

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 147 – 156

UDC 542.941.4; 547.546

**L.R.Sassykova<sup>1</sup>, U.N.Otzhan<sup>1\*</sup>, A.K.Kurmansitova<sup>1</sup>, A.A.Serikkanov<sup>1</sup>,  
Y.A.Aubakirov<sup>1</sup>, A.S.Zhumakanova<sup>2</sup>, A.S.Kenzhebekov<sup>1</sup>**<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;<sup>2</sup>D.V.Sokol'skii Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

\*e-mail: u.otzhan@gmail.com

**COMPARATIVE HYDROGENATION OF AROMATIC  
NITROCOMPOUNDS IN LIQUID PHASE**

**Annotation.** The aim of the work is a comparative study of the kinetics of reduction process of aromatic nitro compounds: nitrobenzene, nitrophenols, nitroanilines and p-nitrodiethylaniline to select the composition of the active catalyst and mild synthesis conditions. The hydrogenation of aromatic nitro compounds on Pd and Pd-Pt catalysts on different carriers in the liquid phase was investigated. Comparative hydrogenation of nitro compounds and nitro compounds in a mixture with the corresponding amine, the reaction product was carried out. The ratio of adsorption coefficients confirmed the assumption that the products of hydrogenation - amines, which have stronger tendency to be adsorbed on the catalyst surface than the initial hydrogenated compounds, can cause decrease in the reaction rate and reduce the amount of hydrogen. Comparative hydrogenation of nitro compounds with various structures in ethanol and iso-propanol revealed the decrease of the rate of reduction at transition from nitrobenzene to the nitroaniline, p-nitrodiethylaniline and p-nitrophenol. The applicable catalysts give an opportunity to synthesize amines at low quantities of catalysts under mild conditions (pressure of hydrogen - is not greater than 3.0 MPa, temperature of process - 273-343 K (nitrobenzene, p-nitroaniline, m-nitroaniline, p-nitrophenol, o-nitrophenol, 353-368 K (p-nitrodiethylaniline), to 89-99% of target products.

**Keywords:** hydrogenation, aromatic nitrocompounds, supported catalysts.

УДК 542.941.4; 547.546

**Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>, А.А.Серикканов<sup>1</sup>,  
Е.А.Аубакиров<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;<sup>2</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ  
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

**Аннотация.** Цель работы - сравнительное изучение кинетики процесса восстановления ароматических нитросоединений: нитробензола, нитрофенолов, нитроанилинов и п- нитродиаэтиланилина для выбора состава активного катализатора и мягких условий синтеза. Исследовано гидрирование ароматических нитросоединений на Pd и Pd-Pt катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Проведено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим амином-продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов подтвердило предположение о том, что продукты гидрирования - амины, имеющие более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения, могут быть причиной уменьшения скорости процесса и снижения количества поглощенного водорода. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле выявлено снижение скорости восстановления при переходе

от нитробензола к нитроанилинам, п-нитродиаэтиланилину и нитрофенолам. Применяемые катализаторы дают возможность синтезировать амины при низких количествах катализаторов в мягких условиях (давление водорода - не выше 3,0 МПа, температура процесса - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродиаэтиланилин), до 89-99% целевых продуктов.

**Ключевые слова:** гидрирование, ароматические нитросоединения, нанесенные катализаторы.

### Введение

Высокие реакционные свойства ароматических нитросоединений благодаря наличию нитрогрупп в сопряжении с электронной системой ароматического кольца обуславливает их широкое применение при синтезе огромного ассортимента различных соединений [1-7]. Синтез аминов реакцией гидрирования соответствующих нитросоединений в присутствии катализаторов - наиболее перспективный способ [8-10]. Одна из основных задач катализа и теоретической органической химии - это выяснение влияния химического строения гидрируемых веществ на скорость реакций, например, в случае присоединения к ним какой-либо функциональной группы, водорода, серы, азота или кислорода [11-13]. Поскольку химической реакции в гетерогенном катализе предшествует стадия адсорбции, то огромное количество открытий в области теории катализа связано с изучением структуры молекул и их адсорбцией на поверхности катализатора. Не вызывает сомнений, что существует связь между структурой адсорбированных молекул и химией координационных соединений, химией комплексов переходных металлов, являющимися активными компонентами каталитических систем для тех или иных реакций. Заместители в любой органической молекуле, а в данном случае - в молекуле ароматического нитросоединения, оказывают существенное воздействие как на распределение электронной плотности, так и на адсорбцию соединения на поверхности катализатора. Адсорбционная способность нитросоединения в зависимости от типа заместителя может либо снижаться, либо увеличиваться и по этой причине на поверхности катализатора будут меняться соотношения между реагентами на поверхности катализатора [14].

Реакция восстановления п-нитродиаэтиланилина (п-НДА) имеет большое практическое значение, так как продукт реакции п-аминодиаэтиланилин (п-АДА) (рис.1) после подкисления серной кислотой (при 203 К и  $pH > 3$ ) используется в фото- и кинопромышленности для обработки многослойных светочувствительных материалов (рис.2).

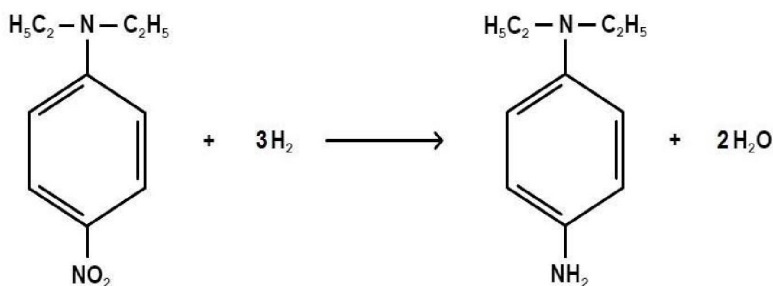


Рисунок 1 - Гидрирование п-НДА до соответствующего амина

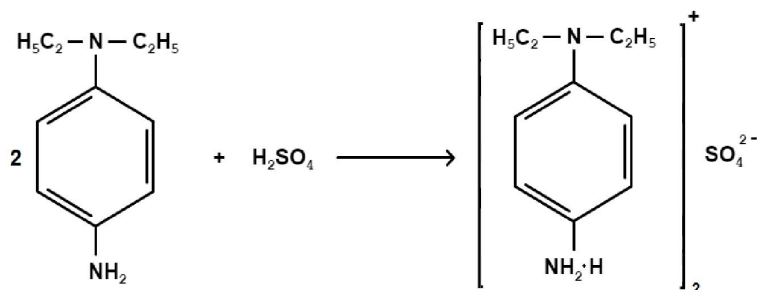


Рисунок 2 - Взаимодействие п-НДА с серной кислотой с целью получения ценного продукта для фото- и кинопромышленности

В промышленности гидрирование п-НДА проводится в жестких условиях в метаноле на никелевых скелетных катализаторах, обладающих пирофорностью; реакция характеризуется длительностью и большим расходом катализатора. В литературе имеются единичные разрозненные источники об изучении гидрирования п-НДА, эти исследования не носят систематический характер, поэтому актуальным было осуществление реакции восстановления п-НДА в жидкой фазе с целью подбора высокоактивного непирофорного катализатора и мягких условий синтеза соответствующего амина.

Исследование кинетики и механизмов процессов восстановления ароматических нитросоединений в соответствующие амины, создание высокоэффективных селективных каталитических систем - это одно из актуальных направлений по созданию современных научных технологий. В частности, в настоящей работе было проведено исследование восстановления различных нитросоединений (нитроанилинов, нитрофенолов, нитробензола) в жидкой фазе на нанесенных металлических катализаторах в мягких условиях. Получаемые в результате гидрирования м-фенилендиамин (коричневый краситель для шерсти), п-фенилендиамин (черный краситель для шерсти), аминаофенолы - ценные полупродукты для синтеза кино- и фотоматериалов, красителей и лекарственных средств. Казахстан собственных предприятий для производства аминсоединений не имеет. Поэтому сравнительное изучение гидрирования нитроанилинов, нитрофенолов актуально и с теоретической, и с практической точки зрения для РК. В работе была также поставлена задача изучения влияния продукта реакции на отравление катализатора. Для этого проводилось сравнительное восстановление нитросоединений в смеси с соответствующими аминами (продуктами их восстановления).

### Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента применяли хроматографически чистые, подготовленные перегонкой в вакууме или перекристаллизацией нитробензол (НБ), пара-, орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), мета-нитроанилин (м-НА), пара-нитроанилин (п-НА) и п-нитродиаэтиланилин (п-НДА). Физико-химические показатели исходных соединений соответствовали справочным. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, спирты C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> марки «ХЧ». Реакцию проводили с электролитическим водородом из баллона (99,8%), для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применяли гелий (99,992 %) из баллона.

Жидкофазную гидрогенизацию нитросоединений изучали при атмосферном давлении на установке с каталитическим реактором "утка". Также проводили процесс при повышенном давлении водорода на кинетических установках высокого давления на основе "утки" из стали X18H9T (рис.3) и на основе усовершенствованного автоклава Вишневого из титана [15, 16].

Для расчетов брали значения скоростей реакции по первым точкам и к моменту поглощения 1МН<sub>2</sub> водорода.

Селективность процесса вычисляли по формуле :

$$S_m = \frac{\text{Выход первичного амина} \cdot 100\%}{\text{Выход первичного амина} + \text{Выход побочных продуктов}}$$

Качественный и количественный анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили методами ТСХ, ГЖХ, диазометрического титрования, вольтамперометрического титрования, осциллополярографии [17]. Применяли ИК-спектроскопический метод анализа на «Specord JR-75» и «UR-20». В работе также использовали физико-химические методы исследования катализаторов (БЭТ, электронная микроскопия, РФА).

В работе использовали нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уголь (С) различных марок, CaCO<sub>3</sub> (ракушечник) катализаторы на основе Pt и Pd. Катализаторы получали путем нанесения соответствующих соединений на носитель методом пропитки. Для предотвращения гидролиза при использовании PdCl<sub>2</sub> в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd-Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

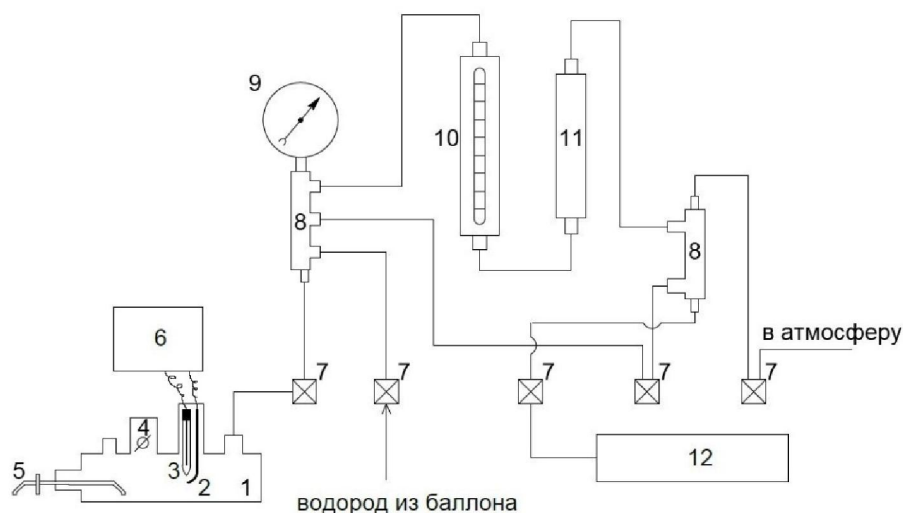


Рисунок 3- Установка для жидкофазной гидрогенизации при повышенном давлении на основе каталитической "утки":  
 1- аппарат высокого давления «утка», 2-платиновый электрод, 3-хлорсеребряный электрод сравнения, 4-загрузочное отверстие, 5- кран-пробоотборник, 6-потенциометр, 7-вентили тонкой регулировки, 8- гребенки, 9- образцовый манометр, 10- измерительная бюретка, 11- уравнильная емкость, 12-буферная емкость

### Результаты и их обсуждение

В результате исследования гидрирования п-НДА в каталитической "утке" выявлено, что изменение массы навески п-НДА не влияет на скорость реакции, значение начальной скорости реакции не зависит от количества гидрируемого вещества, т.е. порядок реакции по веществу - нулевой. Активность Pd катализаторов, нанесенных на C, выше, чем у образцов катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3$ , что согласуется со снижением основности носителя, которая влияет на степень электронного взаимодействия металл-носитель. По снижению активности приготовленные катализаторы расположились в ряд :  $Pd/C > Pd/CaCO_3 > Pd/\gamma-Al_2O_3$ .

Высокая каталитическая активность катализаторов на основе Pd по сравнению с Ni катализатором позволила проводить реакцию в более мягких условиях. Проведены укрупненные испытания п-НДА в автоклаве на 2%Pd/C в метаноле при давлениях водорода 0,5-3,0 МПа (Табл. 1).

Таблица 1 - Укрупненные испытания по гидрированию п-НДА (31, 5 г) в метаноле

Т, К	$P_{H_2}$ , МПа	$q_{кат.}$ , г	Выход амина, %*	Продолжительность реакции, мин.
2%Pd/C				
358	2,5	0,2	86	18,0
358	2,5	0,15	84	12,0
360	2,8	0,15	90,0	14,0
360	3,0	0,2	91,0	14,5
363	3,0	0,15	91,2	14,0
368	2,8	0,2	92,0	14,0
368	2,8	0,15	92,1	13,5
промышленный Ni - Рэнея				
358-372	2,5-3,0	1,0-1,2	83,5-84,1	35,0- 45,0

\*- результат 5-ти параллельных опытов

Данные укрупненных испытаний показали высокую эффективность катализаторов на основе Pd по сравнению с промышленным Ni - Рэнея: увеличение выхода целевого продукта, сокращение продолжительности реакции, уменьшение расходов катализатора.

Гидрирование ароматических нитросоединений (НБ, НА, НФ) изучено в автоклаве при широком варьировании условий процесса. Наиболее подходящими катализаторами оказались этанол и изо-пропанол.

Форма кинетических кривых восстановления м-НА показала вероятное сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Для подтверждения этого предположения были проведены опыты по совместному гидрированию м-НА и соответствующего амина - м-фенилендиамина (м-ФДА) - продукта восстановления (рис.4, Табл.2). при восстановлении смеси количество поглощенного водорода значительно теоретически рассчитанного. По-видимому, м-ФДА, адсорбируясь на поверхности катализатора не дает возможности доступа к поверхности водороду и гидрируемому веществу. Соотношение адсорбционных коэффициентов также показывают что м-ФДА имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходное гидрируемое соединение - м-НА. Таким образом, данные исследования подтверждают предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции.

Таблица 2 - Восстановление м-НА и м-НА в смеси с м-ФДА (из расчета на 800 см<sup>3</sup> водорода) в эквивалентном количестве при 1,0 МПа, T=303 К. Катализатор- Pd-Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,05 г)

№ п/п	Объем поглощенного водорода, см <sup>3</sup>	Начальная скорость реакции W, см <sup>3</sup> /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>
		М-НА	мНА+м-ФДА	
1	50	75,0	25,0	0,33
2	100	55,0	20,0	0,36
3	200	35,0	8,0	0,23
4	300	28,0	7,5	0,27
5	400	26,0	6,0	0,23
6	600	20,0	4,0	0,20
7	700	17,0	3,0	0,18

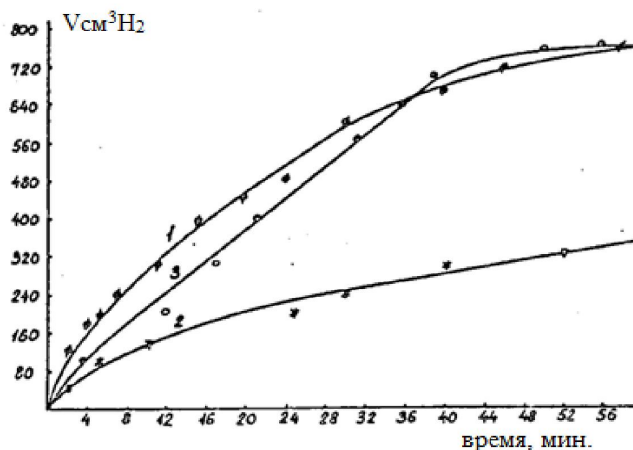


Рисунок 4- Кинетические кривые восстановления м-НА и смеси с м-ФДА в эквивалентном количестве в изо-пропанол при P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1,0 МПа, T=303 К, A<sub>3H<sub>2</sub></sub>=800 см<sup>3</sup>, q=0,1 г.

При исследовании гидрирования п-НФ было также, как и в случае м-НА, изучено влияние продукта реакции – п-аминофенола (п-АФ), вносимого в реакционную среду в эквивалентном количестве. При добавлении продукта- п-АФ скорость реакции и количество поглощенного водорода снижаются (Табл.3). Такое явление объясняется блокировкой поверхности катализатора продуктом реакции – п-АФ. В этом случае, как и при гидрировании м-НА в смеси с м-ФДА, соотношение величин b<sub>1</sub> и b<sub>2</sub> свидетельствует о более сильной адсорбции п-АФ по сравнению с п-НФ. Вероятно, п-НФ имеет меньше возможностей доступа к поверхности катализатора, так как поверхность катализатора уже в первые секунды реакции занята молекулами п-АФ, которые

быстро и легко адсорбируются на поверхности катализатора. Скорость реакции гидрирования п-НФ значительно снижается в присутствии п-АФ из-за отравления поверхности катализатора продуктом реакции. По величинам констант скорости с учетом адсорбционных коэффициентов видно, что скорость реакции постоянна, и это подтверждает предположение о нулевом порядке восстановления п-НФ по субстрату.

Таблица 3 - Восстановление п-НФ и п-НФ (из расчета на 400 см<sup>3</sup> водорода) в смеси с п-АФ в эквивалентном количестве при 0,5МПа, T=60<sup>0</sup>С Катализатор- Pd-Cu/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,05 г)

№ п/п	Объем водорода, поглощенного из газовой фазы, см <sup>3</sup>	Начальная скорость реакции W, см <sup>3</sup> /min.		Соотношение адсорбционных коэффициентов b <sub>1</sub> ,b <sub>2</sub>
		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

Данные, полученные в работе, позволяют предположить механизм восстановления исследованных нитросоединений. При гидрировании о- и п-НФ, предположительно, вначале образуется соответствующее гидроксиламинопроизводное, которое сразу же превращается в хинонимин. Поскольку данный процесс протекает в очень короткий период времени, то эту частицу сложно регистрировать методом ГЖХ. После этого хиноидная группа очень быстро превращается в соответствующий аминифенол. Последняя реакция протекает значительно легче, чем превращение NO<sub>2</sub>- группы в NH<sub>2</sub>-группу.

В изученных условиях гидрирования, п-НА, вероятно, восстанавливается по следующей схеме:



При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изопропанолe выявлено снижение скорости восстановления при переходе от НБ к НА, п-НДА и НФ. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ > п-НА > м-НА > п-НДА (п-НФ) >> о-НФ.

Таблица 4- Результаты укрупненных лабораторных испытаний п-НА, о-НФ, п-НФ

№ п/п	Гидрируемое нитросоединение, получаемый продукт (катализатор)	Выход, г*(%)	Расход катализатора, г	Температура опыта, К	Давление водорода, МПа	Продолжительность реакции, мин.
1	п-НФ, п-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	114,0 (97,5%)	0,6	323-343	1,0-4,0	12-40
2	п-НФ, п-АФ (Pd-Pt/C)	105,1 (90%)	0,48	303-333	2,0-3,0	10-34
3	п-НФ, п-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	116,9 (98,5%)	0,55	323-343	1,0-4,0	14-38
4	о-НФ, о-АФ (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	112,0 (96%)	0,6	323-343	1,0-4,0	30-44
5	о-НФ, о-АФ (Pd-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	116,0 (98%)	0,6	323-343	4,0-5,0	35-52
6	п-НА, п-ФДА (Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	110,8 (95,2)	0,5	303-333	2,0-3,0	10-29
7	п-НА, п-ФДА (Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	115,0 (98,7%)	0,5	323-343	1,0-4,0	12-22

\*-Выход (г)-сумма 5-ти параллельных опытов

Значительное снижение скорости гидрогенизации ароматических нитросоединений при переходе в этом ряду от нитробензола к нитроанилину и далее к ароматическим нитрофенолам, вероятно, происходит из-за снижения адсорбционной способности *o*- и *p*-НФ, наиболее заметно это в случае с *o*-НФ. Вероятно, присутствие в молекуле заместителей ОН- группы (НФ) и NH<sub>2</sub>- группы (НА) снижает скорость восстановления нитросоединений. По данным [18-20], аминогруппы-электронодоноры в молекуле повышают электронную плотность в нитрогруппах, и этот эффект проявляется более сильно в *p*-положении, по сравнению с *m*-положением.

Проведены укрупненные лабораторные испытания по синтезу *p*-ФДА, *o*- и *p*-АФ при оптимальных условиях процесса на самых эффективных и селективных катализаторах. Для испытаний гидрировали 50 г вещества в 200 мл растворителя (Таблица 7). Расход катализатора в этих исследованиях составлял 0,02-0,03% активного металла (Pd или Pd-Cu или Pd-Pt). Характеристики полученных продуктов (Ткип., Т пл., плотн.) соответствовали справочным.

Результаты таблицы 4 показывают, что при использовании сравнительно небольших количеств катализаторов (0,48-0,6 г катализатора при гидрировании 50 г ароматического нитросоединения) возможно получить высокие выходы аминов - 90-98,7%. При этом время процесса на биметаллических катализаторах при гидрировании веществ в идентичных условиях было ниже, чем в случае применения только монометаллического Pd-содержащего катализатора. При сравнении гидрирования укрупненных партий соединений выявлено, что процесс восстановления *p*-НА протекает быстрее, чем для *p*-НФ и, тем более, *o*-НФ. Следует отметить, что и при укрупненных испытаниях при использовании катализатора, нанесенного на уголь (Pd-Pt/C), было отмечено появление в пробах продукта также и 5-7% *o*-аминоциклогексанола. По этой причине выход целевого продукта - *p*-АФ был ниже ожидаемого (90%).

Синтезированные катализаторы изучены комплексом физико-химических методов. Установлено, что площадь поверхности синтезированных катализаторов, нанесенных на С, почти в 2 раза больше, чем поверхности катализаторов, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поры катализаторов с носителем  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют форму цилиндров, радиус которых в пределах 20-22 Å. Данные РФЭС показали, что палладий на угле полностью восстановлен до нуль-валентного состояния, тогда как на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладий полностью не восстановлен. Энергия связи электронов Pd<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> Pd/ С составляет 336,5 эв, что соответствует Pd<sup>2+</sup>.

В табл.5 приведены некоторые характеристики образцов катализаторов.

Таблица 5 - Характеристики катализаторов по данным физико-химических исследований

№ п/п	Катализатор	S м <sup>2</sup> /г	d частиц, нм	a, нм
1	Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	Pd/C	350,0	12-25	
3	Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	209,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	Pd-Pt/C	380,0	12-25	
5	Pd-Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	Pd-Cu/C	400,0	12-25	
7	Pd-Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160,0	5-18	линии $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нанесенные на него катализаторы (рис.5). Общеизвестно, что при нанесении металлов на носитель структура носителя может меняться, и это изменение не зависит от того, есть ли на поверхности носителя один или два, три активных соединения, существует ли взаимодействия между предшественниками активной фазы или нет. Данные ЭМ показали, что структура носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой игло-подобные кристаллические образования в пределах 250-280 Å.

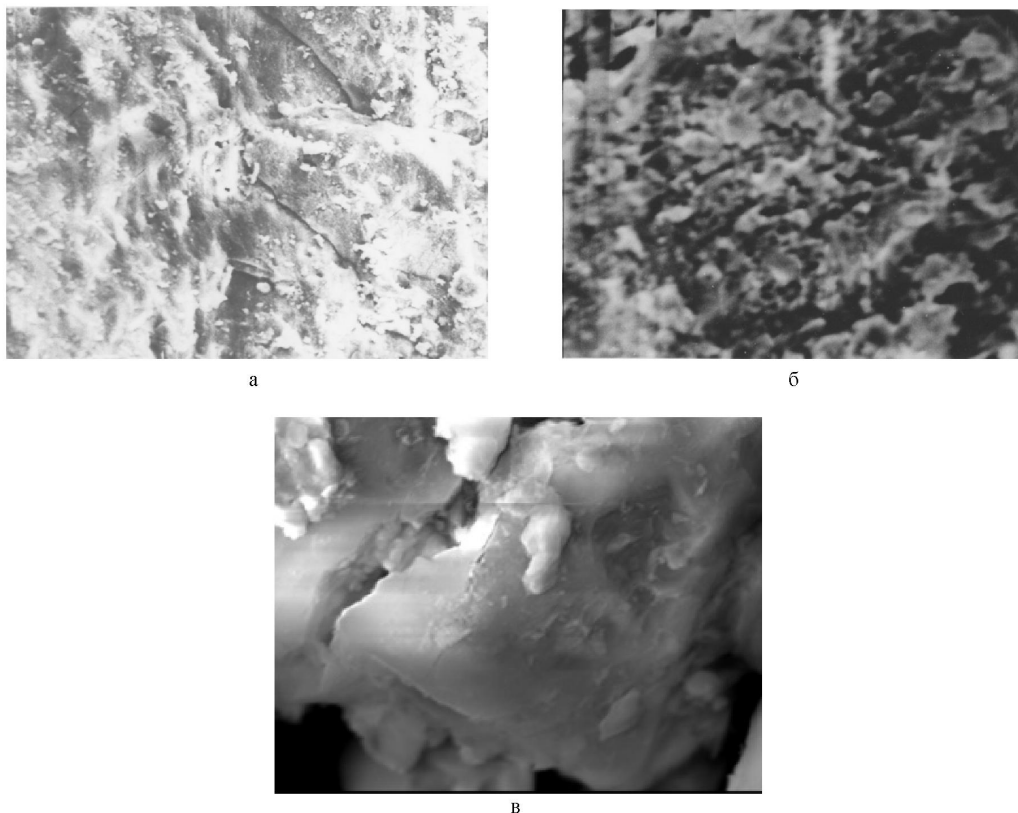


Рисунок 5 - ЭМ-снимки катализаторов: а- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б-  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; в- 2%  $\text{Pd-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Данные ТПД водорода показывают, что для двух-компонентных металлических катализаторов на носителях число форм сорбированного водорода, характерное для каждого из компонентов активной фазы, не изменяется, но соотношения между формами водорода изменяются с варьированием состава катализатора. Выявлено, что водород с  $\text{Pd-Pt}$ -катализаторов, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , десорбируется в форме растворенного и прочно адсорбированного.

### Выводы

Таким образом, осуществлено восстановление ароматических нитросоединений: нитробензола, *p*-нитродиптиланилина, *p*- и *m*-нитроанилинов, *p*- и *o*-нитрофенолов на  $\text{Pd}$  и  $\text{Pd-Pt}$  катализаторах, нанесенных на различные носители, в жидкой фазе. Изучено сравнительное гидрирование нитросоединений и нитросоединений в смеси с соответствующим амином-продуктом реакции. Форма кинетических кривых восстановления *m*-НА и *p*-НФ показала сильное отравление части поверхности катализатора продуктом реакции. Соотношение адсорбционных коэффициентов показало, что продукты гидрирования - амины - имеет более сильную склонность к адсорбции на поверхности катализатора, чем исходные гидрируемые соединения. Экспериментальные данные подтвердили предположение о том, что уменьшение скорости процесса и снижение количества поглощенного водорода может быть обусловлено влиянием присутствия продукта реакции. При сравнительном гидрировании нитросоединений различного строения в этаноле и изо-пропаноле, выявлено снижение скорости восстановления при переходе от НБ к НА, *p*-НДА и НФ. Исследованные нитросоединения по снижению начальной скорости гидрирования образуют ряд: НБ > *p*-НА > *m*-НА > *p*-НДА (*p*-НФ) >> *o*-НФ. Синтезированные катализаторы позволяют получать амины в мягких условиях (давление водорода - не выше 3, 0 МПа, температура процесса - 273-343 К (НБ, *p*-НА, *m*-НА, *p*-НФ, *o*-НФ, 353-368 К (*p*-НДА), низких количествах катализаторов до 89-99% целевых продуктов.



## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J. Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over platinum catalysts // *J. Chil. Chem. Soc.*, 56, № 3 (2011), pages.: 793-798.  
DOI.http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072011000300016
- [2] Kovacic P., Somanathan R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism // *J.Appl.Tox.*-2014.-34 (8).-P.810–824.  
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980.
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts-Effect of support // *Applied Catalysis A: General.*-2009.-353 (2).-P.160–165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044.
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts //4-th European Congress on Catalysis. *Europacat- IV*, Rimini, Italy (Sept.1999). Book of Abstracts, P/028, P.228.
- [5] Бижанов Ф.Б., Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т. Каталитическое восстановление о-нитрофенола на 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в жидкой фазе // *Изв.НАН РК, сер.хим.*-1995.- №1.-С.50-54.
- [6] Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on palladium-containing anion-exchange resins // *Pet.Chem.*- 2016.-56.-P.146.  
DOI.10.1134/S096554411602002X.
- [7] Obratsova, I.I., Eremenko, N.K., Simenyuk, G.Y. Bimetallic catalysts for the hydrogenation of aromatic nitro compounds // *Solid Fuel Chem.*-2012.-46.-P.364.  
DOI.10.3103/S0361521912060109.
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D., Kralik M. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene // *Applied Catalysis A: General.*-2015.- 499.-66–76.  
DOI.10.1016/j.apcata.2015.04.002.
- [9] Bertolacini R.J. Valence state of platinum-alumina catalysts // *Nature.*-1961.-V.92.-P.1179-1180.
- [10] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation // *Appl.Catalysis. A.* - 1999.-Vol.185.- P.199-201.
- [11] Orozco J.M., Webb G., The adsorption and hydrogenation of benzene and toluene on alumina and silica- supported palladium and platinum catalysts // *J.Applied Catalysis.*- 1983.-1.- 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4.
- [12] Шмонина В.П. Влияние некоторых заместителей на каталитическое восстановление нитрогруппы на скелетном никеле и платиновой черни // *Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе.*-Иваново.-1970.-С.8-17.
- [13] *Advances in Catalysis and Related Subjects. Volume XVI.* Edited by D.D.Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, 1966.-P.18-32.
- [14] Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ.А.А.Слинкина, Москва: Мир, 1966.-С.151-237.
- [15] Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т., Жумабай Н.А., Рахметова К.С. Гидрирование ароматического кольца в ароматических нитросоединениях, углеводородах и бензинах // *Изв.НАН РК, серия химии и технологии.*-2016.-1.С.-64-72.
- [16] Frolova O.A., Massenova A.T., Sasykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A. Hydrodearomatization of gasoline fractions of Atyrau oil refinery of the republic of Kazakhstan // *Int. J. Chem. Sci.*- 2014.-12(2).-P.625-634.
- [17] Сасыкова Л.Р., Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Бижанов Ф.Б. Хроматографический анализ нитросоединений и продуктов их восстановления // *Журн.прикл.хим.* 1998.Т.71. Вып.8. С.1401-1403.
- [18] Remick A. Electronic submission in organic chemistry, M., Inostr.liter., 1950, 550p.
- [19] Guben-Veyl. Methods of organic chemistry.-V.2.M.:Khimiya.-1967.-1032 p.
- [20] Stradyn J.P., Polarography of organic nitrocompounds, Riga, Acad Latv.SSR, 68(1961).

## REFERENCES

- [1] Rojas H., Borda G., Reyes P., Brijaldo M., Valencia J., *J. Chil. Chem. Soc.*, **2011**, 56, 793-798. DOI.10.4067/S0717-97072011000300016. (In Eng.)
- [2] Kovacic P., Somanathan R., *J.Appl.Tox.*, 2014, 34 (8), 810–824.  
DOI.http://dx.doi.org/10.1002/jat.2980. (In Eng.)
- [3] Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P., *Applied Catalysis A: General.*, 2009, 353, P.160-165. DOI.10.1016/j.apcata.2008.10.044. (In Eng.)
- [4] Sasykova L.R., Masenova A.T. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons and nitrocompounds on supported mono- and bimetallic catalysts, *4-th European Congress on Catalysis, Europacat- IV*, Rimini, Italy, **1999**, Book of Abstracts, P/028, 228. (In Eng.)
- [5] Bizhanov Ph.B., Sasykova L.R., Masenova A.T., *News of National Academy of RK*, **1995**, 1, 50-54.(In Russ.)
- [6] Abdullaev, M.G. &Gebekova, Z.G., *Pet. Chem.*, **2016**, 56, 146.  
DOI.10.1134/S096554411602002X. (In Eng.)
- [7] Obratsova I.I., Eremenko N.K., Simenyuk G.Y., *Solid Fuel Chem.*, **2012**, 46, 364.  
DOI.10.3103/S0361521912060109. (In Eng.)
- [8] Turakova M., Salmi T., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu., Kralik M., *Appl.Catal. A*, **2015**, 499, 66–76. (In Eng.)

- [9] Bertolacini R.J., Valence state of platinum-alumina catalysts, *Nature*, **1961**, 92, 1179-1180. (In Eng.)
- [10] Yasuda Y., Kameoka T., Sato T. et., Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation, *Appl. Catalysis, A*, **1999**, 185, 199-201. (In Eng.)
- [11] Orozco J.M., Webb G., *J. Applied Catalysis*, **1983**, 1, 67. doi:10.1016/0166-9834(83)80189-4. (In Eng.)
- [12] Shmonina V.P., Kataliticheskoye vosstanovleniye i gidrirovaniye v zhidkoy faze, Ivanovo, **1970**, 8-17. (In Russ.)
- [13] Advances in Catalysis and Related Subjects. Volume XVI. Edited by D.D.Eley Herman Pines Paul B Weisz, New York and London, **1966**, 18-32. (In Eng.)
- [14] Ashmor P. Kataliz i ingibirovaniye khimicheskikh reaktsiy. Per. s angl. A.A.Slinkina, Moskva: Mir, **1966**, 151-237. (In Russ.)
- [15] Sasykova L.R., Kalykhberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T., Zhumabai N.A., Rakhmetova K.S., *News of National Academy of RK, series of Chemistry and Technology*, **2016**, 1, 64-72. (In Russ.)
- [16] Frolova O. A., Massenova A.T., Sasykova L.R., Basheva Zh.T., Baytazin E., Ussenov A., *Int. J. Chem. Sci.*, **12**(2), **2014**, 625-634. (In Eng.)
- [17] Sasykova L.R., Kasenova D.Sh., Masenova A.T., Bizhanov F.B., *Russ.J.Appl.Chem.*, **71**, 1401-1403(1998). (In Russ.)
- [18] Remick A., Electronic submission in organic chemistry, M., Inostr.liter., **1950**, 550p. (In Russ.)
- [19] Guben-Veyl, Methods of organic chemistry, V.2, M., Khimiya, **1967**, 1032 p. (In Russ.)
- [20] Stradyn J.P., Polarography of organic nitrocompounds, Riga, Acad Latv.SSR, **1961**, 68. (In Russ.)

УДК 542.941.4; 547.546

Л.Р.Сасыкова<sup>1</sup>, У.Н.Отжан<sup>1\*</sup>, А.К.Курманситова<sup>1</sup>, А.Ә.Серікқанов<sup>1</sup>,  
Е.А.Әубәкіров<sup>1</sup>, А.С.Жумаканова<sup>2</sup>, А.С.Кенжебеков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы қ., Қазақстан

#### АРОМАТТЫ НИТРОҚОСЫЛЫСТАРДЫ СҰЙЫҚ КҮЙДЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ ГИДРЛЕУ

**Аннотация.** Жұмыс мақсаты - белсенді катализатор құрамы мен синтездің жеңіл жағдайларын табу үшін ароматты нитроқосылыстарды (нитробензол, нитрофенол, нитроанилин және п-нитродиэтиланилин) тотықтыру кинетикасын салыстырмалы зерттеу. Өртүрлі тасымалдаушыларға отырғызылған Pd және Pd-Pt катализаторларымен ароматты нитроқосылыстарының сұйық күйдегі гидрленуі зерттелген. Реакция өнімі болатын амин мен нитроқосылыс қоспасының және дара нитроқосылыстың салыстырмалы гидрленуі жүргізілген. Адсорбциондық коэффициенттерінің қатынасы, бастапқы гидрленуші қосылыстарға қарағанда катализатор бетіне адсорбиалануға икемдірек болатын гидрлеу өнімі – аминдер, процесс жылдамдығы мен сіңірілген сутегі мөлшерінің азаюына себепші болар деген болжамды дәлелдеді. Өртүрлі құрылыстағы нитроқосылыстарын этанолда және изопропанолда салыстырмалы гидрлеу кезінде нитробензолдан нитроанилинға, п-нитродиэтиланилинге және нитрофенолға өту кезеңінде тотықсыздану жылдамдығының азаюы байқалды. Қолданылған катализаторлар жеңіл жағдайда (сутегі қысымы - 3, 0 Мпа көп емес, процесс температурасы - 273-343 К (нитробензол, п-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитрофенол, о-нитрофенол), 353-368 К (п-нитродиэтиланилин) катализаторлардың аз мөлшерінде 89-99%-ға дейінгі мақсатты өнім – аминдерді синтездеуге мүмкіндік береді.

**Тірек сөздер:** гидрлеу, ароматты нитроқосылыстар, қапталған катализаторлар.