

بررسی سرعت واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسیداستیک از طریق منحنی انجماد

دکتر سید محمدعلی موسویان

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

مهندس مجید واحدی

عضو هیئت علمی دانشکده علوم - دانشگاه تهران

علیرضا طالبی زاده رفسنجانی

فوق لیسانس مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

چکیده

اسید آنترانیلک یک ماده واسطه است که می توان آن را از طریق واکنش بازآرایی هوفمن تولید نمود. در این فرایند، فتالیمید از واکنش دهنده های اصلی است. یکی از روش های تولید فتالیمید، واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسیداستیک است. در مقاله حاضر، چگونگی تعیین معادله سرعت واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسیداستیک بررسی شده است. این واکنش درجه دو است و ثابت سرعت واکنش در دمای ۱۱۵ درجه سانتیگراد، ۰/۵۱ لیتر دقیقه. مول است.

مقدمه

همانطور که می دانید بسیاری از مواد واسطه به خودی خود مصرف چندانی ندارند ولی در زنجیره تولید، حلقه های اصلی را تشکیل می دهند. اسید آنترانیلک در صنایع رنگ، دارو، مواد معطر، و ... به عنوان واسطه، از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱]. این اسید عمدتاً به دو روش تهیه می شود:

۱- هیدروژناسیون اورتو- نیترواسید بنزویک [۲]

در این فرایند، اورتو- نیترواسید بنزویک مورد نیاز است که از نیتراسیون تولوئن [۳] و سپس اکسیداسیون اورتو- نیترو تولوئن [۴] حاصله، به دست می آید. راندمان کلی این

فرایند در حدود ۴۵-۵۵ درصد است.

۲- واکنش بازآرایی هوفمن بر روی فتالیمید [۵]

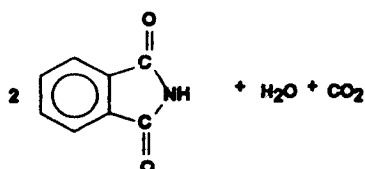
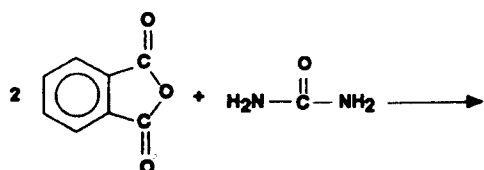
در این فرایند، فتالیمید به عنوان یکی از واکنش دهنده های اصلی مورد نیاز است که از طریق واکنش انیدرید فتالیک و اوره و یا آمونیاک تولید می شود. راندمان کلی فرایند تولید اسید آنترانیلک از طریق واکنش بازآرایی هوفمن در حدود ۸۵-۹۵ درصد است [۴ و ۶ و ۷].

از مقایسه روش های فوق، این نتیجه حاصل می شود که انجام فرایند از طریق واکنش بازآرایی هوفمن مناسبتر است زیرا علاوه بر این که راندمان فرایند بیشتر است، عملیات

می آید. با حرارت دادن فتالامات آمونیوم در دمای ۲۳۰-۱۵۰

درجه سانتیگراد، فتالیمید تشکیل می شود [۴].

ج- تولید فتالیمید از واکنش انیدرید فتالیک و اوره در حالت مذاب



مخلوط استوکیومتری انیدرید فتالیک و اوره در دمای

۱۲۵ درجه سانتیگراد مذاب همگنی تشکیل میدهد. در این

هنگام، واکنش همراه با متصاعد شدن گاز دی اکسیدکربن و

بخار آب شروع می شود. علاوه بر این، بخارات انیدرید

فتالیک و فتالیمید نیز متصاعد می شوند در طی واکنش، دما

افزایش می یابد. در دمای ۱۸۰-۱۷۰ درجه سانتیگراد، فتالیمید

به صورت جامد پف کرده تشکیل می شود [۴].

د- تولید فتالیمید از واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط زایلن

و یا اسید استیک

به منظور جلوگیری از تصعید انیدرید فتالیک و فتالیمید

در طی انجام واکنش، می توان این واکنش را در محیط زایلن و

یا اسید استیک انجام داد. برای تولید فتالیمید در محیط زایلن

[۱۰] در یک راکتور ناپیوسته، ۱۵۰ قسمت انیدرید فتالیک و

۳۰ قسمت اوره و ۲۵۰ قسمت زایلن در دمای ۱۲۵ درجه

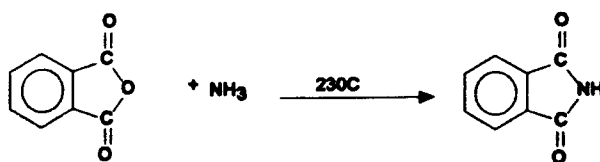
سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت تحت عمل تقطیر رفلاکسی

جداسازی پرهزینه لازم نمی باشد [۱].

روشهای تولید فتالیمید

فتالیمید عمدتاً به چهار روش تهیه می شود.

الف- تولید فتالیمید از واکنش انیدرید فتالیک و گاز آمونیاک



این فرایند به دو صورت ناپیوسته و پیوسته قابل انجام

است. در حالت ناپیوسته، گاز آمونیاک به داخل انیدرید

فتالیک مذاب که در راکتور استیل ضد زنگ قرار دارد، تزریق

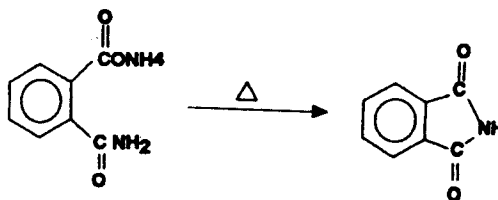
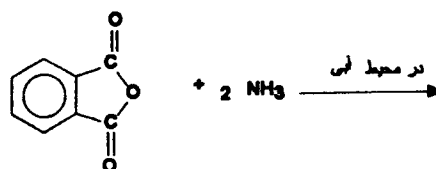
می شود. تزریق گاز تا زمانی ادامه می یابد که جذب آمونیاک

متوقف شود و نقطه ذوب مذاب به حدود ۲۳۰°C برسد [۷]. در

حالت پیوسته، واکنش گاز آمونیاک و انیدرید فتالیک مذاب

در داخل برج سینی دار [۸] و برج پر شده [۹] قابل انجام است.

ب- تولید فتالیمید از واکنش انیدرید فتالیک و محلول آمونیاک



انیدرید فتالیک در محلول آمونیاک ۲۵ درصد در دمای

۸۰-۹۰ درجه سانتیگراد حل شده و تولید فتالامات آمونیوم

می نماید. در صورتی که آب و آمونیاک اضافی در این محلول

تبخیر شوند، فتالامات آمونیوم به صورت جامد به دست

منحنی انجماد انیدرید فتالیک و فتالیمید

به منظور رسم منحنی انجماد مخلوط انیدرید فتالیک و فتالیمید به طریق زیر عمل شد [۱]:

ابتدا مخلوطهایی از انیدرید فتالیک و فتالیمید با ترکیب نسبتهای مختلف تهیه شدند. سپس هر مخلوط را به طور جداگانه در لوله آزمایش که در حمام پارافین قرار داشت ریخته و گرم کردیم. زمانی که جامد سفید رنگ ذوب شد، حرارت دادن قطع شد. آنگاه لوله آزمایش در داخل حمام پارافین به آرامی سرد شد تا زمانی که اولین ذرات جامد در داخل لوله آزمایش تشکیل یابد. آنگاه دمای ترمومتر داخل لوله آزمایش خوانده شد و به عنوان نقطه انجماد مربوط به آن غلظت مشخص گزارش گردید. جدول ۱ نتایج آزمایش و شکل ۱ منحنی انجماد مخلوط دو تایی انیدرید فتالیک و فتالیمید را نشان می دهد.

جدول ۱- نتایج آزمایش منحنی انجماد مخلوط انیدریدفتالیک و فتالیمید

شماره آزمایش	مقدار فتالیمید (گرم)	مقدار انیدرید فتالیک (گرم)	کسر مولی فتالیمید	نقطه انجماد (درجه سانتیگراد)
۱	۰	۱۰	۰	۱۲۹
۲	۰/۹۸۴۹	۸/۶۵۹۸	۰/۱۰۲۷	۱۲۴
۳	۱/۸۶۴۴	۷/۵۷۰۳	۰/۱۹۸۶	۱۴۴
۴	۳/۰۳۵	۶/۰۸۴۶	۰/۳۳۴	۱۶۶
۵	۴/۰۷۷۶	۶/۰۳۰۳	۰/۴۰۵	۱۸۰
۶	۴/۹۳۵۸	۴/۹۷۷۲	۰/۴۹۹۶	۱۹۲
۷	۵/۸۹۴۷	۳/۹۸۷۳	۰/۵۹۸	۲۰۱
۸	۶/۹۹۷۳	۲/۹۶۷۹	۰/۷۰۳۵	۲۱۰
۹	۳/۸۹۴۳	۱/۰۵۴۳	۰/۷۸۸	۲۱۷
۱۰	۶/۹۹۹۵	۰/۷۷۴۳	۰/۹۰۰۹	۲۲۴
۱۱	۱۰	۰	۱	۲۳۵

قرار می گیرد. سپس با سرد کردن محلول، فتالیمید به صورت جامد سفیدرنگ رسوب می نماید. لازم به ذکر است که در صورتی که واکنش فوق در محیط اسیداستیک انجام شود، دمای واکنش 115° است [۱۱].

واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسیداستیک

فرایند تولید فتالیمید از طریق واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسیداستیک به صورت زیر انجام شد [۱]: مقدار 148 گرم انیدرید فتالیک و 60 گرم اوره در داخل استوانه مدرج ریخته شد و با اسید استیک گلاسیال به حجم 750 میلی لیتر رسانده شد. سپس این مخلوط را در داخل یک بالن مجهز به مبرد فلاکسی ریخته و حرارت دادیم. دمای واکنش در ایزوترم 115 درجه سانتیگراد است. پس از زمان 2 ساعت، محلول داخل بالن را سرد کردیم. و بلورهای فتالیمید رسوب نمود. محصول پس از صاف کردن و شستشو، خشک شد. نقطه ذوب محصول 233 درجه سانتیگراد بود.

چگونگی بررسی معادله سرعت واکنش

به منظور تعیین سرعت واکنش، از محلول در حال واکنش در طی زمانهای مختلف نمونه گیری شد. در صورتی که، نمونه گرفته شده تا دمای محیط سرد شود، انیدرید فتالیک و فتالیمید به طور کامل رسوب نموده و اوره به صورت محلول در اسید استیک باقی می ماند. پس از صاف نمودن محلول و خشک نمودن رسوب، مخلوطی از انیدرید فتالیک و فتالیمید به دست می آید. با تعیین نمودن نسبت انیدرید فتالیک در این مخلوط، می توان به غلظت انیدرید فتالیک در نمونه گرفته شده، پی برد. به عبارت دیگر میزان پیشرفت واکنش در زمان معین مشخص می شود. از طرف دیگر به منظور تعیین نسبت انیدرید فتالیک در مخلوط انیدرید فتالیک و فتالیمید از منحنی انجماد استفاده شد.

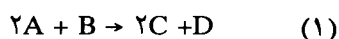
تعیین سرعت واکنش گزارش شده است.

جدول ۲: نتایج آزمایش تعیین سرعت واکنش

شماره نمونه	زمان (دقیقه)	نقطه انجماد	کسر مولی فتالیمید	غلظت ایندیرید فتالیک (مول بر لیتر)	غلظت اوره (مول بر لیتر)	میزان تبدیل X_A
۱	۰	۱۳۰	۰	۱/۳۳	۱/۳۳	۰
۲	۱۰	۱۷۸	۰/۳۹۵	۰/۸۰۶	۱/۰۶۸	۰/۳۹۵
۳	۲۰	۱۹۹	۰/۵۷۶	۰/۵۶۵	۰/۹۵	۰/۵۷۶
۴	۳۰	۲۱۶	۰/۷۷۶	۰/۲۹۸	۰/۸۱۴	۰/۷۷۶
۵	۴۰	۲۲۱	۰/۸۵۳	۰/۱۹۷	۰/۷۶۳	۰/۸۵۳
۶	۵۰	۲۲۳	۰/۹۰۱	۰/۱۳۲	۰/۷۳۱	۰/۹۰۱
۷	۶۰	۲۲۸	۰/۹۳۸	۰/۰۸۴	۰/۷۰۷	۰/۹۳۷

واکنش ایندیرید فتالیک و اوره مطابق با فرمول زیر است.

در این فرمول A ایندیرید فتالیک و B اوره است.



ابتدا فرض شد که واکنش از درجه دو می باشد و سپس با

کمک تحلیل دیفرانسیلی و انتگرالی این فرض بررسی گردید.

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = K.C_A.C_B$$

الف - تحلیل دیفرانسیلی

در صورتی که سرعت واکنش با معادله سرعت پیشنهادی

همخوانی داشته باشد، از رسم منحنی $-r_A$ و بر حسب پارامتر

$C_A.C_B$ ، یک خط راست حاصل می شود که ضریب زاویه آن

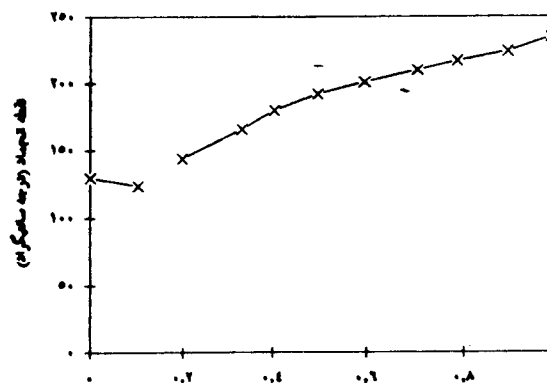
K است. برای تعیین r_A در هر نقطه، شیب منحنی C_A بر

حسب t نقطه تعیین می شود. شکل ۲، منحنی C_A بر حسب t

را نشان می دهد. با کمک این نمودار، r_A در هر نقطه به دست

آمده است. سپس در شکل ۳، منحنی $-r_A$ بر حسب پارامتر

$C_A.C_{AB}$ رسم شده است.



شکل ۱- منحنی انجماد مخلوط ایندیرید فتالیک و فتالیمید

تعیین معادله سرعت واکنش

به منظور تعیین معادله سرعت واکنش، آزمایشی به

صورت زیر انجام شد [۱]:

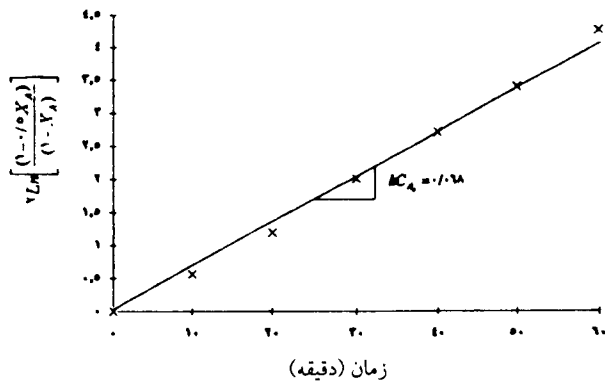
مقدار ۱۴۸ گرم ایندیرید فتالیک و ۶۰ گرم اوره در یک استوانه مدرج ریخته شد و با اسید استیک گلاسیال به حجم ۷۵۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس این مخلوط را داخل یک بالن مجهز به مبرد رفلاکسی ریختیم و حرارت دادیم. محلول سریعاً به دمای ۱۱۵ درجه سانتیگراد رسیده و در این دما شروع به رفلاکس نمود. زمانی که حبابهای گاز دی اکسید کربن متصاعد شد، نمونه گیری در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه و به مدت ۶۰ دقیقه انجام گرفت. جهت نمونه گیری، مقدار ۲۵ سی سی از محلول در حال رفلاکس، توسط پی پت کشیده و در داخل ارلن کوچک ریخته شد و سریعاً تا دمای محیط سرد گردید. جامد سفید رنگ که مخلوطی از فتالیمید و ایندیرید فتالیک است، رسوب نمود. رسوب به کمک قیف بوخنر، صاف و شستشو شده و سپس خشک شد. سپس نقطه انجماد جامد سفید رنگ، تعیین گردد. آنگاه، با کمک منحنی انجماد کسر مولی فتالیمید در مخلوط جامد به دست آمد و سپس بدنبال آن غلظت ایندیرید فتالیک، غلظت اوره و میزان تبدیل در زمان مشخص محاسبه شد. در جدول ۲، نتایج آزمایش

با انتگرال گیری از رابطه (۴) معادله زیر حاصل می شود.

$$KC_{A0}t = \gamma \ln \left[\frac{(1-0.5X_A)}{(1-X_A)} \right] \quad (5)$$

در صورتی که طرف راست معادله (۵) بر حسب زمان رسم شود، یک خط راست حاصل می شود که ضریب زاویه آن برابر با KC_A است. این مورد در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به مطالب فوق، معادله سرعت واکنش انیدرید فتالیک و اوره که یک واکنش درجه دو است، به صورت زیر بیان می شود.

$$-r_A = KC_A C_B \quad K_{115} = 0.051 \frac{\text{لیتر}}{\text{دقیقه} \times \text{مول}} \quad (6)$$



شکل ۴: نمودار طرف راست معادله (۵) بر حسب زمان

بهینه نمودن پارامتر M

با توجه به معادله سرعت واکنش، زمان انجام واکنش در

یک راکتور ناپیوسته از روابط زیر به دست می آید.

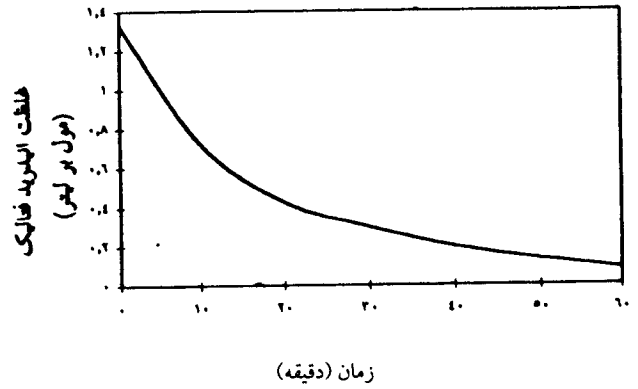
$$t = \frac{\gamma}{KC_{A0}} \left(\frac{X_A}{1-X_A} \right), M = \frac{1}{\gamma} \quad (7)$$

$$t = \frac{\gamma}{KC_{A0}} \ln \left[\frac{(M-0.5X_A)}{M(1-X_A)} \right], M \neq \frac{1}{\gamma} \quad (8)$$

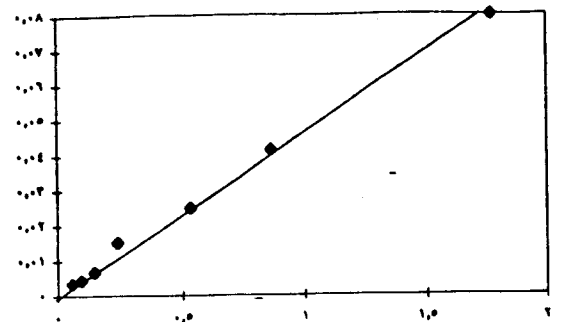
یکی از پارامترهای مؤثر در زمان واکنش مقدار M یعنی

نسبت اولیه اوره به انیدرید فتالیک است. در شکل (۵) منحنی تغییرات زمان واکنش بر حسب مقادیر مختلف M رسم شده است.

در این منحنی $C_A = 1/33$ و $X_A = 0.99$ می باشد. بر اساس



شکل ۲: نمودار تغییرات C_A بر حسب زمان



شکل ۳: نمودار $-r_A$ بر حسب پارامتر $C_A \cdot C_B$

چنانکه در شکل ۳ مشخص است $-r_A$ بر حسب $C_A \cdot C_B$

خطی می باشد و شیب خط $K = 0.048$ است. بنابراین معادله سرعت پیشنهادی مورد قبول واقع شد.

ب- تحلیل انتگرالی

به منظور بررسی دقیقتر معادله سرعت واکنش، از تحلیل

انتگرالی استفاده می شود [۱].

برای سهولت در محاسبات، معادله سرعت واکنش، بر

حسب میزان تبدیل نوشته می شود.

$$-r_A = \frac{dx_A}{dt} = KC_{A0}(1-X_A) \left(M - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (3)$$

در این رابطه $\frac{b}{a} = \frac{1}{\gamma}$ و $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ است. در آزمایش انجام

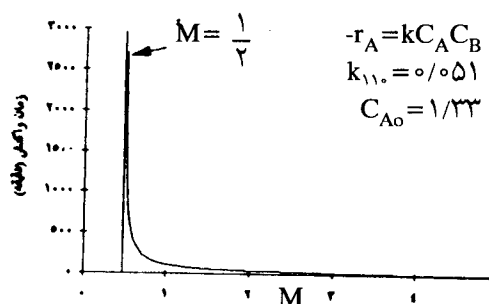
شده $C_{A0} = C_{B0} = 1/33$ و $M = 1$ است با قرار دادن این مقادیر

در رابطه (۳) به دست می آید.

$$\frac{dx_A}{dt} = KC_{A0}(1-X_A)(1-0.5X_A) \quad (4)$$

- 2- Levy, Joseph: Hydrogenation of Nitro Benzoic Acids: Chemical Abstract, 83: 58455 g (1975).
- 3- Lebedev, N.N. :Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis - Volume 1; Mir publishers Moscow, 1981.
- 4- Vogel, Arthur Israel: A Text-Book of Practical Organic Chemistry, 2nd.ed., New York, Longmans, 1954.
- 5- Adams, Roger, et.al. :Organic Synthesis, NewYork, John Wiley & Sons, Inc.1963.
- 6- Morrison, R.T. and R.N. Boyd: Organic Chemistry, 6th Ed. Englewood Cliffs, N.J.,Prentice - Hall, 1922.
- 7- Schlaudecher, Geo F. :Porous, Granular Phthalimide: Chemical Abstract, 49:4023a(1955)
- 8- Hetzel, Echhard, etal.: Continuous Preparation of Phthalimide: Chmical Abstract 82:156064 c(1975).
- 9- Schwighofer, Johann: Continuous Manufacture of Phthalimide: Chemical Abstract, 77: 48070 q (1972).
- 10- Stern, Alfred and E.Gurfinkel: Cyclic Imides: Chemical Abstract, 83: 58167 q (1975).
- 11- Sausa, Igor: Preparation of Phthalimide: Chemical Abstract, 59: 1527d (1963).

این نمودار دریابیم که مقدار مطلوب M در فاصله ۲-۱ می باشد و به عبارت دیگر بایستی مقدار اولیه اوره، حدود ۲-۴ برابر مقدار استوکيومتری باشد.



شکل ۵- نمودار تغییرات زمان واکنش بر حسب مقادیر مختلف M

نتیجه گیری

چنانکه ملاحظه شد واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط استیک در شرایط ایزوترم ۱۱۵ درجه سانتیگراد انجام می شود این واکنش درجه دو ثابت سرعت آن ۰/۰۵۱ لیتر دقیقه \times مول است. همچنین این نتیجه حاصل شد که در فرایند تولید فتالیمید از واکنش انیدرید فتالیک و اوره در محیط اسید استیک مقدار اولیه اوره بایستی ۲-۴ مقدار استوکيومتری باشد. اوره اضافی در انتهای فرایند به صورت محلول در اسید استیک باقی می ماند.

فهرست منابع

- ۱- طالبی زاده رفسنجانی - علیرضا، پروژه شرایط بهینه تولید اسید آنترانیلک در ایران: دانشگاه تهران - دانشکده فنی -

بهمن ماه ۱۳۷۳