

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 58 – 61

HYDROGENATION OF AROMATIC NITROPHENOLS AT THE RAISED PRESSURE. THE MESSAGE II

I. A. Kuksina¹, L. R. Sassykova², Sh. Kubekova¹

¹K. Satpayev Kazakh National Technical University,

²D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry

Key words: hydrogenation, aromatic nitrophenol, palladium & platinum catalysts.

Abstract. The precipitated catalysts on the basis of Pd and Pt with modifying additive Cu are synthesized. In the paper the data of physical and chemical researches of catalysts are presented, test of the catalytic activity of the synthesized catalytic systems at hydrogenation of nitrophenols under various conditions of process is described. The most selective catalysts and optimum conditions for obtaining of aminophenols with the yield to 96-99 % are established.

УДК 541.524:547.546

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩЕНИЕ II

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

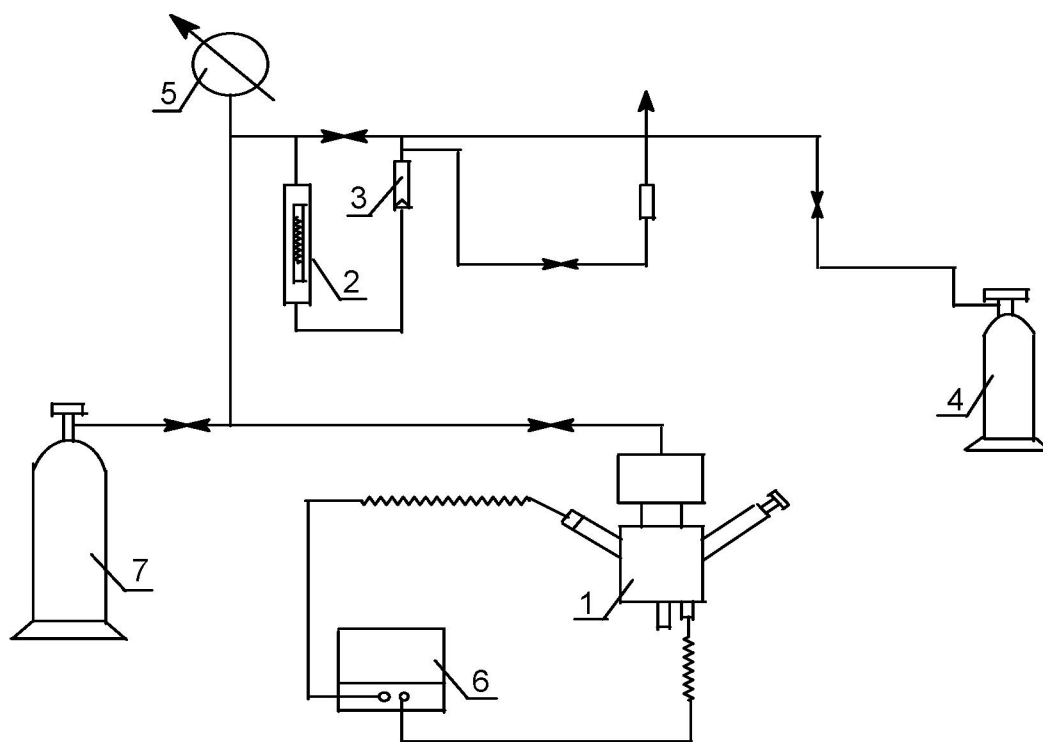
Ключевые слова: гидрирование, ароматические нитрофенолы, платиновые и палладиевые катализаторы.

Аннотация. Синтезированы нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt с модифицирующей добавкой Cu. В статье приводятся данные, полученные в результате физико-химических исследований катализаторов, описывается испытание каталитической активности синтезированных каталитических систем при гидрировании нитрофенолов при различных условиях процесса. Установлены наиболее селективные катализаторы и оптимальные условия для получения аминифенолов с выходом до 96–99%.

Объектом исследования в работе являются нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt для процесса гидрирования ароматических нитрофенолов (НФ).

Для проведения эксперимента по жидкофазной гидрогенизации НФ при повышенном давлении водорода использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневого с интенсивным перемешиванием и измерительной части (рисунок). Обогрев автоклава осуществляется электропечью посредством хромель-копелевой термопары. Эксперименты проводили в изобарно-изотермическом режиме по методике [1].

Использовали хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией нитробензол (НБ) и пара- и орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ). Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным [2]. Дистиллированную воду и спирты C₂-C₅ марки «ХЧ» применяли в качестве растворителей. Реакцию проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона.



Кинетическая установка высокого давления: 1 – автоклав; 2 – измерительная бюретка; 3 – уравнительная емкость; 4 – буферная емкость; 5 – образцовый манометр; 6 – ИРТ; 7 – баллон с водородом

Для качественного и количественного анализа исходных соединений и продуктов реакции использовали ГЖХ, диазометрическое титрование. Применяли ИК-спектроскопический метод анализа на «Spercord JR-75» и «UR-20». В работе также использовали физико-химические методы исследования катализаторов (БЭТ, электронная микроскопия, РФА).

Для изучения поведения нитрофенолов при гидрировании в жидкой фазе при повышенном давлении водорода были синтезированы нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt с модифицирующей добавкой – Cu. В качестве носителей при приготовлении катализаторов использовали γ - Al_2O_3 и уголь (С). В результате физико-химических исследований катализаторов установлено, что площадь поверхности нанесенных на С катализаторов почти в 2 раза больше, чем поверхности катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 . Поры катализаторов с носителем γ - Al_2O_3 имеют форму цилиндров, радиус которых в пределах 20–22 Å. По данным РФЭС, палладий на угле полностью восстановлен до нуль-валентного состояния, тогда как на γ - Al_2O_3 палладий полностью не восстановлен. Энергия связи электронов $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ Pd/С составляет 336,5 эВ, что соответствует Pd^{2+} . Модифицирование катализаторов ионами меди не изменяет энергию связи электронов Pd $3d_{5/2}$. Методом РФА выявлено, что в модифицированных медью катализаторах на основе Pd (Pd-Cu) Pd находится в нуль-валентном состоянии, а состояние меди характеризуется энергией связи Cu $2p_{3/2}$ -электронов, равной 932,7 эВ, что соответствует Cu^+ , поэтому можно предположить, что Cu в катализаторах находится в виде Cu_2O . Установлено, что кроме нуль-валентного Pd, на поверхности также имеется и окисленная форма палладия (PdO_2).

При исследовании восстановления НФ были проведены также опыты по гидрированию НБ (для сравнения) в одинаковых условиях опыта. Установлено, что скорость восстановления НФ ниже, чем скорость восстановления НБ. При этом скорость реакции, выход аминифенола (АФ)- для п-НФ существенно выше, чем в случае о-НФ. Появление ОН-группы в молекуле ароматического нитросоединения в п- и, особенно, в о-положении, снижает адсорбцию нитросоединения на поверхности катализатора. За счет этого на поверхности катализатора нарушается соотношение компонентов реакции (водорода и нитросоединения), уменьшается скорость реакции и выход АФ). Относительно низкая скорость восстановления о-НФ, по-видимому, связана с проявлением орто-

эффекта [3]. Орто-эффект-это совокупность всех видов пространственных и стереоэлектронных взаимодействий близко расположенных заместителя и реакционного центра молекулы. Заместителем создаются пространственные препятствия, которые мешают подходу реагента к реакционному центру и его сольватированию в растворителе. Происходит стереоэлектронное торможение реакции из-за нарушения копланарности с ароматическим ядром, заместителя или реакционного при о-расположении. Орто-заместители находятся достаточно близко к реакционному центру, чтобы мог проявиться значительный вицинальный эффект.

Для выяснения причины снижения скорости гидрирования в ходе реакции было изучено влияние продукта реакции – п-аминофенола (п-АФ), вносимого в реакционную среду в эквивалентном количестве. Добавление продукта реакции уменьшает скорость восстановления и количество поглощенного водорода (таблица). Это происходит из-за эффекта блокировки поверхности катализатора продуктом реакции – п-АФ.

Восстановление о-НФ и п-НФ (из расчета на 400 см³ водорода) в смеси с п-АФ в эквивалентном количестве при 0,5МПа, Т = 303 К Катализатор – Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (0,05 г)

№ п/п	Объем водорода, поглощенного из газовой фазы, см ³	W, см ³ /min.		Отношение адсорбционных коэффициентов b ₁ /b ₂
		п-НФ	п-НФ+п-АФ	
1	100	85,0	20,0	0,23
2	150	72,0	16,0	0,22
3	180	65,0	13,5	0,21
4	250	56,0	12,0	0,21
5	300	34,0	7,7	0,22

Соотношение b₁/b₂ указывает на более сильную адсорбцию п-АФ по сравнению с п-НФ. п-НФ имеет меньше возможностей доступа к поверхности катализатора, так как поверхность катализатора уже в первые секунды реакции занята молекулами п-АФ, которые легко адсорбируются на поверхности катализатора. Скорость реакции гидрирования п-НФ резко снижается в присутствии п-АФ, т.к. поверхность катализатора отравляется продуктом реакции. Расчет констант скорости с учетом адсорбционных коэффициентов показывает, что скорость реакции постоянна, что подтверждает предположение о нулевом порядке восстановления п-НФ по субстрату.

При изучении влияния температуры было установлено, что оптимальными температурами для гидрирования НФ являются 323К-для о-НФ и 343К-для п-НФ. Установлено, что при гидрировании в изо-пропанол при 293-303 К на катализаторах, нанесенных на уголь, особенно для смешанных Pd-Pt-катализаторов, помимо АФ, образуются и аминциклогексанолы (АЦГОЛ), до 6–8%. При увеличении температуры выше 303 К скорость гидрирования бензольного кольца увеличивается, а выход соответствующих АЦГОЛ возрастает до 15–20%. Следует отметить, что для модифицированных медью палладиевых катализаторов, нанесенных на оба вида носителей, а также для Pd/γ-Al₂O₃ не наблюдалось гидрирование ароматического кольца. Наличие АЦГОЛ в катализате подтверждается результатами ГЖХ и ИКС.

Изучено влияние давления водорода в интервале 0,5–5,0 МПа и температуре 293–353 К на восстановление НФ на Pd-Pt/γ-Al₂O₃ катализаторе. Установлено, что независимо от давления п-НФ восстанавливается полностью, тогда как восстановление о-НФ протекает до конца только при 3,0МПа и выше. С повышением давления водорода выход о-АФ увеличивается с 55 до 97%, тогда как выход п-АФ при всех давлениях практически одинаковый – 97–99%. По-видимому, восстановление п-НФ не осложняется побочными реакциями. В интервале давлений 3,0–4,5 МПа скорости восстановления о- и п-НФ к моменту поглощения 1 МН₂ становятся почти одинаковыми.

Таким образом, приготовлены нанесенные катализаторы на основе Pd и Pt с модифицирующей добавкой Cu и исследованы физико-химическими методами. Каталитические системы испытаны в реакции гидрирования нитрофенолов при различных условиях процесса. Подобраны оптимальные условия процесса для получения аминафенолов с выходом до 96–99%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сасыкова Л.Р. Каталитическое восстановление моно- и динитросоединений ароматического ряда: Дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 1996. – С. 54-57.
[2] Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
[3] Ремик А. Электронные представления в органической химии. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 550 с.

REFERENCES

- [1] Sassykova L.R. The catalytic reduction of mono- and dinitrocompounds of the aromatic row: The dissertation on competition of a scientific degree of a Cand.M Chem. Sci.. Almaty, **1996**, 54-57. (in Russ.).
[2] Rabinovich V., Khavin Z., Short chemical handbook. L.: Himija, **1978**, 392 p. (in Russ.).
[3] Remick A. Electronic Interpretations of Organic Chemistry. M.: Izd-vo Inostr. Literatury, **1950**, 550 p. (in Russ.).

**АРОМАТТЫ НИТРОФЕНОЛДАРДЫ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА СУТЕКТЕУ.
ХАБАРЛАМА ІІ**

И. А. Куксина¹, Л. Р. Сасыкова², Ш. Н. Кубекова¹

¹Қ. И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
² Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сутектеу, ароматты нитрофенолдар, платина және палладий катализаторлары.

Аннотация. Су қоспасымен модификацияланған Pt мен Pd негізіндегі тасымалданған катализаторлар жасалды. Мақалада осы жасалған катализдік жүйелердің физика-химиялық зерттеулермен алынған нәтижелері келтіріліп, олардың нитрофенолдарды процестің әртүрлі жағдайында гидрлеу кезіндегі активтіліктері сипатталған. Аминофенолдарды 96–99 % дейінгі шығыммен алудың ең селективті катализаторы мен процестің оңтайлы жағдайы анықталды.

Поступила 03.04.2015г.