

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Л.В., Южанинов П.М., Миков А.И., Кашбиев Г.Г. Опыт применения потокоотклоняющих гидрофобных эмульсионных составов для увеличения нефтеотдачи высокообводненных коллекторов // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. 2-й научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 16.
2. Фридман Г.Б., Собанова О.Б., Федорова И.Л. Результаты использования композиций пав на водной и углеводородной основе для обработки нагнетательных и добывающих скважин // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. 2-й научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 18.
3. Крючков В. И., Романов Г.В., Насыбуллин А.А. Разработка технологии воздействия на нефтяные залежи эмульсионными-коллоидными системами (ЭКС) // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. II научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 73.
4. Water-in-oil microemulsion useful for oil field or gas field applications and methods for using the same: pat. 1198536 EP. № 1198536/05; заявл. 24.04.2002; опубл. 28.12.2005. – 14 с.
5. Дмитриева З.Т., Огородников В.Д., Аметов В.А., Саркисов Ю.С., Былина И.В., Бондалетов В.Г. К вопросу о старении моторных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 5. – С. 23–26.
6. Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И., Петросова М.Р. Рынок отработанных смазочных материалов в России // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Мат. Междунар. научно-практ. конф. – М., 2003. – С. 12.
7. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2079514 Рос. Федерация. № 2079514/97; заявл. 29.11.94; опубл. 10.04.97. Бюл. № 14. – 4 с.
8. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 43–45.
9. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
10. Мухтарова С.Л., Кривошепов А.Ф., Ким В.Е. Применимость реологических моделей течения к стеарат-стабилизированным эмульсиям // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 1. – С. 126–129.

Поступила 11.03.2010 г.

УДК 541.64:66.095.261.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ C_9 ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.В. Васильева,
О.С. Гайдукова, Н.В. Извекова, А.П. Зайцева, Н.С. Шипилова

Томский политехнический университет
E-mail: helen@toos.chtd.tpu.ru

Рассмотрены процессы со- и терполимеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле как модели олигомеризации фракции C_9 под влиянием каталитической системы $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$. Установлены относительные реакционные способности стирола, α -метилстирола, индена, винилтолуолов и дициклопентадиена, составляющие 80...85 % от общего количества мономеров. На основании данных адиабатической термометрии, а также ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии установлена возможность получения поли(олиго)мерных продуктов, в основном соответствующих промышленным нефтеполимерным смолам, получаемым из фракции C_9 .

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, (со)терполимеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, дициклопентадиен, стирол, α -метилстирол, винилтолуол, инден, фракция C_9 , тетрагидрид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, моделирование.

Key words:

Catalytic oligomerization, (co)terpolymerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, bicyclopentadiene, styrene, α -methyl styrene, vinyl toluene, indene, fraction C_9 , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, a thermometric method, rates constants, thermal effects, modeling.

Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвен-

том. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1].

Актуальность проблемы моделирования процесса олигомеризации жидких продуктов пиролиза связана, с одной стороны, с перспективой замены тяжелого сырья в процессах пиролиза на более легкое, и, с другой стороны, с отдаленной перспективой внедрения технологий получения низших олефинов через синтез-газ или путем метатезиса. И тот, и другой путь неизбежно приводят к критическому уменьшению количества жидких продуктов пиролиза как сырьевого источника для получения нефтеполимерных смол. Однако современное состояние и перспективы развития резинотехнической и шинной промышленности (выбор оборудования, технологические режимы, композиционные рецептуры) связаны с ужесточением требований к применяемым ингредиентам, стабильности их свойств и воспроизводимости качества получаемых изделий. Поэтому следует предусмотреть необходимость получения олигомерных продуктов, соответствующих требованиям к нефтеполимерным смолам и превосходящих их и получаемых на основе соответствующего набора индивидуальных непредельных соединений.

Кроме того, регулярно предпринимаются попытки повысить качество нефтеполимерных смол модификацией путем компаундирования исходного сырья различными мономерами, в том числе входящими в исходную фракцию, такими как стирол [2, 3], бутадиен и изопрен [4], фракция C_5 [5] и другими. Также отмечено влияние некоторых компонентов жидких продуктов пиролиза на цвет и адгезию получаемых нефтеполимерных смол [6].

Поэтому в настоящей работе были рассмотрены основные кинетические закономерности процессов получения олигомерных продуктов из индивидуальных мономеров, максимально характеризующих компонентный состав большинства высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза. В качестве основного метода синтеза олигомеров нами был выбран метод ионной полимеризации с использованием гомогенных каталитических систем $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ [7, 8].

Экспериментальная часть

Идентификацию выделенных фракций проводили с использованием ИК-, 1H ЯМР- и хромато-масс-спектрометрии. В ИК-спектрах фракции присутствуют полосы, соответствующие поглощениям аренов ($1600...1500\text{ см}^{-1}$ и $2850...3090\text{ см}^{-1}$). Интенсивные полосы поглощения при 3040 см^{-1} и $1000...900\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным внеплоскостным деформационным колебаниям связей $C-H$ -связей алкеновых структур. Полосы при 1670 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $C=C$ -связей разветвленных олефинов. Поглощение при 1650 см^{-1} , которое относится к валентным колебаниям кратных связей диенов указывают на то, что в исследуемой фракции присутствуют различные соединения с кратными $C=C$ -связями, в том числе, циклические.

Присутствие в ПМР-спектре этой фракции двух интенсивных мультиплетов — сигналов олефиновых протонов в области 5,54 и 5,96 м.д. непосредственно указывает на наличие в ней дициклопентадиена и его гомологов.

Состав рабочей фракции C_9 определяли методом хроматомасс-спектрометрии, таблица.

Таблица. Состав фракции C_9

Компонент	Содержание, мас. %
Циклопентадиен	0,55
Бензол	1,40
Толуол	5,14
Этилбензол	5,28
Ксилол	15,10
Пропилбензол	0,75
Этилметилбензол	3,00
Стирол	20,95
Винилтолуол	7,41
α -Метилстирол	1,15
β -Метилстирол	1,36
Дициклопентадиен	16,22
Инден	3,44
Метилдициклопентадиен	2,55
Неароматические	4,83
Неидентифицированные	10,87
Всего	100,00
в том числе мономеры	53,63

Из таблицы видно, что непредельных углеводородов содержится свыше 53 %, основными соединениями из которых являются замещенные стиролы, дициклопентадиен и инден.

Для моделирования процесса олигомеризации в работе изучали терполимеризацию мономеров, составляющих основу фракции C_9 — стирола (Ст), винилтолуола (ВТ), α -метилстирола (АМС), дициклопентадиена (ДЦПД) и индена (Ин).

Чистые мономеры очищали от стабилизатора промывкой раствором щелочи, сушили над хлористым кальцием и перегоняли под уменьшенным давлением $\sim 6,6\text{ кПа}$. ДЦПД фирмы ACROS Organics, с содержанием основного вещества 95 %, очищали от стабилизатора перегонкой при том же давлении. Свежеперегнанный ДЦПД содержал до 12 % циклопентадиена.

Толуол (ГОСТ 5789-78) абсолютировали по известной методике [9].

Тетрахлорид титана (ТХТ) с содержанием основного вещества 99,9 % и плотностью $1,727\text{ г/см}^3$ использовали без дополнительной очистки.

Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ) использовали в виде раствора в толуоле с концентрацией $0,232\text{ г/см}^3$. Рабочие растворы готовили разбавлением основного сухим растворителем до необходимой концентрации. Все работы с ТХТ и ДЭАХ проводили в боксе с инертной атмосферой.

Олигомеризацию фракции C_9 и (со)терполимеризацию чистых мономеров проводили в растворе толуола с использованием каталитической системы $TiCl_4:Al(C_2H_5)_2Cl=1:1$. Концентрацию смеси мономеров максимально приближали к составу фракции.

Для изучения процессов (со)терполимеризации и олигомеризации применяли термометрический метод. Эксперимент проводили на установке, которая представляет собой адиабатический реактор идеального смешения объемом 100 мл [10]. В качестве чувствительного элемента датчика, соединенного с ЭВМ, использован миниатюрный пленочный платиновый термометр сопротивления, нанесенный на керамическую подложку.

Хроматомасс-спектры записывали на газовом хроматомасс-спектрометре TRACE DSQ. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo SCIENTIFIC Nicolet 5700 в области $400...4000\text{ см}^{-1}$. 1H ЯМР-спектры регистрировали с помощью ЯМР-Фурье спектрометра Bruker AVANCE AV 300 с рабочей частотой 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС.

Результаты и их обсуждение

Процесс со- и терполимеризации модельных смесей мономеров, а также олигомеризации фракции C_9 проводили путем последовательного добавления в раствор мономеров (фракции C_9) в толуоле сначала диэтилалюминийхлорида, а затем, после стабилизации температурного режима, тетрахлорида титана. Образование продуктов олигомеризации фракции C_9 и терполимеризации модельных смесей мономеров сопровождается значительным тепловым эффектом, что фиксируется на термометрических кривых, рис. 1.

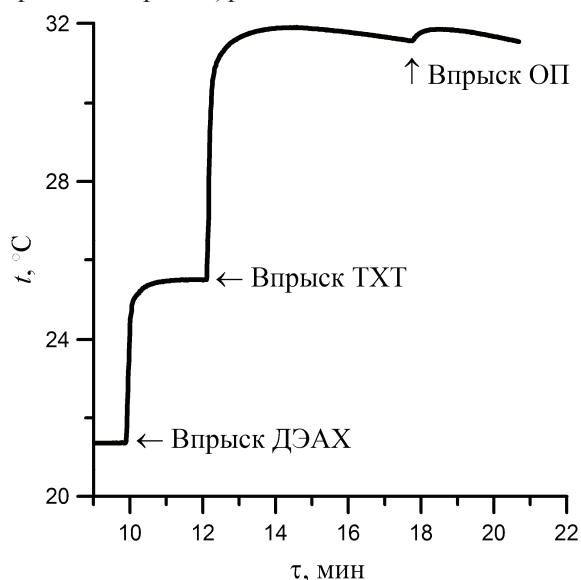
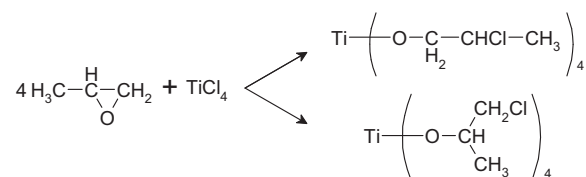


Рис. 1. Термометрическая кривая олигомеризации фракции C_9

Для ограничения роста цепи применяли дезактиватор компонентов каталитической системы – окись пропилена (ОП), при раскрытии окисного

цикла которой возможно протекание реакции дезактивации $TiCl_4$ с образованием алкоксидов титана, неактивных в катионной полимеризации:



Олигомеризацию проводили в растворе толуола при концентрациях фракции C_9 от 3,09 до 4,65 моль/л, концентрациях ТХТ 0,009 моль/л и ДЭАХ от 0,011 до 0,017 моль/л.

Для перехода от шкалы «Температура – Время» на шкалу «Конверсия – Время» использовали формулу вида [11].

Основным предположением в определении константы скорости процесса являлось утверждение, что при проведении процесса полимеризации в адиабатических условиях, изменение температуры реакционной смеси прямо пропорционально изменению концентрации непределенных составляющих фракции C_9 [12]. Считая, что стадия роста цепи протекает как реакция первого порядка в виду большого избытка фракции C_9 , для каждого опыта рассчитывали наблюдаемую константу реакции псевдо первого порядка, строя график экспериментальной кривой в полулогарифмических координатах.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что значения наблюдаемых констант олигомеризации фракции C_9 экстремально зависят от соотношения компонентов каталитической системы, а максимум скорости приходится на область соотношения компонентов каталитической системы от 1,0 до 1,25.

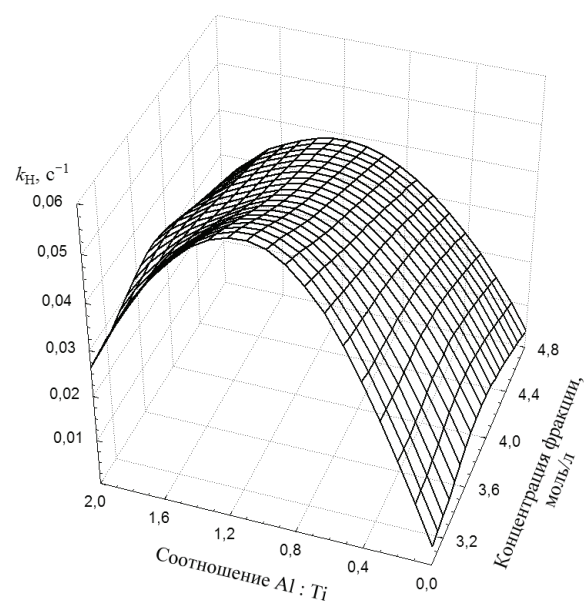


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости олигомеризации от соотношения компонентов каталитического комплекса при различной концентрации фракции C_9

Терполимеризацию мономеров, составляющих основу фракции С₉, проводили при концентрациях последних в растворе толуола от 0,29 до 1,79 моль/л при постоянной концентрации компонентов каталитического комплекса 0,009 моль/л, соответствующей соотношению Al:Ti, равному 1:1.

Чтобы проследить, как изменяется зависимость наблюдаемой константы скорости терполимеризации от содержания мономеров в исходной смеси при постоянном количестве одного из мономеров, строили соответствующие зависимости (рис. 3 и 4).

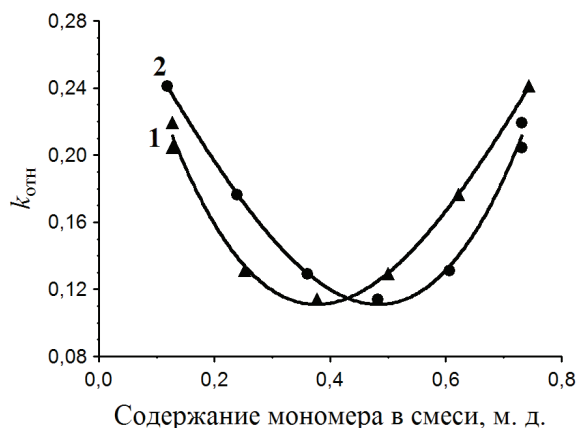


Рис. 3. Зависимость относительной константы скорости ($k_{отн}$) от мольного содержания мономеров в исходной смеси при постоянной концентрации Ин (1 – АМС, 2 – ДЦПД) для терполимеризации ДЦПД, АМС и Ин

Полученные данные говорят о том, что в терполимеризации ДЦПД, АМС и Ин последний является наименее активным мономером. АМС и ДЦПД обладают примерно равной активностью в со- и терполимеризации, поскольку экстремумы на рис. 3 приходятся на примерное эквимолярное содержание этих мономеров в исходной смеси. Низкая активность Ин в терполимеризации связана с образованием индентильных комплексов последнего с компонентами каталитической системы [13, 14].

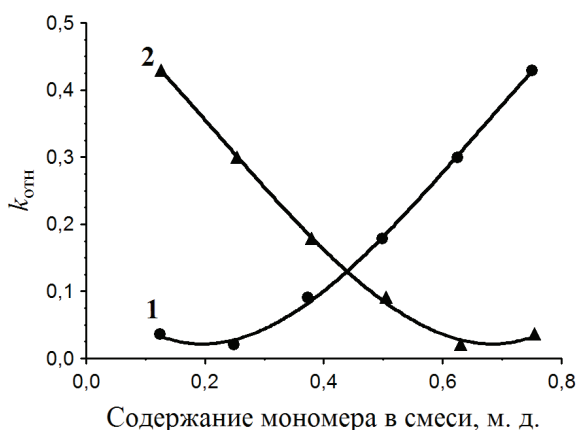


Рис. 4. Зависимость относительной константы скорости ($k_{отн}$) от мольного содержания мономеров в исходной смеси при постоянной концентрации ДЦПД (1 – ВТ, 2 – АМС) для терполимеризации ДЦПД, ВТ и АМС

Из рис. 4 видно, что при постоянной концентрации ДЦПД в исходной смеси мономеров при терполимеризации ДЦПД, ВТ и АМС наблюдаемая константа скорости растет с увеличением содержания ВТ и снижается с ростом содержания АМС в исходной смеси мономеров, что свидетельствует о большей активности ВТ в реакциях со- и терполимеризации. Из приведенных данных видно, что наблюдаемая константа скорости тем выше, чем больше содержание винилтолуола в исходной смеси мономеров.

Тепловыделение в системе при (со)терполимеризации мономеров и олигомеризации фракции С₉ обусловлено тепловыми эффектами протекающих реакций и в целом носит нелинейный характер, определяемый реакционной активностью мономеров, участвующих в реакциях (со)терполимеризации.

Решение уравнения теплового баланса для адиабатического реактора подробно рассмотрено в работах [11, 15].

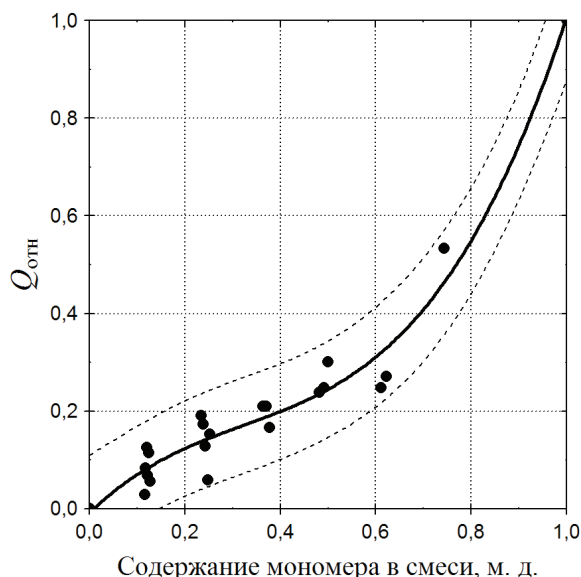


Рис. 5. Зависимость относительного тепловыделения ($Q_{отн}$) при терполимеризации ДЦПД, АМС и Ин от содержания АМС в исходной смеси мономеров

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что с увеличением содержания АМС в исходной смеси мономеров при терполимеризации ДЦПД, АМС и Ин растет общее тепловыделение, что свидетельствует о наибольшем вкладе АМС в общий тепловой эффект терполимеризации и, следовательно, о его наивысшей активности в со- и терполимеризации.

Приведенная на рис. 6 зависимость тепловыделения при терполимеризации ДЦПД, ВТ и АМС от содержания ВТ в исходной смеси мономеров показывает, что тепловыделение в системе пропорционально содержанию ВТ. Это говорит о том, что наибольший вклад в тепловыделение в системе вносит именно ВТ, как самый активный мономер.

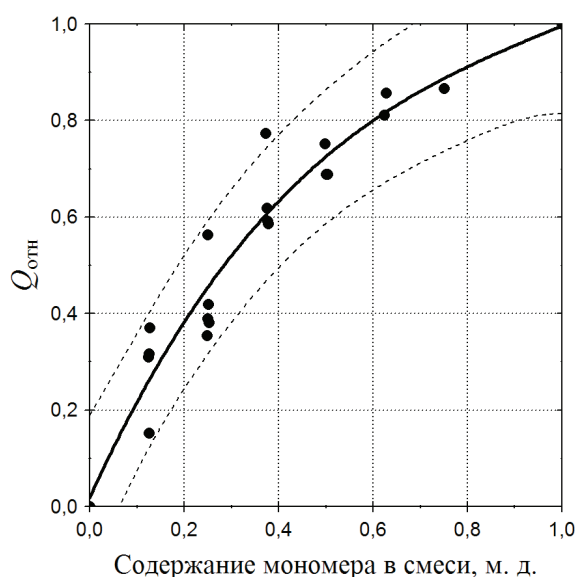


Рис. 6. Зависимость относительного тепловыделения ($Q_{отн}$) при терполимеризации ДЦПД, ВТ и АМС от содержания ВТ в исходной смеси мономеров

Из полученной смолы переосаждением выделяли высокомолекулярную часть в виде твердого порошкообразного полимера, которую подвергали анализу.

Полимеры имели цвет от белого (терполимеры) до светло серого (продукты олигомеризации фракции C_9). По данным турбидиметрического анализа в продуктах терполимеризации и олигомеризации наряду с со- и терполимерами присутствуют и продукты гомополимеризации соответствующих мономеров.

Продукты олигомеризации фракции C_9 , а также со- и терполимеризации модельных смесей мономеров идентифицировали методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии.

Из сравнения ИК-спектров продуктов соолигомеризации фракции C_9 , сополимеров и терполимеров (рис. 7) можно выделить три области, отнесение пиков в которых можно идентифицировать с высокой точностью. Это область внеплоскостных деформационных колебаний С-Н связей замещенного фенильного кольца ($690...800\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний С-Н связей в ненасыщенных группах ($1560...1660\text{ см}^{-1}$) и область деформационных колебаний С-Н связей ($2850...3090\text{ см}^{-1}$).

Анализ ИК-спектров показал, что продукты соолигомеризации фракции C_9 по своему составу схожи с составом сополимеров и терполимеров чистых мономеров, входящих в состав фракции. Особенно показательна в этом смысле область длин волн $690...800\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются внеплоскостные деформационные колебания С-Н связи, позволяющая оценить количество звеньев с различным замещением в фенильном кольце (рис. 8) [16, 17].

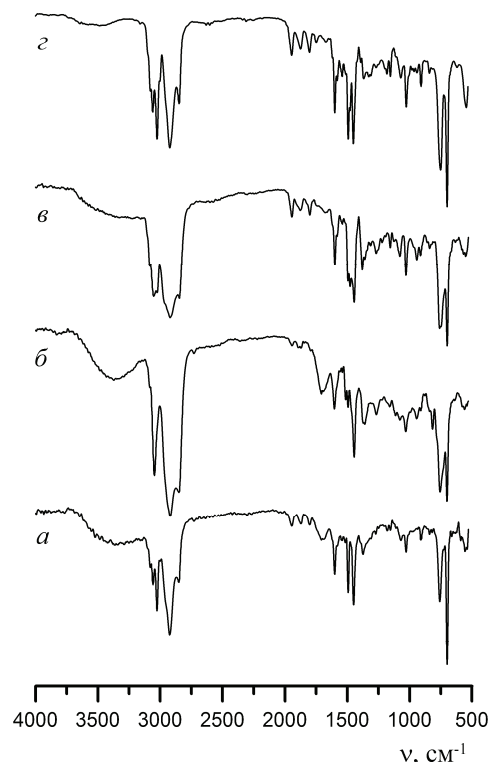


Рис. 7. ИК-спектры продуктов соолигомеризации фракции C_9 (а), терполимера ДЦПД, АМС и Ин (б), терполимера ДЦПД, ВТ и АМС (в) и сополимера Ст и Ин (г)

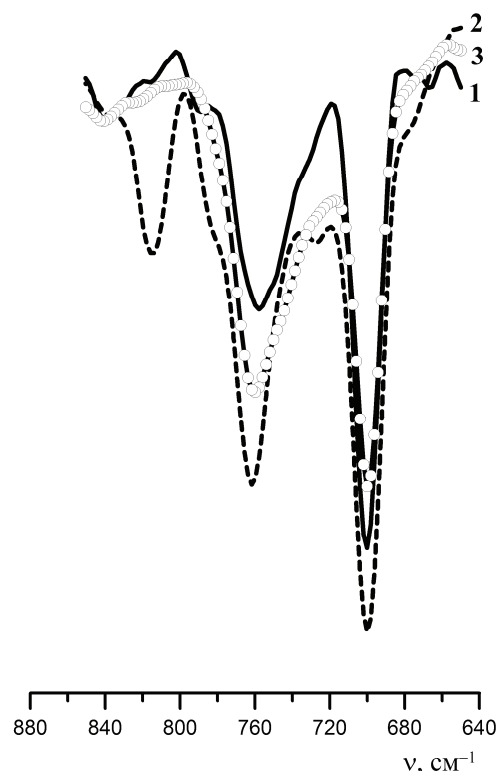


Рис. 8. ИК-спектры продуктов соолигомеризации фракции C_9 (1), терполимера ДЦПД, ВТ и АМС, взятых в исходном соотношении 0,25:0,25:0,50 (2) и терполимера ДЦПД, АМС и Ин, взятых в исходном соотношении 0,25:0,50:0,25 (3)

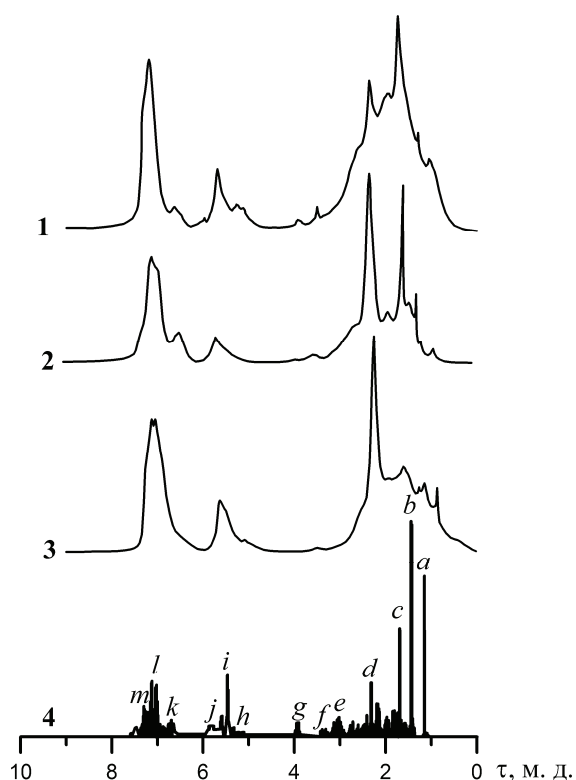


Рис. 9. ^1H ЯМР-спектры продуктов соолигомеризации фракции C_9 (1), терполимера ДЦПД, ВТ и Ин, взятых в исходном соотношении 0,4:0,4:0,2 (2), терполимера ДЦПД, ВТ и АМС, взятых в исходном соотношении 0,4:0,4:0,2 (3) и модельного спектра (4)

На рис. 9 приведены ^1H ЯМР-спектры продуктов соолигомеризации фракции C_9 , терполимера ДЦПД, ВТ и Ин и терполимера ДЦПД, ВТ и АМС.

Сигналы протонов ненасыщенных связей наблюдаются в области 5...6 м.д. — области h , i и j на модельном спектре олигомера, содержащего звенья всех непредельных составляющих фракции C_9 . Сигналы ароматических протонов наблюдаются в области 6,5 м.д. (*орто*-положение) и 7,0...7,3 м.д. (*пара*-положение и монозамещенные — области k , l и m на модельном спектре).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. — М.: Химия, 1999. — 312 с.
- Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. — М.: Химия, 1985. — 216 с.
- Способ получения светлой нефтеполимерной смолы: пат. 2202561 Рос. Федерация. № 2001110925/04; заявл. 20.04.2001; опубл. 20.04.2003.
- Способ получения пленкообразующей нефтеполимерной смолы: пат. 2117013 Рос. Федерация. № 93034395/04; заявл. 01.07.93; опубл. 10.08.98, Бюл. № 22.
- Способ совместной переработки C_5 и C_9 -углеводородов жидких продуктов пиролиза: пат. 2131892 Рос. Федерация. № 97113886/04; заявл. 13.08.97; опубл. 20.06.99, Бюл. № 17.
- Ivase Y. Some components coloring petroleum resin in thermal-cracked higher fractions // Journal of Elastomers and Plastics. — 1979. — V. 11. — P. 307–316.
- Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — № 10. — С. 101–105.
- Бондалетов В.Г. Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Новиков С.С. Каталитические способы получения нефтеполимерных смол // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — Т. 309. — № 3. — С. 106–112.
- Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 584 с.
- Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-ви-

Сигналы насыщенных протонов наблюдаются при 1,15 м.д. (группы $-\text{CH}_3$ в основной цепи — область a на модельном спектре), 1,42 м.д. (группы $-\text{CH}_2$ основной цепи и концевые группы $-\text{CH}_3$ — область b на модельном спектре), 1,69 м.д. (группы $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ в норборненовом кольце — область c на модельном спектре), 1,7...2,8 м.д. (группы $-\text{CH}_2$ в инденовом и цикlopентеновом кольцах а также группы $-\text{CH}_3$ в *орто*- и *пара*-положениях фенильного кольца — область d на модельном спектре).

Сигналы метиновых протонов наблюдаются при 2,8 м.д. (основная цепь и цикlopентеновые кольца — область e на модельном спектре), 3,3 м.д. (инденовое кольцо — область f на модельном спектре) и 3,9 м.д. (в концевой группе $-\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ — область g на модельном спектре). Из рис. 9 видно, что сигналы указанных фрагментов имеются как в спектре продуктов соолигомеризации фракции C_9 , так и в спектрах терполимеров.

Выводы

С помощью адиабатической калориметрии в толуоле исследована соолигомеризация основных мономеров, представленных в высококипящих фракциях жидких продуктов пиролиза, под действием каталитической системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Данные о кинетике соолигомеризации мономеров позволили определить их относительные реакционные способности.

Показана возможность и актуальность моделирования процессов получения олигомеров из фракции C_9 , а также их модификации путем изменения при со- и терполимеризации исходного соотношения мономеров, составляющих основу этой фракции.

Полученные олигомеры обладают характеристиками, присущими нефтеполимерной смоле, полученной олигомеризацией фракции C_9 в сравнимых условиях, что подтверждается данными ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, а также исследованиями модельных ^1H ЯМР-спектров.

Авторы выражают благодарность коллективу НАЦ ТПУ за помощь в проведении спектральных исследований.

- нилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 59–65.
11. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Иананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. — 2009. — № 7. — С. 367–369.
 12. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. — М.: Наука, 1974. — 244 с.
 13. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Петренко Т.В. Исследование полимеризации индена под действием тетрахлорида титана // Кокс и химия. — 2009. — № 11. — С. 34–39.
 14. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Petrenko T.V. Indene Polymerization under the Action of Titanium Tetrachloride // Coke and Chemistry. — 2009 — V. 52. — № 11. — P. 496–500. — DOI: 10.3103/S1068364X09110076.
 15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 3. — С. 100–105.
 16. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.В. Сополимеризация стирола с инденом в толуоле под действием тетрахлорида титана // Химия — XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. XII научно-практ. конф. — г. Кемерово, 21–24 апреля 2009. — Кемерово, 2009. — С. 53–55.
 17. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Ползуновский вестник. — 2009. — № 3. — С. 192–197.

Поступила 25.02.2010 г.

УДК 547.551+547.546

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕЗОЛОМ ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока

Томский политехнический университет

E-mail: walery_w_b@mail.ru

Установлено, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $-N(CH_3)_3^+$, могут служить селективными катализаторами процесса конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде с образованием 4-нитрозо- и 4-нитродифениламина. Использование полимерного катализатора исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях процесса получения 4-аминодифениламина.

Ключевые слова:

Анилин, нитробензол, аниониты высокоосновные, 4-нитрозодифениламин, 4-нитродифениламин, 4-аминодифениламин.

Key words:

Aniline, nitrobenzene, strong base anion exchange resins, 4-nitrozodiphenylamine, 4-nitrodiphenylamine, 4-aminodiphenylamine.

4-Аминодифениламин (4-АДФА) является промежуточным продуктом при получении алкилированных производных 4-АДФА, используемых в качестве антиозонантов, антиоксидантов и стабилизаторов мономеров и различных полимерных материалов. Существующая в России технология производства широко используемого стабилизатора диафена ФП предполагает синтез целевого продукта в пять технологических стадий из относительно дорогостоящего анилина. Помимо того, что одним из полупродуктов синтеза является канцерогенное соединение, указанный процесс сопровождается образованием большого количества нежелательных твердых и жидких отходов. Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос о необходимости разработки альтернативной технологии синтеза 4-АДФА (основного полупродукта синтеза диафена ФП), предполагающей осуществление процесса из доступного и недорогого сырья, за меньшее количество стадий, исключение в качестве полупродуктов канцерогенных соединений, существенное уменьшение отходов производства.

К настоящему времени разработаны новые способы получения 4-АДФА, сущность которых состоит в конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраметиламмония (или хлорида тетраметиламмония, или раствора цвиттерионной соли с гидроксидами натрия или калия) с образованием 4-нитродифениламина (4-НОДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-НОДФА) и последующим их каталитическим гидрированием до 4-АДФА. Различные варианты этого способа получения 4-АДФА описаны в патентах США [1–7], России [8–10]. Первое описание синтеза 4-АДФА по данному способу было сделано М.К. Stern и Ж.К. Bashkin [1]. Далее этот метод был использован для получения замещенных 4-аминодифениламинов [2].

Взаимодействие нитробензола с анилином является одним из ярких примеров уникальной реакции нуклеофильного замещения водорода. Механизм реакции конденсации анилина с нитробензолом рассматривался в работе [11] и представлен на рисунке.