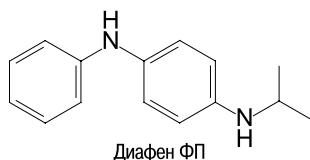


А.Асаченко¹, А.Воскобойников¹, С.Киреев²,
С.Вдовин³, А.Проскурин³
kireevsm@sibur.ru

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ТЕХНОЛОГИИ ДИАФЕНА ФП

Разработан высокоэффективный наноструктурированный катализатор второй стадии синтеза Диафена ФП по двухстадийной схеме, в которой в качестве исходного сырья используется анилин и нитробензол. В результате тщательного подбора компонентов нанесенного катализатора, а также структуры носителя удалось осуществить одновременное восстановление смеси п-нитродифениламина и п-нитрозодифениламина с последующим восстановительным алкилированием в присутствии водорода п-аминодифениламина (ПАДА) до Диафена ФП.

N-Изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамин (торговая марка в России – Диафен ФП, на зарубежном рынке – Diaphen FP, Dusantox IPPD, Flexzone 3C, IPPD, Ozonon 3C, Santoflex IP) – эффективный антиоксидант и антиазонант для стабилизации в условиях статической и динамической деформации каучуков общего назначения, стабилизатор пластмасс на основе полиэтилена, полистирола и полиамидов, эффективный ингибитор смолообразования в моторных топливах, стабилизатор этилированных бензинов.



Основной потребитель Диафена ФП – шинная промышленность.

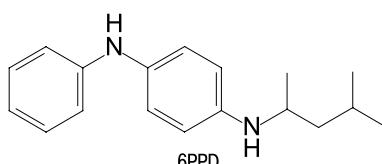
Мировое производство Диафена ФП – более 20 тыс. т (данные 2005 г.), из которых до 2006 года 3,8 тыс. т производилось на КОАО "Азот" (г. Кемерово). – единственном производителе этого важного продукта на территории бывшего СССР. Вместе с тем, потребление Диафена ФП в странах СНГ составляет более 5 тыс. т в год.

¹ Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова.

² ООО "СИБУР".

³ Кемеровское ОАО (КОАО) "Азот".

Аналог Диафена ФП – N-2,4-диметилбутил-N'-фенил-п-фенилендиамин (торговая марка 6PPD) – производится только за границей.

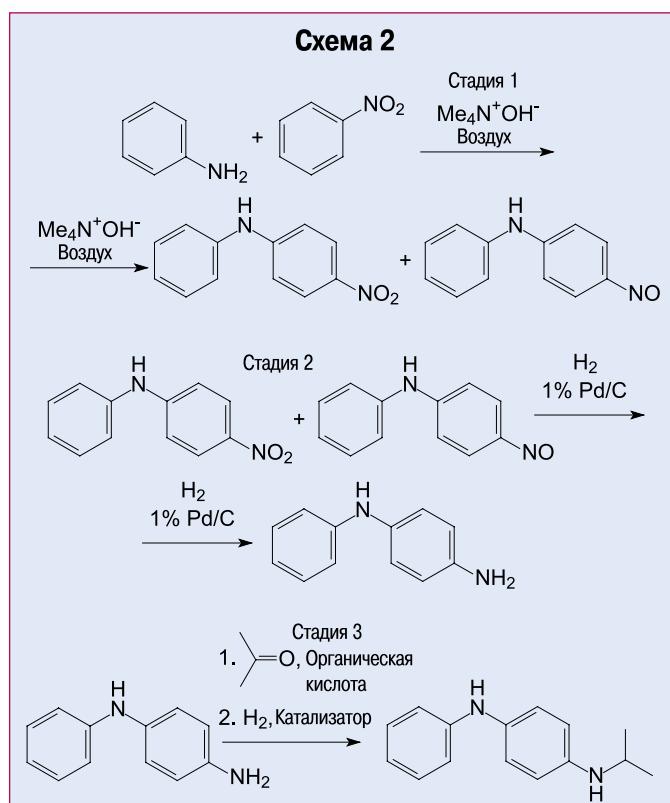
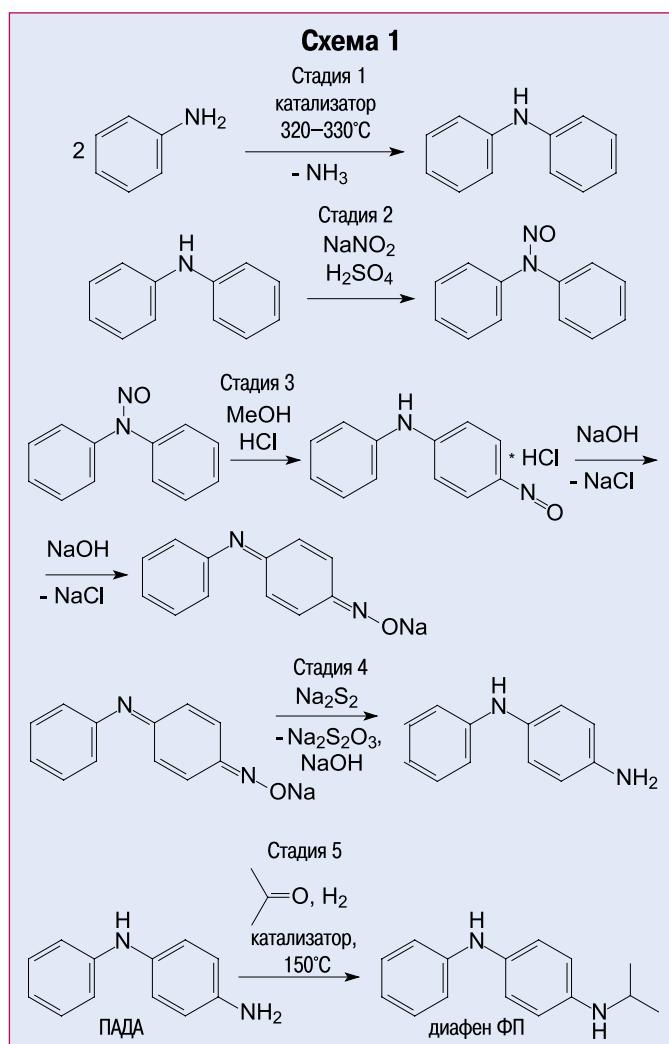


В Северной Америке 6PPD занимает лидирующее положение на рынке. Напротив, в странах Западной Европы более половины рынка занимает Диафен ФП.

В странах бывшего СССР используется практически только Диафен ФП, что объясняется технологическими особенностями имеющихся производств шин и резинотехнических изделий.

Производство Диафена ФП по лицензии фирмы *Мицуи Дзосен* (Япония) было扑щено на КОАО "Азот" еще в 1974 году. В качестве основного сырья использовался анилин, который превращался в продукт за пять основных стадий (Схема 1).

Стадия 1 – высокотемпературная конденсация анилина до дифениламина, сопровождающаяся выделением аммиака. (Технология этой стадии разработана на КОАО "Азот", поскольку *Мицуи Дзосен* реализовать собственную технологию синтеза дифениламина не смогла.)



Стадия 2 – нитрование дифениламина в кислой среде в присутствии нитрита натрия.

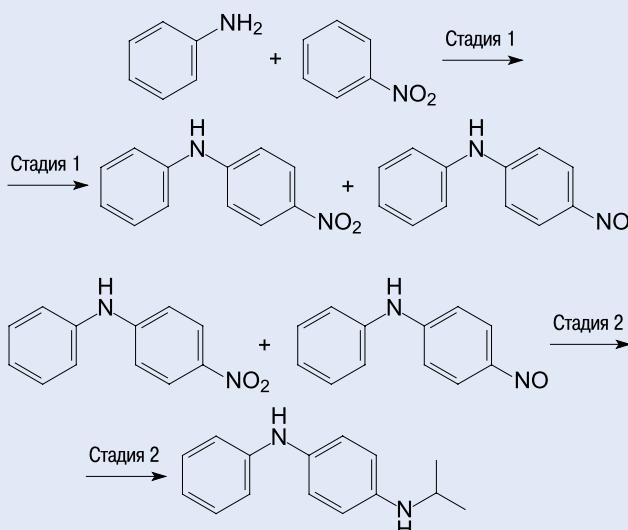
Стадия 3 – перегруппировка N-нитрозодифениламина в кислой среде получают соль п-нитрозодифениламина, дающую после обработки реакционной смеси щелочью натриевую соль п-нитрозодифениламина.

Стадия 4 – под действием полисульфида натрия в водной среде соль восстанавливается до п-аминодифениламина (ПАДА).

Стадия 5 – целевой продукт получается восстановительным алкилированием ПАДА в присутствии ацетона и водорода.

На заводе компании Дусло (Словакия) используется аналогичная технология, но на четвертой стадии п-нитрозодифениламин восстанавливают не полисульфидом натрия, а водородом в присутствии гетерогенного катализатора.

Следует отметить, что пятистадийная технология производства Диафена ФП из анилина энергоемка и характеризуется образованием значительного количества токсичных отходов. Кроме того, полу продукт N-нитрозодифениламин обладает ярко выраженными канцерогенными свойствами.

Схема 3

Дополнительный отрицательный фактор – в указанном производстве в качестве исходного соединения используется значительное количество анилина, цена которого достаточно высока. Как следствие, в 2006 году такое производство на КОАО "Азот" было законсервировано.

Альтернативой указанной технологии является процесс фирмы *Флексис*, (США) (Схема 2).

При его использовании достигается существенное сокращение расхода сырья и энергоресурсов, а также уменьшается количество образующихся отходов.

Стадия 1 включает конденсацию анилина и нитробензола в присутствии органического основания – тетраметиламмоний гидроксида, что позволяет в два раза сократить использование анилина. В результате реакции образуется смесь п-нитродифениламина и п-нитрозодифениламина. Недостаток метода – высокая стоимость тетраметиламмоний гидроксида, который кроме того термически нестабилен и очень трудно регенерируется.

Стадия 2 – восстановление продуктов конденсации нитробензола и анилина до ПАДА на гетерогенном катализаторе в присутствии водорода.

Стадия 3 – восстановительное алкилирование ПАДА с образованием Диафена ФП или 6PPD (в зависимости от того,

какой кетон используется для реакции – ацетон или метилибутилкетон).

Авторами статьи была поставлена цель разработать альтернативную, экологически чистую технологию получения Диафена ФП, которая не обладала бы вышеуказанными недостатками. В результате проведенных исследований была создана двухстадийная технология, в которой в качестве исходного сырья используется анилин и нитробензол (Схема 3).

Хотя был выбран путь синтеза, аналогичный предложенному *Флексис*, авторам удалось существенно улучшить экономические показатели процесса в результате применения на всех его стадиях новых катализаторов. Это касается прежде всего стадии конденсации анилина и нитробензола, где использован недорогой и патентно-чистый, обладающий хорошей термической стабильностью и поэтому способный к многократному использованию без заметной потери активности катализатор.

Кроме того, был разработан высокоэффективный наноструктурированный катализатор синтеза для второй стадии процесса.

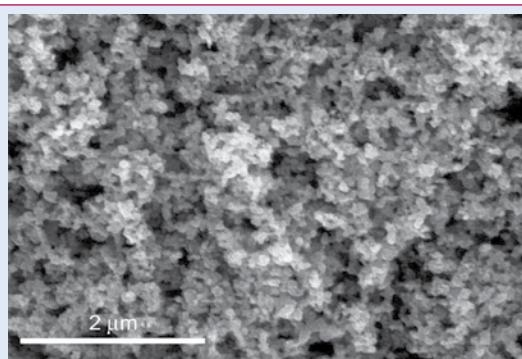
В результате тщательного подбора компонентов нанесенного катализатора, а также структуры носителя (рис.1) удалось осуществить одновременное восстановление смеси п-нитродифениламина и п-нитрозодифениламина с последующим восстановительным алкилированием в присутствии водорода ПАДА до Диафена ФП

Таким образом, в результате исследования разработаны:

- катализаторы конденсации анилина и нитробензола, найдены оптимальные параметры процесса, при которых конверсия нитробензола достигает более 99,9%, а селективность по полупродуктам синтеза Диафена ФП более 95%;
- катализаторы восстановительного алкилирования продуктов конденсации анилина и нитробензола до Диафена ФП, найдены оптимальные параметры процесса, при которых конверсия продуктов конденсации составляет более 99,9%, а селективность по Диафену ФП более 95%;
- метод выделения и очистки Диафена ФП, регенерации катализаторов реакций конденсации и восстановительного алкилирования.

Показана возможность многократного использования катализаторов обеих стадий без дополнительной очистки и без потери каталитической активности.

Основными показателями разработанной технологии с использованием наноструктурированных катализаторов являются высокий выход Диафена ФП, низкая себестоимость процесса по сравнению с существующими технологиями, экологическая безопасность. Эти параметры, наряду с хорошей экономикой процесса, позволяют надеяться на успешное внедрение технологии на одном из предприятий СИБУР Холдинг.



Микрофотография образца катализатора восстановительно-го алкилирования (растровая электронная микроскопия)