

На правах рукописи

ДО ХЫУ ТАО



**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОВ**

02.00.13 - Нефтехимия

А в т о р е ф е р а т

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 2005

Работа выполнена в Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина на кафедре физической и коллоидной химии.

Научный руководитель: д.х.н., профессор
Стыценко Валентин Дмитриевич

Научный консультант: д.х.н., профессор,
Винокуров Владимир Арнольдович

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор
Мкртычан Владимир Рубенович

к.х.н., старший научный сотрудник
Кугель Владимир Яковлевич

Ведущая организация: Институт органической химии имени
Н.Д. Зелинского РАН

Защита диссертации состоится «04» окт. 2005 г. в 12⁰⁰ час. в ауд. 202 на заседании диссертационного Совета Д 212.200.12 при Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.

Автореферат разослан « » сентября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
кандидат технических наук



Л.В. Иванова

2006-У
11602

2167411

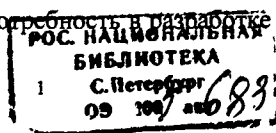
Актуальность работы. Ароматические амины являются важным классом органических соединений, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности при производстве медицинских препаратов, красителей, взрывчатых веществ, ракетных и реактивных топлив и стабилизаторов, фотоматериалов и др. В нефтеперерабатывающей промышленности основным применением ароматических аминов является производство беззольных антиокислительных и антидетонационных добавок и присадок к топливам, маслам, полимерам, латексам и т.п. В соответствии с пределами кипения нефтяных фракций для бензинов применяются моноядерные ароматические амины, например, N-алкиланилины, а для масел, смазок, полимеров, латексов и т.п. применяются биядерные ароматические амины, например, дифениламин (ДФА) и его алкилпроизводные.

Из ароматических аминов наибольший интерес для нефтеперерабатывающей промышленности представляют N-метиланилин (МА), как антидетонационная добавка, и производные дифениламина (ДФА), как антиокислительные присадки и стабилизаторы к полимерам, топливам и маслам.

Основным промышленным способом получения N-метиланилина является парофазное каталитическое алкилирование анилина метанолом. Недостатком этого способа является низкая селективность по МА (обычно ниже 90%), кроме того, известные катализаторы быстро теряют активность и требуется их частая регенерация.

В качестве перспективного экологически безопасного метода получения ДФА предлагается также реакция дегидроконденсации циклогексанона с анилином. Сведения о ней ограничены; упоминается, что синтез ДФА осуществляют на катализаторе, содержащем дорогие металлы родий и др. металлы платиновой группы.

Следовательно, существует потребность в разработке новых процессов



и катализаторов синтеза ароматических аминов - высокооктановых добавок и антиокислителей для продуктов нефтеперерабатывающей промышленности.

Целью настоящей работы является разработка новых эффективных способов получения N-метиланилина и дифениламина из доступного нефтяного сырья на основе каталитической конденсации анилина и спиртов (кетона).

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие работы:

1. Исследованы основные закономерности каталитического алкилирования и конденсации анилина со спиртами и циклогексаном.

2. Охарактеризована активность медьсодержащих катализаторов в процессе алкилирования анилина метанолом и никельсодержащих катализаторов в процессе дегидроконденсации анилина циклогексаном и циклогексанолом. Разработаны методики получения новых катализаторов синтеза N-метиланилина и дифениламина.

3. Изучено влияние состава реакционной смеси на синтез ароматических аминов; выделены основные промежуточные соединения и предложены схемы механизма синтеза N-метиланилина и дифениламина.

4. Исследована кинетика дегидроконденсации анилина и циклогексанола и проведен кинетический анализ синтеза дифениламина на никельсодержащем катализаторе.

Научная новизна работы

- Разработан высокоэффективный катализатор (НТК4м) процесса алкилирования анилина метанолом, который обеспечивает значительное улучшение показателей процесса: выход N-метиланилина до 97%, а производительность и срок службы катализатора до 1,4 кг/л.ч и 500 ч, соответственно. Разработаны методики получения и регенерации нового катализатора синтеза N-метиланилина.

- Установлены закономерности протекания алкилирования анилина метанолом на медьсодержащих катализаторах, синтез включает атаку хемосорбированного анилина метоксидом с образованием комплекса типа (анилин*метоксид) и при последующем отщеплении воды образуется целевой N-метиланилин. Найдены оптимальные условия реакции: температура 250 – 270°C, соотношение метанол/анилин = 1,4; обеспечивающие выход ДФА около 97%.

- Установлены основные превращения в смеси анилина и циклических кислородсодержащих соединений в присутствии никелевых катализаторов. Показано, что N-циклогексиланилин и N-циклогексиденанилин представляют собой промежуточные продукты синтеза дифениламина.

- Найден новый высокоэффективный NiSnMg катализатор одностадийного синтеза дифениламина, исходя из анилина и кислородсодержащих производных циклогексана; установлены основные закономерности и найдены оптимальные условия проведения синтеза дифениламина.

- Проанализирована кинетика дегидроконденсации анилина и циклогексанола на никельсодержащем катализаторе: медленной стадией является дегидрирование N-циклогексиденанилина, образование которого протекает быстро. Найдены значения констант скорости синтеза дифениламина при 260, 280 и 300°C, согласующиеся с экспериментально наблюдаемыми закономерностями.

Практическое значение работы

Показана возможность улучшения показателей синтеза N-метиланилина за счет использования модифицированного катализатора НТК4: выход N-метиланилина до 97%, а производительность и срок службы катализатора до 1,4 кг/л.ч и 200 ч соответственно. Разработан одностадийный синтез дифениламина из циклогексанола и анилина в присутствии нового высокоэффективного Ni-Sn-Mg катализатора и найдены

оптимальные условия проведения синтеза с выходом дифениламина более 90%. Разработана кинетическая модель, которая может быть использована для расчета промышленного реактора синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола.

Апробация работы и публикации

Результаты диссертационной работы доложены на научно-технической конференции, посвященной 75-летию РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (Москва 2005).

Основное содержание диссертации изложено в 2 публикациях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 117 наименований. Работа изложена на 105 с. и включает 21 таблицу и 11 рис. Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель работы. Глава 1 представляет собой обзор литературы по свойствам ароматических аминов, способам их получения и применения. Во второй главе описаны объекты исследования, методики осуществления эксперимента и физико-химических анализов. В главе 3 приведены результаты экспериментального исследования процесса алкилирования анилина метанолом и в главе 4 - результаты исследования синтеза дифениламина из анилина и циклогексанона или циклогексанола. Глава 5 посвящена исследованию кинетики и разработке кинетической модели синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Описаны свойства реагентов (анилин, метанол, циклогексанон и циклогексанол) и показатели качества продуктов N-метиланилина и дифениламина. Каталитический синтез N-метиланилина и дифениламина проводили при 220-270°C в проточной установке с неподвижным слоем катализатора, объем которого обычно составлял 10 мл. Модифицирование промышленных катализаторов (НТК, ГМ-3 и др.) проводили по следующей

методике. Прокаленный при 400°C катализатор заливали равным объемом раствора модификатора в спирте, и смесь выдерживали 10 ч. Растворитель упаривали и добавляли водный раствор осадителя, смесь выдерживали и снова выпаривали. Влажный порошок сушили на воздухе и прокаливали при 400°C, получая готовый оксидный катализатор, который активировали непосредственно в реакторе для испытания катализаторов.

В процессе алкилирования анилина метанолом исследована активность медьсодержащих промышленных катализаторов, состав и удельная поверхность (определена методом тепловой десорбции азота) которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав и свойства катализаторов алкилирования анилина метанолом (носитель гамма- Al_2O_3)

Марка	Состав, масс.%					Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
	CuO	ZnO	Mn_2O_4	NiO	Cr_2O_3	
КА94	10,3	-	2,2	0,3	-	94
НТК-1	25	+	-	-	+	91
НТК-4	25	30	-	-	+	70
ГИПХ	23	-	-	-	+ BaO	-
Виргон	10,2	-	2,0	-	-	95
КА94М	10,3	-	2,2	0,3	-	90
НТ-4М	25	20	-	-	$2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$	75

Кроме того, использовали катализаторы, приготовленные в лаборатории путем пропитки прокаленного гамма-оксида алюминия аммиачным комплексом меди, с последующей добавкой соли магния, оксида хрома и оксида цинка. Затем смесь перемешивали в роторном испарителе при 70-80°C. Полученный порошок таблетировали, прокаливали при 350°C, 3 ч и обрабатывали комплексом меди, содержащим различные лиганды.

Непосредственно перед опытом катализатор активировали 2 ч в реакторе, путем контактирования с метанолом (0,2 л/(л.ч)) при 230-250°C.

Синтез дифениламина осуществляли на никельсодержащих катализаторах, которые готовили путем модификации промышленного

никель-кисельгурового катализатора марки ГМ-3 (ТУ 38.102152-83). Исходную фракцию ГМ-3 (1-2 мм) пропитывали спиртовым или водным (подкисленным) раствором хлоридов олова (II) или (IV). Затем в никельоловянный катализатор (НОК) вводили добавки Cu, Mg и щелочи (Щ) в количестве 1-10%. Катализатор прокаливали при 350°C и активировали 4 ч в реакторе, в токе водорода ($\sim 10^3 \text{ ч}^{-1}$) при 400°C.

Все катализаторы использовали в виде зерен с размерами 1-2 мм. Показано, что для частиц размером 1-2 мм при скорости потока больше 2 см/с реакция не тормозится диффузией реагентов.

Количественный анализ продуктов осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе Chrom 6 с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения компонентов реакционной смеси синтеза МА применяли колонку с фазой Lukooil DF/Inerton Super. Для разделения продуктов синтеза дифениламина использовали фазу OV-225/Chromaton N Super.

Анализ проб методом хроматомасс-спектрометрии* осуществляли на приборе ITD-700 Finnigan MAT с хроматографом CarloErba/Kratos (капиллярная колонка с фазой SE-54). Спектры ЯМР- ^1H ** записывали на приборе Bruker WM 250 (250,14 МГц в CCl_4 , внутренний стандарт – TMC).

2. Влияние состава катализатора на синтез N-метиланилина

Для оптимизации состава и улучшения свойств катализатора необходимо выяснить значимость отдельных его компонентов. С этой целью испытан ряд промышленных катализаторов и катализаторов, приготовленных в лаборатории. Эти результаты приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, медный катализатор без промоторов, обладает низкой активностью, быстро теряет активность и плохо регенерируется.

Автор благодарен В.И.Каденцеву* и к.х.н. Н.А.Троицкому** за проведение анализов и их интерпретацию

Таблица 2. Характеристика оксидных (~10% CuO) катализаторов синтеза N-метиланилина из смеси метанола и анилина (2:1) при 240°C

№ образца ¹	Катализатор ² (носитель Al ₂ O ₃)	Подача смеси, кг/(кг.ч)	Выход, %		Конверсия анилина, %
			МА	ДМА	
1	20%CuO	0,3	57	1,0	58
2п	КА94- CuCrMnZnFeNi	0,4	92	1,0	93
		1,4	80	0,2	80,3
3п	НТК1-CuZnCrMnMg*	1,0	94	0,4	94,6
4п	НТК4-CuZnCr*	1,0	94,4	0,8	95,2
5п	ГИПХ-CuCrBa*	1,0	91,8	0,8	93,4
6п	Виргон-CuMn	0,3	75	10	85
7	Cu(SO ₄)ZnNi	1,4	6	-	6
8	Cu(Cl)NiMg	1,4	8	-	8
9	Cu(NO ₃)ZnNi	1,4	59	0,2	59,3
10	Cu(MA)ZnNi	1,4	71	0,1	71
11п	НТК4м*	1,4	97,3	0,2	97,5

¹п - промышленные катализаторы

² - указаны металлы и исходные ионы/лиганды при ионе меди

* - образец модифицирован Cu(MA)

Добавка кислотного оксида марганца (№ 6) приводит к увеличению выхода побочного продукта диметиланилина (ДМА). Добавка магния (~1%) сильно подавляет активность катализатора алкилирования, а цинк (№ 3, 4, 9 и 10) оказывает промотирующее действие. Введение меди в виде сульфатов или хлоридов (№ 7÷9) отрицательно сказывается на активности катализатора. Отсутствие Mn, Fe и Ni практически не сказывается на показателях катализатора, а хром является необходимой добавкой, повышающей стабильность катализатора после регенерации и активации.

Таким образом, оксидный катализатор CuZnCrO_x на оксиде алюминия является наиболее перспективной заменой применяемому в промышленности КА94М. Катализатор близкого состава производится в промышленности (марка НКТ4), и после модифицирования поверхности (№ 11) он обладает самой высокой активностью, селективностью и производительностью среди всех испытанных нами катализаторов. Это

иллюстрируется данными табл. 3, в которой сопоставлены изменения активности и селективности при непрерывной работе двух катализаторов синтеза N-метиланилина: i) КА94М (эксплуатируется в производстве N-метиланилина) и модифицированного НТКм (ii). В качестве меры активности и селективности использовали соответственно концентрацию анилина (Ан) и диметиланилина (ДМА) в катализате.

Таблица 3. Испытание катализаторов КА94М (i) и НТКм (ii) в синтезе N-метиланилина из смеси (38% MeOH и 62% Ан), $V_0 = 1,5 \text{ ч}^{-1}$.

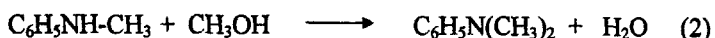
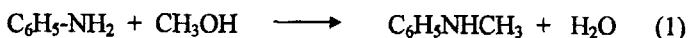
Время, ч	Т, °С	Состав катализата, %			
		MeOH	Ан	МА	ДМА
1	230 i	1,7	3,6	93,5	1,2
	230 ii	2,3	7,6	89,8	0,5
7	230 i	5,3	18,8	75,9	-
	230 ii	3,1	10,7	86,0	0,2
20	240 i	6,7	25,7	67,6	-
	240 ii	3,7	12,3	83,8	0,2
24	260 i	2,4	8,5	88,6	0,5
	260 ii	2,8	7,2	89,4	0,6
29	270 i	3,0	14,4	82,1	0,5
	270 ii	1,5	5,3	92,6	0,6

Как видно из табл. 3, катализатор НТКм обладает более высокой активностью и селективностью, чем КА94М, что особенно заметно после регенерации. Кроме того, НТКм обладает повышенным сроком службы при одной регенерации: 200 ч против 120 ч для КА94М.

3. Обсуждение механизма алкилирования анилина метанолом

Как следует из анализа реакционной смеси, в условиях реакции возможно алкилирование N-метиланилина с образованием ДМА, количество которого возрастает со временем. Было установлено, что на катализаторе НТК4 максимум выхода МА (95%) при температуре $230 \div 270^\circ\text{C}$ достигается при времени контакта от 2 до 4 с. В этих условиях выход побочного диметиланилина не превышает 0,6%. Следовательно,

алкилирование является последовательной реакцией, в которой целевой N-метиланилин является промежуточным продуктом:



Для N-алкилирования анилина предложен дегидроконденсационный механизм, включающий стадии: 1) дегидрирование спирта до альдегида (кетона), 2) конденсация альдегида (кетона) с анилином с образованием основания Шиффа (Шф); и 3) гидрирование Шф с образованием алкиланилина. Для такого механизма характерно тормозящее влияние воды (добавка 5+10% подавляет процесс), поскольку основание Шиффа легко гидролизуется.

Для уточнения механизма алкилирования на медьсодержащих катализаторах синтез N-метиланилина осуществляли с добавкой 10 и 20% воды в реакционную смесь. Полученные результаты сопоставлены с данными для безводных реагентов в табл. 4.

Как видно из данных таблицы 4, добавка 10 и 20% воды приводит к обратимому снижению выхода N-метиланилина (на 6,6 и 15 отн.%). Этот эффект связан, по-видимому, с адсорбционной конкуренцией между водой и реагентами на активных центрах катализатора.

Таблица 4. Влияние добавки воды в смесь (39% метанола и 61% анилина) синтеза N-метиланилина на НТК4м при 240°C и скорости подачи 1,0 ч⁻¹.

Время, мин	Подача реагентов	Выход МА, %
20	Без воды	94,1
40	+ 20% воды	78,5
60	+ 20% воды	80,8
100	Без воды	95,6
120	+ 10% воды	89,8
160	+10% воды	89,5
200	Без воды	95,4

Можно сделать вывод, что при акилировании анилина метанолом на

медьсодержащих катализаторах вклад дегидроконденсационного механизма незначителен. По-видимому, синтез N-метиланилина включает атаку хемосорбированного анилина группой $-\text{OCH}_3$ с образованием комплекса (анилин $\cdot\text{OCH}_3$), в котором происходит отщепление воды. Аналогичный механизм для алкилирования на цеолите НУ предложен И.И.Ивановой и др. [Кинетика и катализ, с. 764, 2003]. Следовательно, основной функцией катализатора является не гидро-дегидрогенизационная активность, а кислотно-основная и координационная функция. Полученную новую информацию о механизме синтеза N-метиланилина можно использовать для дальнейшего усовершенствования катализатора.

Таким образом, установлены закономерности протекания алкилирования анилина метанолом на медьсодержащих катализаторах и найдены оптимальные условия реакции, в которых достигнуты следующие показатели: выход N-метиланилина около 97%, производительность до 1,4 кг/(л.ч) и срок службы более 400 ч.

4. Синтез дифениламина дегидроконденсацией анилина с циклогексанолом и циклогексанолом

4.1.Разработка катализатора синтеза дифениламина. Как следует из анализа реакционной смеси, при взаимодействии циклогексанона (I) с анилином (II) в присутствии никельсодержащих катализаторов, наряду с продуктом конденсации - основанием Шиффа (III), также образуются продукты дегидрирования - целевой ДФА (IV) и фенол (V). Кроме того, в катализатах присутствует ЦГА (VI), бензол (VII) и циклогексан (VIII), а также трифениламин (ТФА, IX). Наличие ТФА указывает на протекание реакции конденсации Цн (I) и ДФА(IV) с образованием продуктов, содержащих по меньшей мере одно неароматическое кольцо.

Результаты опытов приведены в табл. 5, из которой видно, что катализаторы ГМ-3 и NiSn обладают недостаточной селективностью и быстро теряют активность: через 12 ч работы активность снижается приблизительно в 2 раза.

Таблица 5. Конденсация циклогексанона (I) с анилином (II) на катализаторах ГМ-3 и ГМ-3 с добавкой олова (Sn/Ni=0,05) при 280°C; подача смеси 0,6 г/мл.ч: (I)-25,6, (II)-24,4, толуол –50 масс.%

Катали- затор	Время, ч	Конвер- сия I, %	Выход, %						
			III	IV	V	VI	VII+VIII	IX	смолы
ГМ-3	2	100,0	3,2	53,1	18,1	-	2,0	8,0	15,6
	6	89,9	4,3	60,9	16,9	-	1,0	-	6,8
	12	75,1	4,4	57,1	11,2	-	0,3	-	1,7
ГМ-3 + Sn (NiSn)	2	100,0	0,7	73,4	6,4	-	4,5	4,0	11,0
	6	80,9	2,3	65,4	6,6	1,9	1,7	3,0	-
	12	69,2	4,7	56,8	5,5	1,2	1,0	-	-

Для улучшения селективности и стабильности в катализатор ГМ-3 были введены добавки олова, меди и оснований (MgO, K₂CO₃). Данные за 4 часа работы катализаторов приведены в табл. 6.

Из данных табл. 6, видно, что малые добавки меди и щелочи позволяют улучшить селективность НОК, причем выход ДФА возрастает на 18,0 % и 20,2 % соответственно. Добавки щелочи эффективно подавляют дальнейшую конденсацию (I) с ЦГА и ДФА: в катализаторах отсутствуют трифениламин (IX) и его частично гидрированные производные. Недостатком щелочной добавки является ее частичное “вымывание” с поверхности катализатора, а также увеличение выхода (VI) в условиях синтеза ДФА.

Для улучшения связи щелочной добавки с поверхностью в состав NiSn катализатора вводили добавку магния, который образует твердый раствор с NiO, что исключает его удаление с поверхности катализатора. Модифицирование NiSn катализатора магнием (~4 %) приводит к ослаблению конденсирующей функции катализатора, что проявляется в снижении конверсии (I) и выхода (IV) до уровня 78,6 и 70,5 % соответственно. Судя по возрастанию выхода промежуточного основания Шиффа (III) с 1,8 до 2,9 %, происходит также ослабление дегидрирующих свойств катализатора.

Таблица 6. Конденсация циклогексанона (I) с анилином (II) на катализаторах ГМ-3 с различными добавками при 280°C; подача смеси 0,5 г/мл.ч: (I)-25,65, (II)-24,35, толуол –50 масс.%

Контакт	Селект. по IV, %	x_A , %	Выход, %						
			IV	V	III	VI	VII+VIII	смолы	IX
ГМ-3	66,6	95,6	63,7	18,0	3,8	-	1,1	5,8	3,2
НОК	75,8	89,7	68,0	6,5	1,8	-	3,8	6,1	3,5
НОК+ 2,5% Cu	88,5	97,2	86,0	6,3	0,3	2,2	2,4	-	-
НОК+5,0 % Cu	85,9	97,2	83,5	9,5	1,0	0,3	2,9	-	-
НОК+ 10,0 % Cu	85,1	93,7	79,7	8,0	-	-	2,0	-	4,0
НОК+ 2,0% Ш	88,2	100	88,2	10,4	-	-	1,4	-	-
НОК+ 4,0% Ш	79,4	100	79,4	19,3	-	-	1,3	-	-
НОК+ 6,0% Ш	69,5	100	69,5	29,0	-	-	1,5	-	-
НОК + 1,0% Mg	94,1	85,0	80,0	1,8	0,8	1,1	1,0	-	0,3
НОК + 4,0 % Mg	89,7	78,6	70,5	2,0	2,9	-	0,6	-	2,6

При введении до 1% Mg активность NiSn катализатора снижается незначительно, а селективность по (IV) повышается от 75,8 до 94,1% за счет значительного подавления образования фенола и легких углеводородов. Выход смол снижается с 9,6% (для НОК) до 0,3%. Кроме того, катализатор NiSnMg(1%) является достаточно стабильным и его показатели не меняются в течение 20 ч непрерывной работы. Таким образом, этот катализатор представляется наиболее перспективным для дальнейших исследований.

В процессе работы катализатор синтеза дифениламина теряет активность, а также селективность по целевому продукту. Поскольку дезактивация катализатора обусловлена смолами, образовавшимися при конденсации исходного циклогексанона и промежуточного соединения – N-

циклогексиденанилина, замена циклогексанона на его ближайший аналог, циклогексанол, позволяет существенно снизить концентрацию таких активных соединений на поверхности катализатора. Кроме того, для дополнительного снижения концентрации ненасыщенных соединений следует применять избыток анилина. Результаты испытания NiSnMg катализатора в синтезе дифениламина из анилина и циклогексанола, взятых в соотношении 2:1, приведены в табл. 7.

Таблица 7. Зависимость конверсии циклогексанола (х) и выхода дифениламина (Y) от времени работы NiSnMg катализатора и его состава (Sn/Ni). T = 290°C, F = 0,3 кг/(л.ч); анилин (II)/циклогексанол (Ia) = 2:1.

Время работы, ч	Sn/Ni=0 (ГМ-3)		Sn/Ni=0,03		Sn/Ni=0,05		Sn/Ni=0,1	
	х	Y	х	Y	х	Y	х	Y
2	100	71	100	74	100	90	95	75
4	95	65	100	76	100	92	94,5	77
6	81	54	100	78	100	94,3	91	79
8	60	42	99	72	100	95	84	79
10	45	30	98	60	100	96	75	77
12	-	-	85	35	100	93	50	71
14	-	-	-	-	99	93	-	-
20	-	-	-	-	97	90	-	-

Как видно из табл. 7, катализатор ГМ-3 обладает низкой селективностью по дифениламину и быстро (за 12 ч) теряет активность. Введение 1,9% олова (Sn/Ni~0,03) позволяет стабилизировать активность, но селективность по дифениламину остается неудовлетворительной.

Введение 6% олова (Sn/Ni~0,1) стабилизирует селективность по дифениламину, однако при этом подавляется активность катализатора, которая через 12 часов работы снижается в 2 раза.

Катализатор оптимального состава (Sn/Ni~0,05) характеризуется высокой активностью (конверсия ~100%) и селективностью по ДФА до 95%. Кроме того, такой катализатор является стабильным и его показатели не изменяются в течение 20 ч непрерывной работы.

Таким образом, использование циклогексанола (Цл) вместо циклогексанона (Цн) и увеличение соотношения анилин/Цл до 2/1

позволяет существенно улучшить селективность процесса синтеза дифениламина, а также стабильность работы NiSnMg катализатора. В более жестких условиях, при молярном соотношении анилин/Цл = 2:1, нагрузке (по смеси) 0,6 г/мл.ч, температуре 300°C и времени контакта 1-2 с выход ДФА достигает 95%, а продолжительность работы без падения активности - до 50 ч. С учетом возможности многократной регенерации минимальное время жизни катализатора достигает не менее 300 часов.

4.2. Механизм синтеза дифениламина дегидроконденсацией кислородсодержащих соединений циклогексана с анилином

Можно предположить, что синтез ДФА протекает через стадию образования промежуточного N-циклогексиденанилина (Шф) и его последующее исчерпывающее дегидрирование:



Для смещения равновесия вправо удаляют образовавшиеся продукты, воду и Шф. Поэтому стадия конденсации Цн с анилином (А) будет протекать тем эффективнее, чем быстрее происходит дегидрирование Шф в ДФА. В предварительном исследовании дегидрирования Шф установлено, что наряду с целевым продуктом ДФА, образуются побочные N-циклогексиланилин (ЦГА), анилин и углеводороды циклогексан и бензол. Наличие в реакционной смеси ЦГА обусловлено гидрированием Шф реакционным водородом ($C_6H_{10}=N-C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_{11}$), а углеводороды образуются за счет гидрогенолиза Шф по C-N связи. Эти реакции весьма нежелательны, поскольку Шф и промежуточные продукты гидрогенолиза способны быстро коксоваться в условиях синтеза.

Таким образом, для обеспечения стабильного протекания синтеза ДФА, исходя из Цн (или Цл) и анилина, катализатор должен обладать высокой активностью в реакциях конденсации и дегидрирования циклогексанового фрагмента в молекулах ЦГА и Шф. Кроме того, необходимо подавлять реакцию гидрогенолиза по связи C-N.

Для выяснения маршрута образования различных продуктов реакции и

обоснования общей схемы механизма реакции, были исследованы превращения возможных промежуточных соединений, т.е. ЦГА и Шф.

Таблица 8. Превращение циклогексиланилина (ЦГА) и N-циклогексиденанилина (Шф) на NiSnMg катализаторе при 300°C и нагрузке 0,9 кг/(л.ч). Разбавитель толуол (50 масс.%)

Время, ч	Конверсия ЦГА, %	Конверсия Шф, %	Выход, %				
			ДФА	А	Легкие*	ЦГА	Шф
3	100	-	80	18,7	0	0	0
7	99	-	87,8	11,2	0	1	0
14	98	-	82,6	15,3	0,2	2	следы
3	-	100	80,3	13,3	6,4	0	0
9	-	100	88	9,6	2,0	0,4	
12	-	100	87,2	9,9	1,8	1,1	

*(Бензол + циклогексан)

Как видно из таблицы, при использовании ЦГА или Шф, вместо исходной смеси циклогексанола с анилином, синтез дифениламина протекает в аналогичных условиях, причем состав полученных продуктов в указанных трех системах практически одинаков. По-видимому, стадии образования и дегидрирования ЦГА являются быстрыми и обратимыми.

Следовательно, циклогексиланилин и N-циклогексиденанилин действительно представляют собой промежуточные продукты синтеза дифениламина из циклических кислородсодержащих соединений и анилина.

5. Исследование кинетики и разработка кинетической модели синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола.

Анализ реакционной смеси взаимодействия циклогексанола (Цл) с анилином (А) на NiSnMg катализаторе показал наличие дифениламина (ДФА), N-циклогексиланилина (ЦГА), N-циклогексиденанилина (Шф) и побочных продуктов (ПП) - фенол, циклогексанон (Цн), и др., сумма которых не превышала 10 отн.%. Следует отметить, что концентрации ЦГА, а также основания Шиффа проходят через максимум при изменении времени контакта при 533К и 553К, что характерно для промежуточных соединений. Затем было исследовано влияние добавок водорода, воды,

циклогексанона, толуола и нитробензола. Установлено, что толуол не влияет на протекание синтеза дифениламина. Добавка водорода в соотношении H_2 /циклогексанол 0,2-2 практически не влияет на показатели синтеза. Добавка воды в реакционную смесь приводила к существенному и обратимому торможению синтеза дифениламина. Использование полярного разбавителя, нитробензола приводила к полному и необратимому подавлению синтеза дифениламина.

Следовательно, в указанных условиях протекают следующие реакции:

- 1) конденсация циклогексанола с анилином с образованием ЦГА;
- 2) дегидрирование кольца ЦГА с образованием основания Шиффа;
- 3) дегидрирование Шф с образованием дифениламина,
- 4) гидролиз основания Шиффа с образованием анилина, циклогексанона и побочных продуктов,
- 5) гидрирование дифениламина с образованием интермедиатов.

В условиях эксперимента в избытке анилина конденсацией ДФА и Цл можно пренебречь, так как циклогексанол быстро превращается в ЦГА.

Все компоненты реакционной смеси, содержащие реакционные функциональные группы, прочно хемосорбируются на поверхности катализатора и затем превращаются в целевые и побочные продукты. Поэтому добавка полярного нитробензола, который блокирует активную поверхность катализатора, полностью подавляет синтез. Следовательно, термолиз основания Шиффа до дифениламина в этих условиях не протекает.

В опытах с разбавлением реакционной смеси толуолом установлено, что скорость образования дифениламина не зависит от парциальных давлений реагентов. Отсюда следует, что реакция дегидрирования имеет нулевой порядок по реагентам Цл и А.

Добавка дифениламина (до 20%) в реакционную смесь приводит к небольшому снижению скорости образования ДФА, причем этот эффект ослабляется с повышением температуры. Однако с увеличением времени

контакта образование ДФА замедляется в связи с протеканием обратной реакции 5 с участием водорода.

На рис. 1 охарактеризовано влияние температуры и времени контакта на наблюдаемые кинетические закономерности. В условиях эксперимента степень превращения Цл (х) составляет более 95%, и качественный состав реакционной смеси не изменяется.

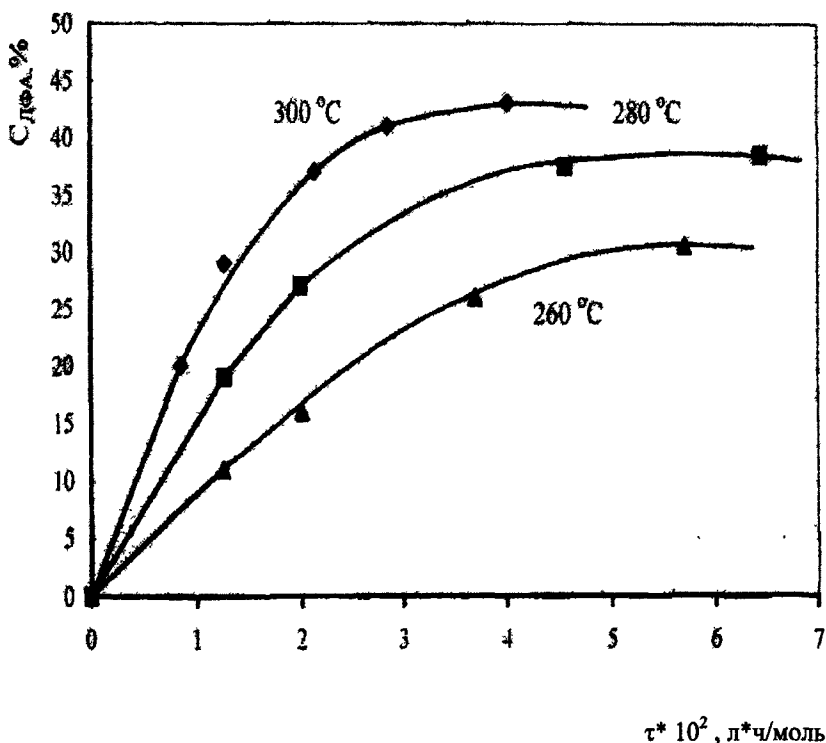


Рис. 1. Зависимость выхода дифениламина от температуры и времени контакта смеси анилин/циклогексанол (3:1) на NiSnMg катализаторе

Как видно из рис. 1, с увеличением времени контакта τ выход ДФА (Y) возрастает до максимального значения. С повышением температуры максимальный выход Y увеличивается, причем максимум достигается при меньших значениях τ .

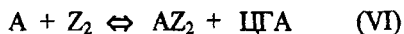
Прохождение зависимости $Y(\tau)$ через максимум с последующим снижением выхода Y (при больших τ) обусловлено обратной реакцией гидрирования ДФА адсорбированным водородом, концентрация которого практически не зависит от добавки водорода в реакционную смесь.

На основе этого вывода и с учетом того, что адсорбированные молекулы реагентов не могут десорбироваться с поверхности катализатора, предполагается, что образование ЦГА и N-циклогексиденанилина и его последующее дегидрирование в ДФА происходит без десорбции промежуточных соединений в газовую фазу.

Таким образом, на основании предварительного исследования была предложена общая схема синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола (или Цн) (рис. 2). Схема 2 охватывает все наблюдаемые превращения реагентов. В соответствии с этой схемой, скорость накопления продукта ДФА определяется как:

$$r_{\text{ДФА}} = k_3\theta_{\text{Шф}} - k_5\theta_{\text{ДФА}}\theta_{\text{Н}} \quad (1)$$

где θ_j обозначает концентрацию реагентов на поверхности катализатора. Поскольку добавки водорода в газовую фазу не влияют на кинетику процесса, можно принять, что $k_5\theta_{\text{Н}} = k$. Концентрация Шф ($\theta_{\text{Шф}} = K_2\theta_{\text{ЦГА}}$) определяется из равновесия стадии (2), а заполнения поверхности продуктом и ЦГА - равновесными реакциями адсорбционного замещения:



$$\theta_{\text{ЦГА}} = \frac{\theta_{\text{А}}C_{\text{ЦГА}}}{K_6C_{\text{А}}} \quad (2)$$

$$\theta_{\text{ДФА}} = \frac{\theta_{\text{А}}C_{\text{ДФ}}}{K_7C_{\text{А}}} \quad (3)$$

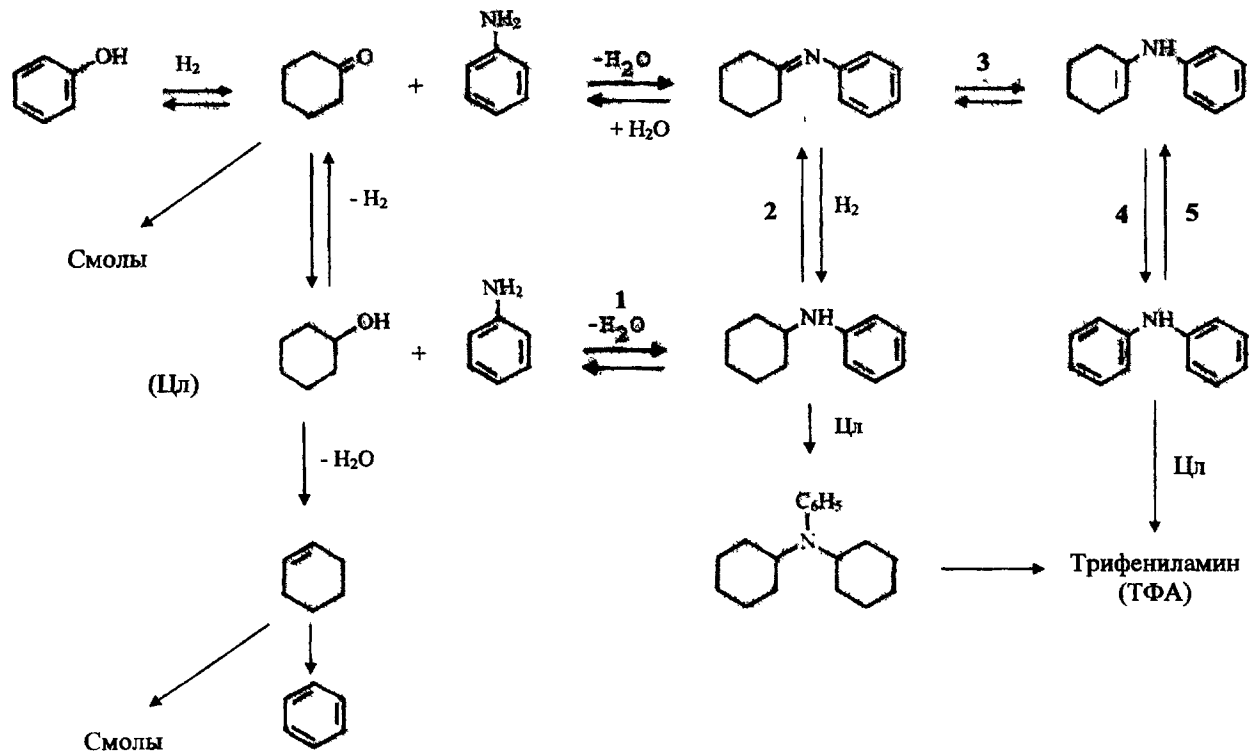


Рис. 2. Схема синтеза дифениламина

Принимая во внимание состав реакционной смеси и уравнение баланса для частиц на поверхности катализатора, можно выразить скорость образования продукта ДФА:

$$r_{\text{ДФА}} = \frac{dY}{4d\tau} = \frac{k_3 K_2 (1-Y) - k(K_6/K_7) \cdot Y}{1 + 3K_6 + ((K_6/K_7) - 1 - K_6)Y} \quad (4)$$

где Y представляет собой выход ДФА в расчете на циклогексанол ($Y=0$ при $\tau=0$); K_i - константа равновесия i -той стадии реакции и τ - условное время контакта ($\text{л}^*\text{ч}/\text{моль}$).

Интеграл от (5) имеет вид:

$$-\ln(1-a_3 Y)/Y = \frac{a_2}{a_3(a_1 a_3 + a_2)} + \frac{4k_3 K_2 \cdot \tau}{(a_1 a_3 + a_2) \cdot Y} \quad (5)$$

где a_1, a_2, a_3 представляют собой группы констант:

$$a_1 = 1 + 3K_6; \quad a_2 = (K_6/K_7) - 1 - K_6 \quad \text{и} \quad a_3 = 1 + kK_6/(k_3 K_2 K_7) \quad (6)$$

На рис. 3 приведены экспериментальные данные в координатах уравнения (5). Как видно из рисунка, экспериментальные точки располагаются на прямых, поэтому можно оценить групповые константы (табл. 9).

Таблица 9. Константы кинетической модели для синтеза ДФА на катализаторе NiSnMg

T, K	$k_3 K_2$, моль/(л*ч)	-A	-a ₂	a ₃	K ₆	K ₇
533	7,75	1,2	0,93	1,481	0,02	0,22
553	15,6	0,7	0,67	1,193	0,073	0,18
573	30,3	0,4	0,5	0,883	0,18	0,26

Корректность предложенной модели для описания процесса подтверждается данными табл. 10, из которой видно, что экспериментальные и расчетные данные хорошо согласуются.

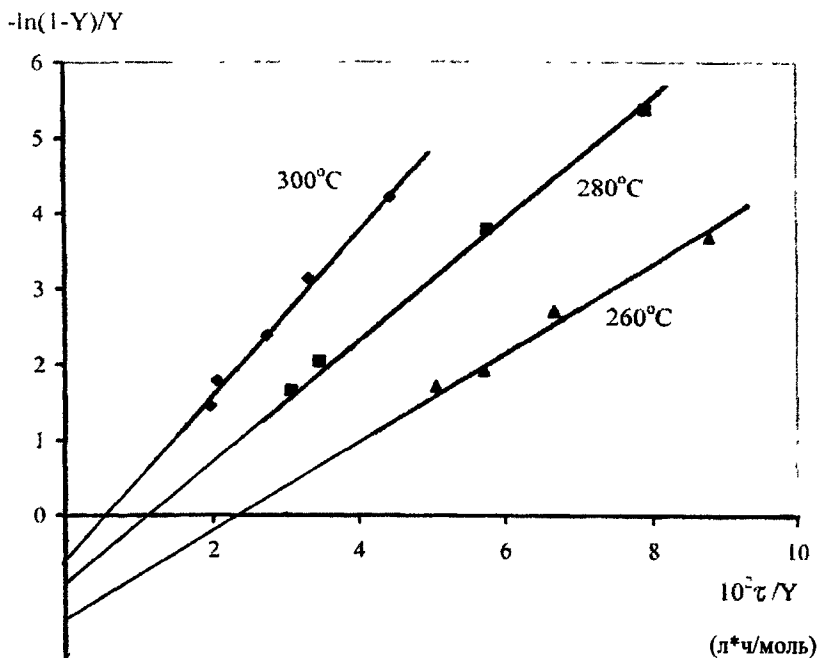


Рис. 3. Кинетика синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола на NiSnMg катализаторе

Температурная зависимость констант, приведенных в табл. 9, описывается уравнением Аррениуса. Найдено, что сумма энергии активации стадии 3 и энтальпии равновесной стадии 2:

$E_3 - Q_2 = 87,4$ кДж/моль. Значение энтальпии для стадии (VI) $Q_6 = -155$ кДж/моль. Теплота стадии (VII) по-видимому, близка к нулю. Большое отрицательное значение Q_6 , очевидно, обусловлено повышенным сродством ЦГА с поверхностью катализатора, по сравнению с анилином.

Найденные значения энергетических параметров не противоречат заложенным в модель допущениям, и согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями. Таким образом, разработанная кинетическая модель является адекватной, и может быть использована для расчета промышленного реактора синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола.

Таблица 10. Сопоставление экспериментальных данных и расчета по уравнению (5)

T, °C	Эксперимент		Расчет по (5)	
	$\tau \cdot 10^2$, л*ч/моль	Y, мол.доли	$\tau \cdot 10^2$, л*ч/моль	Y, мол.доли
300	0,85	0,433	0,693	0,4
	1,267	0,618	1,0137	0,53
	-	-	1,404	0,65
	-	-	1,8707	0,75
	2,13	0,783	2,477	0,83
	2,846	0,865	2,843	0,86
	4,016	0,906	3,1914	0,88
280	-	-	0,27	0,1
	1,26	0,412	1,008	0,35
	-	-	1,7638	0,53
	1,99	0,577	2,3638	0,63
	-	-	2,961	0,7
	4,56	0,793	3,610	0,75
	6,43	0,814	4,824	0,8
260	1,25	0,247	1,4885	0,28
	2,0	0,35	2,323	0,4
	3,7	0,556	3,221	0,5
	-	-	4,5582	0,6
	5,7	0,649	6,879	0,68

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие анилина с кислородсодержащими соединениями (метанол, циклогексанол и циклогексанон) на медных и никельсодержащих катализаторах. Установлены общие закономерности алкилирования и конденсации анилина с кислородсодержащими соединениями. Охарактеризована активность катализаторов.

2. Разработан высокоэффективный катализатор (НТК4м) процесса алкилирования анилина метанолом, который обеспечивает значительное улучшение показателей процесса. Предложены методики получения, активации и регенерации нового катализатора синтеза N-метиланилина.

3. Установлена схема алкилирования анилина метанолом на медьсодержащих катализаторах, в который ключевой стадией является образования комплекса типа (анилин*метоксид) и при последующем отщеплении воды образуется целевой N-метиланилин. Найдены оптимальные условия реакции (температура 250 – 270°C, соотношение метанол/анилин = 1,4), обеспечивающие выход N-метиланилина до 97%, производительность до 1,4 кг/л.ч и срок службы катализатора 500 ч.

4. Разработан новый Ni-Sn-Mg катализатор одностадийного синтеза дифениламина из циклических кислородсодержащих соединений и анилина. Установлены закономерности процесса конденсации анилина и циклогексанона (циклогексанола) с образованием интермедиатов и их последующего дегидрирования в ДФА. Обоснована схема механизма синтеза дифениламина.

5. Исследована кинетика синтеза ДФА из анилина и циклогексанола на Ni-Sn-Mg катализаторе и разработана кинетическая модель этого процесса. Найдены значения констант скорости синтеза дифениламина при 260, 280 и 300°C, согласующиеся с экспериментально наблюдаемыми закономерностями. Кинетическая модель является адекватной, и может быть использована для определения оптимальных условий и расчета

реактора синтеза дифениламина из анилина и циклогексанола. Найдены условия, в которых синтез дифениламина протекает с высокой производительностью, до 1 кг/(л.ч), селективностью и выходом до 95%.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Тао До Хыу, Стыценко В.Д., Винокуров В.А. Каталитический синтез N-метиланилина из анилина и метанола. Тезисы докл. 6й научно-технической конференции, посвященной 75-летию РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 26-27 января 2005. С 182.
2. Стыценко В.Д., Тао До Хыу, Винокуров В.А. Закономерности каталитического алкилирования анилина метанолом.// Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 3. С. 402-405.
3. В.Д. Стыценко, Тао До Хыу, В.А. Винокуров. Кинетика и механизм каталитического синтеза дифениламина.// Кинетика и катализ (в печати).

Принято к исполнению 16/09/2005
Исполнено 17/09/2005

Заказ № 1050
Тираж: 80 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 17 057

РНБ Русский фонд

2006-4

11602