

УДК 544.4

**ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА В ПРИ-
СУТСТВИИ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ. КИНЕТИКА****А.А. Тянина, аспирант кафедры БТиХ**

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

г. Тверь

Каталитическое гидрирование нитробензолов используется для изготовления анилинов, которые являются важными промежуточными для производства полиуретанов, красителей, фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, повышения антидетонационности топлива и для замедления коррозии металлов. Хабер в 1898 году предложил схему реакции (рис. 1) электрохимического гидрирования нитробензола и его производных [1]. Однако, в настоящее время ведутся споры о механизме реакции для гетерогенных катализаторов. Восстановление нитробензола до анилина происходит в три стадии с образованием таких промежуточных соединений как нитрозобензол и фенилгидроксиламин (рис. 1). В промышленности гидрирование нитробензола до анилина проводится в газовой фазе с Cu или Ni катализаторами при высоких температурах [2–6].

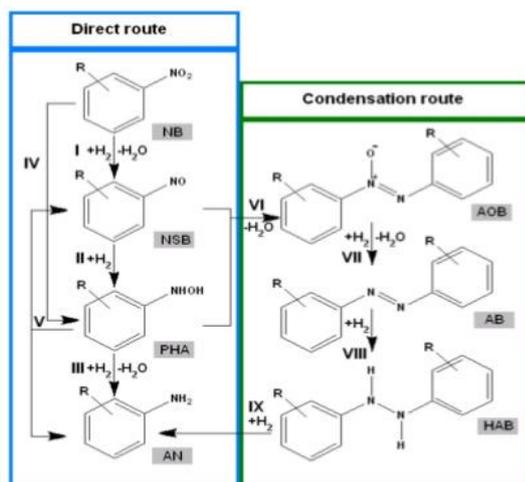


Рисунок 1 – Схема возможных путей реакции гидрирования ароматических нитросоединений до соответствующих анилинов: NB – нитробензол; NSB – нитрозобензола; PHA – фенилгидроксиламина; AN – анилин; AOB – азоксибензол; AB – азобензол; HAB – гидразобензол

В настоящее время наибольший интерес представляют исследования, направленные на изучение свойств сверхсшитого полистирола (СПС) в качестве носителя и стабилизатора каталитически активных наночастиц (Ru, Pd, Pt и др.) [7-8][22–35].

Сверхсшитый полистирол представляет собой матрицу, в которой поры формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. В связи с его высокой степенью сшивки, которая может превышать 100 %, сверхсшитый полистирол содержит наноразмерные жесткие пустоты размером порядка 2 – 3 нм. Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях, в том числе и в осадителях для исходного полимера. Такие свойства способствуют включению различных органо-металлических соединений в наноструктурированную матрицу СПС [8] и формированию наночастиц. Также сверхсшитый полистирол характеризуется развитой площадью поверхности и большим удельным объемом микро- и мезопор [1-7], что спо-

способствует транспорту субстрата к активным центрам.

Каталитическое гидрирование нитробензола проводилось на установке Parr Series 5000 Multiple Reactor System. Она состоит из шести стальных термостатируемых реакторов, имеющие штуцеры для продувки, подачи инертного газа и отбора проб. Перемешивание производится магнитной мешалкой, приводимой в движение электродвигателем (максимальное число оборотов в минуту – 1600). Контроль за давлением производился с помощью датчиков давления. Термостатирование реактора осуществляется программируемым нагревательным элементом. Точность поддержания температуры составляет 0,1 °С. Стандартный эксперимент проводили следующим образом. Колбу с навесками катализатора, нитробензола и изопропилового спирта продували 3 раза 100 мл азота под давлением 2 МПа, затем нагревали до необходимой температуры в атмосфере азота и подавали газообразный водород. Гидрирование нитробензола в метаноле осуществлялось в следующих условиях: концентрации катализатора (C_k) $7,42 \cdot 10^{-4}$ моль Ru/л, парциальное давление водорода 2 МПа, время реакции 30 минут, температура 180 °С, частота вращения мешалки 1100 об/мин, концентрация нитробензола 0,24 моль/л.

В ходе анализа продуктов методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (Россия, Мета-Хром), оснащенного детекторами ПИД и ДТП последовательно подключенными, были получены следующие зависимости (рис. 3–6) (табл. 1–5):

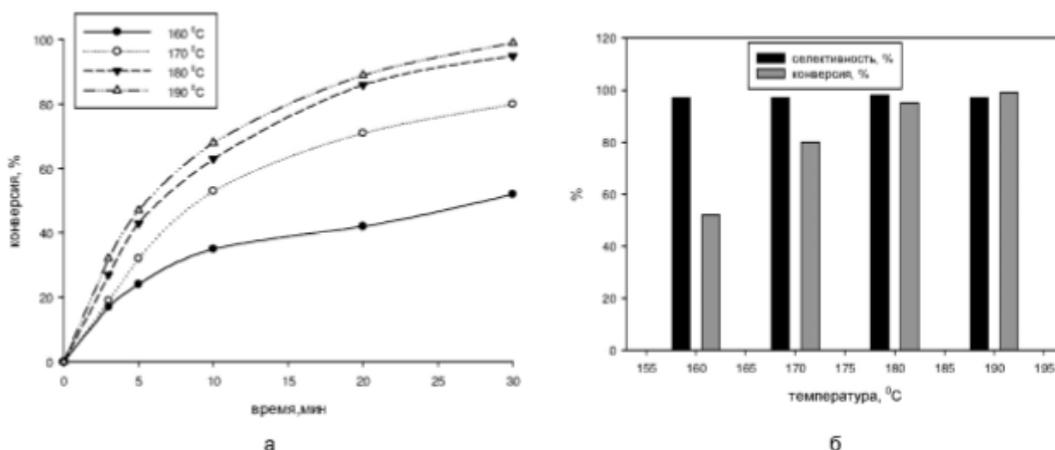


Рисунок 3 – Зависимости конверсии нитробензола (а) и селективности по анилину (б) от времени при различных температурах ($C_0 = 0,24$ моль/л, $C_k = 7,42 \cdot 10^{-4}$ мольRu/л, $\tau = 30$ мин, $P_{H2} = 2$ МПа)

Как видно, с увеличением температуры происходит увеличение конверсии нитробензола до 99 %. Кроме того, были получены данные по зависимости селективности от температуры (рис. 3). Из представленных данных видно, что при температуре 180 °C достигается наиболее высокая степень селективности, равная 98 %, при этом конверсия нитробензола при этой же температуре составляет 97 %. Для описания кинетики процесса получена зависимость концентрации НБ от времени реакции при варьировании начальной концентрации нитробензола (C_0) от 0,12 до 0,48 моль/л (рис. 4). Полученные экспериментальные данные послужили базой для математического моделирования кинетики селективного гидрирования нитробензола.

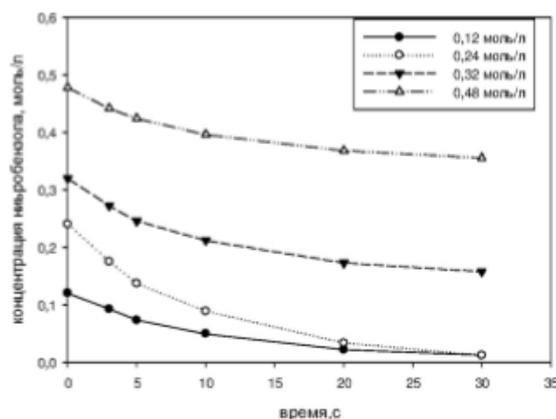


Рисунок 4 – Зависимость концентрации НБ от времени реакции, при варьировании начальной концентрации нитробензола (Точки – эксперимент, линия – расчет) ($S_k = 7,42 \cdot 10^{-4}$ мольRu/л, $T = 180$ °С, $\tau = 30$ мин, $P_{H_2} = 2$ МПа)

Анализ смеси, после осуществления реакции гидрирования водородом в метаноле, показал наличие исходного нитробензола и основного продукта – анилина. Поскольку гидрирование НБ протекает с высокой селективностью, то промежуточные стадии можно считать быстрыми и не лимитирующими. Маршрут реакции представлен на рисунке 5.

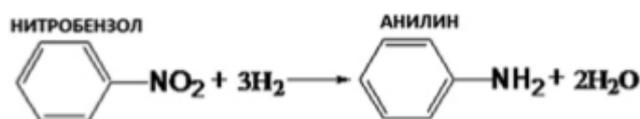


Рисунок 5 - Маршрут реакции гидрирования НБ

В ходе проведенной работы были выбраны оптимальные параметры для проведения реакции гидрирования нитробензола до анилина с селективностью 98 % и конверсией 95 %: температура 180 °С, время реакции 30 минут, давление водорода 0,2 МПа, скорость оборота мешалки 1100 об/мин, соотношение Ru/ нитробензол 0,042/1, растворитель изопропиловый спирт, концентрация нитробензола 0,24 моль/л, навеска катализатора

(3 %-Ru/MN-270) 0,05 г. Проведено изучение кинетики гидрирование нитробензола до анилина и построена математическая модель, адекватно описывающая процесс. Исследуемый катализатор 3 %-Ru/MN270 показал высокую активность и стабильность, что важно для его применения в промышленных масштабах.

Список литературы:

1. F. Haber // Z. Elektrochem. – 1898. – № 4. – P. 506.
2. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. // Chem. Commun. – 2005. – P. 522–524.
3. Полотнюк О.-В.Я. // Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 55–80.
4. Verho O., Gustaffson K.P.J., Nagendiran A., Tai C.W., Backvall J.E. // ChemCatChem. – 2014. – № 6. – P. 3153–3159.
5. Westerhaus F.A., Jagadeesh R.V., Wienhofer G., Pohl M.M., Radnik J., Surkus A.E., Rabeah J., Junge K., Junge, H., Nielsen M. et al. // Nat. Chem. – 2013. – № 5. – P. 527–543.
6. P. Sangeetha, P. Seetharamulu, K. Shanthi, S. Narayanan, K.S. Rama Rao // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 273. – 2007. – P. 244–249.
7. Höller V., Wegricht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chem. Eng. Technol. – 2000. – 23. 3. – P. 251–255.
8. М.Ю. Ракитин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2014. – № 6. – С. 24–27.