محبه علمی-پژوہش مواد پرانرژی سال نهم-شاره ۲-شاره پایپ ۲۳-پاینر ۹۳: ص۲۵-۱۵

سنتز ۲ – متیل آزیریدین با استفاده از نانوکاتالیزگرهای بر پایه SiO₂ از طریق فر آیند آبزدایی درون مولکولی در فاز گازی

فاطمه ابریشمی"، حامد رشیدی مقدم ^۲، حسین دهقانی^۳

۱- استادیار ۳- دانشجوی دکترا دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران ۲- محقق دانشگاه صنعتی شریف (تاریخ وصول: ۹۳/۰۶/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۱۹)

چکیدہ

یکی از موادی که تلاش بسیاری در کاهش هزینه های تولید آن به عنوان ماده حد واسط در صنایع گوناگون می شود، ۲- متیل آزیریدین است. کاربرد این ماده در صنایع دفاعی در سوخت جامد موشک های دور برد قابل ملاحظه است. از میان روش هایی که در مقیاس صنعتی برای تولید آن گزارش شده است، روش ونکر کاربرد گسترده ای دارد. اما در دو دهه اخیر، آبگیری از آلکانول آمین ها در فاز گازی بر بستر کاتالیزگر جایگزین این روش شده است، چرا که روش ونکر کاربرد گسترده ای دارد. اما در دو دهه اخیر، آبگیری از آلکانول آمین ها در فاز گازی بر بستر کاتالیزگر جایگزین این روش شده است، چرا که روش ونکر از معایبی نظیر طولانی بودن مراحل فرایند، هزینه بر بودن تولید، حجم زیاد پساب و ...برخوردار است. در این مطالعه ۲- متیل آزیریدین از آبزدایی ایزوپروپانول آمین در حضور نانو کاتالیزگرهای بر پایه SiO 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 معلی تعلین و تعالی بر یوان تو تعلیش می اختالیزگرهای تهای ته می از در انتخاب کاتالیزگر با کارایی بالا، آنالیزهای SEM، دمای و تعایر این تعیین و تشخیص ساختار آن انجام شد. در این فرایند کاتالیزگر با ساختار می SinPooßBa_{0.02}Cs_{0.0} بالاترین بازده است.

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

Synthesis of 2-Methylaziridine Using SiO₂-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 SiO₂ 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 Si₁P_{0.06}Ba_{0.02}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 نیتروژندار هستند. دو عضو مهم این خانواده، آزیریدین (اتیلنایمین) و ۲- متیل آزیریدین (پروپیلن ایمین) 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 اتیلن ایمین در سال ۱۹۳۸ در آلمان شروع شد[1].

۲- متیل آزیریدین مایع روغنی بیرنگ، با بویی شبیه آمین های آليفاتيك بوده و قابل امتزاج با آب و نيز قابل حل در اتانول است. اين ماده قابل اشتعال اگر در هوا بسوزد، دودزاست. به آسانی پلیمریزه می شود و با هیدرولیز شدن در محلول های آبی یا هیدروکلریک اسید، به متیل اتانول آمین تبدیل می گردد. در اثر حرارت و تجزیه شدن، دودهای سمی نیتروژن اکسید (NO_x) آزاد میکند. مهم ترین کاربرد آن در اصلاح رزین های لاتکس برای بهبود خواص چسبندگی آن ها می باشد. پلیمرهای اصلاح شده با ۲- متیل آزیریدین یا مشتق های آن، در صنایع چسب، کاغذ و نساجی به کار می روند. همچنین این ماده برای اصلاح رنگهای خاص جهت چسبیدن به سلولز و مشتق های آن در عکاسی و در سنتز رزینهای تبادل یونی و ژلاتینها استفاده می شود [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 پیشرانه جامد مرکب، عوامل پیونددهنده می باشد. این ترکیبها به منظور افزایش چسبندگی میان بایندر و اکسیدکننده در پیشرانه جامد مرکب، به کار می روند و علاوه بر بالا بردن درصد بارگذاری جامد در پیشرانه، مقاومت مکانیکی پیشرانه 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؛ تريس[۱- (۲- متيل)- آزيريدينيل] فسفين اكسيد (MAPO) و ایزوفتالیک -۲- متیل آزیریدین (HX-752) هستند (شکل ۱) [۳].



HX-752 المكل ا- 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[۶-۴]، ایمین[۷ و ۸] و آزیرین[۹ و ۱۰]) و

حلقهزایی (اپوکسیدها [۱۱ و ۱۲]، اکسیمها [۱۳]، ۱، ۲- آمینوالکلها (روش ونک-(۱۴])، ۱، ۲- آمینوهالی- دها (روش گابری-ل[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.



از بین روش های 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 تجهیـزات زیـاد، بـزرگ بـودن واحـد و در نتیجـه سرمایهگذاری بالا.

۲) مدت زمان زیاد فرایند (حدود ۲۴ ساعت)
۳) سمیت بسیار زیاد آزیریدین، مدت زمان زیاد فرایند و احتمال آلودگی محیط
۹) استفاده از مواد واسطه و کمکی دیگر (سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید)
۵) انرژی بری بالای فرایند (بخار ² ۱۵۰ و سیال سرد ² ۵۰-، سیستم خلأ و ...)
۶) حجم بسیار زیاد پساب تولید شده (تقریباً ۳۰۰ لیتر به ازای تولید ۱۰ کیلوگرم آزیریدین).

۱–۳– آبگیری از آلکانولآمینها در فاز بخار و کاتالیزگرهای مورد استفاده

واکنش آبگیری 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[۲۱–۱۹]

استفاده شده است. واکنش کلی این فرآیند کاتالیزگری بـه صـورت زیـر است (شکل ۳).



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: SiO₂، SiO₂، V₂O₅، SnO₂ ، CeO₂ SnO₂ ، CeO₂ این دسته از کاتالیزگرها با کلسینه کردن هر Si-Xm-Pn-Op این دسته از کاتالیزگرهای دوتایی^۲ SiO₂ . Si-Xm-Pn-Op دوتایی خاکی): در این دسته از کاتالیزگرها col (X= فلز قلیایی یا قلیایی خاکی): در این دسته از کاتالیزگرها col محلول های آبی هیدروکسید یا نیترات فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی در دمای اتاق مخلوط میشود. مخلوط دوغاب مانند به دست آمده در دمای اتاق مخلوط میشود. محلوط دوغاب مانند به دست آمده در دمای اتاق مخلوط میشود. مخلوط دوغاب مانند به دست آمده در دمای اتاق مخلوط میشود. ۳- کاتالیزگرهای ترکیبی (سهتایی)^۲ ماین در این دسته از کاتالیزگرها نیز col با محلولهای آبی هیدروکسید یا مخلوط دوغاب به دست آمده با محلول آبی آمونیوم فسفات مخلوط مخلوط دوغاب به دست آمده با محلول آبی آمونیوم فسفات مخلوط شده و در دمای Col مخلوط دوغاب به دست آمده با محلول آبی آمونیوم فسفات مخلوط مخلوط دوغاب به دست آمده با محلول آبی آمونیوم فسفات مخلوط مدل مای مدت ۲ ساعت در هوا کلسینه میشوند.

این روش جدیدترین و با صرفهترین روش تولید آزیریدینها است، که در حال گسترش می باشد. با استفاده از این کاتالیز گرها کمپانی شوکوبای ، تولید اتیلن ایمین را در مقیاس صنعتی در سال ۱۹۹۰ آغاز کرد[۲۲]. این روش از مزایای زیر برخوردار است.

- فرایند دو مرحله ای تولید و جداسازی
- ۲) ایزوپروپانول تنها ماده اولیه مورد نیاز و استفاده از گاز N₂ به
 عنوان رقیق کننده و قابل باز گشت 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) پساب تولیدی قابل چشم پوشی نسبت به روش ونکر
 - ۷) مصرف انرژی پایین تر نسبت به روش ونکر

 ۸) مهم تر اینکه با توجه به جدید بودن این روش در دنیا و مزایای آن، روش آبزدایی از آلکانول آمینها در فاز گازی به عنوان روش تجاری تولید (جایگزین روش ونکر) محسوب می شود [۱۶، ۲۷–۲۳].

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 ۲-۱- مواد و تجهیزات

نانو ذرههای TiO₂ و SiO₂ اندازه ذره به ترتیب ۲۰ و ۱۰ نانومتر و SiO₂ ایروزیل با اندازه ذره ۲۲ 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 مجهز به ستون DB-WAX column- 50 m 0.2 mm 0.2 μе ستون: C[•] ۹۰؛ دمای نهایی ستون: C[•] ۲۰۲؛ سرعت برنامه دمای اولیه ستون: C[•] ۴۰؛ دمای نهایی ستون: C[•] ۲۰۰؛ سرعت برنامه دمایی: ایکس به کمک پرتو Chall دستگاه دیفراکتومتر MP کروستر و دمای تزریق: C[•] ۲۵۰ تنظیم شدند. الگوی پراش اشعه ایکس به کمک پرتو CuKa دستگاه دیفراکتومتر MP جریان MP و ولتاژ k۰ k۷ ثبت شد. ریختشناسی سطح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (Fe-SEM) با دستگاه میگروش (SBET) تعیین شد. ایزوترم جذب – واجذب و مساحت سطح ویژه (SBET) از مطالعات جذب نیتروژن با استفاده از سیستم Micro

۲-۲- ساخت کاتالیزگرها

ابتدا نمک دی آمونیوم هیدروژن فسفات در آب در دمای C°۸۰–۷۰ حل شد و سپس TiO2 و یا SiO2 به عنوان فاز فعال اصلی به محلول اضافه گردید. میزان آب اضافه شده اهمیتی برای سنتز ندارد، ولی بهتر است سازنده به حالت ژلهای در آمد، بشر حاوی پیش سازنده در آون در دمای C° ۲۰ به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد، تا کاملاً خشک شود. سپس در داخل کوره با قابلیت تنظیم دمایی قرار گرفت، تا کاتالیزگر کسینه شود. کلسیناسیون باید تحت هوا به مدت ۲ ساعت در دمای مورت پودری در آید. سپس نمک فلزات (سزیم نیترات ، باریم نیترات و یا ایتریم نیترات) در آب حل شده و سپس کاتالیزگر تلقیح شده با مفسفر که در مرحله قبل تولید شده است، به محلول اضافه شد و فرایند مطابق دستور کار بالا دنبال شد.

¹⁻ Mono Metal Oxide

²⁻ Binary Catalyst

³⁻ Combination or Ternary4- Shokubai

⁴⁻ Shokuł

کاتالیزگر تهیه شده به صورت دستی با استفاده از الک بین مـش ۹ تـا 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 بـه صورت قرص در آورده و سپس خرد کرد. کاتالیزگر، شـماره شـده 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 ایزوپرپانول آمین میباشد، ابتدا در کوره پیش گرم کن گرم شدند. پیش گرم کن که در دمای بالای ۲۰ ۲۰۰ قرار دارد، علاوه بر تبخیر ایزوپروپانول آمین، دمای نیتروژن را تا بالاتر از ۲[°] ۲۰۰ افزایش میدهد. به منظور گرم نگاه داشتن خوراک و جلوگیری از متراکم شدن ایزوپروپانول آمین، خروجی از پیش گرم کن تا ورودی به راکتور توسط گرم کن الکتریکی در دمای ۲۰ ۲۰۰ نگاه داشته شد. خوراک در دمای ۲[°] ۲۰۰ 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. - دبی سنج جرمی جهت اندازه گیری میزان گاز نیتروژن ورودی به سیستم جهت رقیقسازی خوراک - پمپ تزريق جهت تزريق ايزوپروپانول آمين مايع به سيستم - کورہ پیش گرمکن جہت بالا بردن دمای خوراک - گرمکن جریان خروجی از پیش گرمکن ورودی به راکتور - دماسنج به منظور اندازه گیری دمای جریان خوراک در مسیر خطوط لوله، دستگاه نشان دهنده و کنترل کننده دما - راكتور كاتاليزگر مجهز به گرمكن قابل كنترل - مبرد شیشهای به منظور میعان محصولها و جداسازی نیتروژن - چیلر برای فراهم کردن دمای ℃۱۰-- فشارسنجها برای اندازه گیری فشار داخل بستر راکتور - گازشور 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 دبی سنج جرمی (FM-1) می شود. با توجه به تنظیمات

صورت گرفته در این تجهیز میزان مورد نیاز نیتروژن به سیستم تزریق و کنترل می گردد. گاز نیتروژن پس از دبی سنج جرمی توسط خط I-I به کوره پیش گرمکن (HX-1) هدایت می شود و در آنجا تا C° ۲۰۰ گرم می شود.

ایزوپروپانول آمین به عنوان خوراک توسط پمپ سرنگی (PUMP-1) به مقدار از پیش تعیین شده به سیستم تزریق شده و توسط خط (2-P) به کوره پیش گرمکن (HX-1) ارسال می شود. ایزوپروپانول آمین پس از ورود به پیش گرمکن تبخیر شده و در خروجی از آن با نیتروژن داغ مخلوط می گردد. بر روی جریان خروجی از پیش گرمکن، ترمومتر (I-MT) تعبیه شده است. دمای پیش گرمکن به نحوی کنترل می شود تا ایزوپروپانول آمین کاملاً به بخار تبدیل شده باشد و با توجه به نقطه جوش آن (℃ ۱۸۰) سعی می گردد دمای خط توسط سیستم کنترل روی ℃ ۲۰۰ نگاه داشته شود.

مخلوط بخارهای ایزوپروپانول آمین و نیتروژن که نسبت حجمی تقریبی ۹۵:۵ درصد را به ترتیب دارند؛ توسط خط (3-۹) که مجهز بـه یـک ژاکـت الکتریکی به منظور گرم نگاه داشتن جریان است، به راکتور کاتالیزگر (1-R) ارسال میگردد. به منظور تأمین درجـه حـرارت لازم در راکتـور، سیسـتم گرم کن راکتور، تعبیه شده است که راکتور کاتالیزگر در میـان آن قـرار دارد. گرم کن راکتور، دمای خوراک ورودی به راکتـور را تـا ۲۰ ۴۵۰ بـالا بـرده و مواد را آماده واکنش میکند. خوراک در ایـن دمـا در حـین عبـور از بسـتر کتالیزگر واکنش میکند. خوراک در ایـن دما در حـین عبـور از بستر نقط (4-۹) از راکتور خارج میشوند. مشابه کوره پیش گرمکن، دمای راکتور است، کنترل میگردد. محصولهای خروجی از راکتور توسط خط (5-۹) بـه مبرد شیشهای نصب شده در سیسـتم (1-۲) ارسـال مـیگردنـد. در مبـرد مدرد شیشهای نصب شده در سیسـتم (1-۲) ارسـال مـیگردنـد. در مبـرد مدره می گردند. قبل از این بخش یک شیر تعبیه شده است (1-۷) تـا بتـوان نمونه گیریهای لازم را جهت نجام آنالیزهای مورد نظر انجام داد



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

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

درصد تبدیل و انتخاب پذیری می شود. در انجام آنالیز بر روی محصول های 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 محصول های 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 بی سولفیت اشباع برای تخریب مقدار باقی مانده مواد خطرناک موجود، به محیط تخلیه شدند.

بعد از چیدمان آزمایشگاهی و سنتز کاتالیزگرها، تست راکتوری از کاتالیزگرها گرفته شد، تا عملکرد آنها در واکنش مشخص شود. راکتور از چیدمان باز شده و کاتالیزگرها تا حجم ۵ میلی لیتر 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 باقی مانده از کلسیناسیون موجود در ساختار کاتالیزگر از آن خارج شود و کاتالیزگر به شرایط ایده آل برای انجام واکنش برسد. در این آزمایشات، جریانی از گاز نیتروژن با سرعت حدود ml/min ۲۰۰ ما دا از روی کاتالیزگر برای مدت ۶۰ - ۳۵ 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 (20T و SiO₂) 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 SiO₂ ائروزیل ^۱ نیز به خاطر ساختار نانو ذراتی و فوم گونهاش استفاده شده است. علاوه بر این نوع SiO₂، SiO₂ نانو ذره هم که البته ذراتی ریز و سطح ویژهای بالاتر از ائروزیل دارد، استفاده شد. از توجه به عملکرد بهتر آن انتخاب شد. تفاوت اصلی این دو فاز در سطح ویژه آنها است. علاوه بر این، تفاوت اصلی این دو فاز در بین فازهای مختلف نانو ذرات 20T (آناتاز^۲ و روتیل^۲)، فاز روتیل با یوجه به عملکرد بهتر آن انتخاب شد. تفاوت اصلی این دو فاز در سطح ویژه آنها نیز وجود دارد. این نانو مواد علاوه بر ایجاد سطح ویژه سطح ویژه آنها نیز وجود دارد. این نانو مواد علاوه بر ایجاد سطح ویژه استفاده شد، تایج بهتری حاصل خواهد شد)، پراکندگی ذرات فعال به استفاده شود، نتایج بهتری حاصل خواهد شد)، پراکندگی ذرات فعال به صورت یکنواخت رهم نتیجه میشود.

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 دی آمونیوم هیدروژن فسفات استفاده شد. علاوه بر این مواد از ایتریم 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.

سزیم و باریم به عنوان بهترین بهبود دهندهها برای عملکرد کاتالیزگر،

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 ایتریم مرحله دوم: یافتن بهترین بهبوددهنده اسیدی از بین سزیم و باریم مرحله سوم: یافتن دمای کلسیناسیون بهینه

مرحله چهارم: یافتن میزان مجموع سایتهای 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 C° ۴۰۰، میزان ایزوپروپانول آمین در خوراک ۵ درصد حجمی و سرعت فضایی^{۴ ۱-}۱۲۰۰ hr 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 ایتریم ترجیح داده شد فقط از سزیم به عنوان بهبوددهنده اسیدی استفاده شود. البته ایتریم 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 SiO₂ و TiO ثابت و به ترتیب برابر ۱/۰ و ۰/۰۸ است. در این مرحله پارامترهایی که تغییر میکنند به دو دسته تقسیم می شوند:

۱) فاز فعـال اصـلی کـه از بـین SiO₂ ، TiO₂ نـانو ذره و SiO₂ ائروزیـل انتخاب میشود.

۲) بهبوددهنده عملکرد کاتالیزگر که دو حالت مختلف (استفاده از ایتریم و عدم استفاده از بهبوددهنده) دارد. نکته مهم در اضافه کردن این بهبوددهنده آن است که نسبت اتمی آنها نسبت به SiO₂ و TiO₂ ثابت و برابر ۱۰/۰۱ 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

¹⁻ Aerosil

²⁻ Anatase 3- Rutile

³⁻ R

⁴⁻ Space velocity

آزمایش ها مورد نیاز بود. برای رسیدن به این مقدار، فاز فعال برابر ۵ گـرم در نظر گرفته شده و بقیه مواد بر پایه آنها محاسبه شـد. بعـد از انجـام تسـت راکتوری هر یک از کاتالیز گرهای ساخته شـده و آنـالیز محصـولهـا، نتـایج تست این کاتالیز گرها نیز ارائه شده است (جدول ۲).

جدول ۱- پارامترهای قابل تغییر در ساختار کاتالیزگر بـرای رسـیدن به کاتالیزگر با بهترین عملکرد.

موارد تغيير	نوع پارامتر
نانو تیتانیم دیاکسید (روتیل)	
نانوسيليكون دىاكسيد	نوع فاز فعال
سيليكون دىاكسيد ائروزيل	
باريم	
سزيم	بهبود دهندههای اسیدی
ايتريم	
فسفر	بهبوددهنده بازى
	مجموع سايتهاى
لغيير ميران لليه بهبود دهندها	اسیدی و بازی
۵۰۰	
۶۰۰	دمای کلسیناسیون (C°)
٨٠٠	
تغییرات نسبت بهبود دهندههای بازی	تغييرات نسبت
به اسیدی	سایتهای اسید و باز
تغييرات سرعت خوراك	
تغییر اندازه ذرات کاتالیزگر در بستر	ثاليم اما ث
دماي واكنش	سرايط عمدياني
حجم کاتالیزگر موجود در بستر	

نتایج به دست آمده از تست راکتوری کاتالیزگرها نشان میدهند که کاتالیزگرهای بر پایه TiO₂ به هیچ عنوان عملکرد خوبی در طی واکنش ندارند. همانطور که ملاحظه میشود، انتخاب پذیری و درصد تبدیل کاتالیزگرها بر پایه TiO₂ کمتر از کاتالیزگرها بر پایه SiO₂ 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، انتخاب پذیری 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 ایتریم به کاتالیزگر باعث بهبود قابل توجه عملکرد واکنش تولید ۲-متیل آزیریدین شود. ولی نتایج نشان میدهند که تغییرات درصد تبدیل و انتخاب پذیری کاتالیزگرهای دارای ایتریم با کاتالیزگرهای بدون ایتریم کاملاً نزدیک به یکدیگر بوده و حتی در مواردی پایین تر است، بنابراین در ادامه تحقیقات از ایتریم 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 انتخاب پذیری و کاهش درصد تبدیل و در مجموع افزایش بازده مواجه شدند. با بررسی نتایج بین SiO2 ائروزیل و SiO2 نانو تفاوت چندانی بین آنها مشاهده نشد. کاتالیزگرهای بر پایه SiO2 نانو، درصد تبدیلهای پایین تر و انتخاب پذیری بالاتری را نسبت به SiO2 ائروزیل نشان دادند.

ارتباط این نتایج با ساختار SiO₂ ائروزیل و SiO₂ نانو کار بسیار دشواری بود. بنابراین در ادامه تستهای راکتوری برای دستیابی به بهترین کاتالیزگر، SiO₂ ائروزیل و SiO₂ نانو به عنوان فازهای فعال استفاده شدند تا اختلاف در عملکرد آنها در صورت وجود قابل مشاهده باشد.

- متیل آزیریدین برای کاتالیز گرها.	مین و انتخاب پذیری ۲	و درصد تبدیل ایزوپروپانول آ	ناتالیز گرهای مرحله اول (گرم)*	دول ۲ - مقدار مواد مورد نیاز برای سنتز ک
------------------------------------	----------------------	-----------------------------	--------------------------------	---

بازده (٪)	انتخابپذيري	درصد تبديل	CsNO ₃	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	(NH ₄) ₂ HPO ₄	پايه (۵ گرم)	ساختار	شماره
۲/۵	41/9	۵۱/۳	-	-		SiO ₂ (نانو)	Si1	١
١۶/٠	۶۵/۸	۲۴/۳	1/87	• / ۲ ۱	• /۵۸	SiO ₂ (نانو)	Si1-P0.08-Y0.01-CS-0.1	٢
10/4	87/8	۲۴/۷	1/87	_	• /۵۸	SiO ₂ (نانو)	Si ₁ -P _{0.08} -Cs- _{0.1}	٣
١/١	١/۴	٧۶/۶	-	_	-	TiO ₂ (نانو)	Ti ₁	۴
۷/۲	۱۲/۳	۵۸/۴	١/٢١	۰/۱۶	• /YY	TiO ₂ (نانو)	$Ti_1-P_{0.08}-Y_{0.01}-Cs{0.1}$	۵
۶/۲	۱۱/۹	۵۶/۱	١/٢١	-	• /YY	TiO ₂ (نانو)	Ti ₁ -P _{0.08} -Cs- _{0.1}	۶
۹/۲	۱۱/Y	۱ /۳۸	-	-	-	SiO ₂ (ائروزيل)	Si ₁	٧
۱۶/۸	۴۰/٨	41/1	1/87	• / ٢ ١	• /۵A	SiO ₂ (ائروزيل)	Si ₁ -P _{0.08} -Y _{0.01} -Cs- _{0.1}	٨
۱۲/۹	۵۰/۱	۲۵/۷	1/87	-	• /۵A	SiO ₂ (ائروزيل)	Si ₁ -P _{0.08} -Cs- _{0.1}	٩

^{*}در تهیه تمامی کاتالیزگرها دمای کلسیناسیون C° ۶۰۰ بود.

در مرحله دوم برای یافتن بهترین بهبوددهنده اسیدی از بین سزیم و باریم با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله اول، ایتریم و فاز فعال TiO2 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 SiO2 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 می توان 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 ۲۰۰–۵۰۰ [۱۶]، ۵۰۰ [۱۵] و ۶۰۰ [۲۸] درجه سلسیوس گزارش شده برای سنتز آزیریدین با توجه به این که دمای واکنش در بیشترین حالت C° ۴۵۰ بوده و اکثر کاتالیزگرها در حدود C° ۱۰۰ بالاتر از دمای واکنش کلسینه می شوند، سه دمای کلسیناسیون ۵۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ 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 نتايج مرحله اول، بهتر است كه ميزان فسفر و سزيم و باريم

روی کاتالیزگر در مجموع کم شود تا انتخاب پـذیری کاتـالیزگر در ایـن
واکنش زیاد شود. از این رو مجمـوع نسـبت اتمـی بهبـود دهنـدههـای
اسیدی یعنی باریم و سزیم به بهبوددهنده بازی یعنی فسفر ۰/۰۸ بـه
۰/۰۶ در نظر گرفته شد تا نتایج بهتری برای واکنش حاصل شود. مقدار
مواد مورد نیاز بـرای سـنتز کاتالیزگرهـای مرحلـه دوم و نتـایج تسـت
راکتوری در جدول (۴) آمده است.

نتایج نشان میدهد که بهترین دما برای کلسیناسیون C° ۶۰۰ است. با افزایش دمای کلسیناسیون درصد تبدیل کاهش و از طرفی انتخاب پذیری افزایش یافته است. پیش بینی می شود با افزایش دمای كلسيناسيون پيوند بين مواد بهبوددهنده و فاز فعال قوىتر شده و سایتهای اسیدی و بازی بهبود یافته است، یعنی قدرت اسیدی و بازی کاتالیزگر کمتر میشود. همچنین با افزایش دمای کلسیناسیون تغییرات حفرہ های نانو کاتالیز گر به سمتی است که موجب بهبود انتخاب یذیری کاتالیزگر می شود. اما با افزایش دمای کلسیناسیون درصد تبدیل، بیشتر کاهش می یابد که می توان آن را با پوشش بیشتر سطح توسط بهبود دهندهها و كاهش اثر فاز فعال اصلى توجيه كرد. 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 کاتالیز گر طراحی شد. میزان مواد مورد استفاده برای تهیه ۵ گرم از کاتالیزگرهای مختلف و نتایج تست راکتوری آنها در جدول (۵) آمده است.

بازده (./)	انتخابپذيري	درصد تبديل	Ba(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	ساختار	شماره کاتالیز گر	
۲/۱	۲/۱	٩۶/٣	1/701	• / Y • A	Si ₁ (aero)-P _{0.08} -Ba _{0.1}	۱.	
۲/۸	٣/٢	٨٨/٣	1/701	• / Y • A	Si ₁ (nano)-P _{0.08} -Ba _{0.1}	11	
م توريه توام کاتال کی داده کارسنان منه ۲۰۰ در چه ساس مرد							

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

*	تست راکتور م	م) و نتاب ح	سەم (گە	، محله	کاتالی: گ هاء	دای سنت	مواد مورد نیا:	، ۴ – مقدار	حدوا

		ايج نست را تتوري .	رحنه سوم (ترم) و ت	فوره فيار براى شنكر فاقلير فرهاى ه	
دمای کلسیناسیون (C°)	بازده (./)	انتخابپذيري	درصد تبديل	ساختار	شماره کاتالیزگر
۵۰۰	۵/۹	٧/٨	Υ۵/۵	Si1-P0.06-Ba0.02-Cs-0.06	١٢
۶۰۰	۱۸/۳	۳۵/۰	Va/T	Si_1 - $P_{0.06}$ - $Ba_{0.02}$ - Cs - $_{0.06}$	١٣
٨	14/4	۵۵/۳	۲۶/۱	Si1-P0.06-Ba0.02-Cs-0.06	14

^{*} در تهیه کاتالیزگرها از فاز فعال SiO₂ به صورت نانو استفاده شد، مقدار باریم نیترات، سزیم نیترات و دیآمونیم هیدروژن فسفات به ترتیب ۴۳/۰، ۱۹۷۷ و ۱/۶۶ مربود.

بازده (٪)	انتخابپذيري (٪)	درصد تبديل	CsNO ₃	$Ba(NO_3)_2$	(NH ₄) ₂ HPO ₄	ساختار	شماره کاتالیزگر
18/1	۳۵/۳	40/8	٠/٩٧	•/4٣	• 88	Si ₁ (aerosil)-P _{0.06} -Ba _{0.02} -Cs- _{0.06}	۱۵
۶/۵	۱۹/۰	84/4	۰/۶۵	• /AY	• 88	Si ₁ (aerosil)-P _{0.06} -Ba _{0.04} -Cs- _{0.04}	18
۱۰/۸	44/1	۲۴/۵	• /۶٨	•/77	۳۳/	Si ₁ (aerosil)-P _{0.03} -Ba _{0.01} -Cs- _{0.03}	١٧
۱۳/۸	۳۴/۳	4.11	1/84	• /۶۱	٠/٩٢	Si ₁ (nano)-P _{0.083} -Ba _{0.021} -Cs _{0.083}	۱۸
۳/۲ ۱	۴۵/۵	۲٧/۰	•/794	•/1٣1	•/77	Si ₁ (aerosil)-P _{0.02} -Ba _{0.006} -Cs _{0.018}	١٩

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

* کاتالیز گرها در دمای C° ۶۰۰ کلسینه شدند.

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 کاتالیز گر 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 دهندهها افزایش یافته تا تأثیر آن نیز مشاهده شود و در کاتالیزگر ۱۹ سعی شدہ است با کاهش بسیار زیاد بھبوددھندہ، تأثیر آن روی عملکرد کاتالیز گرها در واکنش نشان داده شود. در واقع با تغییر میزان بهبود دهندهها در حالتهای مختلف میزان اسیدی و بازی سایتهای سطحى تغيير كرده وعملكرد متفاوتي را درحين واكنش نشان میدهند. بررسی این پنج کاتالیزگر نشان میدهد 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 میدهد که سیلیسیم دیاکسید نانو ذره اندکی عملکرد بهتری نسبت به سیلیسیم دیاکسید ائروزیل دارد. اما کاتالیز گر ۱۶ همان نتایج مرحله دوم را نشان داد که تأثیر سزیم روی عملکرد کاتالیزگر بیشتر از باریم است. کاهش میزان بهبود دهندهها روی سطح باعث نشد که عملکرد کاتالیزگر بهتر شود. کاتالیزگر ۱۷ و ۱۹ به خوبی این نتیجه را نشان میدهند. اما کاتالیز گر ۱۸ نیز این نکته را نشان میدهد که با افزایش میزان بهبود دهندهها عملکرد بهتر نمیشود.

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 آزمایشها در جدول (۶) آمده است.

نتایج تست راکتوری نشان میدهند 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 نتیجهای در مش پایین تر مشاهده نشد. با افزایش دما محصول های جانبی زیاد و درصد تبدیل نیز بالا رفته است،

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 کاتالیز گر 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 -Ba₀₀₀-Ba₀₀₂ با ساختار -Si₁-P₀₀₆-Ba₀₀₂ که از فاز فعال نانو ذره در آن استفاده شده است؛ با شرایط عملیاتی ¹-۱۰۰۰h، دمای واکنش C° ۴۰۰ 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 ۲-۳-۱- نتایج XRD

روش پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) از روش های آنالیز ساختاری مواد است که اطلاع اتی در مورد ساختار بلوری، ترکیب شیمیایی، اندازه دانهها، جهت گیری های اصلی در بلورها و ویژ گی های فیزیکی مواد ارائه می دهد. در شکل (۵)، XRD نمونه کاتالیز گر Balog-Cs-ood آمده است. همان طور که مشخص است، ساختار کلی نانو ذرات به صورت آمورف است و تأثیر سزیم، باریم و فسفر روی ساختار کاتالیز گر ناچیز است و به خوبی روی سطح کاتالیز گر پخش شدهاند.



شكل ۵- XRD نمونه كاتاليز گر Si₁P_{0.06}Ba_{0.02}Cs_{0.06}.

¹ X-ray diffraction

بازده (٪)	انتخابپذیری (٪)	درصد تبديل	نوع تغيير و شدت آن	شماره آزمایش
٨/٢	14/4	58/V	کم کردن سرعت خوراک ^{۱-} ۵۰۰h	١
۹/۵	۳/۱۲	٨٣/۵	افزایش دمای راکتور به ۴۷۰ درجه سلسیوس	٢
١/٠	١/٢	٨۵/٢	زیاد شدن درصد ایزوپروپانول آمین در خوراک به میزان ۲۰ درصد	٣
22/2	۴۷/۳	۴۷/۰	کاهش اندازه ذرات کاتالیز گر در بستر به مش بین ۲۵ تا ۴۰	۴

جدول ۶- تغييرات شرايط عملياتي.

TEM و TEM و SEM

ریختشناسی کاتالیز گر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM):میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر زمینه (FE-SEM) یکی از ابزارهای توانمند در بررسی ریختشناسی مواد میباشد. این ابزار نوعی میکروسکوپ الکترونی است که در آن پرتوهای الکترونی با انرژی زیاد سطح نمونه را به صورت خطی روبش میکنند. در این فرایند الکترونها با اتمهای سطح نمونه برهم کنش کرده و موجب پیدایش سیگنال میشوند. این سیگنالها اطلاعاتی در مورد ریختشناسی ساختار، ترکیب و خصوصیتهای دیگری از نمونه را ارائه میدهند.

تصویرهای FE-SEM مربوط به کاتالیزگر شماره ۱۲ با ساختار Si₁P₀₀₆Ba₀₀₂Cs₀₀₆ در شکل (۶) نشان داده شده است. این تصویرها نشان میدهند که این کاتالیزگر شامل ذرههای نانو و میگروی کروی شکل و به صورت خوشهای هستند و دارای تخلخل میباشند. اندازه ابعاد زیر ۵۰ nm میباشد.

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مناسبترین ابزار برای مشاهده توزیع یکنواخت نانو ذرهها، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ (TEM) میباشد. تصویر TEM مربوط به کاتالیزگر ۲۱ در شکل (۲) مشاهده میشود. با توجه به این شکل باز هم خوشهای 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 تخلخلهای کاتالیزگر در اختیار می گذارد. مساحت سطح ویژه، حجم حفره و اندازه حفره m²/g شماره ۱۲ با استفاده از تئوری BET به ترتیب m²/g ۰/۵۳۲ cm³/g ۰۱۱۸/۴۵ به دست آمد. با توجه به نتایج آنالیز BET می توان دریافت که میزان سطح ویژه کاتالیز گر با افزایش مواد بهبود دهنده کاهش پیدا کرده است، که این عامل در حجم و

اندازه ذرات حفرهها 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 کاتالیز گر (۱۲).

¹⁻ Field Emission Scanning Electron Microscope

²⁻ Transmission Electron Microscopy

مراجع

- 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.pd f, 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-1azabicyclo[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 Ethylenimine 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 Ethylenimine"; US Patent 4,301,036, 1981.





شکل ۷- تصویر TEM کاتالیزگر ۱۲ با ساختار Si₁P₀₀₆Ba₀₀₂Cs₀₀₆ با ساختار

۴- نتیجهگیری

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 یایین واکنش، استفاده از مواد واسطه با قیمت قابل توجه و حجم یساب زیاد باعث افزایش قیمت تمام شده محصول و نیاز به سرمایه گذاری اولیه بالا می گردد. این در حالی است که در فرایند تولید کاتالیز گری تنها ماده اوليه ايزوپروپانول آمين و گاز نيتروژن (به عنوان رقيق کننده و قابل بازگشت به سیستم) می باشد. به علاوه زمان کوتاه تولید، حجم تجهیزات در مقایسه با روشهای تولید موجود و یساب 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 Si₁P_{0.06}Ba_{0.02}Cs_{0.06} که از فاز فعال نانو ذره در آن استفاده شده است؛ با شرایط عملیاتی ۱۰۰۰hr^{-۱}، دمای واکنش C° ۴۰۰ 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 SEM ،TEM ،XRD و BET برای تعیین و تشخیص ساختار مناسبترین 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.