

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ

Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: walery_w_b@mail.ru

Изучение кинетики реакции конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде показало, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, по своей каталитической активности не уступают известной каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия. Экспериментальные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализатора имеют нелинейный характер, что характерно для сложных реакций. На зависимостях наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп наблюдается максимум: для анионита АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для анионита Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол \approx 2. Это связано с переходом процесса из кинетической области во внутридиффузионную, в которой скорость контролируется внутренней диффузией продукта с активных центров анионита в раствор.

Ключевые слова: анилин, нитробензол, аниониты высокоосновные, 4-нитрозодифениламин, 4-нитродифениламин, 4-аминодифениламин

KINETICS OF THE ANILINE AND NITROBENZENE CONDENSATION WITH HIGHLY BASIC ANION EXCHANGE RESINS

Smirnova N.A., Chajkina A.A., Bochkarev V.V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: walery_w_b@mail.ru

Study of condensation reaction kinetics of nitrobenzene with aniline in the alkaline medium show that high-basic anionites, containing quarternary ammonium group, correspond to the known catalytic system of tetramethylammonium chloride – sodium hydroxide by its catalytic activity. Experimental dependences of the observed rate constant to concentration of aniline, sodium hydroxide and the catalyst have nonlinear character, which is typical for complex reactions. Maximum is observed in the dependences of the observed rate constant on concentration of active quarternary ammonium groups: for anionite AB-17-8 – the molar ratio of catalyst/nitrobenzene is 1; for anionite Dowex Marathon MSA – the molar ratio of catalyst/nitrobenzene equals 2. This is connected with transition of the process from the kinetic area in to intra diffusion area, in which the rate is controlled by the internal diffusion of the product with the active centers of the anionite in the solution.

Keywords: aniline, nitrobenzene, strong base anion exchange resins, 4-nitrozodiphenylamine, 4-nitrodiphenylamine, 4-aminodiphenylamine

4-Аминодифениламин (4-АДФА) является промежуточным продуктом при получении его алкилированных производных, используемых в качестве антиозонантов, антиоксидантов и стабилизаторов мономеров и различных полимерных материалов. К настоящему времени разработаны новые способы получения 4-АДФА, сущность которых состоит в конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраалкиламмония с образованием 4-нитродифениламина (4-НО₂ДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-НОДФА) и последующим их каталитическим гидрированием до 4-АДФА [1]. Основным недостатком этих способов являются большие потери гидроксида тетразамещенного аммония при его регенерации [3, 6].

Известны способы, в которых вместо дорогого и неустойчивого гидроксида тетраметиламмония (ГТМА) было предложено использовать хлорид тетраметиламмония (ТМАХ) [4], различные соли четвертичных аммонийных оснований [7] в сочетании с сильным основанием, комплексные ката-

лизаторы [8], состоящие из гидроксида тетраалкиламмония, гидроксида щелочного металла и соли тетраалкиламмония. Однако при использовании ГТМА и его солей в качестве компонентов комплексного катализатора стадии конденсации накладывает очень жесткие требования к поддержанию температурного режима на отдельных стадиях технологического процесса. Перегрев реакционной массы выше 80°C ведет к существенному ускорению процессов разложения катализатора, образованию побочных продуктов и снижению селективности процессов конденсации и гидрирования.

Бочкарев В.В. с сотрудниками [5] разработали способ получения 4-АДФА взаимодействием анилина и нитробензола в присутствии высокоосновных анионитов с образованием 4-НО₂ДФА и 4-НОДФА в качестве промежуточных продуктов. Последующее гидрирование указанных промежуточных продуктов после их выделения или непосредственно в реакционной массе в присутствии катализатора гидрирования приводит к получению 4-АДФА. В работе

[2] показано, что использование полимерного катализатора при синтезе 4-АДФА исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях процесса, повышает эффективность и значительно облегчает проведение процессов фазового разделения реакционной массы, регенерации щелочного раствора.

Цель исследования – определить эффективность гомогенного комплексного катализатора (ТМАХ–гидроксид натрия) и гетерогенных катализаторов (высокоосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) реакции конденсации. Выявить особенности катализа высокоосновными анионитами процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде.

Материалы и методы исследования

Нитробензол, гидроксид натрия использовали марки «х.ч.»; хлорид тетраметиламмония – «for synthesis» (Merck Schuchardt OHG). Анилин очищали перегонкой под вакуумом (~3 кПа) над цинковой пылью непосредственно перед использованием. В качестве катализаторов процесса конденсации нитробензола с анилином использованы комплексный катализатор ТМАХ–NaOH и сильноосновные аниониты АВ-17-8 ГОСТ 20301-74, Dowex Marathon MSA (Dow Chemical Co).

Методика проведения экспериментов (базовый опыт). В термостатированную при $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ колбу загружали гидроксид натрия 0,03 (0,004...0,08) моля в виде 40%-го водного раствора, анилин 0,057 (0,019...0,08) моля. Эту смесь растворяли в 20 см³ диметилсульфоксида (ДМСО) при перемешивании. После растворения щелочи в ДМСО в колбу добавляли ТМАХ 0,0125 моля или 12,5 (5...25) см³ анионита в ОН-форме и нитробензол 0,0095 моля. Реакцию проводили в течение 6 ч. На протяжении всего опыта отбирали пробы и производили спектрофотометрический анализ реакционного раствора на содержание нитробензола и продуктов реакции.

Реакция анилина с нитробензолом в условиях 4...10-кратного избытка анилина подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Наблюдаемую константу скорости определяют по тангенсу

угла наклона зависимости $\ln\left(\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D}\right)$ от времени,

где D_∞ , D_0 и D – предельное, начальное и текущее значение оптической плотности реакционного раствора при 580 нм. Спектры поглощения анилина, нитробензола, 4-NO₂ДФА, 4-НОДФА и проб реакционного раствора записывали с помощью спектрофотометра Evolution 201 в кварцевых кюветках с толщиной слоя 1 см в диапазоне длин волн 220...600 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

При смешении анилина с нитробензолом в присутствии щелочи и катализатора наблюдалось окрашивание раствора в ин-

тенсивный красно-бурый цвет. Это обусловлено появлением в реакционном растворе основных продуктов реакции – солей 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА. Выход основных продуктов и селективность процесса зависит от многих факторов, и прежде всего от мольного соотношения анилина, щелочного агента и катализатора к нитробензолу, природы щелочного агента и катализатора, присутствия в реакционной массе воды, растворителей [1, 2, 8, 9]. С целью выяснения особенностей катализа высокоосновными анионитами процесса конденсации анилина с нитробензолом в настоящей работе нами была изучена кинетика этой реакции.

Особенностью гетерогенно-каталитических процессов в жидкой фазе является необходимость переноса реагентов из жидкой фазы к поверхности гетерогенного катализатора или продуктов реакции с поверхности катализатора в объем жидкой фазы. В зависимости от относительной скорости химической реакции, адсорбции и массопередачи существуют несколько областей протекания гетерогенно-каталитических процессов, различающихся кинетическими закономерностями и селективностью.

Как показали проведенные нами эксперименты с использованием высокоосновных анионитов, при числе оборотов мешалки более 100 об/мин скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания. Это свидетельствует о том, что внешняя диффузия не оказывает существенного влияния на скорость гетерогенно-каталитической реакции. Во всех дальнейших экспериментах скорость оборотов мешалки поддерживалась в диапазоне 150...250 об/мин.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные зависимости величины наблюдаемой константы скорости от концентрации анилина и гидроксида натрия.

Обе представленные зависимости носят нелинейный характер, что характерно для сложных реакций. Следует отметить, что наблюдаемая константа скорости (см. рис. 1) в случае использования анионита Dowex Marathon MSA несколько выше, чем для АВ-17-8. Это, скорее всего, обусловлено более низкой динамической обменной емкостью анионита АВ-17-8 (0,695 г-экв/л) по сравнению с анионитом Dowex Marathon MSA (0,890 г-экв/л).

С целью определения эффективности использования анионита в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом нами были проведены сравнительные кинетические исследования процесса конденсации при использовании высокоосновных анионитов в ОН-форме и каталитической системы ТМАХ – NaOH.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при одинаковых концентрациях активных четвертичных аммонийных групп анионит АВ-17-8 в ОН-форме по своей каталитической активности в исследуемой реакции ненамного уступает известной каталитической системе ТМАХ – NaOH. Активность макропористого анионита Dowex Marathon

MSA при тех же условиях несколько выше активности гомогенного катализатора. При низких концентрациях катализатора (групп $\sim N(CH_3)_3$) активность АВ-17-8 и Dowex Marathon MSA практически одинакова. При дальнейшем увеличении концентрации катализатора на зависимостях наблюдаемой константы скорости наблюдается максимум: для АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол ≈ 2 .

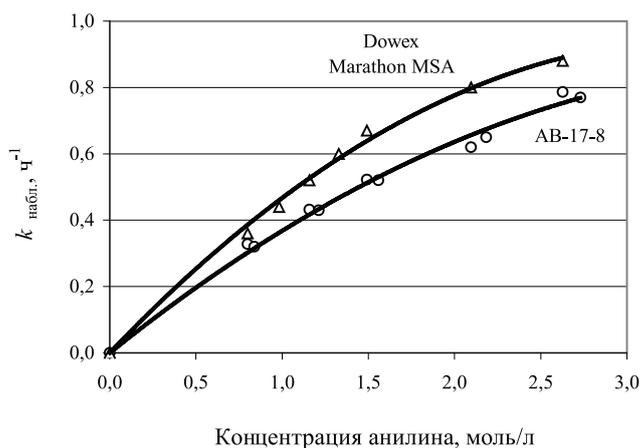


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от начальной концентрации анилина. (Количество катализатора – 12,5 см³; количество гидроксида натрия – 0,0008 моля)

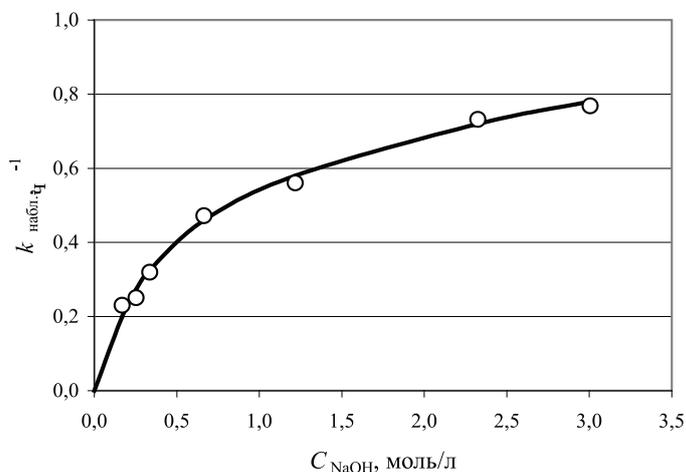


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации гидроксида натрия. (Количество катализатора АВ-17-8 – 12,5 см³; количество анилина – 0,019 моля)

Данный факт можно объяснить следующим образом. С одной стороны – катализатор активирует молекулу анилина и таким образом должен ускорять процесс конденсации. С другой стороны – продукты конденсации 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА в виде анионов могут сорбироваться на активных центрах катализатора и увеличение количества катализатора (свыше эквивалентно-

го по отношению к нитробензолу) должно приводить к снижению концентрации адсорбированных продуктов реакции и соответственно скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора в раствор. Для макропористого анионита Dowex Marathon MSA этот фактор менее значим, чем для гелевого анионита АВ-17-8. Все это позволяет полагать, что скорость процес-

са конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора высокоосновных анионитов контролируется как кинетическими, так и внутридиффузионными факторами. Анализ экспериментальных данных показывает, что при использовании анионитов процесс контролируется внутренней диффузией продукта

при мольном отношении катализатор/нитробензол > 1 для АВ-17-8 и мольном отношении катализатор/нитробензол > 2 для Dowex Marathon MSA. При практической реализации процесса конденсации анилина с нитробензолом рекомендуется использовать мольное отношение катализатор/нитробензол = 1.

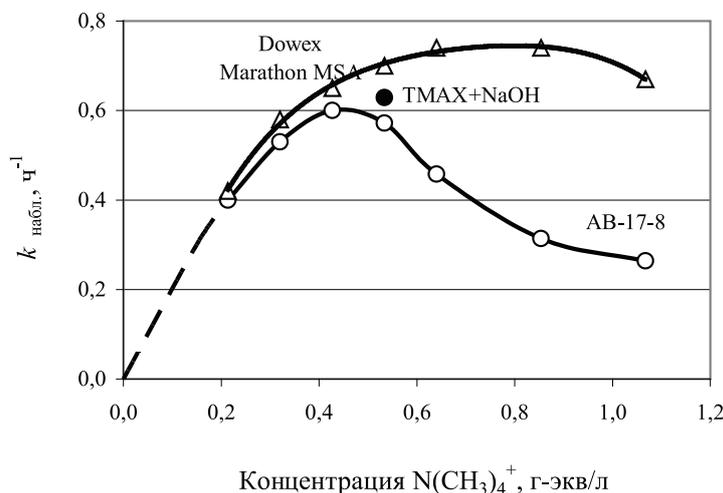
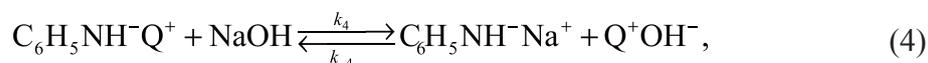
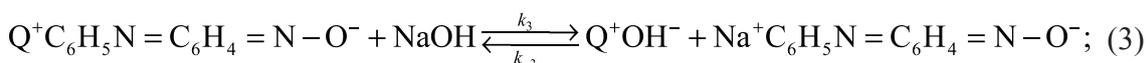
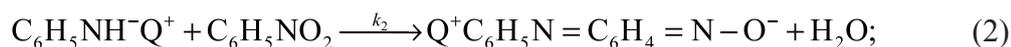
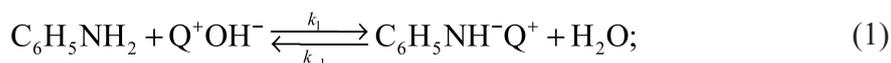


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации четвертичных аммонийных групп. (Количество гидроксида натрия – 0,003 моля; количество анилина – 0,019 моля)

На основании имеющихся литературных данных по механизму реакции конденсации анилина с нитробензолом [9] мы можем предложить следующую

схему процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии сильноосновных анионитов (Q⁺OH⁻):



где Q⁺C₆H₅N = C₆H₄ = N-O⁻ – сорбированный на активных центрах анионита анион 4-НОДФА; Na⁺C₆H₅N = C₆H₄ = N-O⁻ – анион 4-НОДФА в виде натриевой соли в растворе.

Предполагая, что стадии ионного обмена (1), (3), (4) протекают достаточно быстро и стадией, определяющей скорость процесса в целом, является

реакция (2), выражение для скорости накопления продуктов конденсации в растворе (кинетическая область) будет следующей:

$$r_{\text{NaP}} = \frac{k_2 K_3 [\text{PhNH}_2] \cdot [\text{NB}] \cdot [\text{NaOH}] \cdot [\text{Q}^+\text{OH}^-]}{K_1 K_4 [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Q}^+\text{OH}^-] + K_4 [\text{PhNH}_2] \cdot [\text{Q}^+\text{OH}^-] + [\text{PhNH}_2] \cdot [\text{NaOH}]},$$

где PhNH₂, NB – анилин и нитробензол соответственно; r_{NaP} – скорость накопления продуктов конденсации в реакционном растворе.

Наличие знаменателя в вышеприведенном уравнении определяет нелинейные зависимости величины k_{набл.} от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализато-

ра. По зависимостям $1/k_{\text{набл}} \cdot 1/$ от обратных концентраций катализатора (при мольном отношении катализатор/нитробензол < 1) и гидроксида натрия были определены значения $k_2 \times K_3 = 2,7 \pm 0,2$ л/(моль \times ч); $K_4 = 1,94 \pm 0,08$; $K_1 = 0,53 \pm 0,06$ для анионита АВ-17-8 и $k_2 \times K_3 = 4,2 \pm 0,1$ л/(моль \times ч) для анионита Dowex Marathon MSA.

Выводы

1. Установлено, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $\sim \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, по своей каталитической активности в реакции конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде не уступают известной каталитической системе хлорид тетраметилламмония – гидроксид натрия.

2. На экспериментальных зависимостях наблюдаемой константы скорости от концентрации активных четвертичных аммонийных групп наблюдается максимум: для анионита АВ-17-8 – при мольном отношении катализатор/нитробензол = 1; для анионита Dowex Marathon MSA – при мольном отношении катализатор/нитробензол ≈ 2 . Это связано с переходом процесса из кинетической области во внутридиффузионную, в которой скорость контролируется внутренней диффузией продукта с активных центров анионита в раствор. При практической реализации процесса конденсации анилина с нитробензолом рекомендуется использовать мольное отношение катализатор/нитробензол = 1.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. Перспективные методы получения 4-аминодифениламина и промежуточных продуктов его синтеза // Известия Томского

политехнического университета. – 2010. – Т. 317, № 3. – С. 146–152.

2. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. Катализ реакции конденсации анилина с нитробензолом высокоосновными анионитами // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 96–101.

3. Патент РФ № 2225387 С2, 10.03.2004.

4. Патент РФ № 2265590 С1, 10.12.2005.

5. Патент РФ № 2369595, 10.10.2009.

6. Патент США № 5739403 А, 14.04.1998.

7. Патент США № 6583320 В2, 24.06.2003.

8. Патент США № 7235694 В2, 26.06.2007.

9. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J. K. Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – Vol. 114, № 23. – P. 9237–9238.

References

1. Bochkarev V.V., Soroka L.S., Chajkina A.A. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2010, Vol. 317, no 3, pp. 146–152.

2. Bochkarev V.V., Soroka L.S. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2010, Vol. 316, no 3, pp. 96–101.

3. Patent Russia 2225387 C2, 10.03.2004.

4. Patent Russia 2265590 C1, 10.12.2005.

5. Patent Russia 2369595, 10.10.2009.

6. Patent USA 5739403 A, 14.04.1998.

7. Patent USA 6583320 B2, 24.06.2003.

8. Patent USA 7235694 B2, 26.06.2007.

9. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992. Vol. 114, no 23, pp. 9237–9238.

Рецензенты:

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.