

БИОТЕХНОЛОГИЯ, ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.473: 544.478.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНОГО Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

А.И. Петрова, М.Ю. Ракитин

Введение

Каталитическое гидрирование нитробензола является важным химико-технологическим процессом получения анилина, который, в свою очередь, используется в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1].

В настоящее время особое внимание уделяется магнитноразделяемым катализаторам. Их использование позволяет упрощать стадию отделения катализатора от реакционной смеси, что значительно уменьшает себестоимость целевого продукта, делает процесс энергосберегающим [2].

В статье приводятся результаты исследования каталитического гидрирования нитробензола в анилин в среде изопропилового спирта с использованием магнитного Ru-содержащего катализатора.

Экспериментальная часть

Катализатор и реагенты

Катализатор R-10 был синтезирован группой ученых под руководством Л.М. Бронштейн (Университет Индианы, США).

Реагенты: нитробензол ч.д.а (Merck Schuchardt OHG, S 6568270 308); водород (по ГОСТ 6709-72), сорт I; азот (по ГОСТ 9293-78) сорт I, изопропиловый спирт х.ч. (по ТУ 2632-009-0027787-02 ЗАО «База № 1 Химреактивов»).

Гидрирование нитробензола

Каталитическое гидрирование нитробензола проводилось на установке Parag Series 5000 Multiple Reactor System. Она состоит из 6 стальных термостатируемых реакторов, имеющих штуцеры для продувки, подачи инертного газа и отбора проб. Перемешивание производится магнитной мешалкой, приводимой в движение электродвигателем (максимальное число оборотов в минуту – 1 600). Контроль за давлением производится 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.

Анализ реакционной массы

Качественная и количественная идентификация полупродуктов синтеза проводилась методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием веществ. Для этого использовали газовый хроматограф GS-2010 (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой HP-1MS 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, эффективность которой составляла 4 300 теоретических тарелок по пентадекану, и газовый одноквадрупольный масс-спектрометр GSMS-QP2010S (Shimadzu, Япония) Концентрации нитробензола и анилина определяли по стандартным веществам и соответствующим калибровочным зависимостям с использованием дифениламина в качестве внешнего стандарта.

Результаты и обсуждения

В качестве активного каталитического металла используется рутений. Массовая доля рутения – 20.2 %, диаметр частиц рутения – 2.5 ± 0.6 нм, диаметр частиц оксида железа (III) – 11.0 ± 0.3 нм.

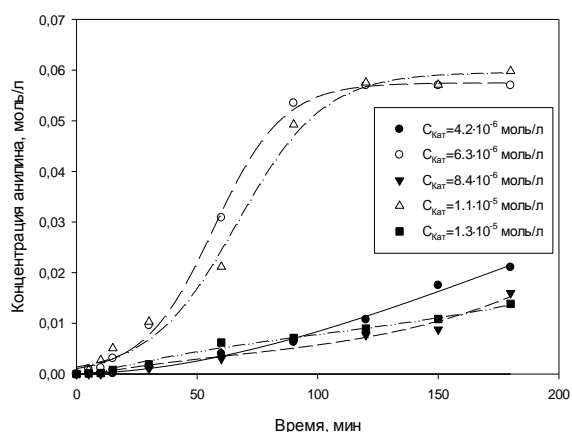
Гидрирование нитробензола в среде изопропилового спирта осуществлялось в следующих условиях: концентрация катализатора $4.2 \cdot 10^{-6}$ – $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, парциальное давление водорода 3 МПа, время реакции 180 мин, температура 120–180 °С, частота вращения мешалки 1 100 об/мин, концентрация нитробензола 0,06 моль/л.

На рис. 1–2 представлены исследования влияния концентрации катализатора на изменение концентраций нитробензола и анилина, выход продукта, конверсию нитробензола, селективность процесса гидрирования нитробензола.

На рис. 1 представлены зависимости по изменению концентраций продукта и исходного субстрата от времени.

Максимальная концентрация анилина ($5.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и максимальный расход нитробензола достигаются при концентрациях катализатора $6.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л и $1.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наименьшие концентрации анилина получаются при концентрациях катализатора $8.4 \cdot 10^{-6}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. На начальных этапах реакции наблюдается индукционный период, что свидетельствует об образовании активных центров катализатора.

а



б

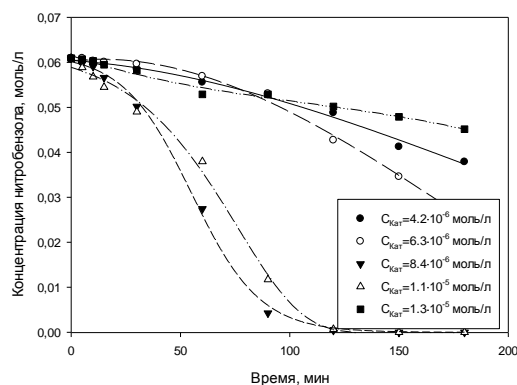


Рис. 1. Зависимости изменения концентраций анилина (а) и нитробензола (б) от времени:

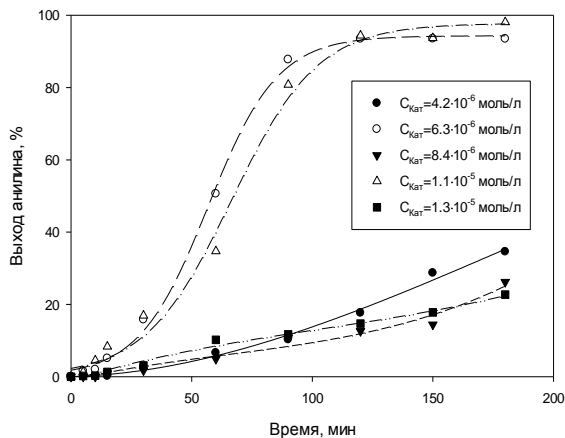
$$C_{\text{нитробензола}} = 0.06 \text{ моль/л}, P(\text{H}_2) = 30 \text{ атм}, T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$$

Зависимости выхода анилина и конверсии нитробензола от времени представлены на рис. 2. Максимальный выход анилина (98.1 %) и максимальная конверсия нитробензола (99–100 %) достигаются при концентрации катализатора $1.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 2). Наименьший выход продукта (22.7 %) и наименьшая конверсия нитробензола (25.9 %) получаются при концентрации катализатора $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ни в одном из случаев не достигаются 100%-е селективность и выход анилина. В случае использования концентрации катализатора $1.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л селективность процесса гидрирования нитробензола возрастает до 100 % к 90-й минуте, но затем изменяется скачкообразно, не превышая 98 %. В случае использования концентрации катализатора $6.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л селективность растет линейно и выходит на полку, достигая значения 94 % на 90-й минуте. Необходимо отметить, что после достижения максимальных значений селективности снижение ее значений не наблюдается.

Таким образом, для подбора оптимальной температуры была выбрана концентрация катализатора $6.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Выбор обусловлен стабильной селективностью процесса, малым расходом катализатора, высокими выходом анилина и конверсией нитробензола.

а



б

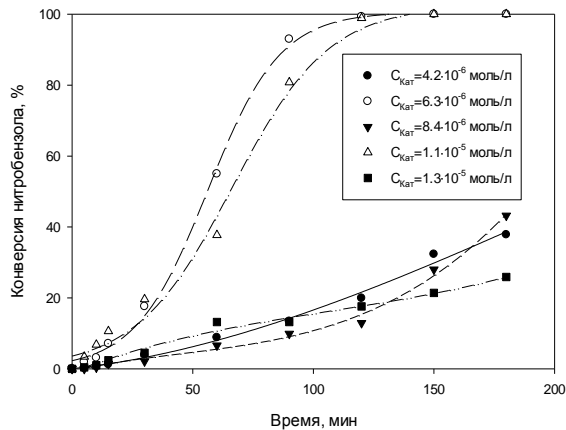
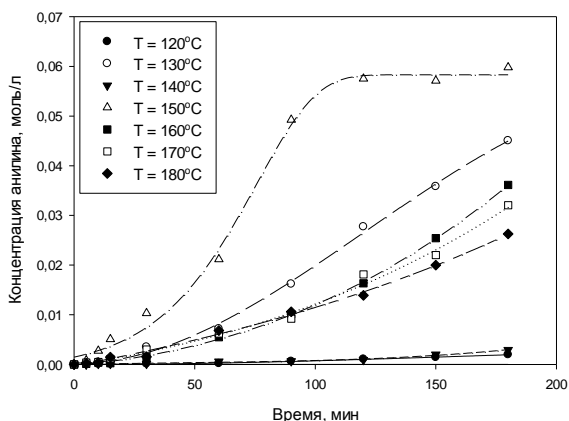


Рис. 2. Зависимости выхода анилина (а) и конверсии нитробензола (б) от времени: $C_{\text{нитробензола}} = 0.06$ моль/л, $P(\text{H}_2) = 30$ атм, $T = 150$ °С

Данные исследования влияния температуры на изменение концентраций нитробензола и анилина, выход продукта, конверсию нитробензола, селективность процесса гидрирования нитробензола показаны на рис. 3–4.

На рис. 3 изображены зависимости по изменению концентраций продукта и исходного субстрата от времени.

а



б

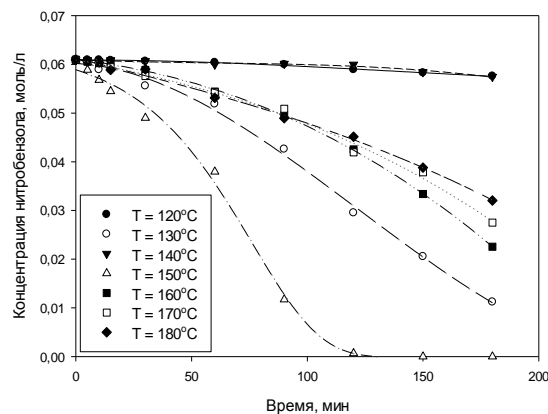
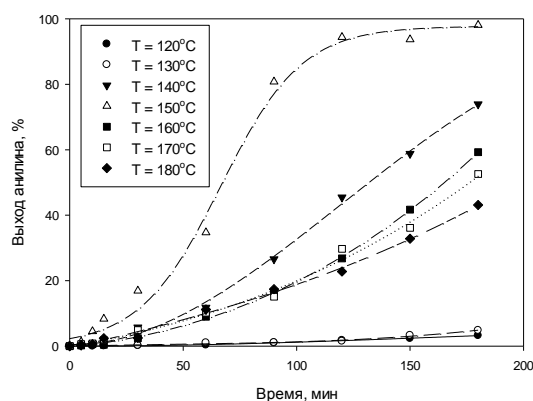


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации анилина (а) и нитробензола (б) от времени: $C_{\text{нитробензола}} = 0.06$ моль/л, $P(\text{H}_2) = 30$ атм, $C_{\text{Кат}} = 6.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Максимальная концентрация анилина ($5.9 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и минимальная концентрация субстрата достигаются при проведении реакции при температуре 150 °С (рис. 3). Наименьшая активность катализатора наблюдается при температурах 120 и 130 °С.

Зависимости выхода анилина и конверсии нитробензола от времени изображены на рис. 4.

а



б

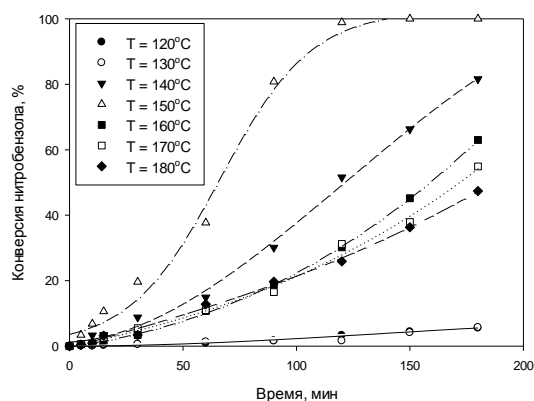


Рис. 4. Зависимости выхода анилина (а) и конверсии нитробензола (б) от времени:
 $C_{\text{нитробензола}} = 0.06$ моль/л, $P(\text{H}_2) = 30$ атм, $C_{\text{кат}} = 6.3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Наибольший выход анилина при максимальной конверсии нитробензола достигается при температуре 150 °С (рис. 4). При дальнейшем росте температуры понижаются выход продукта и конверсия исходного субстрата. Наименьший выход анилина достигается при 120 °С.

100%-й селективности не достигается ни при одной температуре. Максимальная селективность (98 %) при полной конверсии нитробензола достигается при температуре 150 °С к 180-й минуте. Повышение и понижение температуры ведут к уменьшению селективности вследствие образования побочных продуктов – *p*-метиланилина и гидразобензола. Наименьшая селективность процесса гидрирования нитробензола наблюдается при температуре 120 °С.

Скорости реакции гидрирования нитробензола для исследуемого температурного интервала представлены в таблице.

Скорости реакции гидрирования нитробензола
 для исследуемого температурного интервала

| Температура, °С | Скорость, моль субстрата/моль металла·с |
|-----------------|--|
| 120 | 0.50 |
| 130 | 0.51 |
| 140 | 3.20 |
| 150 | 13.00 |
| 160 | 2.30 |
| 170 | 2.70 |
| 180 | 2.80 |

Наибольшая скорость реакции (13.00 моль субстрата/моль металла·с) достигается при температуре 150 °С, наименьшая (0.50 моль субстрата/моль металла·с) при температуре 120 °С.

Из рис. 3–4 видно, что оптимальной температурой является 150 °С. Повышение и понижение температуры ведут к снижению селективности реакции и конверсии нитробензола.

Заключение

Магнитные катализаторы показывают высокую селективность, высокий выход целевого продукта. Наличие частиц оксида железа (III) позволяет легко отделять

катализатор от реакционной смеси, снижать потери при многократном использовании, что представляет большую ценность для химической промышленности.

Библиографический список

1. Fujita, S. Selective hydrogenation of nitrostyrene to aminostyrene over Ni/TiO_2 catalysts: Effects of pressurized carbon dioxide and catalyst preparation conditions / S. Fujita, H. Yoshida, K. Asai, X. Meng, M. Arai // *Journal of Supercritical Fluids*. 2011. Vol. 60. P. 106–112.

2. Lu, A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schueth // *Angew. Chim. Int. Ed. and references therein*. 2007. Vol. 46. P. 1222–1244.