УДК 544.4

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСВИИ Ru-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

KINETICS OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF NITROBENZENE IN THE PRESENCE OF Ru-CONTAINING CATALYSTS

Мушинский Лев Сергеевич
студент,
Тверской государственный технический университет
l18071998@rambler.ru

Филатова Анастасия Евгеньевна
кандидат химических наук,
доцент кафедры биотехнологии и химии,
Тверской государственный технический университет
afilatowa@mail.ru

Матвеева Валентина Геннадьевна
доктор химических наук,
профессор кафедры биотехнологии и химии,
Тверской государственный технический университет
valen-matveeva@yandex.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию процесса гидрирования нитробензола (НБ) с использованием Ru-содержащих катализаторов. Реакцию гидрирования нитробензола проводили в шестиячеечном стальном реакторе высокого давления Series 5000 Multiple Reactor System (MRS). В качестве катализатора использовали 3 % Ru на основе сверхсшитого полистирола марки MN 270 (Purolite Ltd, UK). В работе были проведены эксперименты, направленные на изучение кинетики реакции. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (Россия, Мета-Хром), оснащенного детекторами ПИД и ДТП последовательно подключенными. Пробы реакционной среды отбирали каждые 10 минут.

Ключевые слова: анилин, нитробензол, катализаторы, каталитическое гидрирование, гетерогенный катализ.

Mushinsky Lev Sergeyevich
Student,
Tver state technical university
l18071998@rambler.ru

Filatova Anastasia Evgenyevna
Candidate of Chemistry,
Associate Professor of
biotechnology and chemistry,
Tver state technical university
afilatowa@mail.ru

Matveeva Valentina Gennadyevna
Doctor of Chemistry,
Professor of department of
biotechnology and chemistry,
Tver state technical university
valen-matveeva@yandex.ru

Annotation. This work is devoted to the investigation of hydrogenation of nitrobenzene (NB) using Ru-containing catalysts. The hydrogenation reaction of nitrobenzene was carried out in a six-cell high-pressure steel reactor of the Series 5000 Multiple Reactor System (MRS). As catalyst, 3 % Ru based on MN 270 hyper-crosslinked polystyrene (Purolite Ltd, UK) was used. In the work, experiments were conducted aimed at studying the kinetics of the reaction. The products were analyzed by gas chromatography using the Crystallux-4000M gas chromatograph (Russia, Meta-Chrom) equipped with PID and DTP detectors in series. Samples of the reaction medium were taken every 10 minutes.

Keywords: aniline, nitrobenzene, catalysts, catalytic hydrogenation, heterogeneous catalysis.

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). Кроме того, авторы работы [1] высказали предположение о том, что возможно образование побочных продуктов: азоксибензола, азобензола и гидразобензола.

В промышленности гидрирование нитробензола до анилина проводится в газовой фазе с Cu или Ni катализаторами при высоких температурах [2–6]. Несмотря на то, что достигаются достаточно высокие значения конверсии (97–98 %) и селективности (97–98 %), газофазный процесс является энергозатратным.

Проведение гидрирования НБ в жидкой фазе позволяет значительно снизить температуру процесса по сравнению с газовой фазой. Гомогенные комплексы каталитически активных переходных металлов (Pd, Pt, Ru и др.) используются в классических методах жидкофазного гидрирования нитробензолов [7–9].

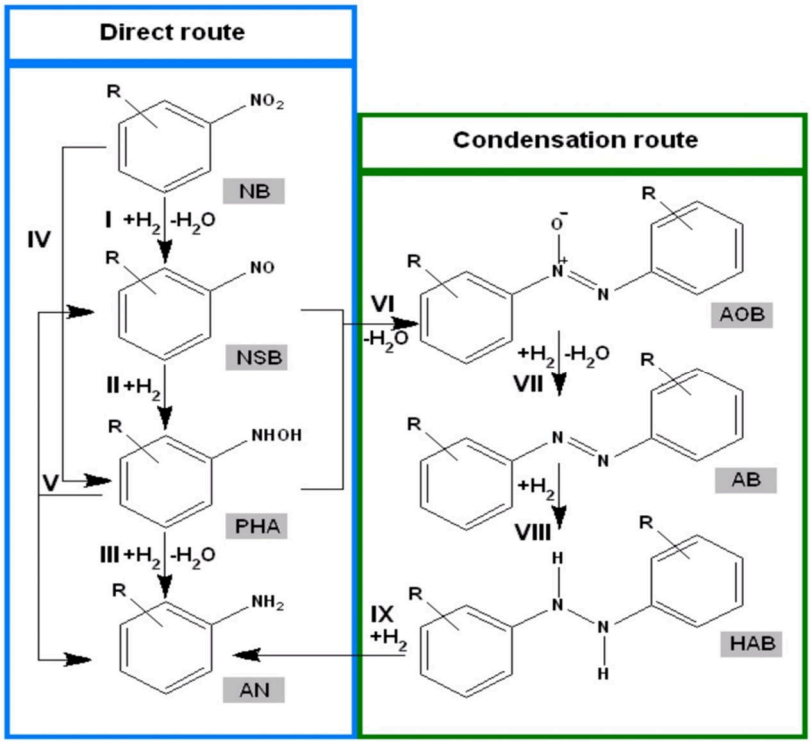


Рисунок 1 – Схема возможных путей реакции гидрирования ароматических нитросоединений до соответствующих анилинов:
NB – нитробензол; NSB – нитрозобензола; PHA – фенилгидроксиламина; AN – анилин; AOB – азоксибензол; AB – азобензол; HAB – гидразобензол

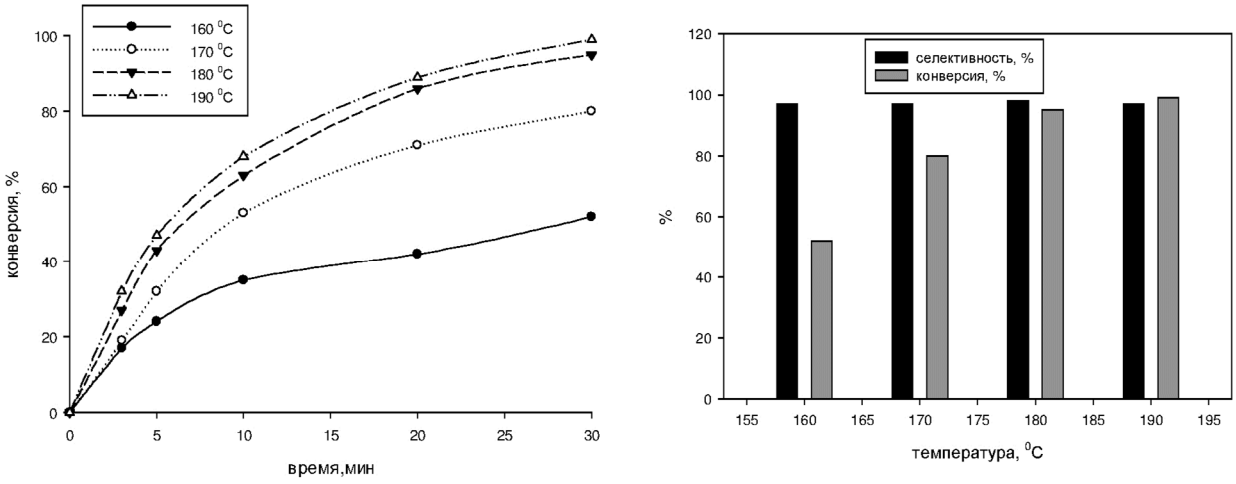
В отличие от гомогенных, гетерогенные катализаторы имеют преимущества легкого отделения от реакционной среды и повторного использования [10–14]. В последнее время были представлены работы по рассмотрению избирательного каталитического гидрирования функционализированных нитроаренов. Кроме того, влияние растворителя, размер частиц и носители в настоящее время обсуждаются многими авторами. Обсуждение действия носителя фокусируется на селективности, активности и стабилизации наночастиц металла. В качестве гетерогенных катализаторов для трехфазного гидрирования НБ до АН используются нанесенные металлические контакты (Pt, Ru, Pd, Au и Ni) [15]. Процесс протекает в среде органических растворителей при более высоких давлениях водорода (1 – 4 МПа) по сравнению с гомогенным гидрированием, при температуре около 323–343 К. Тем не менее эти катализаторы иногда проявляют низкую селективность по анилину. Кроме того, использование указанных катализаторов приводит к образованию побочных продуктов, накопление которых является экологически небезопасным [16–19].

Большое значение для практического применения имеют и наноструктурированные катализаторы на основе благородных металлов и полимерных матриц [20, 21]. 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.) [22–35].

Каталитическое гидрирование нитробензола проводилось на установке Parr Series 5000 Multiple Reactor System. Она состоит из шести стальных термостарируемых 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 среде изопропилового спирта осуществлялось в следующих условиях: концентрации катализатора ($C_к$) $7{,}42 \cdot 10^{-4}$ 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):



а б

Рисунок 3 – Зависимости конверсии нитробензола (а) и селективности по анилину (б) от времени при различных температурах (C_0 = 0,24 моль/л, $C_к$ = 7,42·10^{-4} мольRu/л, τ = 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 °С 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.

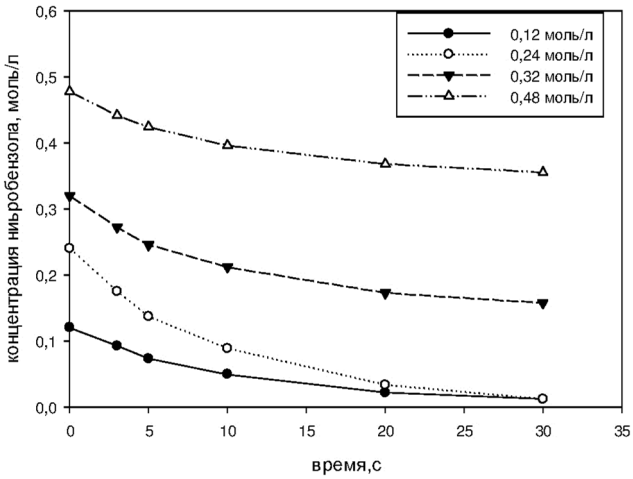


Рисунок 4 – Зависимость концентрации НБ от времени реакции, при варьировании начальной концентрации нитробензола (Точки – эксперимент, линия – расчет)
($C_к$ = 7,42·10^{-4} мольRu/л, T = 180 °C, τ = 30 мин, P_{H2} = 2 МПа)

Анализ смеси, после осуществления реакции гидрирования водородом в среде изопропилового спирта, 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.

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.

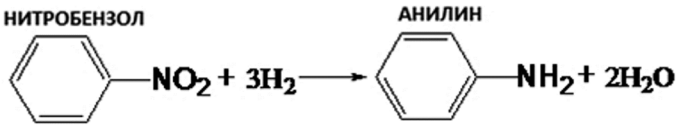


Рисунок 5 – Маршрут реакции гидрирования НБ

Благодарности. Работа была выполнена в рамках проекта RFMEFI58615X0024 финансируемого Минобрнауки РФ.

Литература:

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. Rahaim R.J., Maleczka R.E. // Org. Lett. – 2005. – № 7. – P. 5087–5090.
8. Shil A.K., Das P. // Green Chem. – 2013. – № 15. – P. 3421–3428.
9. Schabel T., Belger C., Plietker B. // Org. Lett. – 2013. – № 15. – P. 2858–2861.
10. Shokouhimehr M., Kim J.H., Lee Y.S. // Synlett. – 2006. – № 4. – P. 618–620.
11. Janssen M., Muller C., Voget D. // Green Chem. – 2011. – № 13. – P. 2247–2257.
12. Kim J.H., Kim J.W., Shokouhimehr M., Lee Y.S.J. // Org. Chem. –2005. – № 70. – P. 6714–6720.
13. Höller V., Wegricht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chem. Eng. Technol. – 2000. – 23. 3. – P. 251–255.
14. М.Ю. Ракитин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2014. – № 6. – С. 24–27.
15. М. Тоуб, Дж. Берджесс. – М. : БИНОМ Лаборатория знаний, 2012. – С. 659.
16. Fengyu Zhao, Yutaka Ikushima, Masahiko Arai // Journal of Catalisis 224. – 2004. – P. 479–483.
17. Chun-Hua Li, Zhen-Xing Yu, Ke-Fu Yao, Sheng-fu Ji, Ji Liang // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 226. – 2005. – P. 101–105.
18. Makosch M. Hydrogenation over supported noble metal catalysts: from characterization to design: A dissertation submitted to the ETH Zurich for the degree of Dr. sc. ETH Zürich. – Augsburg, 2012. – P. 125.
19. C. Evangelisti, L.A. Aronica, M. Botavina, G. Martra, C. Battocchio, G. Polzonetti // Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 366. – 2013. – P. 288–293.
20. П.М. Валецкий [и др.] // Катализ в промышленности. – 2011. – № 3. – С. 51–63.
21. E. Sulman, V. Doluda, L. Nikoshvili, A. Bykov, G. Demidenko, L. Bronstein // Studies in surface science and catalysis. – 2010. – № 175. – P. 153–160.
22. Sulman M., Doluda V., Grigoryev M., Manaenkov O., Filatova A., Molchanov V., Sidorov A., Bykov A., Shkileva I., Sulman A., Stein B., Matveeva V. // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2015. – № 10 (3). – P. 313–323.
23. Tsyurupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A. // International Journal of Polymeric Materials. – 2003. – V. 52. – P. 403.
24. Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – Вып. 1. – С. 75.
25. Qingquan L. // Macromol. Chem. Phys. – 2010. – V. 211. – P. 1012.

References:

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. Polotnyuk O.-B. I. // A catalysis in the industry. – 2013. – № 4. – P. 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. Rahaim R.J., Maleczka R.E. // Org. Lett. – 2005. – № 7. – P. 5087–5090.
8. Shil A.K., Das P. // Green Chem. – 2013. – № 15. – P. 3421–3428.
9. Schabel T., Belger C., Plietker B. // Org. Lett. – 2013. – № 15. – P. 2858–2861.
10. Shokouhimehr M., Kim J.H., Lee Y.S. // Synlett. – 2006. – № 4. – P. 618–620.
11. Janssen M., Muller C., Voget D. // Green Chem. – 2011. – № 13. – P. 2247–2257.
12. Kim J.H., Kim J.W., Shokouhimehr M., Lee Y.S.J. // Org. Chem. –2005. – № 70. – P. 6714–6720.
13. Höller V., Wegricht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chem. Eng. Technol. – 2000. – 23. 3. – P. 251–255.
14. M.Yu. Rakitin [etc.] // Catalysis in the industry. – 2014. – № 6. – P. 24–27.
15. M. Tobe, J. Berdzhess. – M. : BING Laboratuoriya of knowledge, 2012. – P. 659.
16. Fengyu Zhao, Yutaka Ikushima, Masahiko Arai // Journal of Catalisis 224. – 2004. – P. 479–483.
17. Chun-Hua Li, Zhen-Xing Yu, Ke-Fu Yao, Sheng-fu Ji, Ji Liang // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 226. – 2005. – P. 101–105.
18. Makosch M. Hydrogenation over supported noble metal catalysts: from characterization to design: A dissertation submitted to the ETH Zurich for the degree of Dr. sc. ETH Zürich. – Augsburg, 2012. – P. 125.
19. C. Evangelisti, L.A. Aronica, M. Botavina, G. Martra, C. Battocchio, G. Polzonetti // Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 366. – 2013. – P. 288–293.
20. P.M. Valetsky [etc.] // Catalysis in the industry. – 2011. – № 3. – P. 51–63.
21. E. Sulman, V. Doluda, L. Nikoshvili, A. Bykov, G. Demidenko, L. Bronstein // Studies in surface science and catalysis. – 2010. – № 175. – P. 153–160.
22. Sulman M., Doluda V., Grigoryev M., Manaenkov O., Filatova A., Molchanov V., Sidorov A., Bykov A., Shkileva I., Sulman A., Stein B., Matveeva V. // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2015. – № 10 (3). – P. 313–323.
23. Tsyurupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A. // International Journal of Polymeric Materials. – 2003. – V. 52. – P. 403.
24. Pavlova L.A., Davankov V.A., Lependina N.A. // Sorption and hromatograficheskу processes. – 2014. – V. 14. – Issue 1. – P. 75.
25. Qingquan L. // Macromol. Chem. Phys. – 2010. – V. 211. – P. 1012.