

تهیه نیتریلهای زنجیری طویل از ایدروکربورهای نفتی

نوشته :

یوسف اربابزاده

دکتر مهندس درشیمی

استادیار دانشکده فنی

خلاصه :

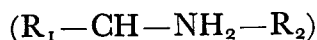
تهیه کاتالیزورهای ساده قلیائی و مخلوط قلیائی و مطالعه استعمال آنها برای حلقوی کردن آمینهای زنجیری که عامل آمین روی اتم کربن درجه ۲ یا ۳ قرار گرفته و مخصوصاً تهیه نیتریلهای با زنجیر طویل و تبدیل آنها به نیتریلهای با زنجیر کوچکتر موضوع این مقاله را تشکیل میدهد.

امروزه ایدروکربورهای نرمال بسهولت در قسمتهای مختلفه نفت بطرق مختلف : یا در اثر جذب سطحی توسط غربال مولکولی و بعد آزاد کردن آنها و یا توسط حلالها استخراج میشوند.

استخراج این ایدروکربورهای مایع که تعداد اتم کربن آنها از ۸ تا بیش از ۴ میباشد کیفیت قسمتهای مورد آزمایش را بهبود بخشیده و استعمال این محصولات فرعی را بیش از پیش جالب میسازد.

هالوژناسیون و مخصوصاً کلراسیون ایدروکربورهای نرمال یک عمل خیلی ساده و مقرون بصرفه ایست ولی منجر بکلورهای الکیل درجه دوم میشود ولی آمیناسیون ترکیبات اخیر منجر به تشکیل آمینهای زنجیری که عامل آمین روی اتم کربن درجه ۲ و یا ۳ قرار گرفته میشود.

در حضور کاتالیزورهای مخلوط اسید قلیا مطالعاتی روی آمینهای مذکور در فوق :



صورت گرفته . در این حالت قسمت اعظم آمین اولیه بالفینهای مربوطه تبدیل میشود و بکار بردن آمونیاک بعنوان گاز حاصل فعالیت کاتالیزور را بمقدار زیادی پائین میآورد.

تحقیقات انجام شده بدو قسمت تقسیم میشود :

I - تهیه کاتالیزورهای ساده قلیائی و مخلوط قلیائی .

II - حلقوی کردن آمینهای زنجیری نوع دوم و سوم و تهیه نیتریلهای زنجیری .

I - تهیه کاتالیزورهای ساده قلیائی و مخلوط قلیائی

برخلاف کاتالیزورهای اسیدی، کاتالیزورهای قلیائی از نقطه نظر ایزومریزاسیون اولفین ها بندرت مورد بررسی قرار گرفته اند. Pines و همکارانش تغییر محل اتصالات مضاعف اولفین ها را بدون ایزومریزاسیون استخوان بندی آنها، در حضور اقسام مختلفه کاتالیزورهای قلیائی مورد مطالعه قرار داده اند (۲-۵).

با بهمزدن سریع سدیم مذاب در 150°C با آلومین فعال آنها توانسته اند کاتالیزور خیلی فعالی را بدست آورند (۶ و ۷). در تابلوی I شرایط عمل و نتایج ایزومریزاسیون اولفین های مختلفه در حضور کاتالیزور مذکور نشان داده شده یک اختراع ثبت شده مدعی کشف یک کاتالیزور قلیائی، از آلومین ۷ است که آثار

TABLEAU I

Isomérisation de monoléfines

	Temps de contact en mn	cm ³ d'oléfine par g de catalyseur	Température en °	Produits (moles %)				
				-1	-2 <i>cis</i>	-2 <i>trans</i>	-3 <i>cis</i>	-3 <i>trans</i>
Butène -2 <i>cis</i>	15	23	25	3	26	71	—	—
Butène -2 <i>trans</i>	45	23	25	2	26	72	—	—
Butène -1	96	20	25	3	26	71	—	—
Pentène -1	5	6,4	0	1,6	17	81	—	—
	150	6,4	0	1,3	16	83	—	—
	950	6,4	25	1,8	18	80	—	—
Hexène -1	6	6,4	0	1,1	17,2	60,2	3,1	18,4
	60	6,4	0	0,6	13,9	62,1	1,7	20,8
Octène -1	7	5,8	25	1% octène -1, 4% octènes <i>cis</i> 95% octènes <i>trans</i>				

رطوبت آن در اثر تکلیس در 150°C حذف شده و محتوی ۱۶٪ سدیم فلزی است. سدیم مذاب بشدت با آلومین بهم زده شده و روی کاتالیزور بدست آمده ایزومریزاسیون را بین صفر و صد درجه سانتیگراد انجام داده اند.

Bassary ایزومریزاسیون سیکلوپنتن هائی را که دارای عامل متیل در وضع ۱، ۳ یا ۴ بوده روی کاتالیزورهای قلیائی (سدیم روی آلومین) و (بنزیل سدیم)، (۸) انجام داده. شخص مزبور این فعل و انفعالات را در فاز مایع و در یک اتوکلاو بین ۲۵-۱۷۰ درجه عملی نموده است.

ایزومریزاسیون منو اولفین ها

در آزمایشگاه پتروشیمی مرکز تحقیقات علمی پاریس، ایزومریزاسیون هپتن-۱ در محیط همگن و در حلالهای آپروتیک از قبیل آمونیاک مایع، متیل پرولیدون، دی متیل سولفوکسید، هگزا متیل فسفو تری آمید که توسط فلزات قلیائی یا توسط آلکسید این فلزات قلیائی شده انجام گرفته است. در این مرکز تحقیقات ثابت کرده اند که محلول سدیم فلزی در آمونیاک مایع یا در هگزامتیل فسفو تری آمید یک محیط ایزومریزاسیون بهتری را ایجاد مینماید.

آلومین های قلیائی شده توسط فلزات قلیائی

یک کاتالیزور قلیائی که از نقطه نظر ایزومریزاسیون بی اندازه فعال است، در اثر آغشته کردن دانه های آلومین خالص با محلول سدیم در آمونیاک مایع تهیه میشود (۱). و طرز عمل به قرار زیر است:

آلومین خالص با سطح مخصوص $300 \text{ m}^2/\text{g}$ را ۴ ساعت در 500°C در جریان ازت عادی از رطوبت و اکسیژن خشک کرده و بعد تا 60°C سرد میکنند. سدیم فلزی را در 39°C در آمونیاک مایع حل نموده و بعداً آلومین تهیه شده فوق الذکر را که هم حجم آمونیاک مایع میباشد توسط بهمزن مغناطیسی مخلوط میکنند.

بعد از تبخیر آمونیاک، کاتالیزور را در یک رآکتور از جنس کوارتز بطول ۳ سانتیمتر و قطر داخلی ۱ سانتیمتر قرار میدهند. حجم کاتالیزور ۴ سانتیمتر مکعب میباشد و بقیه رآکتور را از کوارتز کاملاً خشک پر میکنند.

تمام عملیات در محیط ازت خالص انجام میگردد. با کاتالیزور تهیه شده که محتوی ۵٪ سدیم فلزی است و نیز با آلومین خالص دوسری آزمایشهای مقایسه ایزومریزاسیون یکی در حضور ازت و دیگری در حضور آمونیاک انجام داده ایم.

۱- ایزومریزاسیون در حضور ازت

برای تمام آزمایشها دبی ازت 17 mol/h و دبی اولفین 34 mol/h ر. بوده و نتایج بدست آمده در تابلوی II نشان داده شده است. آزمایش ثابت میکنند که تا 120°C آلومین محتوی ۵٪ سدیم خیلی فعالتر از آلومین خالص میباشد. در حرارت پائین (آزمایش ۷ در 2°C) با آلومین قلیائی نسبت بوتن ۲ سیس به بوتن ۲ ترانس در حدود ۵ میباشد. در 25°C برای بوتن ۱ فعالیت دو کاتالیزور یکسان خواهد شد. در 48°C فعالیت ایزومر کنندگی آلومین قلیائی کمتر خواهد بود در صورتیکه در این درجه حرارت آلومین خالص ضمن اینکه بهتر اتصالات مضاعف را جا بجا میکند باعث شاخه دار شدن زنجیر ایدروکربنه نیز میشود. بسبب کثرت ترکیبات بدست آمده در اثر ایزومریزاسیون هپتن ۱ در حضور آلومین خالص و در 48°C تجزیه مخلوط حاصله امکان پذیر نبوده است.

TABIEAU II

Isomérisation du butène—1 et de l'heptène—1

Gaz porteur : azote

Catalyseur	Alumine pure						Alumine+5% de Na						
	Température de réaction en °	20	40	80	120	250	480	20	40	80	120	250	480
Composition centésimale des mélanges d'olé-fines après iso-mérisation	Butène—1	90,0	57,9	31,8	31,5	22,2	23,9	47,6	28,6	24,4	18,6	22,1	30,8
	Butène—2 <i>cis</i>	6,6	30,7	33,1	26,3	32,5	27,4	43,4	55,6	45,7	42,0	34,0	32,1
	Butène—2 <i>trans</i>	3,3	11,2	34,9	42,1	45,1	33,4	8,8	15,6	29,7	39,3	43,8	37,0
	Isobutène—	—	—	—	—	—	15,0	—	—	—	—	—	—
	Heptène—1	—	—	—	11,7	14,9	—	—	—	—	2,2	3,9	8,8
	Heptène—2 <i>cis</i>	—	—	—	21,1	21,1	—	—	—	—	13,4	15,7	17,1
	Heptène—2 <i>trans</i>	—	—	—	57,0	41,6	—	—	—	—	34,4	34,5	27,2
	Heptène—3 <i>cis</i>	—	—	—	2,2	6,1	—	—	—	—	10,7	11,2	14,8
	Heptène—3 <i>trans</i>	—	—	—	7,8	16,1	—	—	—	—	39,0	34,3	31,2
	N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

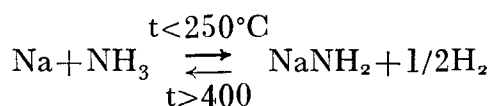
۲ - ایزومریزاسیون در حضور آمونیاک

الف - با آلومین خالص در حرارت‌های تا 200°C هیچگونه ایزومریزاسیون بوتن ۱ یا هپتن ۱ در حضور گاز آمونیاک که بعنوان گاز حامل بکار میرود مشاهده نمیشود. در 480°C مقداری از اولفین با ایزومرهای مربوطه تبدیل میشود.

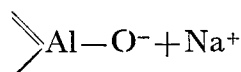
ب - با آلومین محتوی ۵٪ سدیم، ایزومریزاسیون اولفین‌ها در حضور گاز آمونیاک و با ازت یکسان خواهد شد ولی باید دانست که در این حالت فعالیت کاتالیزور بتدریج کم شده و بعد از دو ساعت کار در حرارت نسبتاً پائین (200°C) درصد هپتن ۱ تبدیل نشده از ۳۹٪ پائین تر نخواهد آمد. بعد از یک ساعت حرارت کاتالیزور در 480°C در حضور ازت یا آمونیاک فعالیت کاتالیزور قلیائی در حرارت‌های پائینتر از 200°C از بین خواهد رفت ولی فعالیت خودش را در حرارت‌های بالا (480°C) در حضور گازهای N_2 و یا NH_3 محفوظ نگه خواهد داشت. فعالیت خیلی زیاد کاتالیزور قلیائی در محیط غیرهمگن را میتوان مربوط بعمل ذرات بی اندازه ریز سدیم فلزی دانست که بعد از خنثی کردن مراکز اسید آلومین خالص توسط یک قسمت از فلز قلیائی، باقیمانده ذرات ریز سدیم باعث ایزومریزاسیون اولفین‌ها میشود.

فراوانی ایزومرهای سیس مخصوصاً در حرارت پائین که قبلاً نیز سایر محققین (۱-۴) به آن اشاره کرده‌اند مربوط با یون کربانیون میباشد.

کاهش فعالیت کاتالیزور قلیائی مخصوصاً در حرارت‌های بالا احتمالاً مربوط به تجمع ذرات ریز سدیم که تا حدود ابعاد اتم ریز بوده میباشد و چنین کاهشی در حضور NH_3 و در حرارت‌های پائین ($t < 200^{\circ}\text{C}$) بعلت تشکیل آمیدور سدیم است.



و نیز ممکن است در حدود 480°C فلز قلیائی با آلومین ترکیب شده و مراکزی از نوع:



ایجاد کند که فعالیت ایزومرکنندگی آن کمتر از فلز قلیائی بوده ولی در عوض ثابت تر و نسبت باثر آمونیاک مقاومت خواهد کرد.

II - کاتالیزورهای مخلوط قلیائی

در سالهای اخیر در آزمایشگاه فوق‌الذکر مطالعاتی روی آمینهای که دارای زنجیر طویل میباشدند در مجاورت کاتالیزور آلومین فعال که در روی آن اکسید کرم قرار داده شده صورت گرفته است (۱). در این حالت ثابت شده است که مخصوصاً در حضور آمونیاک فعالیت ایزومرکنندگی و یا حلقوی‌کنندگی کاتالیزور از بین

می‌رود و ضمناً کاتالیزور هیچگونه فعالیت هیدرژن‌گیری از خود نشان نخواهد داد. در چنین حالتی با بکار بردن آمینو ۱ هگزان - آمینو ۲ هگزان یا آمینو ۲ هپتان، بعوض بدست آوردن ترکیبات حلقوی، در حرارت‌های پائین (حدود 30°C) ترکیبات سنگین و در حرارت‌های خیلی بالا (500°C) هگزان نیتریل و پنتان نیتریل بدست می‌آید.

برای تهیه کاتالیزورهای مخلوط قلیائی، بهمان طریق کاتالیزورهای ساده قلیائی عمل می‌شود.

الف - تهیه کاتالیزور اسید با ۵۰٪ پلاتین روی آلومین :

آلومین خالص را در یک محلول آبی اسید پلاتینی کلریدریک با غنظت ۵٪ آغشته می‌کنند البته قبلاً باید اثرات رطوبت و مقدار بیشتر کلر موجود در دانه‌های آلومین (بقطر $250-1200\text{mm}$) را در اثر حرارت دادن بمدت ۲ ساعت در 500°C در کوره لوله‌ای که گاز از آن عبور داده می‌شود حذف نمود.

ب - تهیه کاتالیزورهای مخلوط قلیائی :

کاتالیزوری که بطریق فوق بدست آمده با محلول سدیم فلزی در آمونیاک مایع آغشته می‌کنند (برای ۱۰۰ گرم کاتالیزور ۲۰ گرم سدیم فلزی بکار می‌رود).

روی کاتالیزور مخلوط قلیائی بدست آمده و کاتالیزور مخلوط اسید دوسری آزمایش‌های مقایسه‌ای (فعالیت ایزومرکنندگی و حلقوی‌کنندگی) در راکتوری از جنس کوارتز بطول ۳۸ و قطر داخلی ۱۲ سانتیمتر تحت شرایط زیر انجام می‌دهند : حجم ظاهری کاتالیزور 5Gm^3 - دبی گاز حامل (NH_3 یا N_2) 4lit/h ؛ دبی هپتن $1\text{Gm}^3/\text{h}$. نتایج بدست آمده در تابلوی III نشان داده شده است.

باین طریق ثابت می‌شود که در مجاورت ازت و در حرارت پائین (آزمایش‌های ۴ و ۷) مانند حالت کاتالیزورهای ساده قلیائی، ایزومریزاسیون بیشتر از مواردی است که از کاتالیزور اسید استفاده می‌شود. در حدود 500°C (آزمایش ۳) کاتالیزور اسید بطور قابل ملاحظه خاصیت ایزومرکنندگی پیدا می‌کند.

در حضور ازت از 500°C و بی‌الا درصد تشکیل ترکیبات حلقوی با دو کاتالیزور یکسان خواهد شد ولی در حضور آمونیاک با کاتالیزورهای مخلوط اسید ترکیبات حلقوی تولید نمی‌شود در صورتیکه با کاتالیزورهای مخلوط قلیائی مانند کاتالیزورهای ساده قلیائی در 500°C ترکیب حلقوی بوجود می‌آید (آزمایش ۱۰) و نسبت بزمان این فعالیت حلقوی‌کنندگی کاتالیزور عملاً در 500°C بدون تغییر باقی می‌ماند. از طرف دیگر باید دانست که با کاتالیزورهای مخلوط قلیائی مطلقاً هیدروکربورهای بازنجیر جانبی حتی در درجات حرارت بالاتر بوجود نخواهد آمد.

نتیجتاً عمل حلقوی شدن هیدروکربورها در حضور کاتالیزورهای مخلوط قلیائی (دهنده الکترون) امکان پذیر خواهد بود. احتمال زیادی دارد که در این حالت سراز فعال کاتالیزور از یک سولکول ایدروکربور

TABEAU III

Isomérisation et déshydrocyclisation de l'heptène — I

Catalyseur	0,5% de platine sur alumine					0,5% de platine et 2,5% de sodium sur alumine										
	Azote					Azote					Ammoniac					
Gaz porteur	120	250	400	440	480	120	250	400	440	480	120	250	400	440	480	
	Température de réaction en °C															
Composition des mélanges d'hydrocarbures en g%	Heptène — 1	87,0	81,0	19,4	10,5	7,6	2,1	4,4	10,5	11,7	10,3	30,0	6,3	17,1	41,9	28,0
	Heptène — 2 <i>cis</i>	3,9	6,9	17,3	15,5	10,1	13,7	15,8	16,6	18,2	15,6	38,0	18,4	20,1	22,3	22,9
	Heptène — 2 <i>trans</i>	7,3	7,0	29,6	27,5	17,7	34,6	30,8	29,8	30,2	21,7	24,5	33,5	29,1	24,4	29,0
	Heptène — 3 <i>cis</i>	—	1,6	8,2	10,4	7,9	9,3	10,4	9,4	8,0	9,2	1,3	8,1	8,2	2,5	3,9
	Heptène — 3 <i>trans</i>	—	1,7	18,6	25,3	18,9	34,2	30,4	18,6	15,3	16,9	4,2	28,2	20,5	5,6	6,6
	Toluène	—	—	—	3,1	17,9	—	—	3,0	5,0	14,7	—	—	—	—	4,5
	Heptènes ramifiés	—	—	—	—	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Heptane	1,5	1,5	2,3	3,0	3,2	1,5	2,8	4,1	2,1	2,8	1,7	1,4	1,4	1,4	1,4
	Hydrocarbures non identifiés	—	—	4,3	4,3	13,7	4,5	5,3	7,9	9,3	8,7	—	3,7	3,5	1,8	3,6
	N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

یک ایون هیدرژن جدا بکند و ایون کربانیون ایجاد شده ضمن یک سری فعل و انفعالات زنجیری ایونیک سبب ایزومریزاسیون و حلقوی شدن ایدروکربور بشود.

III - حلقوی شدن و کراکنیک آمین های زنجیری طویل روی کاتالیزورهای مخلوط قلیائی

قبلاً مشاهده گردید که بازهای آلی با یا بدون آمونیاک فعالیت ایزومرکنندگی و حلقوی کنندگی کاتالیزورهای مخلوط اسید را از بین میبرند (۱) با کاتالیزور مخلوط قلیائی (پلاتین و سدیم روی آلومین) مطالعاتی روی آمینهای مختلفی از نوع اول، دوم و سوم (از ۶ تا ۸ اتم کربن) انجام داده ایم (۱۳).

تجزیه کروماتوگرافی محصولات بدست آمده:

معمولاً بازهای ازته خیلی باشکال میتوانند از ستونهای محتوی مواد قطبی و حتی غیرقطبی آزاد شوند برای تسهیل در عبور این مواد، فازهای ساکن موجود در ستونها را آغشته به پتاس میکنند ولی چون در مواد حاصل از فعل و انفعال همراه بازهای ازته، نیتریلهائی که دارای خاصیت اسیدی ضعیف میباشند وجود دارد لذا وجود بازهای قلیائی اختلالات قابل توجهی در کروماتوگرام مواد بوجود میآورند. از طرفی بواسطه کمی مواد حاصل از فعل و انفعال ($1-10 \text{ cm}^3$ ر.و.) و مخصوصاً بواسطه انحلال متقابل (هیدروتروپی)، جدا کردن عناصر موجود در مخلوط بطرق شیمیائی مثلاً استخراج بوسیله یک اسید رقیق و بعد آزاد کردن باز ازته امکان پذیر نخواهد بود بعد از آزمایشهای متعددی، توانسته ام تمام محصولات بدست آمده را توسط دو ستون کروماتوگرافی تجزیه بکنم:

یکی از ستونها بطول ۵ متر و قطر ۵ ر.میلیمتر از ماده غیرقطبی بنام Squalane بعنوان فاز ساکن پر شده و ستون دومی بطول ۱۵ متر و قطر ۵ ر.میلیمتر که فاز ساکن آن مخلوطی است از پلی اکسید پروپیلن و اتیلن گلیکول که آغشته بمحلول پتاس در الکل بوتیلیک شده.

برای تجزیه مواد حاصل از حلقوی شدن آمینو ۲ هپتان شرایط زیر را انتخاب کرده ایم: برای فاز ساکن قطبی تجزیه در ایزوترم (130°C) و برای فاز ساکن غیرقطبی Squalane تفکیک الفینها و استونیتریل در ایزوترم 30°C صورت گرفته و بعد درجه حرارت ستون اخیر را برای آزاد شدن بقیه مواد موجود در مخلوط با سرعت 30°C در دقیقه تا 130°C بالا برده ایم برای هر یک از ستونها فشار برابر 1 Kg/cm^2 و دبی گاز حاصل $2 \text{ cm}^3/\text{mn}$ بوده.

در این شرایط ضرایب تصحیح مواد حاصله بقرار زیر بوده: اولفینها: ۱ و استونیتریل: ۱۷۰، آمینو ۲- هپتان: ۲۲۵، پیریدین: ۱۴۰، هگزان نیتریل: ۱۱۶.

آزمایشهای انجام شده روی آمین های مختلفه

۱- آمینو ۲- هپتان

در حرارتهای پائین (کمتر از 100°C) در حضور کاتالیزورهای بازیک مانند کاتالیزورهای اسید (۱۵) آمینو ۲- هپتان تحت یک سری فعل و انفعالات بین مولکولی ایجاد آمینهای نوع دوم و سوم مربوطه

را مینماید که باعث کثیف شدن کاتالیزور و پائین آمدن سریع فعالیت کاتالیزور میشود. از 48°C به بالا فعالیت کاتالیزور عملاً ثابت میماند و درصد ترکیب محصولات حاصله با ازدیاد درجه حرارت تا 52°C تغییر مینماید. در تابلو IV درصد ترکیب مخلوط بدست آمده از آمینو ۲ - هپتان نشان داده شده و شرایط

TABLEU IV

Déshydrocyclisation de l'amino - 2
heptane

Température		480°	520°
Composition des liquides en g%	Liquides obtenus en g%	43,1	41,1
	Oléfines	10,4	6,3
	Acétonitrile	10,9	22,3
	Amino - 2 heptane	50,7	40,1
	Hexanenitrile	13,4	12,7
	Pyridine	11,1	16,2
	Toulène et benzène	1,6	1,3
	α - méthylpipéridine	1,7	1,0
Composition des oléfines en g%	Pentène - 1	17,6	8,0
	Pentène - 2	22,6	8,4
	Heptène - 1	19,4	30,3
	Heptène - 2 <i>cis</i>	12,8	18,2
	Heptène - 2 <i>trans</i>	21,3	30,3
	Heptène - 3 <i>cis</i>	2,2	—
	Heptène - 3 <i>trans</i>	3,8	4,8

عمل عبارت بوده از: دبی آمین 31 mal/h . ر. - دبی گاز آمونیاک 178 lit/h یا 178 mal/h . و حجم کاتالیزور 5 Cm^3 . آزمایش ثابت میکنند که ایجاد اولفینها در این درجه حرارت خیلی کم میباشد و مخصوصاً با ازدیاد درجه حرارت درصد اولفینها بی اندازه ناچیز خواهد شد و از طرفی با وجود حرارت بالا ، اولفینهای بدست آمده حاوی مقدار زیادی از ایزومرهای α میباشد ولی با ازدیاد درجه حرارت راندمان این جسم بالا خواهد رفت . محصول قابل توجه دیگر استونیتریل و هگزان نیتریل میباشد . بالا بردن درجه حرارت باعث تشکیل هرچه بیشتر نیتریلهای سبک میشود .

۲- آمینو ۱- هگزان

تابلوی V درصد بدست آمده از این آمین را در شرایط مشابه با آزمایش ۱ نشان میدهد. آزمایش ثابت میکند که کراتونیک این آمین خیلی مشکوکتر از حالت آمینو ۲- هپتان میباشد و مخصوصاً در 52°C نیتریل با راندمان ۸۱٪ بدست میآید و ترکیب ازته حلقوی تولید نمیشود و درصد اولفین در این حالت بی اندازه کم خواهد بود و نیز در 48°C ، ۳۰٪ آمین تبدیل نشده باقی میماند.

TABLEAU V

Déshydrocyclisation de l' amino — 1 hexane

Température		48°	52°
Liquide obtenu en g%		50	48
Cosition des liquides en g%	Oléfines	5,4	3,0
	Acétonitrile	22,4	2,0
	Amino — 1 hexane	6,3	5,3
	Benzène	1,3	0,8
	Corps non identifié	4,4	5,6
	Hexanenitrile	60,1	83,0

۳- اتیل آمینو ۱- هگزان

در تابلوی VI محصولات بدست آمده توسط این آمین درجه دوم در حضور کاتالیزور مخلوط قلیائی نشان داده شده است. تمام شرایط عمل در این حالت مشابه شرایط عمل در مورد آمینهای فوق الذکر میباشد. بطوریکه مشاهده میشود در این مورد مقدار خیلی کمی مواد حلقوی ازته از قبیل پیریدین بوجود میآید و تبدیل این آمین با اولفین در این حالت نیز خیلی کم میباشد. مانند آمینو ۲- هپتان از دیاد درجه حرارت باعث تشکیل هرچه بیشتر نیتریل سبکتر مانند استونیتریل میشود و اولفینهای بدست آمده ۵ و ۶ کربنه میباشند.

۴- دی متیل آمینو ۱- هگزان

در تابلوی VII محصولات بدست آمده از این آمین در حضور کاتالیزور مخلوط قلیائی در 48°C نشان داده شده است. بطوریکه مشاهده میشود این آمین خیلی مشکوکتر از آمینهای مذکور وارد فعل و انفعال میشود: $\frac{3}{4}$ آمین بدون تغییر وضع باقی میماند و تنها نیتریل مایع بدست آمده هگزان نیتریل میباشد و مواد حلقوی ازته نیز در این حالت تولید نمیشود.

TABLEAU VI

Traitement de l'éthylamino — 1 hexane

Température		480°	520°
Liquide obtenu en g%		65,1	54,6
Composition des liquides en g%	Oléfines	7,2	6,1
	Acétonitrile	17,2	28
	Ethylamino — 1 hexane	40,2	24,1
	Pyridine	3,2	4,6
	Benzène	1,5	2,2
	α — Pipécoline	1,1	2,4
	Hexanenitrile	29,5	32,4
Composition des oléfines en g%	Pentène — 1	26,2	26,5
	Pentènes — 2	34,6	26,6
	Hexène — 1	18,9	21,5
	Hexène — 2 <i>cis</i>	6,8	7,4
	Hexène — 2 <i>trans</i>	8,1	10,0
	Hexènes — 3	5,1	7,6

TABLEAU VII

Traitement du diméthylamino — 1 hexane

Liquide obtenu en g%		65,6
Composition des liquides en g%	Oléfines	8,7
	Diméthylamino — 1 hexane	74,2
	Hexanenitrile	16,8
Composition des oléfines en g%	Pentène — 1	9,5
	Pentènes — 2	34,2
	Hexène — 1	17,0
	Hexènes — 2	28,4
	Hexènes — 3	10,6

۵- مخلوط دسیل آمین

بعد از مطالعاتی روی آمینهای زنجیری خالص، آزمایشهایی روی مخلوط آمینها که از هیدروکربورهای نفتی تهیه شده بود انجام گردیده و مخلوط دسیل آمین در مراحل مختلفیته شده است :

الف- کلراسیون نرمال دکان :

نرمال دکان از تقطیر جزء بجزء مخلوط ایدروکربورهای نه تا سیزده اتم کربن بدست میآید.

شرح عمل :

بیک بالن سه دهانه که مجهز به بهمزن مکانیکی و یک مبرد ولوله آورنده کلراست. 426 گرم (سرملکول) نرمال دکان ریخته و روی بن ماری تا 80°C گرم میکنند سپس در مخلوط بمدت $\frac{1}{4}$ ساعت کلر وارد کرده و دبی آنرا که lit/h است توسط یک ژیرومتر اندازه میگیرند. در اینحالت ضمن اینکه $\frac{1}{3}$ هیدروکربور بمشتمل منوکلره تبدیل میشود مقدار کمی نیز مشتق دی و پلی کلره تولید میشود. مخلوط بدست آمده را با یک محلول بیکربنات سدیم شستشوداده و بعد تاختمی شدن کامل محلول آنرا با آب شستشو میدهند و روی سولفات سدیم انیدر خشک میکنند. نرمال دکان اضافی را تحت 10 mm Ag و حرارت $60-65^{\circ}\text{C}$ تبخیر کرده و در اینصورت مخلوط منوکلرودکان بدست میآید که دارای ترکیب درصد زیر میباشد:

۱۲۲۰	کلرو ۱ دکان
۲۳۲۲	» ۲ »
۲۳۲۷	» ۳ »
۱۹۲۷	» ۴ »
۲۱۲۴	» ۵ »

تجزیه مخلوط بدست آمده فوق در شرایط زیر با کروماتوگرافی در فازگازی انجام گرفته :

فاز ثابت : P.P.G (پلی پروپیلن گلیکول)

حرارت ستون : 160°C

فشار ستون : 1 Kg/Cm^2

دبی گاز حامل : $1\text{ Cm}^3/\text{mn}$

ب- آمیناسیون مخلوط کلرودکان :

در یک اتوکلاو یک لیتری 100 گرم در حدود 6 ر. ملکول مخلوط منوکلرودکان و 3 Cm^3 محلول آمونیاک 3% (تقریباً ۸ مرتبه بیشتر) وارد کرده و مخلوط مزبور را بمدت 10 ساعت در 180°C بهم میزنند مخلوط عمل را با اتر استخراج کرده و بعد با اسید کلریدریک شستشو میدهند.

مخلوط آبی کلرئیدرات آمین را با سود قلیائی کرده و مخلوط دسیل آمین را تحت 17 mm Kg و حرارت

۹۰-۱۰۰°C تقطیر میکنند مخلوط بدست آمده را در همان شرایط عمل مذکور در مورد آمینهای بالا در حضور کاتالیزور مخلوط قلیائی در حرارت ۴۸°C آزمایش میکنند. درصد ترکیب مواد حاصل از فعل و انفعال در تابلوی VIII نشان داده شده است. آزمایش ثابت میکند که در این حالت سری کامل نیتریلهائی از دو تا ده اتم کربن با راندمان ۶۱٪ بدست میآید و ضمناً هیچگونه تغییری در فعالیت کاتالیزور در این درجه حرارت بوجود نخواهد آمد.

TABLEAU VIII

Traitement des décylamines

à 48°

Composition des liquides en g%	Liquide obtenu en g%	48,0
	Oléfines	28,4
	Mélange de nitriles	61,3
	Décylamines	1,5
	Pyridine et autres composés azotés	8,6
Composition des nitriles en g%	Acétonitrile	18,3
	Propionitrile	13,5
	Butyronitrile	3,8
	Pentanenitrile	3,9
	Hexanenitrile	3,5
	Heptanenitrile	5,5
	Octanenitrile	4,6
	Nonanenitrile	3,7
	Décanenitrile	4,5

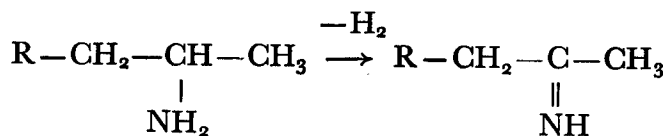
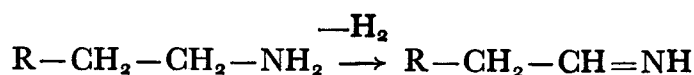
بحث و نتیجه گیری

از مطالعات آمینهای نوع اول و دوم و سوم ۶ تا ۱۰ اتم کربن در مجاورت کاتالیزور مخلوط بازیک یا اسید و یا خنثی میتوان نتایج زیر را بدست آورد :

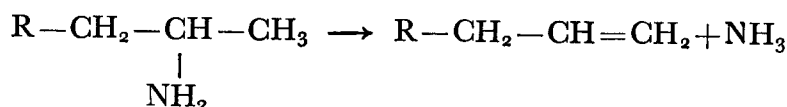
الف - آمینهای نوع اول :

در مجاورت کاتالیزور مخلوط قلیائی یا اسیدها آزاد شدن یک مولکول هیدروژن تشکیل ایمین

میشود .



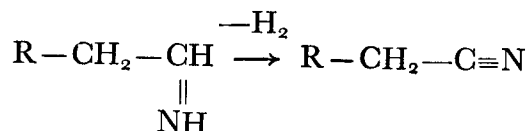
تشکیل این ایمین باعث تقویت اتصال بین کربن و ازت میشود و ضمناً مانع از تشکیل اولفین و آمونیاک میگردد :



کاتالیزور مخلوط دارای دو خاصیت: جذب مولکول آمین و آزاد کردن یک مولکول هیدروژن جهت تولید ایمین میباشد باین دلیل است با یک کاتالیزور ساده مانند پلاتین روی سیلیس متخلخل فقط اولفین بدست میآید.

در حرارت پائین ایمین ها با اولفین های حاصله ترکیب شده و تولید آمین های نوع دوم و سوم میکند ولی با بالا بردن درجه حرارت ایمین ها سریعتر هیدروژن از دست میدهند و یا بملکولهای کوچکتری تبدیل میشوند.

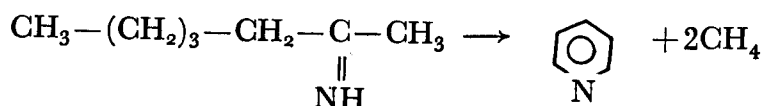
ایمین حاصله از یک آمین نوع اول که عامل آمین در انتهای زنجیر بوده باشد مانند نرمال هگزیل آمین با آزاد شدن یک مولکول هیدروژن متعجب بتشکیل نیتریل مربوطه میگردد.



در صورتیکه ایمین نتواند هیدروژن از دست بدهد مثلاً در مورد آمینو ۲ هپتان، فعل و انفعالات زیادی صورت خواهد گرفت :

تشکیل پیریدین :

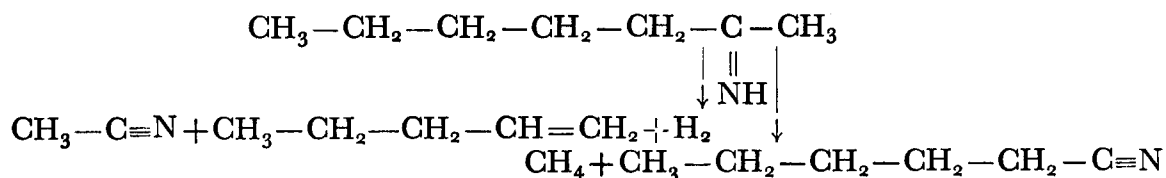
در مجاورت آمونیاک فعالیت ایزومر کنندگی و یا حلقوی کنندگی یک کاتالیزور اسید کاملاً از بین میرود برعکس ما ثابت کرده ایم که کاتالیزور قلیائی حتی در مجاورت آمونیاک میتواند باعث حلقوی شدن هپتان ۱ بشود باین دلیل است که کاتالیزور قلیائی میتواند آمینو ۴ هپتان را بترکیب حلقوی مربوطه اش تبدیل بکنند و در این حالت منحصرأ پیریدین که جسم ثابتی است بدست میآید :



وراندمان آن در 160.5°C ، ۱٪ است که چهارمرتبه بیشتر از راندمان حلقوی شدن هپتن ۱ در 480°C میباشد (۴٪).

کراکنیک و تشکیل نیتریلها :

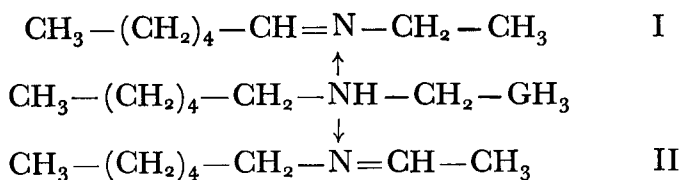
اتصال مضاعف $\text{C}=\text{N}$ سبب مستی اتصالات کربن های مجاور و بالنتیجه باعث قطع آنها میشود.



بالا بردن درجه حرارت سبب بالا رفتن راندمان نیتریل سبک و کم استخلاف شده میگردد و تشکیل اولفین ها در حرارت بالا را میتوان بزیر شدن سرعت تشکیل مواد ثابتی از قبیل پیریدین و یا نیتریلها نسبت داد .

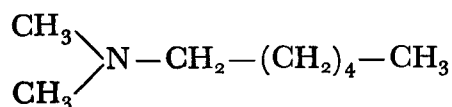
ب- آمینهای نوع دوم و سوم:

آمینهای نوع دوم نیز با ازدست دادن یک مولکول هیدروژن بدو صورت زیر درمیآیند:



اما برخلاف تصور ما اتصال ازت با تم کربن سبب حلقوی شدن جسم بدست آمده نمیشود. باین دلیل است که راندمان پیریدین و α پیپیکولین خیلی کم خواهد شد. کراکنیک جسم (II) باعث تشکیل استونیتریل - هگزانهای مختلفه و هیدرژن میشود. در صورتیکه کراکنیک جسم I سبب بوجود آمدن هگزان نیتریل - پنتن های مختلفه و اسید سیانیدریک میشود که جسم اخیر بصورت گاز از محیط عمل خارج میشود.

در مورد آمینهای نوع سوم مانند دی متیل آمینو ۱ هگزان :



هیدرژن گیری از عوامل متصل با تم ازت غیر ممکن خواهد بود.

باین دلیل است که این آمین ضمن اینکه خیلی باشکال وارد فعل و انفعال نمیشود نمیتواند مواد

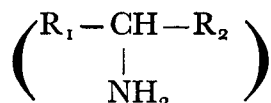
حلقوی مربوطه را نیز بوجود بیاورد.

تمام آزمایشهای انجام شده در فوق بطور وضوح نشان میدهند که اولین مرحله عمل حرارت روی

آمینهای زنجیری طویل در مجاورت کاتالیزور حلقوی کننده (کاتالیزور مخلوط قلبائی) تشکیل ایمین میباشد.

از نقطه نظر موارد استعمال باید توجه داشت که کاتالیزورهای مخلوط قلیائی را میتوان با مزایای خیلی زیادی که دارا میباشند در صنعت پتروشیمی مخصوصاً برای تهیه نیتریلها از آمین های با زنجیر طویل بطریق زیر بکار برد :

هالوژناسیون ایدروکربورهای زنجیری اشباع شده، آمیناسیون مشتقات کلره بدست آمده که در اینصورت آمین هائی تولید خواهد شد که عامل آمین روی اتم کربن درجه دوم قرار گرفته :



عبور این آمینها از روی کاتالیزورهای مخلوط قلیائی در حرارتهای بالاتر منجر به تشکیل مخلوط نیتریلها خواهد شد.

هیدرژناسیون این نیتریلها تولید آمین های نوع اول زنجیری طویلرا میکند که عامل آمین روی اتم کربن انتهائی قرار خواهد گرفت در مورد مخلوط دسیل آمین تهیه شده از دکان ، مخلوط نیتریلهائی از ۲ تا ۱۰ اتم کربن باراندمان ۶٪ بدست میآید .

اما همچنین میتوان مخلوط آمینها را از مخلوط ایدروکربورهای نرمال با استخراج مستقیم از قسمتهای مختلفه نفت با روش جذب و آزاد کردن مجدد آنها توسط غربال مولکولی بدست آورد . با عبور این آمینها از روی کاتالیزور مخلوط قلیائی میتوان سری کامل نیتریلهای زنجیری طویلرا بدست آورد .

Bibliographie

- 1— M. PERRÉE, J.E. FAUVET, B. BLOURI et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, n° 1, p. 339.
- 2— H. PINES et H.E. ESCHINAZI, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, 77, 6314.
- 3— V. MARK et H. PINES, *J. amer. chem. Soc.*, 1956, 78, 5946.
- 4— W.O. HAAG et H. PINES, *J. amer. chem. Soc.* 1960, 82, 387.
- 5— H. PINES et W.O. HAAG, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 2471.
- 6— W.O. HAAG et H. PINES, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 2488.
- 7— A. BALAT, Universal Oil Products, *brevet anglais* n° 842 136 du 20/7/1960.
- 8— L. BASSARY, *Thèse* soutenue le 16/10/1965 à la Faculté des Sciences de Lille.
- 9— C. CERCEAU, M. LAROCHE, A. PAZDZERSKI et B. BLOURI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 921.
- 10— B. BLOURI, Y. ARBAB-ZADEH et P. RUMPF, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, 267, 170.

- 11— S. BANK, A. SCHREISHEIM et A. ROWE Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 3244.
- 12— B. BLOURI et Y. ARBAB-ZADEH, *Brevet français* déposé le 13/6/1969 sous n° 69 17928.
- 13— B. BLOURI et Y. ARBAB-ZADEH, *Brevet français* déposé le 13/6/1969 sous le n° 69 17929.