

بهبود بهره سنتز گلیسیدیل نیترات در حضور کاتالیزورهای مختلف

یدالله بیات^{۱*}، مهوش مصاحبی محمدی^۲

۱- دانشیار، ۲- دانشجوی دکتری

دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(تاریخ وصول: ۹۴/۳/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۸)

چکیده

گلیسیدیل نیترات یک ترکیب پراورشی ارزشمند از خانواده اکسیرانها است که به عنوان مونومر برای سنتز بایندر پراورشی پلی گلیسیدیل نیترات مورد استفاده قرار می گیرد. در این مقاله تأثیر کاتالیزورهای مختلف بر روی سنتز تک ظرفی گلیسیدیل نیترات از اپی کلروهیدرین بررسی شده است. هدف عمده در این تحقیق دستیابی به یک کاتالیزور مؤثر برای بهبود راندمان با استفاده از یک روش سنتز ساده، ایمن و قابل عملیاتی شدن است. برای این منظور کاتالیزورهای مختلفی در کنار نیتریک اسید رقیق به کار گرفته شد و نهایتاً نتایج به دست آمده نشان داد که سنتز گلیسیدیل نیترات در حضور نانو کاتالیزور Fe_3O_4 بالاترین راندمان (۷۲٪) را نسبت به سایر کاتالیزورها موجب می شود. در نهایت محصول سنتز شده توسط طیفسنجی IR و 1H NMR شناسایی گردید.

واژه‌های کلیدی: گلیسیدیل نیترات، نیتراسیون، کاتالیزور، اپی کلروهیدرین، مواد پراورشی، پلی گلیسیدیل نیترات.

Improving the Synthesis Yield of Glycidyl Nitrate in the Presence of Different Catalysts

Y. Bayat*, M. Mosahebi Mohammadi

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 06/09/2015, Accepted: 09/30/2015)

Abstract

Glycidyl nitrate is a valuable energetic material of oxiranes family that is used as an energetic monomer in the manufacture of poly(glycidyl nitrate) as an energetic binder. In this study, the effect of different catalysts on one pot synthesis of glycidyl nitrate by epichlorohydrin was investigated. The main purpose of this research is to find an effective catalyst for improving the yield of the reaction under mild conditions. For this purpose, several catalysts were used for the nitration reaction by nitric acid. The results showed that the synthesis of glycidyl nitrate in the presence of nano Fe_3O_4 gave the highest yield (72%) compared to the other catalysts. Finally, the product was characterized by FT-IR spectroscopy and 1H NMR.

Keywords: Glycidyl Nitrate, Nitration, Catalyst, Epichlorohydrin, Energetic Material, Poly Glycidyl Nitrate.

۱- مقدمه

گردیده است. به عنوان مثال در فرمولاسیونی بر پایه‌ی اکسیدکننده‌ی آمونومدی نیترامد عملکرد بایندر پراثرژی پلی گلیسیدیل نیترات و سایر بایندهای پراثرژی بررسی گردیده و مقایسه‌ای بین بایندهای خنثی پلی بوتادیان با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی با بایندهای پراثرژی بر روی عملکرد پیشرانده و میزان I_{sp} صورت گرفته است. حداکثر مقدار I_{sp} محاسبه شده برای فرمولاسیون پایه آمونومدی- نیترامد با بایندهای پراثرژی مختلف در جدول زیر ارائه شده است (جدول ۲) [۵].

جدول ۲- بیشینه مقدار I_{sp} محاسبه شده برای فرمولاسیون‌های پایه آمونومدی نیترامد [۵].

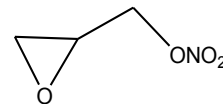
پلیمر پراثرژی	وزن (%)	I _{sp} ویژه (ثانیه)*
GAP	۸۰/۰ (ADN)	۳۰۶/۴
PBAMO	۸۰/۰ (ADN)	۳۰۷/۲
PNIMMO	۸۰/۰ (ADN)	۳۰۵/۵
PGN	۶۶/۷ (ADN)	۳۰۳/۱
PAMMO	۸۵/۷ (ADN)	۳۰۶/۴
HTPB**	۹۰/۰ (AP)**	۲۹۴/۰
*P=۷۰ bar ، نسبت انبساط = ۷۰ **مرجع پیشراندها AP-HTPB		

همان‌طور که از داده‌های جدول برمی‌آید بالاترین میزان I_{sp} مربوط به پیشراندهای پلی گلیسیدیل نیترات و با کمترین درصد اکسیدکننده است [۵].

گلیسیدیل نیترات اولین بار در سال ۱۹۰۷ توسط ناوم از آبکافت دی نیتروگلیسرین در حضور پتاسیم هیدروکسید سنتز شد [۶]. در سال‌های بعد تلاش‌های دیگری نیز برای سنتز گلیسیدیل نیترات صورت گرفت که کلیه‌ی این مطالعات را می‌توان در قالب سه روش کلی بیان نمود:

۱- سنتز از طریق نیترو کردن گلیسرین: در این روش که از طریق آبکافت دی نیتروگلیسرین پیش می‌رود، ابتدا گلیسرین را با استفاده از یک عامل نیتروکننده، نیترو کرده و سپس هیدرولیز می‌کنند. در یک مطالعه که با استفاده از این روش صورت گرفته است، گلیسیدیل نیترات از طریق نیتراسیون گلیسرین با استفاده از نیتریک اسید غلیظ (۹۰٪ وزنی) و سپس بسته شدن حلقه دی نیتروگلیسرین با استفاده از سود سنتز شد [۷]. همچنین در تلاش‌های دیگری برای تهیه گلیسیدیل نیترات، دی نیتروگلیسرین حاصل از واکنش اسید نیتریک با گلیسرین، با یک باز قوی واکنش می‌دهد [۸-۱۰]. مشکلی که در استفاده از گلیسرین وجود دارد این است که در مرحله نیتراسیون محصولات مختلف نیترو تولید می‌شود که از بین محصولات تشکیل شده دی نیترو گلیسرین در حضور سدیم هیدروکسید به گلیسیدیل نیترات تبدیل می‌شود. از معایب این روش بازده پایین، عدم تکرارپذیری مناسب و همچنین ایمنی پایین آن، به دلیل تشکیل محصول جانبی تری نیتروگلیسرین در مخلوط واکنش است. از مزایای این روش نیز می‌توان به ارزان بودن مواد اولیه و انجام شدن واکنش در دمای محیط اشاره نمود.

گلیسیدیل نیترات یا نیتروگلیسید یا ۱،۲- اپوکسی ۳- نیتراتوپروپان یا ۳- (نیترو اکسی متیل) اکسیران با نام اختصاری گلائین مایعی بی‌رنگ و شفاف است که وجود گروه نیتراتو (ONO₂) در ساختار آن باعث طبقه‌بندی این ترکیب در رده مونومرهای پراثرژی می‌گردد. ساختار این مونومر در زیر آورده شده است (شکل ۱):



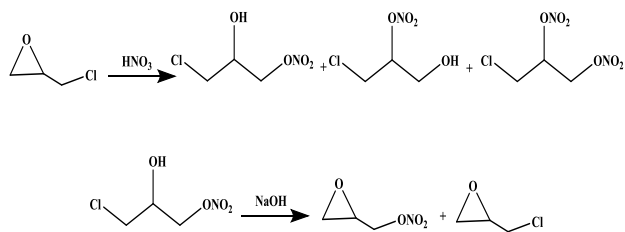
شکل ۱- ساختار مونومر گلیسیدیل نیترات.

محلول آبی گلیسیدیل نیترات به گرما حساس بوده و نیمه عمر آن در حمام آب نیمه داغ تنها ۱۴/۴ دقیقه است. گلیسیدیل نیترات در حضور آب و حرارت می‌تواند تجزیه شود و در اثر شکست نامتقارن حلقه اپوکسیدی، گلیسرول-۱- مونونیترات تشکیل دهد. اما این ترکیب به نور حساس نیست، در دمای اتاق در حضور نور و یا تاریکی سرعت هیدرولیز گلیسیدیل نیترات تفاوت چندانی باهم ندارد و گلیسرول-۱- مونونیترات با سرعت یکسانی تشکیل می‌شود [۱]. خواص فیزیکی گلیسیدیل نیترات در زیر آورده شده است (جدول ۱):

جدول ۱- خواص فیزیکی گلیسیدیل نیترات.

مقدار	کمیت
۱۱۹/۰۷	جرم مولکولی (g/mol)
۱/۴۶۳	ضریب شکست
۱۷۹/۹	نقطه جوش (°C)
۱/۲۶	فشار بخار (mmHg)
۸۴/۴	حجم مولی (cm ³)
۵۲/۳ × ۱۰ ^{-۷}	کشش سطحی (N/m)
۱/۴۰۹	چگالی (g/cm ³)
۳۹/۸۹	انتالپی تبخیر (kJ/mol)

از کاربردهای گلیسیدیل نیترات می‌توان به کاربرد دارویی آن در درمان بیماری‌هایی مثل سرطان اشاره نمود [۲]. همچنین یکی دیگر از کاربردهای مهم گلیسیدیل نیترات استفاده از آن به عنوان مونومر در تولید پلیمر پراثرژی پلی گلیسیدیل نیترات به عنوان بایندر پراثرژی در پیشراندها است [۳ و ۴]. پلی گلیسیدیل نیترات اولین پیش پلیمر پراثرژی بود که به عنوان بایندر در مواد منفجره پلیمری و پیشراندها مورد استفاده قرار گرفت. این پلیمر به دلیل خواص پراثرژی مناسبی که از خود نشان می‌دهد در سال‌های اخیر در موارد متعدد نظامی کاربرد وسیعی پیدا کرده است. از کاربردهای این پلیمر می‌توان به استفاده از آن به عنوان بایندر در پیشراندها و پیروکنیک‌ها، تمیزکننده موتور ژنراتور گازی و کشتی‌های بزرگ و همچنین مواد منفجره پلیمری اشاره نمود. امروزه فرمولاسیون‌های متعددی بر پایه پلی گلیسیدیل نیترات در پیشراندهای جامد و مواد منفجره، گزارش



شکل ۲- شمای سنتز گلیسیدیل نیترات از اپی کلروهیدرین.

مطالعاتی که تاکنون بر روی این روش صورت گرفته تنها با استفاده از نیتریک اسید رقیق بوده است بنابراین در این تحقیق تلاش خواهد شد که با استفاده از کاتالیزورهای مختلف در کنار نیتریک اسید رقیق راندمان واکنش را بهبود بخشیده و تأثیر کاتالیزورهای لوئیس اسیدی مختلف بر روی فرایند نیتراسیون در این واکنش مورد بررسی قرار گیرد.

در این تحقیق تلاش می‌شود با استفاده از این روش و با کنترل مرحله نیتراسیون مشکل کم بازده بودن این فرایند رفع گردد؛ بنابراین برای این منظور از اپی کلروهیدرین به عنوان ماده اولیه و نیتریک اسید ۳۵٪ به عنوان عامل نیتروکننده استفاده می‌شود و تأثیر کاتالیزورهای مختلف بر روی این واکنش به منظور دستیابی به یک کاتالیزور مؤثر برای حصول راندمان بالاتر بررسی می‌گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل: اپی کلروهیدرین، آهن III کلرید ۶ آبه، آهن II کلرید ۴ آبه، تترا اتیل ارتوسیلیکات، آمونیاک، کلروسولفونیک اسید، دی سیان دی آمید، دی اتیل اتر، روی برمید، قلع II کلرید، کبالت کلرید و آهن III اکسید از شرکت مرک (Merck)، بوریک اسید و سیلیکا، از شرکت‌های فلوکا (Fluka) و آلدریچ (Aldrich) خریداری گردید. همچنین محلول آمونیاک ۲۵٪، نیتریک اسید ۶۵٪ و حلال متیلن کلرید از صنایع شیمیایی دکتر مجللی خریداری شد. ساختار ترکیب مورد نظر توسط طیف سنجی IR و HNMR مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. تجهیزات مورد استفاده برای شناسایی محصول سنتز شده شامل طیف‌سنج مادون قرمز Nicolet FTIR 800 و دستگاه طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR) Agilent 100 MHz DRX-Avance Bruker برای رزونانس پروتون است. همچنین کروماتوگرافی گازی (GC) توسط دستگاه Agilent Technologies 6890N انجام گرفت. جهت تعیین اندازه نانو ذرات، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد که کلیه تصاویر توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل KYKY-EM3200 تهیه گردید.

۲- سنتز توسط نیترو کردن گلیسیدول: این روش سنتز با استفاده از نیترودار کردن گلیسیدول در حضور عوامل نیترو کننده مختلف صورت گرفته است. در یکی از این تحقیقات، گلیسیدیل نیترات توسط یک فرآیند دومرحله‌ای از گلیسیدول تهیه می‌شود که در مرحله اول گلیسیدیل توسیلات تهیه شده و در مرحله دوم گلیسیدیل توسیلات به دست آمده با NaNO_3 در استونیتریل به گلیسیدیل نیترات تبدیل می‌شود [۱۱]. در یک تحقیق دیگر ابتدا آلایل الکل به گلیسیدول تبدیل شده و سپس گلیسیدیل نیترات از گلیسیدول در حضور $\text{HNO}_3 / \text{Ac}_2\text{O}$ به عنوان عامل نیترو کننده سنتز شد [۱۲]. در روشی دیگر نیز گلیسیدیل نیترات با استفاده از N_2O_5 و گلیسیدول تهیه شده است [۱۳ و ۱۴]. مشکلی که در استفاده از N_2O_5 وجود دارد این است که اگر نیترو شدن بیشتر از چند ثانیه ادامه پیدا کند منجر به باز شدن حلقه می‌شود. همچنین این روش برای تولید در مقیاس بالا مناسب نیست زیرا علاوه بر آنکه تأمین و نگهداری مواد اولیه نیاز به هزینه بالایی دارد، از نظر ایمنی نیز مرحله نیتراسیون (استفاده از N_2O_5) در این فرایند بسیار خطرناک است. از مزایای این روش می‌توان به بازده و خلوص بالا اشاره کرد.

۳- سنتز از طریق نیتراسیون اپی کلروهیدرین: گلیسیدیل نیترات می‌تواند در یک فرآیند دومرحله‌ای توسط نیترو شدن اپی کلروهیدرین با یک عامل نیتروکننده و سپس بسته شدن حلقه در یک محیط به شدت بازی تولید شود؛ که در این زمینه یک روش سنتز توسط نیتراسیون اپی کلروهیدرین گزارش شده است [۱۵ و ۱۶]. این روش فرایندی کم بازده است و از مزایای این روش خلوص بالای محصول بوده، همچنین این روش نسبت به روش قبل (سنتز از گلیسیدول) ایمن‌تر و ارزان‌تر است.

بررسی‌های انجام شده در زمینه سنتز این ترکیب نشان می‌دهد که روش‌های سنتز معدودی در این زمینه به کار گرفته شده است که همه این روش‌ها دارای معایبی از جمله: راندمان پایین، حساسیت شدید به دما، پرزحمت بودن فرایند جداسازی، خطرناک بودن و خلوص پایین محصول هستند.

بنابراین، روش سنتز تک طرفی با استفاده از اپی کلروهیدرین به عنوان ماده اولیه، با توجه به کم بودن محصولات جانبی، تکرارپذیری و واکنش، همچنین به دلیل ملایم بودن شرایط واکنش، ایمنی و خلوص قابل قبول، روش مطلوبی به نظر می‌رسد. در این روش سنتز گلیسیدیل نیترات توسط یک روش تک طرفی طی دو مرحله انجام می‌پذیرد که در مرحله اول حلقه اپوکسید توسط یک عامل نیترو کننده باز شده و سپس در مرحله دوم حلقه توسط یک باز قوی مانند سود بسته می‌شود و در کل گروه عاملی ONO_2 جانشین کلر می‌شود و گلیسیدیل نیترات را تشکیل می‌دهد (شکل ۲).

۱۲۰ میلی‌لیتر آب و ۴۵۰ میلی‌لیتر اتانول پخش شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۲۵٪ آمونیوم هیدروکسید قطره‌قطره در دمای اتاق و در حضور گاز نیتروژن به سوسپانسیون به‌دست‌آمده اضافه شد و پس از آن همراه باهم زدن مداوم، ۲/۲۳ میلی‌لیتر (۰/۰۱ مول) TEOS به محلول اضافه گردید. بعد از ۱۲ ساعت از طریق هیدرولیز و تراکم TEOS، سیلیکا بر روی سطح نانو ذرات مغناطیسی تشکیل و در نهایت ذرات به‌دست‌آمده با آهنربا جدا و با آب دیونیزه شستشو داده شدند و به مدت یک شبانه‌روز تحت خلأ در دمای ۶۰ °C خشک گردیدند [۱۷]. میانگین اندازه نانو ذرات حاصل به وسیله SEM در حدود ۴۰ نانومتر تعیین گردید.

۲-۶- سنتز نانوکاتالیزور Fe₃O₄/Silica Sulfuric Acid

در یک بالن یک دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتر مجهز به قیف چکاننده و همزن مغناطیسی، ابتدا ۲/۵ گرم از نانو ذرات Fe₃O₄/Silica، به مدت ۱۰ دقیقه توسط امواج اولتراسونیک در ۷۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان پخش شد. سپس ۱/۷۵ گرم (۰/۰۱۵ مول) کلروسولفونیک اسید در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل‌شده و توسط قیف چکاننده، قطره‌قطره طی مدت ۳۰ دقیقه و همراه باهم زدن شدید، به مخلوط واکنش اضافه گردید. بعد از اتمام اضافه شدن، مخلوط به مدت ۹۰ دقیقه دیگر هم زده شد تا گازهای HCl اضافی خارج و واکنش کامل گردد. نانو ذرات مغناطیسی به‌دست‌آمده توسط آهنربا جدا شد و سه بار با دی‌کلرومتان شستشو داده شدند و تحت خلأ در دمای ۶۰ °C خشک گردیدند [۲۰]. در نهایت میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده به کمک تصویر SEM در حدود ۴۵ نانومتر به دست آمد.

۲-۷- تهیه گلیسیدیل‌نیترات

ابتدا در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به دماسنج و همزن مغناطیسی، ۱۵/۴ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۳۵٪ و ۰/۹۲ گرم کاتالیزور (۱٪ وزنی) اضافه شد و مخلوط تا دمای ۵ درجه سلسیوس خنک گردید. در ادامه ۹/۲۵ گرم (۰/۱ مول) اپی‌کلروهیدرین قطره‌قطره به آن اضافه می‌شود به طوری که دما کنترل شده و از ۲۰ درجه سانتی‌گراد فراتر نرود، سپس مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای محیط هم می‌خورد. آنگاه مخلوط واکنش را سرد کرده و ۸ گرم سود در ۱۰ میلی‌لیتر آب به صورت محلول آبی قطره‌قطره به مخلوط واکنش اضافه نموده به طوری که در حین افزودن دما کمتر ۱۰ درجه سانتی‌گراد باشد. سپس مخلوط به‌دست‌آمده به مدت ۲ ساعت هم می‌خورد و نهایتاً فاز آلی به‌دست‌آمده توسط ۹۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان طی سه مرتبه استخراج می‌شود. پس از تبخیر حلال توسط روتاری به منظور خالص‌سازی محصول به‌دست‌آمده از روش تقطیر در خلأ استفاده شد (۷۰ °C/1000 Pa.~).

۳- نتایج و بحث

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد از بین روش‌های بیان‌شده برای سنتز گلیسیدیل‌نیترات با توجه به ارزانی مواد اولیه، سهولت انجام و خلوص

۲-۲- سنتز نانوکاتالیزور Fe₃O₄

ابتدا در یک بالن دو دهانه یک لیتری مجهز به قیف چکاننده، همزن مغناطیسی، تحت اتمسفر نیتروژن و دمای ۹۰ °C، ۱۵/۱۳۶ گرم (۰/۰۵۵ مول) FeCl₃.6H₂O و ۶/۳۴۶ گرم (۰/۰۳۲ مول) FeCl₂.4H₂O در ۶۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شد. سپس ۸۰ میلی‌لیتر محلول آمونیوم هیدروکسید ۲۵٪ به صورت قطره‌قطره، به مخلوط واکنش اضافه گردید. بعد از مدتی رنگ محلول واکنش به سیاه تغییر پیدا کرد. پس از مشاهده تغییر رنگ، مخلوط واکنش به مدت ۶۰ دقیقه دیگر تحت اتمسفر نیتروژن هم زده شد. سپس نانو ذرات مغناطیسی به‌دست‌آمده توسط آهنربا جدا شده و سه بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت خلأ در دمای ۶۰ °C خشک گردید [۱۷]. میانگین اندازه ذرات به‌دست‌آمده توسط SEM در حدود ۱۴ نانومتر تعیین گردید.

۲-۳- سنتز نانو کره سیلیکا

ابتدا در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر مجهز به همزن مغناطیسی، ۴۳/۷ میلی‌لیتر (۰/۷۵ مول) اتانول، ۵/۶ میلی‌لیتر (۰/۳۱ مول) آب، ۲/۲۳ میلی‌لیتر (۰/۰۱ مول) تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) و ۹/۳ میلی‌لیتر (۰/۰۴ مول) محلول آمونیاک ۲۵٪ با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم خوردند تا به‌مرور زمان مخلوط واکنش شیری‌رنگ شود. پس از اتمام این زمان نانو کره‌های سیلیکای به‌دست‌آمده توسط سانتریفیوژ جدا شد. رسوب به‌دست‌آمده سه بار با آب شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت خلأ و در دمای محیط خشک گردید [۱۸]. در نهایت به منظور تعیین اندازه نانو ذرات از تصاویر SEM استفاده شد و میانگین اندازه ذرات در حدود ۶۰ نانومتر به دست آمد.

۲-۴- سنتز نانو کره سیلیکا سولفوریک اسید

ابتدا در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ۱ گرم نانو کره سیلیکا توسط امواج اولتراسونیک در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان پخش می‌شود، از طرفی ۰/۶۳۸ گرم (۰/۰۰۵ مول) کلروسولفونیک اسید در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل‌شده و از طریق قیف چکاننده و طی مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق به مخلوط نانو کره سیلیکا اضافه گردید. زمانی که گازهای اضافی HCl خارج گردد و رسوب قهوه‌ای روشن به دست آید. رسوب به‌دست‌آمده صاف شد و با ۵۰ میلی‌لیتر متیل-ترشیوبوتیل‌اتر شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید [۱۹]. نهایتاً اندازه نانوذرات توسط تصویر SEM تعیین و در حدود ۹۰ نانومتر تخمین زده شد.

۲-۵- سنتز نانوکاتالیزور Fe₃O₄/Silica

در یک بالن یک دهانه ۱ لیتری مجهز به قیف چکاننده، همزن مغناطیسی و تحت اتمسفر نیتروژن، ابتدا ۲ گرم از نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄، به مدت ۳۰ دقیقه توسط امواج اولتراسونیک در

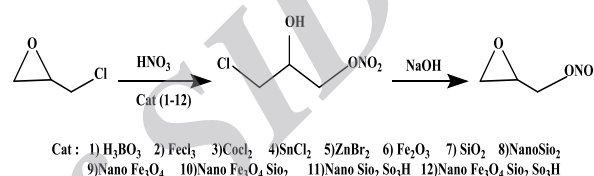
جدول ۳ - کاتالیزورهای مختلف استفاده شده در سنتز گلیسیدیل نیترات به همراه راندمان آن‌ها.

راندمان* (%)	کاتالیزور	ردیف
۵۷	H ₃ BO ₃	۱
۵۸	FeCl ₃	۲
۴۳	CoCl ₂	۳
۴۵	SnCl ₂	۴
۵۷/۵	ZnBr ₂	۵
۳۶	Fe ₂ O ₃	۶
۶۳	Micro Fe ₃ O ₄	۷
۶۰	Micro SiO ₂	۸
۶۵	Nano SiO ₂	۹
۷۲	Nano Fe ₃ O ₄	۱۰
۶۷	Nano Fe ₃ O ₄ SiO ₂	۱۱
۵۷	Nano SiO ₂ SO ₃ H	۱۲
۵۴	Nano Fe ₃ O ₄ SiO ₂ SO ₃ H	۱۳
۵۱	-	۱۴

* ۱۰۰ × بهره نظری / بهره عملی = راندمان

پس از بررسی‌های انجام شده بر روی این نتایج همان‌طور که مشاهده می‌شود از آنجاکه عوامل بی‌شماری از جمله: میزان حلالیت، اندازه ذرات، نوع کاتالیزور، روند جداسازی محصول در حضور کاتالیزور و ... بر میزان راندمان واکنش تأثیرگذار است. با توجه به جدول همان‌طور که مشاهده می‌شود برای سه کاتالیزور CoCl₂، SnCl₂ و Fe₂O₃ به دلیل اختلال در مرحله استخراج و جداسازی محصول و به هدر رفتن بخشی از محصول تشکیل شده در این مرحله راندمان کاهش یافته است. همچنین طی مقایسه بین کاتالیزورها با سایز نانو و میکرو، راندمان واکنش طی استفاده از نانوذرات افزایش یافته است که می‌توان دلیل آن را به بیشتر بودن سطح تماس کاتالیزور در اندازه نانو نسبت به میکرو نسبت داد. در بین این نانوذرات Nano Fe₃O₄ بهتر از سایر نانوذرات عمل کرده است که به دلیل خاصیت لوئیس اسیدی بهتر آن است. استفاده از NanoFe₃O₄SiO₂ به دلیل پوشیده شدن سطح کاتالیزور با نانو ذرات سیلیکا، خواص لوئیس اسیدی نانو سیلیکا غالب شده و متعاقباً راندمان کاهش یافته است. همچنین در موارد شماره ۱۲ و ۱۳ جدول نیز کاهش راندمان در مقایسه با سایر نانو کاتالیزورها مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به افزایش قدرت اسیدی کاتالیزور نسبت داد. بنابراین مشاهده می‌شود که اغلب کاتالیزورهای مورد استفاده افزایش قابل توجهی در بهبود راندمان واکنش نداشته‌اند. این در حالی است که بهترین راندمان در حضور نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به دست آمده است که باعث افزایش چشمگیری در بازده واکنش شده است. این نانو کاتالیزور به دلیل وجود اتم آهن خاصیت لوئیس اسید خوبی دارد و جزء لوئیس اسیدهای سخت است. علاوه بر این به دلیل داشتن سنتز ساده، جداسازی راحت آن توسط آهنربا، نسبت سطح به حجم بالا و قابلیت

بالای محصول، روش استفاده از اپی کلروهیدرین به عنوان ماده اولیه برای سنتز گلیسیدیل نیترات انتخاب گردید. این روش مقرون به صرفه بوده و نیازی به تجهیزات پیچیده ندارد. از طرف دیگر از نظر ایمنی به دلیل استفاده از نیتریک اسید رقیق روش ایمن و مطلوبی است اما راندمان مناسبی برای این واکنش با استفاده از نیتریک اسید رقیق به عنوان عامل نیتره کننده ذکر نشده است؛ بنابراین در صورتی که بتوان راندمان این واکنش را بهبود بخشید می‌توان از آن به عنوان یک روش مناسب برای سنتز گلیسیدیل نیترات نام برد. هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیری است که کاتالیزورهای مختلف بر روی این واکنش می‌گذارد که منجر به دستیابی به یک کاتالیزور مؤثر و مناسب برای بهبود راندمان واکنش می‌شود. بنابراین روش ارائه شده در این تحقیق یک روش تک ظرفی است که دارای دو مرحله است (شکل ۳).



شکل ۳ - سنتز گلیسیدیل نیترات در حضور کاتالیزورهای مختلف.

در مرحله اول نیتریک اسید رقیق در حضور یک کاتالیزور حلقه اپی کلروهیدرین را نیتره کرده و سپس در حضور سود حلقه مجدداً بسته می‌شود. کاتالیزورهایی که برای این منظور انتخاب شده‌اند عمدتاً کاتالیزورهای لوئیس اسیدی متداول و همچنین شماری از نانو کاتالیزورها می‌باشند؛ بنابراین به منظور دستیابی به یک روش مناسب با بازده بالا و شرایط مطلوب اسیدهای لوئیس متفاوتی به عنوان کاتالیزور در کنار اسید نیتریک طی واکنش تک ظرفی برای سنتز گلیسیدیل نیترات مورد استفاده قرار گرفت؛ که خلاصه‌ای از واکنش‌های انجام شده به همراه راندمان هر واکنش در جدول ارائه شده است (جدول ۳).

همان‌طور که مشاهده می‌شود کلیه کاتالیزورهای استفاده شده، لوئیس اسیدهای مؤثر و متداولی هستند که احتمال می‌رود از طریق فعال سازی حلقه اپوکسید و تسهیل روند واکنش باعث بهبود راندمان واکنش می‌شوند. هرچند که در پاره‌ای از موارد استفاده از این مواد به عنوان کاتالیزور به دلایلی از جمله جداسازی دشوار و ایجاد مزاحمت در روند واکنش باعث کاهش راندمان گردیده‌اند. در ادامه نیز استفاده از نانو کاتالیزورها توانست راندمان واکنش را به میزان چشمگیری افزایش دهد که از این میان بهترین بازده در حضور نانو ذره Fe₃O₄ به دست آمد.

- [7] Highsmith, T. K.; Sanderson, A. J.; Cannizzo, L. F.; Hajik, R. M. "Polymerization of Poly (Glycidyl Nitrate) from High Purity Glycidyl Nitrate Synthesized from Glycerol"; US Patent 6,362,311, 2002.
- [8] Naoum, Ph. "Nitroglycerin u. Nitroglycerinspregstoffe", Springer, Berlin, 1924.
- [9] Dewey, M. A.; Martins, L. J.; Sanderson, A. J. "Process for Making Stable Cured poly (Glycidyl Nitrate) and Energetic Compositions Comprising Same."; US Patent 6,861,501, 2005.
- [10] Sanderson, A.; Martins, L. "Method for Making Stable Cured Poly (Glycidyl Nitrate)"; US Patent 20050133128, 2005.
- [11] OchoaGómez, J. R.; BlancoGómez, J. J. "A Safe Two-Step Process for Manufacturing Glycidyl Nitrate from Glycidol Involving Solid-Liquid Phase-Transfer Catalysis"; Org. Process Res. Dev. 2011, 15, 1454-1457.
- [12] HongChang, M.; Xiaoxian, G.; Xianming, L.; Shaojun, Q.; Qing, L. "Synthesis and Characterization of Glycidyl Nitrate"; Chines J. Energ. Mater. 2009, 17, 4.
- [13] Wang, Q.; Shi, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Mi, Z. "Green Synthesis of Glycidyl Nitrate"; Chinese J. Explos. Propellants 2009, 32, 14-16.
- [14] Desai, H. J.; Cunliffe, A. V.; Lewis, T.; Millar, R. W.; Paul, N. C.; Stewart, M. J.; Amass, A. J. "Synthesis of Narrow Molecular Weight α , ω -hydroxy Telechelic Poly (Glycidyl Nitrate) and Estimation of Theoretical Heat of Explosion"; Polymer 1996, 37, 3471-3476.
- [15] Young-Gu, Ch.; Jae-Kyung, K.; Derk-Soon, H.; Young-Hwan, K.; Jin-Seuk, K. "A Study on the Polymerization of Energetic Poly (Glycidyl Nitrate)"; Polymer 1993, 17, 233-241(Korea).
- [16] Qiu, S.; Gan, X.; Fan, H. "One-pot Synthesis of Glycidyl Nitrate"; Chinese J. Energ. Mater. 2005, 13, 211.
- [17] Lei, Z.; Li, Y.; Wei, X. "A Facile Two-Step Modifying Process for Preparation of Poly (SStNa)-gated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Particles"; J. Solid State Chem. 2008, 181, 480-486.
- [18] Sreedhar, B.; Radhika, P.; Neelima, B.; Hebalkar, N. "Regioselective Ring Opening of Epoxides with Amines using Monodispersed Silica Nanoparticles in Water"; J. Mol. Catal. A: Chem. 2007, 272, 159-163.
- [19] Zolfigol, M. A.; Khazaei, A.; Mokhlesi, M.; Derakhshan-Panah, F. "Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Monodispersed Nano-Sphere Silica Sulfuric Acid"; J. Mol. Catal. A: Chem. 2013, 370, 111-116.
- [20] Kiasat, A. R.; Davarpanah, J. " Fe_3O_4 @Silica Sulfuric Acid Nanoparticles: An Efficient Reusable Nanomagnetic Catalyst as Potent Solid Acid for One-Pot Solvent-Free Synthesis of Indazolo[2,1-b] Phthalazine-Triones and Pyrazolo[1,2-b] Phthalazine-Diones"; J. Mol. Catal. A: Chem. 2013, 373, 46-54.

گلیسیدیل نیترات، سنتز تک ظرفی با استفاده از اپی کلروهیدرین به لحاظ فرایندی یکی از بهترین روش‌ها است، اما از معایب این روش می‌توان به راندمان نسبتاً پایین آن اشاره نمود. بنابراین در این تحقیق تلاش گردید برای بهبود راندمان و رفع مشکل کم بازده بودن این روش، همچنین دستیابی به یک روش پربازده از یک کاتالیزور مؤثر در کنار نیتریک اسید رقیق برای نیترو کردن اپی کلروهیدرین استفاده گردد. که به این منظور برای دستیابی به یک کاتالیزور مناسب، اثر کاتالیزورهای مختلف بر روی این واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نهایتاً با بررسی اثر هر کاتالیزور بر روی راندمان واکنش نتایج به دست آمده نشان داد که استفاده از نانو کاتالیزور Fe_3O_4 افزایش چشمگیری در راندمان را به دنبال داشته و از بین کلیه کاتالیزورهای بررسی شده بهترین راندمان در حضور نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برابر با ۷۲٪ به دست آمده است که در مقایسه با عدم استفاده از این نانو کاتالیزور مشابه با روش‌های پیشین، باعث افزایش ۲۱ درصدی در بازده واکنش شده است. این نانو کاتالیزور علاوه برداشتن سنتز ساده به دلیل اینکه به راحتی با استفاده از یک آهنربا از محیط واکنش جدا می‌شود، کاتالیزور مؤثری برای بهبود بازده واکنش است. در نهایت به منظور شناسایی ترکیب سنتز شده از طیف‌سنجی IR و ^1H NMR کمک گرفته شد و با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) ۹۷٪ خلوص برای گلیسیدیل نیترات سنتز شده به دست آمد.

مراجع

- [1] Kaplan, D. L.; Cornell, J. H.; Kaplan, A. M. "Biodegradation of Glycidol and Glycidyl Nitrate"; Appl. Environ. Microbiol. 1982, 43, 144-150.
- [2] Bednarski, M.; Oehler, L.; Knox, S.; Cannizzo, L.; Warner, K.; Wardle, R.; Velarde, S.; Ning, S. "O-Nitro Compounds, Pharmaceutical Compositions Thereof and Uses Thereof"; US Patent 20070135380, 2007.
- [3] Highsmith, T. K.; Hinshaw, C. J.; Wardle, R. B. "Propellant Formulations Based on Dinitramide Salts and Energetic Binders"; US Patent 5,741,998, 1998.
- [4] Day, R. S.; Stern, A. G.; Willer, R. "Polyglycidyl Nitrate Plasticizers"; US Patent 5,380,777, 1995.
- [5] Ghee, A. H.; Santhosh, G. "Advances in Energetic Dinitramides: An Emerging Class of Inorganic Oxidizers"; World Scientific, 2007.
- [6] Cannizzo, L. F.; Hajik, R. M.; Highsmith, T. K.; Sander, A. J.; Martins, L.; Wardle, R. B. "A New Low-Cost Synthesis of PGN"; In Proc. of the 31st International Conference of ICT, Fraunhofer ICT, 2000, 1-10.

Archive of SID