

УДК 547.422:541.128.12

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЯ И ФОСФОНΙΑ

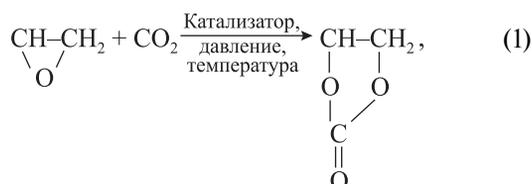
© 2010 г. **Д.Х.Сафин**¹,
Р.Р.Шарифуллин¹,
Д.Н.Земский²

¹ ОАО «Нижнекамскнефтехим»

² Нижнекамский химико-технологический институт

Введение

Применение этилен- и пропиленкарбонатов в качестве растворителей полиакрилонитрила, нитрат и ацетатцеллюлоз, высокополярного электролита в химических источниках тока, а также в виде сырья при синтезе пластификаторов, средств защиты растений широко известно. В последние годы расширение промышленного производства и потребления алкиленкарбонатов тесно связано с реализацией энергосберегающей технологии получения этиленгликоля и «бесфосгенного» процесса получения поликарбонатов [1—4]. В основе технологии получения этиленкарбоната лежит реакция оксида этилена с диоксидом углерода:



осуществляемая при 120—160 °С, 3—5 МПа в присутствии галогенидов щелочных металлов и тетразамещенных производных аминов и фосфинов (наиболее эффективными катализаторами, предлагаемыми в промышленных технологиях, оказались йодиды щелочных металлов [5—9]).

Учитывая преимущества технологии получения моноэтиленгликоля гидролизом этиленкарбоната,

специалисты «Shell» активно разрабатывают промышленную технологию производства гликолей [10] синтезом этиленкарбоната из оксида этилена и диоксида углерода на первой стадии с последующим гидролизом полученного карбоната (катализатор синтеза этиленкарбоната — галогениды тетразамещенного фосфония). В РФ промышленное производство этиленкарбоната реализовано на ОАО «Казаньоргсинтез»: этиленкарбонат получают как промежуточный продукт производства поликарбонатов, используя галогениды калия как катализаторы реакции оксида этилена с диоксидом углерода [11].

Процесс получения алкиленкарбонатов наиболее широко изучался на примере реакции оксидов этилена и пропилена с диоксидом углерода в 1970—80-х гг. во ВНИИнефтехим [10]. Выявлялись кинетические закономерности реакции синтеза этиленкарбоната при 90—160 °С и 4—5 МПа с использованием в качестве катализатора йодидов, бромидов и хлоридов щелочных металлов и тетраэтиламмония. В качестве растворителя реакционной массы задействовали пропиленкарбонат или воду, при использовании которой процесс вели с эквимолярным соотношением ее и оксида алкилена. В ходе исследований выявили существенное изменение кинетических закономерностей данной реакции при переходе от одного растворителя к другому. Так, используя в качестве растворителя пропиленкарбонат (ПК), скорость расходования оксида пропилена (ОП) описывают кинетическим уравнением второго порядка, при первом по катализатору и по ОП. На основании этого делается вывод, что в данном случае определяющей стадией является формирование промежуточного соединения галоидпропокси-иона. При реакции в воде кинетическое уравнение имеет второй порядок по катализатору и нулевой по ОП; в

Сафин Д.Х. – докт. тех. наук, первый зам. директора Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-58-62, e-mail: SafinDH@nknh.ru.

Шарифуллин Р.Р. – канд. тех. наук, начальник исследовательской лаборатории «Окисей этилена и пропилена» Научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим». Тел.: (8555) 37-97-72, e-mail: Rafael_Sharif@mail.ru.

Земский Д.Н. – канд. хим. наук, доцент Нижнекамского химико-технологического института. Тел.: (917) 254-60-04.

этом случае определяющим является взаимодействие пропиленгалоидгидрина и бикарбонат-аниона с образованием ПК. Анализ результатов [12] указывает на многостадийность взаимодействия CO_2 и оксида алкилена, механизм его в каждом конкретном случае (использования растворителя и катализатора) требует детального изучения.

Авторами изучалась кинетика реакции ОП с CO_2 в присутствии КJ и некоторых представителей бромидов и хлоридов тетраалкилфосфония и аммония. Цель работы — сравнение каталитической активности галогенидов в реакции ОП и CO_2 в присутствии галогенидов тетразамещенных фосфония и аммония, оценка возможности их использования в создании промышленной технологии получения алкиленкарбонатов и гликолей как активных каталитических систем. Процесс вели при мольном соотношении ОП : H_2O = (1:2)+(1:3), 100—130 °С, 2—3 МПа. В ходе опытов определяли скорость расходования ОП и накопления ПК. По полученным результатам при варьировании катализатора, температуры по изменению концентрации ОП во времени вычисляли константу скорости реакции, энергии активации.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора реакции оксида пропилена с диоксидом углерода использовали

н-бутилбромид трифенилфосфина (ТФФ+ББ) — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{C}_4\text{H}_9]\text{Br}^-$, н-гексилбромид трифенилфосфина (ТФФ+ГБ) — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{C}_6\text{H}_{13}]\text{Br}^-$, н-бутилхлорид трифенилфосфина (ТФФ+БХ) — $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{C}_4\text{H}_9]\text{Cl}^-$, н-бутилбромид триэтанолamina (ТЭА+ББ) — $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9]\text{Br}^-$, н-гексилбромид триэтанолamina (ТЭА+ГБ) — $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_{13}]\text{Br}^-$, н-бутилхлорид триэтанолamina (ТЭА+БХ) — $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9]\text{Cl}^-$ и йодид калия. Синтез галогенидов на основе триэтанолamina осуществляли по известной методике [13], чистоту полученных продуктов подтверждали данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально-термографического анализа (ДТА). Все изученные катализаторы растворимы в воде, водных растворах ОП и ПК.

Синтезировали ПК в металлическом реакторе, снабженном мешалкой, системой загрузки ОП и водного раствора катализатора, устройством подачи в реактор газообразного CO_2 (рис. 1). Температуру реакционной массы регулировали подачей в терморубашку реактора теплоносителя из термостата, поддерживая давление 2—3 МПа. При 100—130 °С обеспечивается заметная скорость реакции взаимодействия ОП и CO_2 , позволяющая надежно определять кинетические характеристики реакции. В ходе процесса через специальный пробоотборник 9, охлаждаемый твердой углекислотой, отбирали пробы реакционной массы для хроматографического оп-

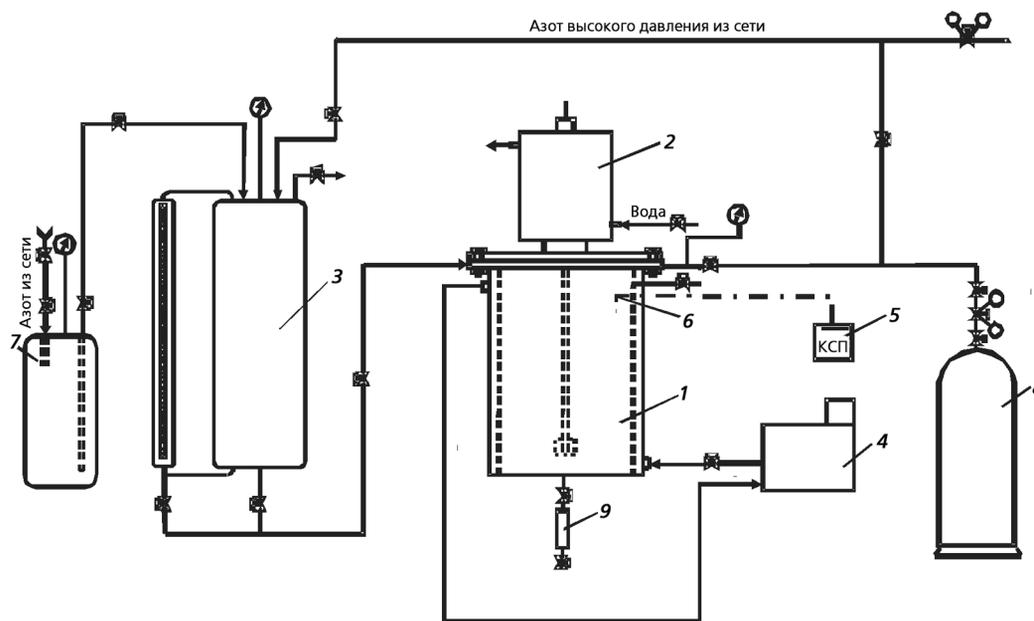


Рис. 1. Схема лабораторной установки синтеза алкиленкарбонатов и гликолей: 1 – реактор, 2 – электропривод мешалки, 3 – дозирующая емкость для оксида пропилена, 4 – термостат, 5 – потенциометр, 6 – терморпара, 7 – контейнер для оксида пропилена, 8 – баллон с диоксидом углерода, 9 – пробоотборник

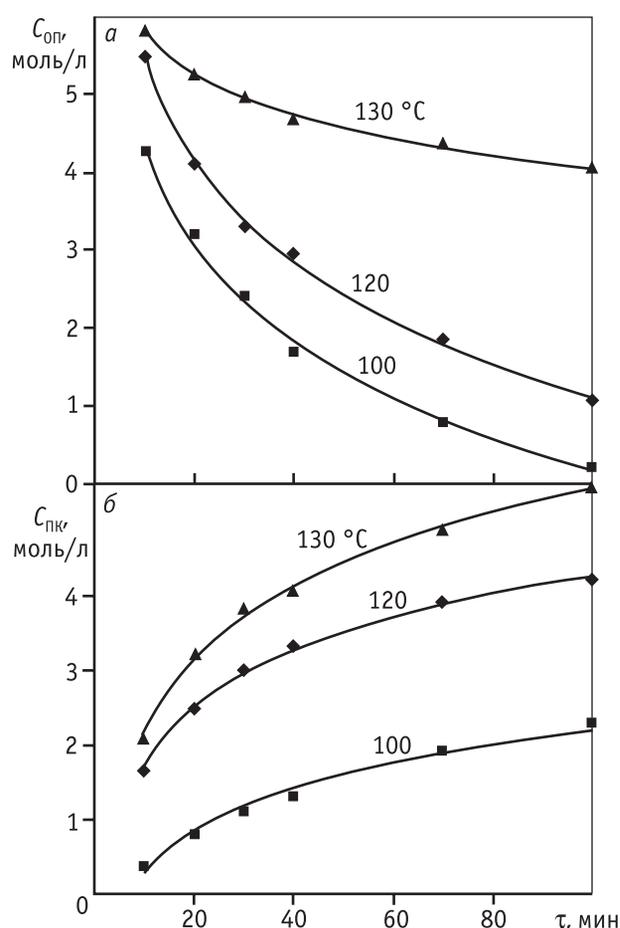


Рис. 2. Зависимости изменения концентрации ОП (а) и ПК (б) от времени для каталитической системы ТФФ + ББ при разных температурах

ределения состава. Кинетические характеристики реакции определяли по изменению концентраций ОП и ПК во времени (рис. 2).

Обсуждение результатов

Для изученного ряда катализаторов скорость расходования ОП описывается кинетическим уравнением:

$$w = k[C_{\text{кат}}] \cdot [C_{\text{ОП}}], \quad (2)$$

где w — скорость реакции; k — константа второго порядка, л/(моль·мин); $C_{\text{кат}}$ — концентрация катализатора, $C_{\text{ОП}}$ — текущая концентрация ОП, моль/л.

Об этом свидетельствуют линейные зависимости концентрации ОП от времени и экспериментальной константы скорости первого порядка ($k_{\text{эфф}}$) от концентрации катализатора (рис. 2, 4 и табл. 1). Изменение давления в пределах 2–3 МПа (варьирование

Таблица 1
Константы скорости реакции ОП с CO_2 в присутствии ТФФ + ББ (числитель) и КЖ (знаменатель)

$C_{\text{кат}}$, моль/л	t , °C	$k_{\text{эфф}}$, мин ⁻¹	k^* , л/(моль·мин)
8	130	0,010/–	1,25/–
158	130	0,020/–	1,26/–
315	100	0,006/–	0,19/–
315	110	0,011/0,018	0,35/0,57
315	120	0,023/–	0,73/–
315	130	0,039/0,055	1,24/1,74
63	130	0,079/–	1,25/–

* Константа скорости реакции.

Таблица 2
Кинетические параметры реакции оксида пропилена в присутствии галогенидов тетраалкилзамещенных фосфония, аммония и йодида калия

Катализатор	$k_{130\text{ °C}}$, л/(моль·мин)	E_{a} , кДж/моль
КЖ	1,74	75,4±2,0
ТФФ + ББ	1,25	73,7±2,0
ТФФ + ГБ	0,91	70,4±2,0
ТФФ + БХ	0,11	77,1±2,0
ТЭА + ББ	0,80	70,0±2,0
ТЭА + ГБ	0,64	72,9±2,0
ТЭА + БХ	0,07	75,4±2,0

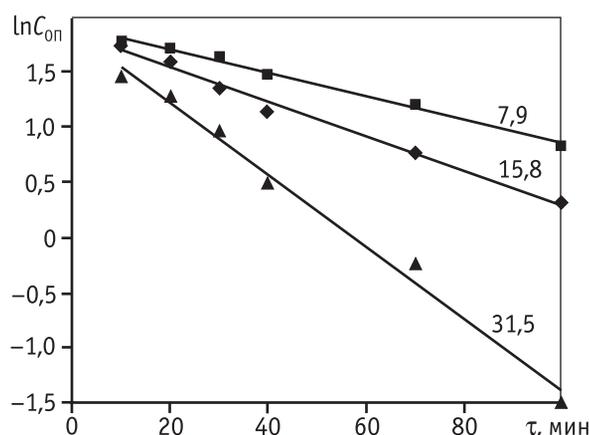
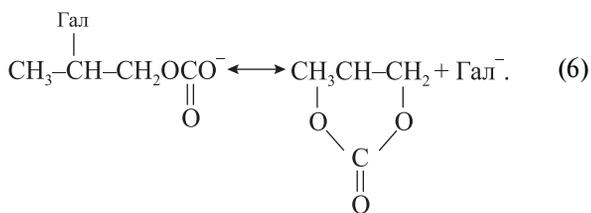
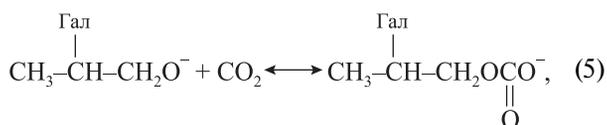
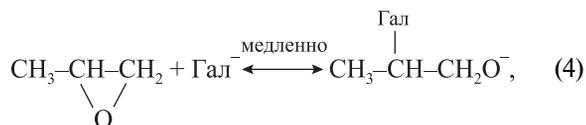
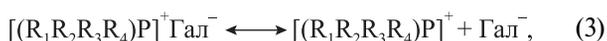


Рис. 3. Изменение логарифма концентрации ОП реакции синтеза ПК при разных исходных концентрациях катализатора – ТФФ + ББ, моль/л (у кривых), 130 °C; $P_{\text{CO}_2} = 3$ МПа

исходной концентрации CO₂) заметного влияния на скорость реакции не оказывает.

Как и предполагалось, изменение константы скорости первого порядка при варьировании температуры хорошо описываются уравнением Аррениуса, и определенные величины E_a для указанной реакции (табл. 2) практически совпадают одна с другой и известными литературными данными для реакции с участием ОП [10].

Полученные зависимости скорости реакции от концентрации оксида и органического катализатора, характер изменения активности катализатора в ряду галогенидов хорошо согласуются с результатами изучения закономерностей реакции получения этилен- и пропиленкарбонатов в среде ПК в присутствии галогенидов щелочных металлов. Это позволяет заключить, что в условиях избытка воды по отношению к ОП механизм реакции получения ПК может быть представлен последовательностью процессов:



Наиболее медленной является стадия образования галоидпропокси-аниона (4).

Сравнение каталитической активности четвертичных галогенидов аммония (производные триэтилоламина) и фосфония (продукты на основе трифенилфосфина) показывает, что соответствующие галогениды на основе трифенилалкилфосфония обладают более высокой активностью. В указанном ряду катализаторов наиболее высоко активен КJ, т.е. среди галогенидов активность катализаторов падает в ряду J > Br > Cl. Эти особенности каталитической активности солей, по-видимому, непосредственно связаны со степенью ассоциации аниона-галогени-

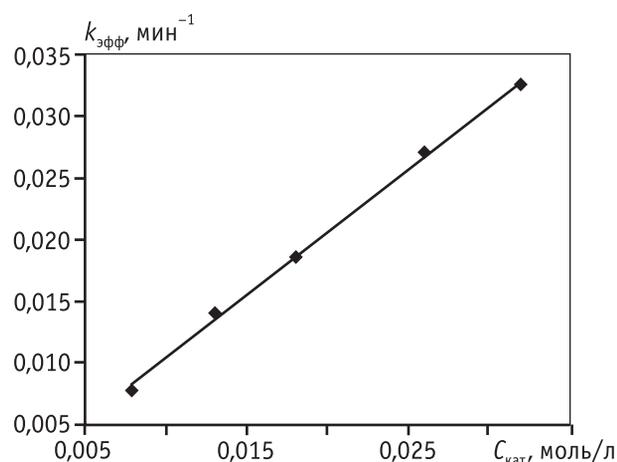


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции взаимодействия ОП с CO₂ от концентрации ТФФ + ББ (130 °С, P_{CO₂} = 3 МПа)

да и органического катиона. Характер замещения катиона и размеры рассматриваемого галогенида являются одними из важных факторов, определяющих степень диссоциации катализатора в реакционной среде (подтверждением служит более высокая скорость реакции получения ПК в присутствии бромидов аммония и фосфония, чем в присутствии соответствующих хлоридов).

Незначительная разница в каталитической активности при переходе от производных на основе н-бутилхлорида к н-гексилхлориду и от н-бутилбромидов к н-гексилбромиду может быть также объяснена изменением пространственных характеристик аммониевого и фосфониевого катиона в окружении соответствующего аниона.

Практическое значение проведенных исследований каталитической активности галогенидов и бромидов на основе ТФФ и ТЭА в реакции синтеза ПК заключается в установлении высокой активности производных ТФФ. В частности, ТФФ + ББ и ТФФ + ГБ могут быть предложены в качестве катализаторов промышленного получения алкиленгликолей через стадии получения алкиленкарбонатов. Эти катализаторы хорошо растворимы в водной среде и водных растворах гликолей, высоко термически устойчивы.

Заключение

Скорость реакции диоксида углерода с оксидом пропилена описывается кинетическим уравнением первого порядка по оксиду пропилену. Бромиды трифенилбутилфосфония обладают высокой каталитической активностью аналогично каталити-

ческой системе на основе иодида калия. Высокая активность этих катализаторов в реакции получения пропиленкарбоната, а также хорошая растворимость в воде и в водных растворах оксида пропилена, пропиленкарбоната и пропиленгликоля позволяют предложить их для разработки промышленной технологии получения пропиленкарбоната и монопропиленгликоля. В связи с этим небезинтересно изучить возможности использования бромидов на основе трифенилфосфина в процессе переработки оксида этилена и влияния этих гомогенных катализаторов на чистоту синтезируемых этилен- и пропиленкарбонатов, а также этилен- и пропиленгликолей.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Химического института им. А.М.Бутлерова Казанского госуниверситета под руководством профессора В.И.Галкина за предоставленные образцы катализаторов на основе трифенилфосфина.

Литература

1. Пат. 2121017 (РФ). Способ получения волокон линейного полимера / Патентообладатель «Акцио Novel Н.В.». 1998.
2. Ярошенко О.В., Баскакова Ю.В., Тулибаева Г.З. и др. // Влияние растворителей на свойства полимерного геля-электролита на основе полиэфиракрилата // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 1 С. 107—113.
3. Пат. 6187972 (USA). Process for producing an alkylene glycol / «Mitsubishi Chemical Co.», «Kazuki Kawabe», «Kouichi Nagata». 2000.
4. Chernyak Y. // Chemistry and Engineering. 2006. Vol. 51. № 2. P. 416—418.
5. Pat. 7199257(USA). Method of manufacturing alkylene carbonate / «Asahi Kasei Chemicals Corp.», «Okomoto Hiroshige», «Someya Ken». 2007.
6. Пат. 2309935 (РФ). Способ совместного получения хлороформа и алкиленкарбонатов / ОАО «Каустик», Е.П. Гордон, Л.Н. Елесина, В.Г. Енакаева, А.М. Митрохин, И.С. Поддубный. 2007.
7. Pat. 6953864 (USA). Method for catalytic conversion of alkylene carbonate / «Shell Oil Co.», «De Jonge Johannes Petrus», «Lange Jean-Paul», «Pello Dennis Humphrey Louis». 2005.
8. Pat. 6458969 (USA). Process for the purification of alkylene carbonate / «Huntsman Petrochemical Co.», «J.R. Machae», «E.T. Marguis», «R.L. Savage», «S.A. Woodrum», «J.R. Sanderson». 2002.
9. Pat. 6586605 (USA). Purification of alkylene carbonate / «Arco Chemical Technology», L.P., A.P. Kahn. 2003.
10. Заявка на изобретение 2008107996/04 (РФ). Способ получения алкиленгликолей / Заявитель — компания «Шелл», опублик. 10.09.2009. Бюл. № 25; www.chemicalprocessing.com.
11. Фукцока С., Икео Т. // Новый бесфосгенный процесс производства поликарбоната из диоксида углерода: Тезисы докладов Международной юбилейной научно-практической конференции «Передовые технологии ОАО «Казаньоргсинтез». С.41—43.
12. Алкиленкарбонаты. Сб. науч. тр. ВНИИНефтехим. 1975. Вып.5.
13. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972.

Книги издательства «Калвис»



ИЗ ИСТОРИИ КАТАЛИЗА: ЛЮДИ, СОБЫТИЯ, ШКОЛЫ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. В.Д. Кальнера.

Книга представляет собой сборник авторских статей по истории катализа, в котором осмысливается зарождение и развитие разных направлений фундаментальной и прикладной каталитической науки; становление каталитической индустрии в разных отраслях химии, нефтехимии, нефтепереработки; создание и организация производства катализаторов для крупнотоннажных процессов; система подготовки кадров в области катализа в эпоху монархии, республики Советов, Советского Союза и новой России.

По вопросам приобретения обращаться: ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru
«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д.12. Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru