

Д. Ш. ҚАСЕНОВА, А. Т. МАСЕНОВА, Б. Т. ДОСУМОВА

ПАЛЛАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЫНДА МЕТА-ДИНИТРОБЕНЗОЛДЫ ТАЛҒАМДЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ АРҚЫЛЫ МЕТА-НИТРОАНИЛИН АЛУ

«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

Мета-динитробензолды 4%Pd/Al₂O₃ катализаторында селективті сутектендіру зерттелді. Нәтижелер негізінде мета-динитробензолды тотықсыздандырудың ең қолайлы жағдайлары 92% селективтілікпен, 88% шығыммен м- нитроанилиннің синтезделуі анықталды.

Өнеркәсіпте синтетикалық бояғыштар, дәрі-дәрмес, фото-киноматериалдар, фунгицидтер, гербицидтер және жағармайларға присадкалар өндіруде, пластикалық массалар сияқты бүгінгі және келешектің аса қажетті тұтыну тауарларын жасау үшін қолданылатын өнімдер қазіргі таңда моно-, ди- және полинитроқосылыстарды гидрлеу арқылы алынады. Аминдер негізінде өндірілген өнімдер сапасына есіреле оның тазалығына сұраныс әр уақытта да жоғары. ТМД-да және шетелдерде кейінгі кезде үдерісті жүргізу сұйық фазада, тәмен температура мен қысымда өткізу арқылы жүзеге асырылада. Алайда бұл әдіс сапалы жұпарлы моно-, ди- және полиаминдер алуды қамтамасыз ететін тек селективтігі жоғары және турақты катализаторларды талап етеді. Аминдерді сұйық фазада алудың бірнеше технологиялық сызбасы белгілі. Соның ішінде динитроқосылыстарды нитроаминдерге дейін тотықсыздандыруды қамтамасыз ететін каталитикалық жүйелер дайындау аса өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Динитроқосылыстарды сәйкестік аминнитроқосылыстарға (нитроаминдер) дейін селективті гидрлеу үшін қазір жұпарлы аминдерді жұпарлы динитрохлор немесе нитрохлорсульфотуындылармен әрекеттестіру арқылы алады. Реакция сулы ортада 343–423К, HCl байланыстырылған заттар (CaCO₃, Na₂CO₃, MoO және т.б.) қатысында жүргізілетіндіктен нитроаминдермен қатар көптеген катты және сұйық қалдықтар түзіледі. Қолайлы жағдайдың өзінде атальмыш әдіс бойынша нитроаминдер шығымы теориялық есептеудің 70-80%-нан аспайды. Сондықтан да сапалы және шығымы жоғары аминдер мен нитроаминдер алуды қамтамасыз ететін белсенді және селективті, әрі турақты катализаторлар жүйесін дайындау, үдерісті жүргізу дің тиімді жолын табу практикалық маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

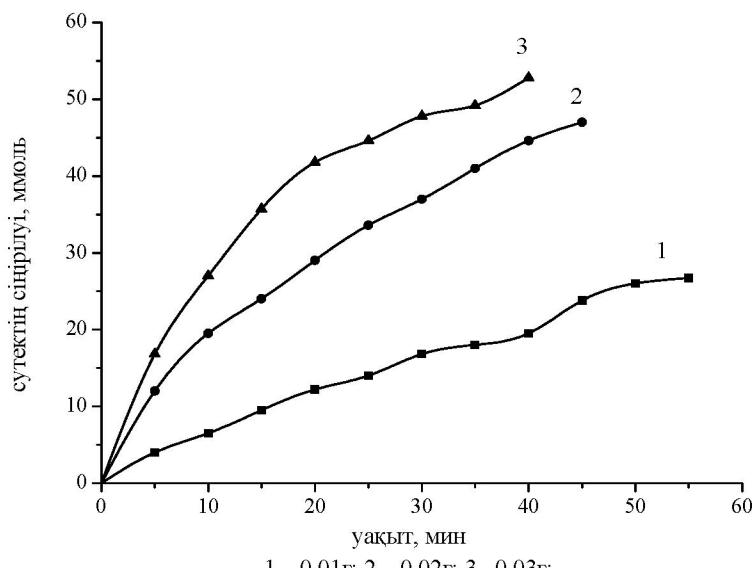
Жұмыстың негізгі мақсаты – сұйық фазада, жұмсақ жағдайда мета-динитробензолды мета-нитроанилинге дейін 4%Pd/Al₂O₃ катализаторында селективті тотықсыздандыру және гидрлеудің тиімді параметрлерін (катализатор мөлшері, қысымы, температурасы) анықтау.

Әдебиеттік ақпарат бойынша моно-, динитроқосылыстарды тотықсыздандыруда әртүрлі тасымалдағыштарға қондырылған VIII топ металдары ішінен палладий катализаторы жоғары белсенділік көрсететін белгілі [1-5]. Осы мақсатта 0,5- 5% Pd/Al₂O₃ катализаторлары дайындалып, зерттелінген еді. Зерттелген 0,5-5% Pd/Al₂O₃ катализаторларының ішінен мета-динитробензолды (м-ДНБ) негізгі аралық өнім мета-нитроанилинге (м-НА) дейін талғамды гидрлеуде ең жоғарғы талғамдықпен белсенділік көрсеткен 4%Pd/A₂O₃ жүйе таңдалып алынып, гидрлеудің тиімді параметрлері анықталды.

М-ДНБ-дың катализдік тотықсыздануы жоғары қысымда, сұйық ортада, қарқынды араластырылғышы бар жоғары қысымды кинетикалық қондырылғыда жүргізілді. Катализатор адсорбциондық әдіспен [6] дайындалды. М-ДНБ суда өте нашар еритін болғандықтан ол катализатор бетінде толық сіңбейді, сондықтан реакция кинетикалық аумақтан алынғанда қалыпта жүреді. Қолайлы ерітінді ретінде –этанол-су = C₂H₅OH:H₂O (1:1) алынды.

Катализатордың тиімді мөлшерін және үдерістің жүру аймағын анықтау мақсатымен үдерістің талғамдығы мен жылдамдығына 4%Pd/Al₂O₃ өлшемдісінің әсері зерттелді. Зат салмағынан катализатор мөлшерін 0,6-дан 2,0%-ға дейін жоғарылату кинетикалық сызықтар түрін өзгертуейді, ал нитротоптың тотықсыздану жылдамдығы 5,2-тен 28,4-ге ммоль/мин дейін жоғарылайды (1-сурет).

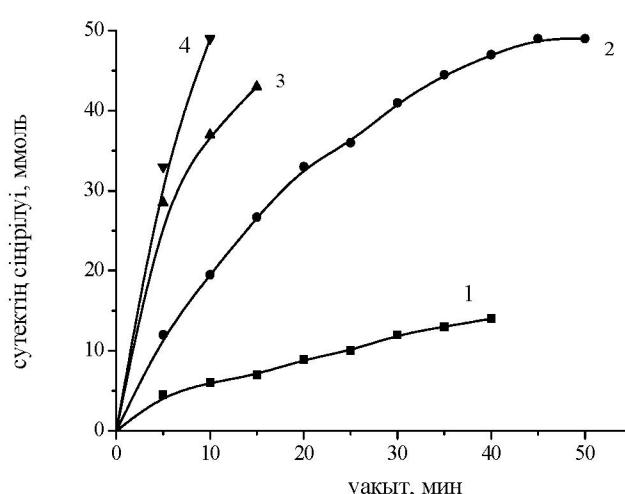
Катализатор өлшемдісінің өсуімен реакция жылдамдығының жоғарылауы үдерістің ішкі кинетикалық аймақта өтетінін дәлелдейді, яғни жүйе мөлшері мен реакция кинетикасы арасында тұра сызықтық байланыс байқалады.



1-сурет. Мөлшері әртүрлі 4%Pd/Al₂O₃ катализаторындағы м-ДНБ гидрленүі

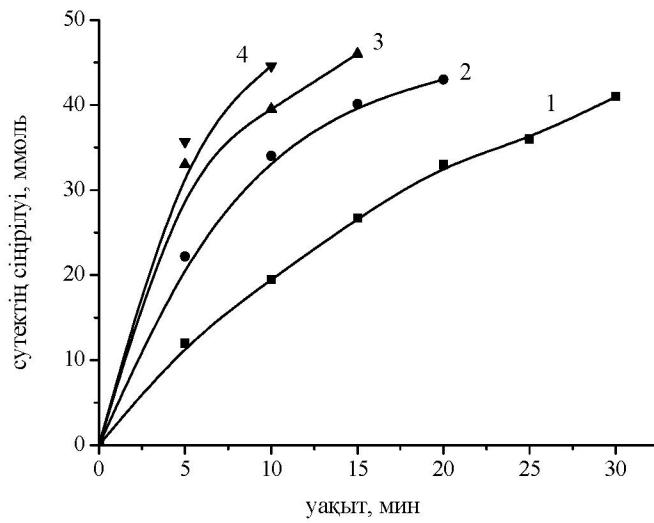
1 моль сутек жұтылғанда 32%-ға дейін м-нитроанилин мен м-нитрофенилгидроксиламин іздері, ал 3 моль сутек жұтылғанда 86-88% м-НА түзіледі және м-ДНБ толығымен реакцияға түсіп, 8-10% м-фенилендиамин түзіледі. Үдерістің қанағаттанарлық жоғары жылдамдығы мен талғамдығын қамтамасыз ететін катализатордың тиімді мөлшері – 1,33% екендігі байқалды. Оның мөлшерін ары қарай көбейту үдерістің селективтілігін төмendetеді.

4%Pd /Al₂O₃ катализатор белсенділігіне сутек қысымының әсері 0,5 – 4,0 МПа аралығында, 293К, спиртті-сулы (1:1) ортада зерттелді (2-сурет). Қысым 0,5-тен 4,0 МПа дейін жоғарылағанда реакция жылдамдығы 1МН₂ жұтылған кезде 4,5-ден 33,2 ммоль/мин. дейін өседі. Кинетикалық қисықтар түрі өзгермейді. Катализатты хроматографиялық әдіспен талдау қысымның жоғарылауымен оның құрамындағы м-НА түзілуі максимум (1,0МПа) арқылы өтіп, аралық қосылыстар мөлшері азаятынын көрсетті. Газдық фазадан 3,5 МН₂ сутек жұтылғанда катализаттағы м-ДНБ толығымен жойылады. Реакция жүруіне қолайлы қысым 1,0-1,5 МПа екені айқындалды. Реакция жылдамдығының қысымнан билогарифмдік тәуелділігі арқылы есептелген реакцияның реті бірге тең.



2-сурет. 4%Pd /Al₂O₃ катализаторында м-ДНБ-н тотықсыздандынуна сутек қысымының әсері

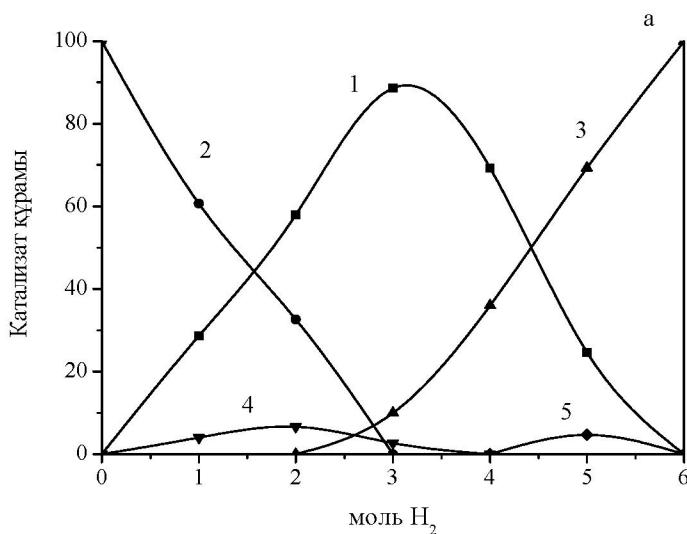
М-ДНБ-дың тотықсыздану жылдамдығына температуралық әсері 293-333К аралығында, 1,0МПа зерттелінді (3-сурет).



3-сурет. 4%Pd /Al₂O₃ катализаторында м-ДНБ-ң тотықсыздануына температуралық әсері

Температуралық көтеру кинетикалық қисыктар формасын өзгертпейді. Максималды – 88% м-НА шығымы 293К айқындалды. Температуралық тәуелділік бойынша саналған энергия белсенділігі Аррениус теңдеуімен сипатталады. Зерттелген температура аралығында саналған белсендену энергиясы 22 КДж/моль тең.

Зерттеулер нәтижесінде алынған катализат күрамының диаграммасын талдасақ 1,0-3,0МН₂ жұтылған кезде м-ДНБ толығымен м-НА айналатынын (4-сурет) байқауға болады, м-НА мөлшері – 88% дейін көтеріледі, яғни бірінші нитротоп түгелдей амин тобына ауысады.



4-сурет. 4%Pd/Al₂O₃ катализатордағы м-ДНБ гидрлеуде сінірліген сутек мөлшеріне байланысты катализат күрамының өзгеру диаграммасы

Гидрлеудегі аралық өнім м-нитрофенилгидроксиламин мөлшері зат өлшендісі көбейген сайын өсіп 4-10%-ға дейін жетеді. М-динитробензолдың концентрациясы жоғарылаған сайын екінші аралық өнім шықпайды, себебі катализатор бетіндегі сутегінің мөлшері азаяды, тек бірінші (1МН₂ – 4МН₂) аралық өнім ғана көбейеді.

Физика-химиялық зерттеулер нәтижесінде м-динитробензол молекуласы жазық түрде адсорбцияланып, алмайтындықтан нитротоптар бір мезгілде емес, сатылы адсорбцияланатындығы анықталып, сондықтан үдеріс аралық зат м-НА түзілуі арқылы жүретіні дәлелденіп, үдерісті жүргізуіндегі ең қолайлы жағдайларында 92% селективтілікпен, 88% шығыммен м- нитроанилин синтезделді.

ӘДЕБІЕТТЕР

1. Джолдасова Ш.А., Соколова Л.А., Бижанов Ф.Б. Восстановление 2',4',4 – тринитробензанилида на палладиевом катализаторе // Изв. АН Каз ССР. 1984. № 5. С.26 – 28.
2. Динасылова Ш.Д., Джолдасова Ш.А., Бижанов Ф.Б. Восстановление нитробензола под давлением водорода на нанесенных катализаторах // Изв. АН КазССР, Сер.хим. 1988. № 1. С. 40 – 43.
3. Cordier G., Grosselin J.M., Bailliard R.M. High Selectivities in Hydrogenation of Halogenonitrobenzenes on Pd, Pt or Raney Nickel as Catalysis //Catalysis of Organic Reaction. Chem.Ind. (M.Dekker), N-Y. 1997. Vol. 53. P.103-109.
4. Насибуллин А.А. Кочетова Л.Б. Особенности жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений на палладиевых катализаторах // Нефтехимия. 2001.Т.41. №3. С. 213-217.
5. Kratky V., Kralik M., Mecarova M., Zalibera L., Hronec M. Selektive Hydrogenation of Chloronitrobenzenes over Palladium Supported Catalysts. //EuroCat – V, Ireland, Zimerich, September, 2001, Book of Abstracts -13. P.14.
6. Стендер К.И., Сокольский Д.В. К вопросу о роли носителя в гетерогенном катализе // Ж. физ. хим. 1951. Т. 25, № 3. С. 369 – 374.

Касенова Д.Ш., Масенова А.Т., Досумова Б.Т.

СИНТЕЗ МЕТА-НИТРОАНИЛИНА ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТА-ДИНИТРОБЕНЗОЛА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского”

Изучено восстановление мета-динитробензола на палладиевом катализаторе, определены эффективные параметры процесса; подобраны оптимальные условия – температура 293К и давление 1,0МПа, при которых наблюдается максимальный выход м-НА 88%. По результатам анализа продуктов реакции установлено, что нитрогруппы гидрируются последовательно и к моменту поглощения 3,0-3,5МН₂ м – ДНБ полностью исчезают и образуется в основном м – НА.

Kassenova Sh.D., Massenova A.T., Dossumova B.T.

SYNTHESIS OF META-NITROANILINE BY SELECTIVE REDUCTION OF META-DINITROBENZENE ON PALLADIUM CATALYST

JC “D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry”

Reduction of m-dinitrobenzene on the palladium catalyst was studied, the effective parameters of process were found; the optimal conditions – temperature 293K and pressure 1,0 MPa at which the maximal yield of m-NA 88% were selected. It was found by the results of analysis of the reaction products that the nitrogroups were hydrogenated consecutively and to the moment of absorbtion of 3.0-3.5 MH₂ m-DNB was totally disappeared and basically m-NA was formed.