

Начальные условия: $t=0$, $C_i=C_{0i}$, где i – соответствующий углеводород.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, константы k_1-k_{14} и $k_{-1}-k_{-14}$ являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для использования модели необходимо сначала провести оценку этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных, что и будет являться следующим этапом работы.

Таким образом, расчеты, проведенные с использованием программного пакета Gaussian позволили рассмотреть стадийный механизм протекания реакций в процессе каталитического алкилирования бензола, а также установить обратимость большинства из этих реакций и учесть образование ЛАБ, ДАБ_{непр} и ПАБ несколькими способами.

В результате была составлена кинетическая модель процесса алкилирования бензола олефинами, которая в дальнейшем будет положена в основу математической модели реактора алкилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. – 224 с.
2. Полешук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 145 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. – 304 с.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Сизов С.В., Ивашкина Е.Н. Разработка формализованного механизма дегидрирования высших парафинов $C_{10}-C_{13}$ на Pt-катализаторах // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 81–85.

Поступила 13.02.2009 г.

УДК 547.551

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА ДО ДИФЕНИЛАМИНА

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока

Томский политехнический университет
E-mail: stasya_ls@mail.ru

Установлен общий принцип действия кислотного катализатора в реакции конденсации анилина в дифениламин. Разработан новый способ синтеза дифениламина в гетерофазных условиях с использованием гетерогенных катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного фосфорной и борной кислотами, пригодный для промышленного применения. Установлено, что данный процесс позволяет повысить выход целевого продукта, по сравнению с известными промышленными процессами, исключить зауглероживание катализатора. Предложен новый способ получения дифениламина конденсацией анилина в присутствии фталевого ангидрида. В отличие от известных способов, посредством данной реакции решается проблема утилизации аммиака: образуется фталимид, ценный продукт органического синтеза.

Ключевые слова:

Анилин, дифениламин, фталевый ангидрид, гетерогенный катализ.

Дифениламин (ДФА) является одним из основных видов сырья для производства диафена ФП и других стабилизаторов полимерных материалов, красителей, пластических масс. Несмотря на большое количество химических реакций, в которых ДФА образуется как главный продукт, практическое значение имеет лишь конденсация анилина в ДФА как в паровой, так и в жидкой фазах [1].

ДФА получают в присутствии катализаторов кислотного типа. В качестве катализаторов используют минеральные кислоты [1–3], оксид алюминия, модифицированный соляной [4, 5] или борной кислотой [5, 6], трифторидом бора [7, 8], фосфорной кислотой [6, 9]; алюмосиликатные катализаторы [10, 11], катализаторы, содержащие одно-

временно фтор и бор [12, 13] или фтор и фосфор [14]. Жидкофазные способы получения ДФА из анилина имеют существенные недостатки: высокий расход катализатора, низкая удельная производительность, обязательное наличие стадии отделения продуктов реакции от гомогенного кислого катализатора, значительный объем сточных вод, коррозия аппаратуры, использование высокого давления. Невысокая конверсия анилина, громоздкость схемы, частая регенерация катализатора, высокие энергозатраты являются основными недостатками для газофазных процессов.

Промышленный способ получения ДФА (араминирование анилина в жидкой фазе в присутствии кислых катализаторов) имеет ряд серьезных недо-

статков, связанных с осаждением катализатора на стенках реактора и необходимостью выделения катализатора из реакционной массы. Проведенный ранее термодинамический анализ реакции конденсации анилина в ДФА показал, что жидкофазный процесс имеет значительное преимущество перед газофазным [15]. Выход ДФА существенным образом зависит от температуры и давления, при которых осуществляется процесс, т. к. между жидкой и газовой фазами устанавливается динамическое равновесие. Увеличение выхода ДФА может быть достигнуто также при подборе более эффективных катализаторов, способных не только ускорять процесс, но и проводить его с высокой селективностью. Для поиска последних необходимо иметь представления о механизме протекающего процесса и роли катализатора в данном случае. Несмотря на большое количество патентных данных по получению ДФА из анилина, в литературе практически отсутствуют сведения о механизме протекающих процессов.

Авторы работы [4] предполагают, что при протекании реакции в присутствии гетерогенных катализаторов, молекула анилина адсорбируется на активных центрах катализатора, и затем под действием второй молекулы анилина происходит образование ДФА на поверхности катализатора с последующей его десорбцией. В работе [5] показано, что адсорбция анилина на активном центре катализатора является скоростью определяющей стадией реакции конденсации анилина в ДФА. Энергия активации реакции составляет 58,411 кДж/моль.

В работах [16, 17] предположено, что роль переносчиков водорода играют присутствующие в катализаторе (оксиде алюминия) активные ОН-группы. Реакция протекает через фенилкатион, который образуется в результате ослабления связи С-N в молекуле анилина под действием катализатора с последующим отщеплением молекулы аммиака. В случае использования кислоты в качестве катализатора, вероятно, что одной из стадий данной реакции является взаимодействие анилина с протоном.

Экспериментальная часть

Диметилсульфоксид, хлорная кислота, о-фталевый ангидрид использовали марки «хч». Анилин очищали двойной перегонкой под вакуумом (15 мм. рт. ст.) непосредственно перед использованием.

УФ-спектры поглощения сняты в кварцевых кюветах толщиной 1 см при температуре 25 °С в интервале длин волн 200...500 нм на спектрофотометре СФ-26. Предельное значение оптической плотности реакционного раствора на длине волны 415 нм $D_{\infty}=0,5084$ определено из зависимости оптической плотности раствора от величины $1/t$ (t — время процесса).

В качестве гетерогенных катализаторов использовали γ - Al_2O_3 , модифицированный борной или фосфорной кислотами. Для приготовления катализатора, модифицированного борной кислотой, носитель помещали в стакан, выдерживали в насы-

щенном водном растворе борной кислоты при 80 °С не менее 2-х ч. Затем медленно охлаждали до температуры 25 °С и оставляли на 12 ч. После этого содержимое стакана нагревали в течение часа до 80 °С и проводили «горячее фильтрование». Отфильтрованный катализатор сушили при температуре 25 °С в течение 24 ч и прокаливали в течение 2...3 ч при 250 °С.

Для приготовления катализатора, модифицированного фосфорной кислотой, носитель помещали в стакан, выдерживали в течение 24 ч в 100 мл 20 %-ной фосфорной кислоты. Затем содержимое стакана отфильтровывали и сушили катализатор при температуре 25 °С в течение 24 ч. После этого катализатор прокаливали в течение 2...3 ч при 250 °С.

Реакция конденсации анилина в ДФА проводилась на установке, состоящей из колбы, колонки с гетерогенным катализатором (90 см³) и обратного холодильника. Необходимая температура (185...240 °С) в зоне катализатора поддерживалась путем изменения напряжения питания обмотки обогрева колонки.

По завершению процесса реакционную массу охлаждали, добавляли хлороформ (на 1 мл полученного продукта брали 5 мл хлороформа) и проводили отмывку анилина 5 %-м водным раствором соляной кислоты до его удаления. Наличие анилина в продукте проверяли методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан — этиловый спирт в объемном соотношении 2:1). Окончательное удаление следов анилина осуществляли 3-х кратной промывкой продуктовой массы дистиллированной водой (на 1 мл — 10 мл дистиллированной воды). Далее производили отгонку хлороформа и перекристаллизацию продукта из 20 %-ного водного раствора этилового спирта.

Результаты и их обсуждение

Известно, что анилин в нейтральной среде имеет две полосы поглощения. Первая полоса поглощения на 280 нм обусловлена $n-\pi^*$ -электронным переходом, вторая $\pi-\pi^*$ -электронным переходом (230 нм) [18]. В кислой среде происходит уменьшение интенсивности полос поглощения вследствие связывания неподеленной электронной пары атома азота. При $\text{pH}<2$ спектр иона анилина становится почти идентичным спектру бензола.

При переходе в более кислые среды (водные растворы хлорной кислоты), экспериментально обнаружено появление новой малоинтенсивной полосы поглощения в области 415 нм (рис. 1). Выбор хлорной кислоты обусловлен тем, что она полностью диссоциирована в водных растворах с концентрацией вплоть до 8 М [19]. Присутствие аниона хлорной кислоты, основность которого очень мала, не влияет на состояние равновесия в растворе. С течением времени интенсивность полосы поглощения медленно увеличивается, и рост оптической плотности продолжается в течение 170 ч. Изменения в спектре обратимы, что указывает на отсутствие побочных реакций. Аналогичные изменения в спектре анилина наблюдаются при переходе

к сильноокислым растворам хлорной кислоты в апротонном высокополярном диметилсульфоксиде.

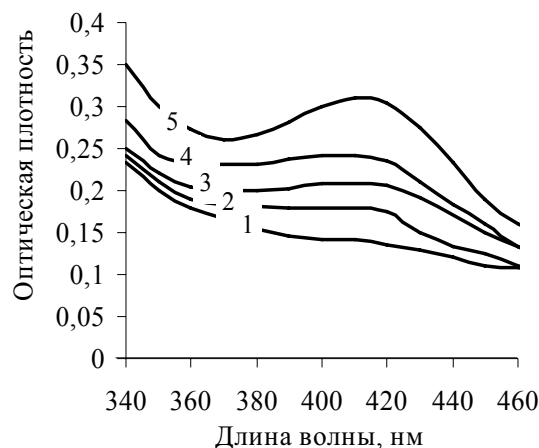
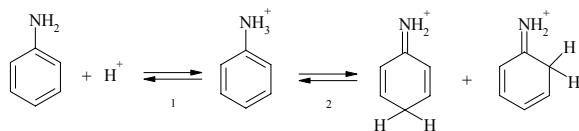


Рис. 1. Спектр поглощения анилина ($C=1,0836$ моль/л) в водном растворе хлорной кислоты ($C=1,08$ моль/л) через: 1) 1; 2) 22; 3) 96; 4) 146; 5) 178 ч

Известно, что антрацен, мезитилен, трифенилэтилен в концентрированной серной кислоте имеют интенсивную окраску [20]. Исследование зависимости окраски от концентрации кислоты показало, что в реакции участвуют протоны. Авторы работы [20] приписывают продуктам взаимодействия ароматических углеводородов с протоном структуры π - и σ -комплексов. В работе [21] на примере азометинов, экспериментально доказано, что с увеличением кислотности растворов появляется новая полоса поглощения в области 440...460 нм. Авторы объясняют это существованием хинониминной формой исследуемых шиффовых оснований. Существование бензоидно-хиноидной таутомерии доказано для o - и p -гидроксibenзальдегидов [22].

Появление новой полосы поглощения в области 415 нм дает основание полагать, что наряду с протонированным по атому азота анилином, в сильноокислых растворах возможно образование комплексов с переносом заряда, обладающих хинон-иминной структурой. Образование подобных комплексов в растворе $\text{FSO}_3\text{OH}-\text{SO}_2$ при -78°C доказано для бензидина и 2,4,6-триметиланилина [23].

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что при взаимодействии анилина с протоном, в зависимости от кислотности среды, протекает следующая кислотно-каталитическая реакция:



Скорость первой реакции намного больше, чем скорость второй. В первом случае изменения в спектрах происходят практически мгновенно, причем как в случае подкисления раствора анилина, так и в случае нейтрализации (обратная реакция). Появление полосы поглощения 415 нм, которая показывает образование в растворе комплексов,

является медленным процессом, для протекания которого необходимы часы и сутки. Экспериментально установлено, что вторая реакция в обратном направлении протекает практически мгновенно. Это дает основание утверждать, что при данном равновесном процессе n - σ -комплекс и o - σ -комплекс не накапливается в больших количествах, чем и обусловлена малая величина оптической плотности при 415 нм.

Наблюдаемая константа скорости первого порядка для второй реакции найдена графически как тангенс угла наклона зависимости $\ln(D_\infty/(D_\infty - D))$ от времени, и, соответственно равна $k_{\text{набл.}} = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. Относительная ошибка определения $\pm 10\%$. Учитывая, что вторая реакция в обратном направлении протекает практически мгновенно, константа равновесия стадии очень мала, $K_2 \leq 10^{-5}$.

Нами, на основании полученных экспериментальных данных, сделано предположение, что реакция конденсации анилина в ДФА может протекать через образование промежуточного n - σ -комплекса. В n - σ -комплексе реализуется высокорекционноспособная хинониминная структура. Ввиду сильного n - π -сопряжения, электронная плотность смещена от атома азота к кольцу, причем наибольший положительный заряд сосредоточен на атоме углерода, связанном с атомом азота, в связи с чем атака нуклеофильного реагента в первую очередь будет протекать по *imco*-положению. В данной работе проанализирован механизм процесса получения ДФА через стадию протонирования анилина с образованием n - σ -комплекса (рис. 2). Квантово-химические расчеты проводили полуэмпирическим методом MNDO.

Анализ полученных результатов реакции конденсации анилина в ДФА позволяет сделать заключение, что стадией, определяющей скорость протекания реакции в прямом направлении, будет перенос протона в продукте присоединения P_1 , либо отрыв протона от σ -комплекса ДФА (S_1).

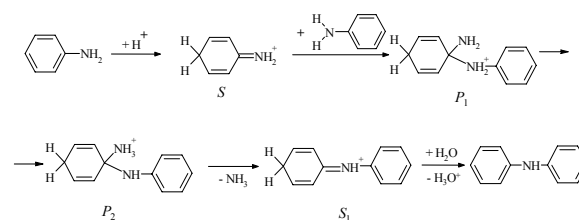


Рис. 2. Схема реакции конденсации анилина в ДФА

На практике протон может переноситься самим анилином, катализатором или молекулой воды. В зависимости от природы вещества, переносящего протон, энергетические барьеры стадий, определяющих скорость реакции, могут меняться. Таким образом, квантово-химический расчет реакции конденсации анилина в ДФА (совместно с изучением процесса взаимодействия анилина с хлорной кислотой) показывает, что роль катализатора состоит в создании положительного заряда на атоме углерода, связанного с атомом азота молекулы анилина.

В качестве катализаторов могут выступать сильные неорганические и органические кислоты, способные образовывать амиды и имиды при взаимодействии с анилином. Кислотный остаток в качестве заместителя у атома азота обладает выраженной электроноакцепторной способностью. Оттягивая электронную плотность на себя, он способствует появлению частичного положительного заряда на атоме углерода. Чем выше акцепторные свойства кислотного остатка, тем больше будет наведенный положительный заряд на атоме углерода, а значит и реакционная способность этого интермедиата к последующей нуклеофильной атаке молекулой анилина.

В работе использовали γ - Al_2O_3 , модифицированный борной и фосфорной кислотами. Выбор борной кислоты обусловлен тем, что бор и алюминий находятся в одной группе периодической системы и имеют одинаковую валентность. При нагревании образующийся оксид бора может встраиваться в поверхностную кристаллическую решетку оксида алюминия. Так как кислотные свойства оксида бора проявляются сильнее, следует ожидать увеличения каталитической активности бор-алюминий оксидного катализатора. При взаимодействии борной кислоты с анилином (в зависимости от их соотношения) возможно образование моноанилидов, дианилидов, трианилидов борной кислоты и производных боразола. Взаимодействие последних с анилином приводит к образованию ДФА.

Выбор фосфорной кислоты в качестве модифицирующей добавки обусловлен тем, что фосфорная кислота с оксидом алюминия может образовывать ряд нерастворимых кислых и средних солей алюминия, которые устойчивы при температурах выше 800°C . Кислые фосфатные соли алюминия обладают высокой кислотностью и, соответственно, следует ожидать повышенную каталитическую активность.

Испытание полученных катализаторов проводили в гетерофазных условиях на установке, состоящей из куба, колонки с гетерогенным катализатором, снабженной термометром и нагревательным элементом. Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Синтез ДФА, проведенный в присутствии алюминийоксидных катализаторов, показал, что при использовании фосфорной и борной кислот в качестве модифицирующих добавок по истечении 4-х ч наблюдалось образование ДФА. В процессе синтеза не замечено закоксовывания катализатора.

Как уже отмечалось выше в качестве соединений, способных ускорять реакции, могут выступать не только сильные неорганические, но и органические кислоты.

Одним из таких соединений является N-фенилфталимид, который образуется при взаимодействии анилина с фталевым ангидридом. N-фенилфталимид, благодаря специфическому распределению электронной плотности, должен вступать во взаимодействие с сильными нуклеофильными реагентами. При этом, атака нуклеофильного реагента

будет протекать по месту сосредоточения частично-положительного заряда, т. е. на атом углерода ароматического кольца, связанного с атомом азота.

Таблица. Результаты гетерофазного получения ДФА при использовании катализатора $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Скорость подачи анилина, ммоль/ч $F_{\text{ан}}^0$	Мольные скорости продуктов реакции, ммоль/ч			Степень конверсии $X_{\text{ан}}$	Селективность* по ДФА	Выход ДФА**	Нагрузка на катализатор, (ммоль ан) / (г-кат.·ч)
		Аммиак, F_{NH_3}	Анилин, $F_{\text{ан}}$	ДФА, $F_{\text{ДФА}}$				
200	250,0	37,4	170,6	38,2	0,309	0,991	0,306	8,33
250	250,0	64,9	113,7	65,6	0,532	0,986	0,525	8,33
225	250,0	40,2	160,5	39,4	0,340	0,987	0,336	8,33
225	125,0	32,2	56,6	32,8	0,531	0,988	0,525	4,17
225	62,5	23,8	14,1	23,6	0,768	0,982	0,754	2,08
200	125,0	16,0	91,9	15,9	0,260	0,981	0,255	4,17
250	125,0	28,1	66,1	28,4	0,460	0,987	0,455	4,17
225	125,0	17,6	88,3	17,5	0,287	0,973	0,279	4,17

* Расчет по формуле $\Phi_{\text{ДФА}} = \frac{2F_{\text{ДФА}}}{F_{\text{ан}}^0 X_{\text{ан}}}$.

** Расчет по формуле $X_{\text{ДФА}} = \Phi_{\text{ДФА}} \cdot x_{\text{ан}}$.

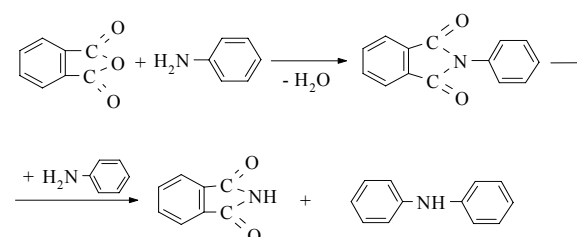


Рис. 3. Схема взаимодействия анилина с фталевым ангидридом

Реакция взаимодействия фталевого ангидрида с анилином (рис. 3) проводилась в реакторе закрытого типа при 300°C . Проведенные опыты показали, что уже через 2 ч реакции анилина с фталевым ангидридом в реакционной смеси обнаружен ДФА. Максимальный выход ДФА составил 32,1 % при 300°C и времени процесса 12 ч.

На АОТ «Азот» (г. Кемерово) синтез ДФА осуществляется по непрерывной схеме методом жидкофазной конденсации анилина при температуре $300...340^\circ\text{C}$ и давлении 1,5...2 МПа в присутствии катализатора оксотетрафторбората аммония. Основными недостатками этого жидкофазного метода являются низкая степень конверсии анилина в ДФА (около 16 %), осаждение катализатора на стенках реакторов и необходимость его выделения из реакционной массы. Сравнивая полученные результаты с промышленным методом получения ДФА, можно отметить, что достигается не только увеличение выхода целевого продукта, но и дополнительно образуется ценный продукт органического синтеза – фталид. Параллельно происходит утилизация аммиака, который выделяется в процессе конденсации анилина в ДФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. — М.: Химия, 1981. — 368 с.
2. Фири-Давид Г.Е., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей / Под ред. С.В. Богданова, Н.В. Фодимана. — М.: Издательство, 1957. — С. 189–190.
3. Иоффе И.И. и др. К аналогии реакций, катализируемых жидкими и твердыми кислотами // Проблемы кинетики и катализа. — 1960. — № 10. — С. 294–297.
4. Ogasawara S., Hamaya K., Kitajima Y. Kinetic studies on diphenylamine synthesis over HCl-treated alumina // J. Catal. — 1972. — V. 25. — № 1. — P. 105–110.
5. Basu J.K., Kar D.D., Biswas A.K. Catalytic conversion of aniline to diphenylamine // Indian J. Chem. Technol. — 1994. — V. 1. — № 1. — P. 7–12.
6. Pasek J., Ettel V. Katalytická kondenzace anilinu na difenylamin v plynné fázi // Chem. průmysl. — 1962. — R. 12. — № 11. — S. 602–606.
7. Пат. 1402707 Великобритания. НКИ C2C. Preparation of diphenylamines / S.J. Herworth, D. Sutcliffe. — РЖХим. — 1976. — № 8Н180П.
8. Заявка 0308522 ЕВП. МКИ⁴ C07C 85/02, 87/54. Способ получения дифениламина / Malz Russel E. — РЖХим. — 1990. — № 2Н76П.
9. Пат. 2060989 РФ. МПК⁶ C07C 211/55. Способ получения дифениламина / В.М. Белослудцев, В.Б. Кропачев, М.А. Смирнова, М.А. Рачева, Н.В. Кладова, Г.М. Ястребова. — РЖХим. — 1997. — № 4Н77П.
10. Заявка 60-51152 Япония. МКИ C07C 87/50. Получение производных дифениламина. / Хаяси Хироо, Ямаути Сёкити, Такахата Вак. — РЖХим. — 1986. — № 8Н137П.
11. Пат. 4454348 США. МПК³ C07C 85/18. Manufacture of diphenylamine / J.E. Aiken, M.C. Fields, R.M. Stickel. — РЖХим. — 1985. — № 6Н178П.
12. Заявка 2521293 ФРГ. МКИ² C07C 87/54. Способ получения дифениламина / Н.-М. Fischer, D. Baner, H. Quast. — РЖХим. — 1977. — № 17Н151П.
13. Вдовин С.Н., Лопатинский В.П. Кинетика жидкофазной конденсации анилина в дифениламин на фтороборных катализаторах // Химическая промышленность. — 1987. — № 10. — С. 8–9.
14. А.с. 200448 ЧССР. МКИ C07C 87/54. Spůsob výroby difenylamine / I. Vhlár, Z. Cveňgrossova, M. Hrusovský, R. Poor, D. Mravec, M. Božidar, M. Petre. — РЖХим. — 1983. — № 17Н137П.
15. Бочкарев В.В., Романенко Н.П., Сорока Л.С. Термодинамический анализ реакции конденсации анилина в дифениламин // Химическая промышленность. — 2002. — № 11. — С. 12–15.
16. Seeboth H. Der Mechanismus der katalytischen Umsetzung von Aminen, Alkoholen und Athern am Aluminiumoxyd-kontakt in der Gasphase // Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. — 1961. — Bd. 3. — № 11–12. — S. 661–667.
17. Riecher A., Moller R. Die Umsetzung von Aminen on Aluminiumoxyd-kontakten. I. Die katalytische Herstellung des Diphenylamins // J. Pract. Chem. — 1962. — Bd. 15. — № 1–2. — S. 24–43.
18. Сильверштейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977. — 590 с.
19. Белл Р. Протон в химии. — М.: Мир, 1977. — 382 с.
20. Бутик К. П. Новые проблемы физической органической химии. — М.: Мир, 1969. — С. 257–260.
21. Бондалетов В.Г., Бочкарев В.В., Лопатинский В.П., Могилевская Е.М. Кислотно-каталитические свойства и строение N-гетероциклических азометинов // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. — 1985. — Т. 28. — № 9. — С. 35–38.
22. Андреева И. М. и др. Бензотриазо-хиноидная таутомерия азометинов и их структурных аналогов. XXIX. Строение и кольчаточная таутомерия иминов 2-окси-5,6-бензо-коричного альдегида // Журнал органической химии. — 1979. — Т. 15. — № 9. — С. 1899–1911.
23. Olah G.A., Dunne K., Kelly D.P., Mo Y.K. Stable Carbocations. CXXIX. Mechanism of the Benzidine and Wallach rearrangements based on direct observation of dicationic reaction intermediates and related model compounds // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — V. 94. — № 21. — P. 7438–7447.

Поступила 13.02.2009 г.