SiO_2 ائروزیل نشان دادند.

ارتباط این نتایج با ساختار SiO_2 ائروزیل و SiO_2 نانو کار بسیار دشواری بود. بنابراین در ادامه تست‌های راکتوری برای دستیابی به بهترین کاتالیزگر، SiO_2 ائروزیل و SiO_2 نانو به عنوان فازهای فعال استفاده شدند تا اختلاف در عملکرد آن‌ها در صورت وجود قابل مشاهده باشد.

آزمایش‌ها مورد نیاز بود. برای رسیدن به این مقدار، فاز فعال برابر ۵ گرم در نظر گرفته شده و بقیه مواد بر پایه آن‌ها محاسبه شد. بعد از انجام تست راکتوری هر یک از کاتالیزگرهای ساخته شده و آنالیز محصول‌ها، نتایج تست این کاتالیزگرها نیز ارائه شده است (جدول ۳).

جدول ۱- پارامترهای قابل تغییر در ساختار کاتالیزگر برای رسیدن به کاتالیزگر با بهترین عملکرد.

نوع پارامتر	موارد تغییر
نوع فاز فعال	نانو تیتانیم دی‌اکسید (روتیل)
	نانوسیلیکون دی‌اکسید
	سیلیکون دی‌اکسید ائروزیل
بهبود دهنده‌های اسیدی	باریم
	سزیم
	ایتیریم
بهبوددهنده بازی	فسفر
مجموع سایت‌های اسیدی و بازی	تغییر میزان کلیه بهبود دهنده‌ها
دمای کلسیناسیون ($^{\circ}C$)	۵۰۰
	۶۰۰
	۸۰۰
تغییرات نسبت سایت‌های اسید و باز	تغییرات نسبت بهبود دهنده‌های بازی به اسیدی
شرایط عملیاتی	تغییرات سرعت خوراک
	تغییر اندازه ذرات کاتالیزگر در بستر
	دمای واکنش
	حجم کاتالیزگر موجود در بستر

جدول ۲- مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله اول (گرم)* و درصد تبدیل ایزوپروپانول آمین و انتخاب‌پذیری ۲-متیل آزیریدین برای کاتالیزگرها.

شماره	ساختار	پایه (۵ گرم)	$(NH_4)_2HPO_4$	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$CsNO_3$	درصد تبدیل	انتخاب‌پذیری	بازده (%)
۱	Si_1	SiO_2 (نانو)	-	-	-	۵۱/۳	۴۱/۹	۲/۵
۲	$Si_1-P_{0.08}-Y_{0.01}-Cs_{0.1}$	SiO_2 (نانو)	۰/۵۸	۰/۲۱	۱/۶۲	۲۴/۳	۶۵/۸	۱۶/۰
۳	$Si_1-P_{0.08}-Cs_{0.1}$	SiO_2 (نانو)	۰/۵۸	-	۱/۶۲	۲۴/۷	۶۲/۶	۱۵/۴
۴	Ti_1	TiO_2 (نانو)	-	-	-	۷۶/۶	۱/۴	۱/۱
۵	$Ti_1-P_{0.08}-Y_{0.01}-Cs_{0.1}$	TiO_2 (نانو)	۰/۷۷	۰/۱۶	۱/۲۱	۵۸/۴	۱۲/۳	۷/۲
۶	$Ti_1-P_{0.08}-Cs_{0.1}$	TiO_2 (نانو)	۰/۷۷	-	۱/۲۱	۵۶/۱	۱۱/۹	۶/۷
۷	Si_1	SiO_2 (ائروزیل)	-	-	-	۸۳/۱	۱۱/۷	۹/۷
۸	$Si_1-P_{0.08}-Y_{0.01}-Cs_{0.1}$	SiO_2 (ائروزیل)	۰/۵۸	۰/۲۱	۱/۶۲	۴۱/۱	۴۰/۸	۱۶/۸
۹	$Si_1-P_{0.08}-Cs_{0.1}$	SiO_2 (ائروزیل)	۰/۵۸	-	۱/۶۲	۲۵/۷	۵۰/۱	۱۲/۹

*در تهیه تمامی کاتالیزگرها دمای کلسیناسیون $600^{\circ}C$ بود.

روی کاتالیزگر در مجموع کم شود تا انتخاب پذیری کاتالیزگر در این واکنش زیاد شود. از این رو مجموع نسبت اتمی بهبود دهنده‌های اسیدی یعنی باریم و سزیم به بهبوددهنده بازی یعنی فسفر ۰/۰۸ به ۰/۰۶ در نظر گرفته شد تا نتایج بهتری برای واکنش حاصل شود. مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله دوم و نتایج تست راکتوری در جدول (۴) آمده است.

نتایج نشان می‌دهد که بهترین دما برای کلسیناسیون 600°C است. با افزایش دمای کلسیناسیون درصد تبدیل کاهش و از طرفی انتخاب پذیری افزایش یافته است. پیش‌بینی می‌شود با افزایش دمای کلسیناسیون پیوند بین مواد بهبوددهنده و فاز فعال قوی‌تر شده و سایت‌های اسیدی و بازی بهبود یافته است، یعنی قدرت اسیدی و بازی کاتالیزگر کمتر می‌شود. همچنین با افزایش دمای کلسیناسیون تغییرات حفره‌های نانو کاتالیزگر به سمتی است که موجب بهبود انتخاب پذیری کاتالیزگر می‌شود. اما با افزایش دمای کلسیناسیون درصد تبدیل، بیشتر کاهش می‌یابد که می‌توان آن را با پوشش بیشتر سطح توسط بهبود دهنده‌ها و کاهش اثر فاز فعال اصلی توجیه کرد.

در مرحله چهارم هدف تغییر سازمان یافته نسبت‌های اتمی مختلف مواد موجود روی کاتالیزگر است تا بهترین نتیجه حاصل شود. با توجه به نتایج سه مرحله قبل، در این مرحله نیز برای تهیه کاتالیزگرها از باریم، سزیم و فسفر استفاده شد. برای این مرحله پنج کاتالیزگر طراحی شد. میزان مواد مورد استفاده برای تهیه ۵ گرم از کاتالیزگرهای مختلف و نتایج تست راکتوری آن‌ها در جدول (۵) آمده است.

در مرحله دوم برای یافتن بهترین بهبوددهنده اسیدی از بین سزیم و باریم با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله اول، ایتیریم و فاز فعال TiO_2 از سنتز کاتالیزگر حذف شد. با توجه به اینکه مراجع موجود در سنتز آزیریدین نشان می‌دهند که باریم نیز تأثیر بسیار قابل قبولی بر روی عملکرد کاتالیزگر در این واکنش داشته است، از باریم برای تهیه کاتالیزگرها استفاده شد. در این مرحله کاتالیزگرها با حضور بهبوددهنده فسفر و باریم با نسبت‌های اتمی ذکر شده قبلی و از فاز فعال SiO_2 به دو صورت ائروزیل و نانو تهیه شدند. مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله دوم و نتایج تست راکتوری در جدول (۳) آمده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از این مرحله می‌توان به این نتیجه رسید که به عنوان بهبود دهنده، باریم جایگزین خوبی برای سزیم نیست.

در مرحله سوم برای یافتن دمای کلسیناسیون بهینه، بر اساس مطالعات انجام شده از میان دمای کلسیناسیون $500-700$ [۱۶]، 500 [۱۵] و 600 [۲۸] درجه سلسیوس گزارش شده برای سنتز آزیریدین با توجه به این که دمای واکنش در بیشترین حالت 450°C بوده و اکثر کاتالیزگرها در حدود 100°C بالاتر از دمای واکنش کلسینه می‌شوند، سه دمای کلسیناسیون 500 ، 600 و 800 درجه سلسیوس برای سه کاتالیزگر مختلف در نظر گرفته شد. همچنین با توجه به نتایج دو مرحله قبل، در این مرحله از باریم و سزیم به عنوان بهبوددهنده استفاده شد. از آنجایی که سزیم عملکرد قابل قبول تری نسبت به باریم داشته است به نسبت ۳ به ۱ روی کاتالیزگر تلقیح شدند. با توجه به نتایج مرحله اول، بهتر است که میزان فسفر و سزیم و باریم

جدول ۳- مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله دوم (گرم) و نتایج تست راکتوری.*

شماره کاتالیزگر	ساختار	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	درصد تبدیل	انتخاب پذیری	بازده (%)
۱۰	$\text{Si}_1(\text{aero})\text{-P}_{0.08}\text{-Ba}_{0.1}$	۰/۷۰۸	۱/۷۵۱	۹۶/۳	۲/۱	۲/۱
۱۱	$\text{Si}_1(\text{nano})\text{-P}_{0.08}\text{-Ba}_{0.1}$	۰/۷۰۸	۱/۷۵۱	۸۸/۳	۳/۲	۲/۸

* در تهیه تمامی کاتالیزگرها دمای کلسیناسیون 600 درجه سلسیوس بود.

جدول ۴- مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله سوم (گرم) و نتایج تست راکتوری.*

شماره کاتالیزگر	ساختار	درصد تبدیل	انتخاب پذیری	بازده (%)	دمای کلسیناسیون ($^{\circ}\text{C}$)
۱۲	$\text{Si}_1\text{-P}_{0.06}\text{-Ba}_{0.02}\text{-Cs}_{0.06}$	۷۵/۵	۷/۸	۵/۹	۵۰۰
۱۳	$\text{Si}_1\text{-P}_{0.06}\text{-Ba}_{0.02}\text{-Cs}_{0.06}$	۷۵/۲	۳۵/۰	۱۸/۳	۶۰۰
۱۴	$\text{Si}_1\text{-P}_{0.06}\text{-Ba}_{0.02}\text{-Cs}_{0.06}$	۲۶/۱	۵۵/۳	۱۴/۴	۸۰۰

* در تهیه کاتالیزگرها از فاز فعال SiO_2 به صورت نانو استفاده شد، مقدار باریم نیترات، سزیم نیترات و دی‌آمونیم هیدروژن فسفات به ترتیب ۰/۴۳، ۰/۹۷ و ۰/۶۶ گرم بود.

جدول ۵- مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزگرهای مرحله چهارم (گرم) و نتایج تست راکتوری *

شماره کاتالیزگر	ساختار	(NH ₄) ₂ HPO ₄	Ba(NO ₃) ₂	CsNO ₃	درصد تبدیل	انتخاب پذیری (%)	بازده (%)
۱۵	Si ₁ (aerosil)-P _{0.06} -Ba _{0.02} -Cs _{0.06}	۰/۱۶۶	۰/۴۳	۰/۹۷	۴۵/۶	۳۵/۳	۱۶/۱
۱۶	Si ₁ (aerosil)-P _{0.06} -Ba _{0.04} -Cs _{0.04}	۰/۱۶۶	۰/۸۷	۰/۱۶۵	۳۴/۴	۱۹/۰	۶/۵
۱۷	Si ₁ (aerosil)-P _{0.03} -Ba _{0.01} -Cs _{0.03}	۰/۳۳	۰/۲۲	۰/۱۶۸	۲۴/۵	۴۴/۱	۱۰/۸
۱۸	Si ₁ (nano)-P _{0.083} -Ba _{0.021} -Cs _{0.083}	۰/۹۲	۰/۶۱	۱/۳۴	۴۰/۱	۳۴/۳	۱۳/۸
۱۹	Si ₁ (aerosil)-P _{0.02} -Ba _{0.006} -Cs _{0.018}	۰/۲۲	۰/۱۳۱	۰/۲۹۴	۲۷/۰	۴۵/۵	۱۲/۳

* کاتالیزگرها در دمای ۶۰۰ °C کلسینه شدند.

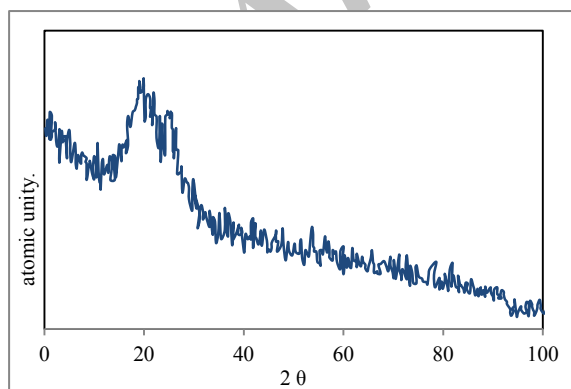
ولی انتخاب پذیری به شدت پایین آمده است و در مجموع بازده کم شده است. با زیاد شدن درصد ایزوپروپانول آمین بازده کم شده است که قابل پیش بینی بوده است؛ چون ممانعت ایزوپروپانول آمین بیشتر می شود. با ریز کردن ذرات کاتالیزگر بازده در حدود ۵ درصد زیاد شده است، که خود نشان دهنده مقاومت انتقال جرم در مقابل واکنش است.

بررسی نتایج نشان می دهند که کاتالیزگر شماره ۱۲ با ساختار Si₁-P_{0.06}-Ba_{0.02}-Cs_{0.06} که از فاز فعال نانو ذره در آن استفاده شده است؛ با شرایط عملیاتی ۱۰۰۰ hr⁻¹، دمای واکنش ۴۰۰ °C و اندازه کاتالیزگرهای ریزتر (مش ۲۵-۴۰) و درصد کمتر ایزوپروپانول آمین در خوراک بهترین عملکرد را داشته و دارای بالاترین بازده بود (حدود ۲۵ درصد).

۲-۳- تعیین مشخصات کاتالیزگر

۳-۱-۲-۳- نتایج XRD

روش پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) از روش های آنالیز ساختاری مواد است که اطلاعاتی در مورد ساختار بلوری، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه ها، جهت گیری های اصلی در بلورها و ویژگی های فیزیکی مواد ارائه می دهد. در شکل (۵)، XRD نمونه کاتالیزگر Si₁-P_{0.06}-Ba_{0.02}-Cs_{0.06} آمده است. همان طور که مشخص است، ساختار کلی نانو ذرات به صورت آمورف است و تأثیر سزیم، باریم و فسفر روی ساختار کاتالیزگر ناچیز است و به خوبی روی سطح کاتالیزگر پخش شده اند.

شکل ۵- XRD نمونه کاتالیزگر Si₁P_{0.06}Ba_{0.02}Cs_{0.06}

کاتالیزگر ۱۵ در واقع همان کاتالیزگر ۱۲ است که فقط فاز فعال آن از SiO₂ نانو ذره به SiO₂ ائروزیل تغییر پیدا کرده است. در کاتالیزگر ۱۶ با ثابت بودن مقدار مجموع سایت های اسیدی به سایت های بازی، نسبت سزیم به باریم عوض شده است و برابر ۱ شده است. در کاتالیزگر ۱۷ میزان کلی بهبود دهنده ها روی سطح نسبت به کاتالیزگر ۱۲ به نصف کاهش پیدا کرده است، تا تأثیر آن روی انتخاب پذیری و درصد تبدیل مشاهده شود. در کاتالیزگر ۱۸ در واقع این میزان بهبود دهنده ها افزایش یافته تا تأثیر آن نیز مشاهده شود و در کاتالیزگر ۱۹ سعی شده است با کاهش بسیار زیاد بهبود دهنده، تأثیر آن روی عملکرد کاتالیزگرها در واکنش نشان داده شود. در واقع با تغییر میزان بهبود دهنده ها در حالت های مختلف میزان اسیدی و بازی سایت های سطحی تغییر کرده و عملکرد متفاوتی را در حین واکنش نشان می دهند. بررسی این پنج کاتالیزگر نشان می دهد که بهترین عملکرد با کاتالیزگر ۱۲ بوده است که در مرحله سوم ساخته شده است. با تغییر فاز فعال به ائروزیل میزان بازده کاهش پیدا کرده است. بررسی نتایج حاصل از این ۱۹ کاتالیزگر، نشان می دهد که سیلیسیم دی اکسید نانو ذره اندکی عملکرد بهتری نسبت به سیلیسیم دی اکسید ائروزیل دارد. اما کاتالیزگر ۱۶ همان نتایج مرحله دوم را نشان داد که تأثیر سزیم روی عملکرد کاتالیزگر بیشتر از باریم است. کاهش میزان بهبود دهنده ها روی سطح باعث نشد که عملکرد کاتالیزگر بهتر شود. کاتالیزگر ۱۷ و ۱۹ به خوبی این نتیجه را نشان می دهند. اما کاتالیزگر ۱۸ نیز این نکته را نشان می دهد که با افزایش میزان بهبود دهنده ها عملکرد بهتر نمی شود.

مرحله پنجم یافتن شرایط عملیاتی بهینه برای واکنش است، بعد از تعیین بهترین کاتالیزگر، باید شرایط عملیاتی سیستم واکنش را تغییر داد تا به بیشترین بازده رسید. در این مرحله پارامترهای سرعت خوراک، حجم بستر، زمان ماند، نسبت خوراک، دما، اندازه ذرات کاتالیزگر در بستر، فشار. در این مرحله ۴ آزمایش انجام شد که نتایج تست راکتوری این آزمایش ها در جدول (۶) آمده است.

نتایج تست راکتوری نشان می دهند که با کم کردن سرعت و افزایش زمان ماند، بازده افزایش نمی یابد که احتمال دارد در اثر کانالیزه شدن جریان روی بستر بوده باشد، چون چنین نتیجه ای در مش پایین تر مشاهده نشد. با افزایش دما محصول های جانبی زیاد و درصد تبدیل نیز بالا رفته است،

¹ X-ray diffraction

جدول ۶- تغییرات شرایط عملیاتی.

شماره آزمایش	نوع تغییر و شدت آن	درصد تبدیل	انتخاب پذیری (%)	بازده (%)
۱	کم کردن سرعت خوراک $50 \cdot \text{hr}^{-1}$	۵۶/۷	۱۴/۴	۸/۲
۲	افزایش دمای راکتور به ۴۷۰ درجه سلسیوس	۸۳/۵	۱۱/۳	۹/۵
۳	زیاد شدن درصد ایزوپروپانول آمین در خوراک به میزان ۲۰ درصد	۸۵/۲	۱/۲	۱/۰
۴	کاهش اندازه ذرات کاتالیزگر در بستر به مش بین ۲۵ تا ۴۰	۴۷/۰	۴۷/۳	۲۲/۲

۳-۲-۲- نتایج TEM و SEM

ریخت شناسی کاتالیزگر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه^۱ (FE-SEM) یکی از ابزارهای توانمند در بررسی ریخت شناسی مواد می باشد. این ابزار نوعی میکروسکوپ الکترونی است که در آن پرتوهای الکترونی با انرژی زیاد سطح نمونه را به صورت خطی روبش می کنند. در این فرایند الکترون ها با اتم های سطح نمونه برهم کنش کرده و موجب پیدایش سیگنال می شوند. این سیگنال ها اطلاعاتی در مورد ریخت شناسی ساختار، ترکیب و خصوصیت های دیگری از نمونه را ارائه می دهند.

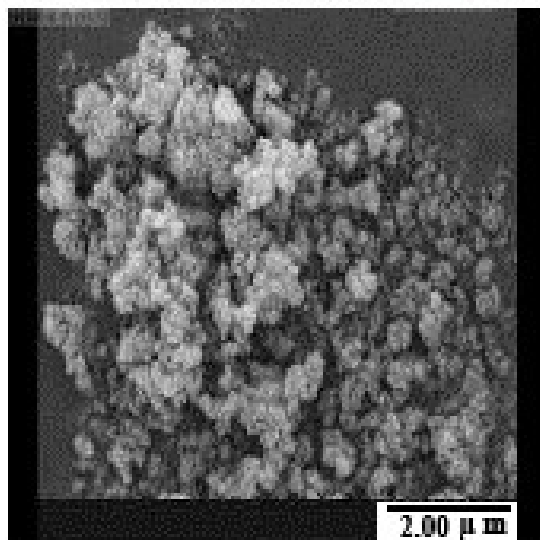
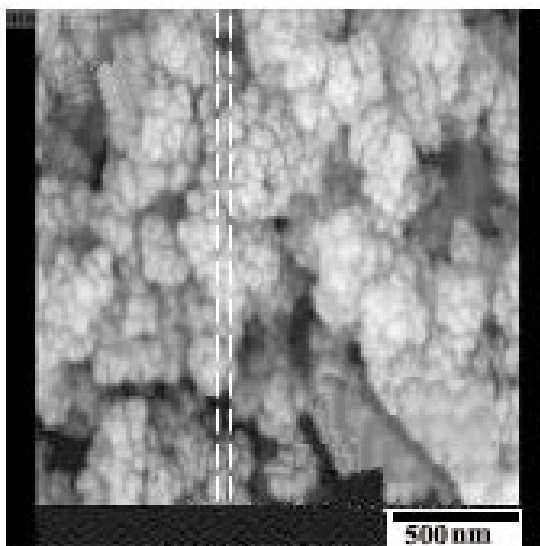
تصویرهای FE-SEM مربوط به کاتالیزگر شماره ۱۲ با ساختار $\text{Si}_1\text{P}_{0.06}\text{Ba}_{0.02}\text{Cs}_{0.06}$ در شکل (۶) نشان داده شده است. این تصویرها نشان می دهند که این کاتالیزگر شامل ذره های نانو و میکرومیتری شکل و به صورت خوشه ای هستند و دارای تخلخل می باشند. اندازه ابعاد زیر ۵۰ nm می باشد.

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مناسب ترین ابزار برای مشاهده توزیع یکنواخت نانو ذره ها، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM) می باشد. تصویر TEM مربوط به کاتالیزگر ۱۲ در شکل (۷) مشاهده می شود. با توجه به این شکل باز هم خوشه ای بودن کاتالیزگر و متخلخل بودن آن کاملاً مشخص است. اندازه ذرات آن نیز حدود ۲۰ نانومتر قابل مشاهده است. در این اشکال پخش شدگی خوب ذرات بهبوددهنده روی سطح نیز کاملاً مشخص است.

۳-۳- نتایج BET

آنالیز BET اطلاعات فراوانی در مورد ساختار تخلخل های کاتالیزگر در اختیار می گذارد. مساحت سطح ویژه، حجم حفره و اندازه حفره کاتالیزگر شماره ۱۲ با استفاده از تئوری BET به ترتیب $118/45 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $0.532 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $179/78 \text{ \AA}$ به دست آمد. با توجه به نتایج آنالیز BET می توان دریافت که میزان سطح ویژه کاتالیزگر با افزایش مواد بهبود دهنده کاهش پیدا کرده است، که این عامل در حجم و

اندازه ذرات حفره ها نیز به طور کامل مشخص است. همچنین، میزان سطح ویژه گزارش شده با سطح ویژه گزارش شده توسط شرکت فروشنده فاز فعال کاتالیزگر تقریباً در یک محدوده است.

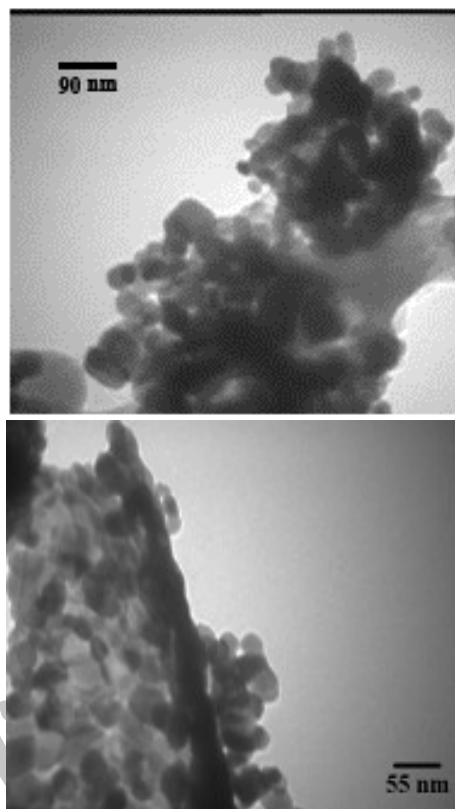


شکل ۶- تصویرهای FE-SEM کاتالیزگر (۱۲).

1- Field Emission Scanning Electron Microscope
2- Transmission Electron Microscopy

مراجع

- [1] Roark, D. N.; Mc Kusick, B. C.; Steuerle, U. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2005.
- [2] <http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/profiles/methylaziridine.pdf>, 2011.
- [3] Allen, H. C. "Composite Solid Propellant with Additive to Improve the Mechanical Properties Thereof"; US Patent 3,745,074, 1973.
- [4] Atkinson, R. S.; Rees, C. W. "Reactive Intermediates. Part VII. Oxidation of 3-Amino Benzoxazolin-2-one; Stereospecific Addition of the Amino-nitrene to Olefins"; J. Chem. Soc. 1969, 772-778.
- [5] Shustov, G. V.; Krutius, O. N.; Voznesensky, V. N.; Chervin, I. I.; Eremeev, A. V.; Krostyanovsky, R. G.; Polyak, F. D. "Asymmetric Nitrogen-LXXI. Asymmetric Synthesis and Lactonization of 1- β -Hydroxyalkylaziridine-2-carboxylic Esters into 4-Oxa-1-azabicyclo[4.1.0]heptan-5-ones"; Tetrahedron 1990, 46, 6741-6752.
- [6] Garner, P.; Dogan, O.; Pillai, S. "Auxiliary Mediated Synthesis of Aziridine-2-carboxylic Acid Derivatives"; Tetrahedron Lett. 1994, 35, 1653-1656.
- [7] Williams, A. L.; Johnston, J. N. "The Brønsted Acid-catalyzed Direct Aza-Darzens Synthesis of *N*-Alkyl *cis*-Aziridines"; J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 1612-1613.
- [8] Ochiai, M.; Kitagawa, Y. "Reaction of Monocarbonyl Iodonium ylides with Activated Imines: Stereoselective Synthesis of *trans*- and *cis*- α,β -Aziridino Ketones"; Tetrahedron Lett. 1998, 39, 5569-5570.
- [9] O'Brien, C. "The Rearrangement of Ketoxime *O*-Sulfonates to Amino Ketones (The Neber Rearrangement)"; Chem. Rev. 1964, 64, 81-89.
- [10] Atkinson, R. S.; Coogan, M. P.; Lochrie, I. S. T. "Desilylative Elimination of the Quinazolinone Ring from 1-(4-Oxoquinazolin-3-yl)-2-silylaziridines; Preparation of an N-H Aziridine in High Enantiomeric Excess by *in situ* Nucleophilic Addition to the Derived Azirine"; J. Chem. Soc. Perk. T1, 1997, 897-900.
- [11] Legters, J.; Thijs, L.; Zwanenburg, B. "A Convenient Synthesis of Optically Active 1*H*-Aziridine-2-carboxylic acids (Esters)"; Tetrahedron Lett. 1989, 30, 4881-4884.
- [12] Serafin, S. V.; Zhang, K.; Aurelio, L.; Hughes, A. B.; Morton, T. H. "Decomposition of Protonated Threonine, Its Stereoisomers, and Its Homologues in the Gas Phase: Evidence for Internal Backside Displacement"; Org. Lett. 2004, 6, 1561-1564.
- [13] Campbell, K. N.; Campbell, B. K.; McKenna, J. F.; Chaput, E. P. "The Action of Grignard Reagents on Oximes. III. The Mechanism of the Action of Arylmagnesium Halides on Mixed Ketoximes. A New Synthesis of Ethyleneimines"; J. Org. Chem. 1943, 8, 103-109.
- [14] Wenker, H. "The Preparation of Ethyleneimine from Monoethanolamine"; J. Am. Chem. Soc. 1938, 67, 2328.
- [15] Ueshima, M.; Shimasaki, Y.; Ariyoshi, K.; Yano, H.; Tsuneki, H. "New Vapor Phase Process for Synthesis of Ethyleneimine by Catalytic Intramolecular Dehydration of Monoethanolamine"; In Proc. of the 10th International Congress on Catalysis, 1992, Budapest, Hungary, 2447-2450.
- [16] Agawa, T.; Yoshiki, O.; Hotta, K. "Ethyleneimine"; JP patent 75,10593, 1975. Chem. Abstr. 83: 163983a.
- [17] Childress, D. L.; Hayes, W. V. "Dehydration Catalyst for Making Ethyleneimine"; US Patent 4,301,036, 1981.



شکل ۷- تصویر TEM کاتالیزگر ۱۲ با ساختار $\text{Si}_1\text{P}_{0.06}\text{Ba}_{0.02}\text{Cs}_{0.06}$

۴- نتیجه گیری

در حال حاضر روشی که برای تولید ۲-متیل آزیریدین در ایران ارائه شده، استفاده از روش ونکر می باشد که در دو مرحله زمان بر صورت می گیرد. زمان طولانی واکنش، تعداد تجهیزات زیاد مورد نیاز، بازده پایین واکنش، استفاده از مواد واسطه با قیمت قابل توجه و حجم پساب زیاد باعث افزایش قیمت تمام شده محصول و نیاز به سرمایه گذاری اولیه بالا می گردد. این در حالی است که در فرایند تولید کاتالیزگری تنها ماده اولیه ایزوپروپانول آمین و گاز نیتروژن (به عنوان رقیق کننده و قابل بازگشت به سیستم) می باشد. به علاوه زمان کوتاه تولید، حجم تجهیزات در مقایسه با روش های تولید موجود و پساب ناچیز باعث کاهش قیمت تمام شده محصول و نیاز به سرمایه گذاری اولیه کمتر می گردد. از بین کالیزگرهای تهیه شده نتایج تست کاتالیزوری نشان داد که کاتالیزگر شماره ۱۲ با ساختار $\text{Si}_1\text{P}_{0.06}\text{Ba}_{0.02}\text{Cs}_{0.06}$ که از فاز فعال نانو ذره در آن استفاده شده است؛ با شرایط عملیاتی 1000 hr^{-1} ، دمای واکنش 400°C و اندازه کاتالیزگرهای ریزتر (مش ۲۵-۴۰) و درصد کمتر ایزوپروپانول آمین در خوراک بهترین عملکرد را داشته و دارای بالاترین بازده است. تهیه ۲-متیل آزیریدین در بهترین حالت با بازده ۲۵ درصد به دست آمد. آنالیزهای XRD، TEM، SEM و BET برای تعیین و تشخیص ساختار مناسب ترین کاتالیزگر شماره ۱۲ انجام شد.

- [24] Shimasaki, Y.; Tsuneki, H.; Hino, Y.; Yano, H.; Ueshima, M. "Catalyst for Vapor Phase Intramolecular Dehydration Reaction of Alkanolamines"; US Patent 4,774,218, 1988.
- [25] Hino, Y.; Shimasaki, Y.; Ueshima, M. "Process for Preparing Cyclic Amines"; EP patent 0227461, 1987.
- [26] Oka, Y.; Takematsu, K. "Process for the Preparation of Aziridine Compounds and Vapor Phase Reaction Process"; US Patent 6,566,534, 2003.
- [27] Oka, Y.; Takematsu, K. "Method for Production of Aziridines and N-Vinylamides"; US Patent 6,924,378, 2005.
- [28] Hino, Y.; Shimasaki, Y.; Ueshima, M. "Vapor Phase Intramolecular Dehydration Reaction of Alkanolamines"; US Patent 4,841,060, 1989.
- [18] Hayes, W. V.; Childress, D. L. "Catalyst for Preparation of Ethylenimine"; US Patent 4,289,656, 1981.
- [19] Ramirez, E. G. "Catalyst for Preparation of Ethylenimine"; US Patent 4,337,175, 1982.
- [20] Ramirez, E. G. "Method for Preparing a Catalyst for the Dehydration of an Alkanolamine"; US Patent 4,477,591, 1984.
- [21] Tanabea, K., Hölderich, W. F. "Industrial Application of Solid Acid-base Catalysts"; Appl. Catal. A-Gen. 1999, 181, 399-434
- [22] Tsuneki, H. "Acid-Base Catalysis: on the Example of Ethylenimine Production"; Appl. Catal. A-Gen. 2001, 221, 209-217.
- [23] Hayes, W. V.; Childress, D. L. "Process for the Preparation of Ethylenimine"; US Patent 4,358,405, 1982.

Archive of SID