

苯胺一步合成反应体系的热力学分析

陈刚¹, 陈凯², 杨春华^{1,3}

(1. 吉林工业职业技术学院, 吉林 吉林 132013; 2. 中国建材国际工程集团有限公司, 安徽 蚌埠 233018;

3. 东北师范大学, 吉林 长春 130024)

摘要: 设计了 7 种苯在温和条件下一步胺化合成苯胺的反应体系, 通过计算每个体系的吉布斯函数值, 判断体系是否能自发进行。其中以氨水为胺化剂、双氧水为氧化剂的反应体系过程推动力最大, 为 294.427 kJ/mol。讨论了该体系在不同反应条件下的标准吉布斯函数值, 平衡常数和平衡转化率。结果表明: 该体系能自发进行, 在所讨论的温度范围内, 其平衡常数很大, 苯的平衡转化率接近 100%。

关键词: 一步合成苯胺 苯胺 吉布斯自由能 热力学分析

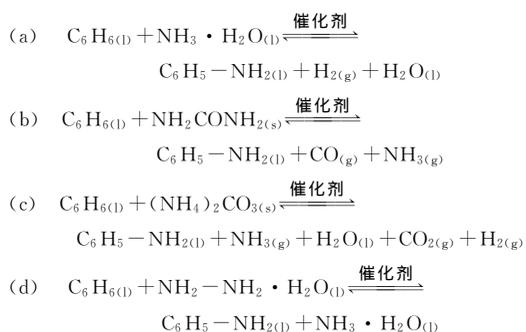
中图分类号: TO246.3⁺8 文献标识码: A

苯胺是一种重要的有机化学品和精细化工中间体, 广泛地应用于染料、医药、炸药、香料、橡胶硫化促进剂及特种功能材料等行业, 尤其是作为生产聚氨酯产品所用苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)的主要原料。苯胺工业生产路线主要有硝基苯铁粉还原法、硝基苯催化加氢法以及苯酚氨化法三种^[1], 这些方法普遍存在反应条件苛刻、能耗高、副产物多和腐蚀严重等缺点。以苯为原料一步直接合成苯胺大大地提高了原子利用率。目前, 在温和条件下一步法合成苯胺都处于实验室研究阶段^[2-7], 故此有必要通过对该体系进行热力学分析, 以期这类工艺过程的开发和应用提供理论依据。

1 热力学计算

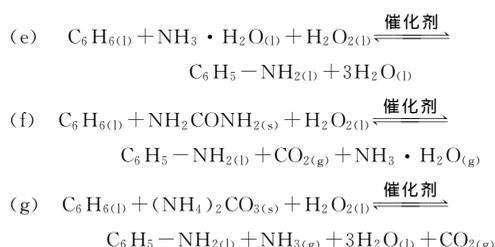
1.1 一步法合成苯胺的反应体系设计

设计了在不同温度范围(25~70 °C)和大气压力条件下, 以不同物质为胺化剂的一步法合成苯胺的路线, 反应方程式如下:



式(a)、(b)和(c)的反应产物中, 分别有还原性

物质氢气和一氧化碳的产生, 为了使平衡向产物方向移动, 加入氧化剂双氧水。反应方程式如下:



1.2 计算理论

反应体系中各物质的热力学参数见参考文献[8]。

1.2.1 298.15 K 时反应的标准摩尔吉布斯生成函数

由物理化学数据手册^[8]查得各物质 298.15 K 时的 $\Delta_f G_{m,B}^\ominus$ 298.15 K, 按照式(1)计算各反应体系的标准摩尔吉布斯生成函数。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus 298.15 \text{ K} \quad (1)$$

1.2.2 标准焓

按照式(2)计算各体系的标准摩尔反应焓。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus 298.15 \text{ K} \quad (2)$$

1.2.3 平衡常数

基于式(3):

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus \quad (3)$$

收稿日期: 2012-08-13; 修改稿收到日期: 2012-12-12。

作者简介: 陈刚(1971-), 硕士, 副教授, 主要从事高分子材料工程。E-mail: jvcitchg@126.com。

基金项目: 吉林省教育厅“十一五”科学技术研究项目(吉教科合字[2008]第 423 号)。

若已知某一温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$, 根据式(3)就可求得该温度下的 $\ln K^\ominus$ 。基于范特霍夫方程:

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

把 298.15 K 时的 K^\ominus (298.15 K) 和温度 T 带入上式, 可以求得其他温度下的 $K^\ominus(T)$ 。

1.2.4 平衡转化率

设苯的初始浓度为 1 mol/L, 苯的转化率为 x , $C_6H_6(l) : NH_3 \cdot H_2O(l) : H_2O_{2(l)} = 1 : n : m$, 那么:

$$K^\ominus = \frac{(C_{C_6H_5-NH_2}/C^\ominus)_{平衡} (C_{H_2O}/C^\ominus)_{平衡}^3}{(C_{C_6H_6}/C^\ominus)_{平衡} (C_{NH_3 \cdot H_2O}/C^\ominus)_{平衡} (C_{H_2O_2}/C^\ominus)_{平衡}} = \frac{x \times (3x)^3}{(1-x) \times (n-x) \times (m-x)} \quad (4)$$

把不同温度下的 K^\ominus 代入式(4)可求得不同温度、不同原料配比下的平衡转化率。

2 结果与讨论

2.1 各反应体系的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 K)$

298.15 K 时, 计算所得的各反应体系的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值如表 1 所示:

表 1 各反应体系的 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 K)$

反应体系	$\Delta_r G_{m,B}^\ominus(298.15 K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_r H_{m,B}^\ominus(298.15 K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	$K^\ominus(298.15 K)$
a	45.801 > 0 不利反应进行 (不能自发进行)	28.881	9.00×10^{-9}
b	62.992 > 0 不利反应进行 (不能自发进行)	125.465	9.20×10^{-12}
c	60.604 > 0 不利反应进行 (不能自发进行)	168.816	2.41×10^{-11}
d	-134.75 < 0 利于反应进行 (能自发进行)	-165.069	4.06×10^{23}
e	-294.427 < 0 利于反应进行 (能自发进行)	-351.609	3.85×10^{51}
f	-47.769 < 0 利于反应进行 (能自发进行)	-3.376	2.34×10^8
g	-20.024 < 0 利于反应进行 (能自发进行)	-211.674	3.22×10^3

因为所设计的反应体系在常压下操作, 那么, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$, 故此可以直接由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断反应是否能自发进行^[8]。由表 1 可见, 反应体系(a)、(b)和(c)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都大于零, 在热力学上不能自发反应, 这些反应体系不利于实际生产。反应体系(d)、(e)、(f)和(g)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都小于零, 在热力学上是能自发进行的反应, 其中, 反应体系(e)的吉布斯函数值最低, 反应进行的推动力最大, 说明该一步法合成苯胺路线是最容易发生反应。

2.2 $\Delta_r G_m^\ominus-T$ 曲线

不同温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus-T$ 如图 1 所示。

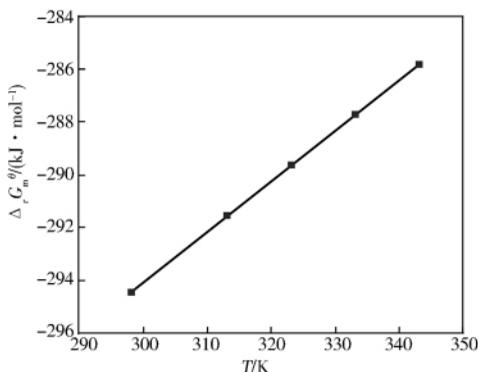


图 1 $\Delta_r G_m^\ominus-T$ 曲线

由图 1 可见: 在 293.15 ~ 343.15 K, $\Delta_r G_m^\ominus$ 都小于零, 而且随着温度的降低, $\Delta_r G_m^\ominus$ 值越小, 说明越有利于反应向正向进行。由表 1 可知: $\Delta_r H_m^\ominus = -351.609 kJ/mol$, 是放热反应, 也可以

判断出反应温度越低, 越有利于反应向正向进行。

2.3 $\ln K_m^\ominus-T$ 曲线

由标准平衡常数的定义式: $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus$, 可得 $\ln K_m^\ominus-T$ 曲线, 如图 2 所示。

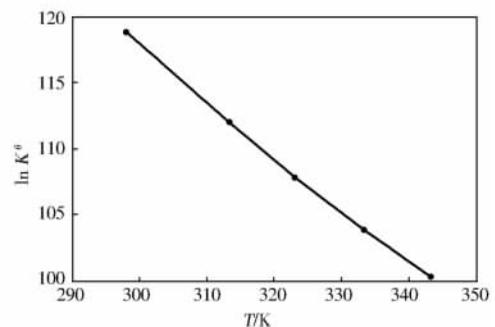


图 2 $\ln K_m^\ominus-T$ 曲线

由图 2 可知: 在设计的温度范围内, 体系(e)的标准平衡常数大于 1, 反应在热力学上能够进行。随着温度的升高, 平衡常数减小, 不利于反应的进行。

2.4 不同原料配比下平衡转化率 x 的计算

由式(4)可得 298.15 K 苯的平衡转化率为:

$$3.85 \times 10^{51} = \frac{x \times (3x)^3}{(1-x) \times (n-x) \times (m-x)}$$

由于等式左边的数值 3.85×10^{51} 极大, 所以可以把上式简化为:

$$3.85 \times 10^{51} = \frac{27}{(1-x) \times (1-x) \times (1-x)} \\ x \approx 100\%$$

由图 2 可知: 在所讨论的温度范围内, 反应体

系的平衡转化率的数值都极大,因此,同理可以估算出体系在不同温度,不同原料比下的平衡转化率均接近于100%,说明该反应体系在理论上可以向正反应方向进行到底。

3 结论

设计了7个在温和条件下苯一步胺化合成苯胺的反应体系,通过热力学计算可知:在(a)、(b)、(c)反应体系中加入氧化剂双氧水之后,使得反应的标准吉布斯函数值降低为负值,有利于反应的自发进行。7个反应体系中,氨水为胺化剂,双氧水为氧化剂的苯一步胺化反应体系的标准吉布斯函数值最小,反应过程推动力最大,通过对该反应的热力学计算和不同条件下苯的平衡转化率的讨论可知:在所讨论的温度范围内,平衡常数很大,苯的平衡转化率接近100%,低温有利于平衡向正反应方向移动,理论上可以向正反应方向进行到底。国内外对该体系,即以氨水为胺化剂,过氧化氢为氧化剂的苯直接胺化反应实验研究的较少,但该反应体系对实现原料分子的合理利用,减少中间污染环节,降低反应成本,提高反应的原子利用率等有重要意义。

参 考 文 献

[1] 李速延,周晓奇.苯胺生产技术研究进展[J].工业催化,

2006,14(12):7-10.

- [2] Mantegazza M A, Leofanti G, Petrini G, et al. Selective oxidation of ammonia to hydroxylamine with hydrogen peroxide on titanium based catalysts[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 82: 541-550.
- [3] Kuznetsova N I, Kuznetsova L I, Detusheva L G, et al. Amination of benzene and toluene with hydroxylamine in the presence of transition metal redox catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 61(1-2): 1-9.
- [4] Zhu L F, Guo B, Tang D Y, et al. Sodium metavanadate catalyzed one-step amination of benzene to aniline with hydroxylamine[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(2): 446-455.
- [5] Parida K, Mdash S S, Singha S. Structural properties and catalytic activity of Mn-MCM-41 mesoporous molecular sieves for single-step amination of benzene to aniline[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 351: 59-67.
- [6] Hu C W, Zhu L F, Xia Y S. Direct amination of benzene to aniline by aqueous ammonia and hydrogen peroxide over V-Ni/Al₂O₃ catalyst with catalytic distillation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 3443-3445.
- [7] 杨春华,陈刚,张龙.苯一步氧化胺化合成苯胺的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2009, 26(4): 72-75.
- [8] Weast R C. *Hand Book of Chemical & Physical*[M]. CRC Press, Inc, 1998-1989.
- [9] 王正烈,周亚平. *物理化学*[M]. 北京:高等教育出版社, 2001.

THERMODYNAMIC ANALYSIS ON SYSTEMS OF ONE-STEP SYNTHESIS OF ANILINE

Chen Gang¹, Chen Kai², Yang Chunhua³

(1. *Jilin Vocational College of Industry and Technology, Jilin 132013, Jilin, China;*

2. *China Triumph International Engineering Group Co., Ltd., Bengbu 233018, Anhui, China;*

3. *Northeast Normal University, Changchun 130024, Jilin, China)*

Abstract: Seven systems of one-step synthesis of aniline under mild conditions were designed first, and it was determined which one could occur spontaneously through the calculation of Gibbs free energy of every system, which could provide theoretical foundations for the synthesis. Among the seven systems, the Gibbs free energy of the one with ammonia as the aminating agent and hydrogen peroxide as the oxidant was the lowest, thus its process driving force was the largest, that is, 294.427 kJ/mol. For the system mentioned above, the standard Gibbs free energies, the equilibrium constant and the equilibrium conversions of benzene under different conditions were discussed, which indicated that this system can occur spontaneously. The equilibrium constant was very large at the temperature discussed, thus the equilibrium conversions of benzene was approximately 100%.

Key words: one-step synthesis of aniline; aniline; Gibbs free energies; thermodynamic analysis