

*Л.Р.САСЫКОВА, А.Т.МАСЕНОВА, Ж.Т.БАШЕВА,
Д.Ш.КАСЕНОВА, Е.БАЙТАЗИН, М.КАЛЫКБЕРДИЕВ, О.ФРОЛОВА*

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОНРК, Алматы)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

Аннотация

Изучено восстановление 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофенолов на палладиевом катализаторе при широком варьировании условий процесса. Определены порядки реакции и кажущиеся энергии активации. Подобраны оптимальные условия для синтеза диаминофенолов до 94-99%.

Ключевые слова: восстановление, динитрофенол, палладий, катализатор.

Тірек сөздер: сутектендіру, динитрофенол, палладий, катализатор.

Keywords: reduction, dinitrophenol, palladium, catalyst.

В мире не ослабевает интерес к восстановлению нитросоединений с получением ароматических моно-, ди- и полиаминов, использующихся в различных отраслях промышленности: в производстве синтетических красителей, лекарственных препаратов, фотохимикатов, пластических масс и синтетических волокон, стабилизаторов топлива и присадок к смазочным маслам и др. Имеется очень мало публикаций о восстановлении динитрофенолов (ДНФ) в жидкой фазе при повышенном давлении водорода. Получаемые диаминофенолы (ДАФ) используются при производстве фотохимикатов и синтетических красителей для текстильных волокон.

Целью настоящей работы является исследование реакции восстановления 2,4-, 2,5-, 2,6-ДНФ на палладиевом нанесенном катализаторе, выбор оптимальных условий процесса для получения ДАФ с высоким выходом.

В работе использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), основная часть которой - усовершенствованный автоклав Вишневого (общий объем - 60 мл) из титана ВТ-3 с герметичным электроприводом (интенсивность перемешивания - 40 тыс.Ре). Обогрев автоклава осуществляли электропечью (хромель-копелевая терморпара) и ИРТ. В работе применяли каталитические системы на основе палладия, нанесенного на окись алюминия и изопропанол в качестве растворителя. Исследовалось восстановление химически чистых, предварительно очищенных пере-кристаллизацией 2,4-, 2,5-, 2,6-ДНФ. В качестве методов анализа использовали диазометрическое титрование, ИКС, по окончании опыта также определялись физические константы и масса образуемого продукта. Для характеристики катализаторов использовали различные физико-химические методы исследования.

Установлено, что ДНФ, как о-нитрофенолы и нитроанилины, восстанавливаются с гораздо меньшими скоростями, чем нитробензол (НБ). По уменьшению начальной скорости восстановления и к моменту поглощения 1 моль водорода нитросоединения образуют ряд: НБ > 2,6-ДНФ > 2,5-ДНФ > 2,4-ДНФ.

Влияние давления водорода на восстановление ДНФ изучено в интервале 0,5-4,0 МПа (для 2,4- и 2,6-ДНФ) и 0,5-2,0 МПа - для 2,5-ДНФ. При всех значениях давления водорода при восстановлении 2,4-ДНФ поглощается теоретически рассчитанное количество водорода - 6 моль, выход 2,4-ДАФ - 98-99%. Количество поглощенного водорода при восстановлении 2,6-ДНФ при 1,0-4,0 МПа соответствует 6 моль водорода, тогда как при 0,5 МПа поглощается 90% от теоретически рассчитанного количества водорода, что, по-

видимому, связано с недостатком водорода на поверхности катализатора. Продолжительность реакции для 2,6-ДНФ во всех случаях больше, чем для 2,4-ДНФ, и она уменьшается с увеличением давления водорода в 3,7 раз. Выход 2,6-ДАФ возрастает от 87,5% при 0,5 МПа до 98% при 1,0-4,0 МПа. При восстановлении 2,5-ДНФ только при 2,0 МПа поглощается 6 моль водорода (выход 2,5-ДАФ-98%), при 0,5 и 1,0 МПа происходит недопоглощение теоретически рассчитанного количества водорода. Продолжительность восстановления 2,5-ДНФ (230-240 мин.) выше, чем для остальных ДНФ. Порядок реакции по водороду не зависит от строения ДНФ и для всех изомеров, согласно зависимости $\lg W$ от $\lg (p_{H_2})$, первый. Влияние температуры на процесс восстановления ДНФ изучено при 1,0 МПа (для всех ДНФ) и при 3,0 МПа (2,6 ДНФ). Выявлено, что температура не изменяет форму кинетических кривых, но значительно увеличивает скорости восстановления ДНФ (Таблица).

Таблица – Влияние температуры на процесс восстановления ДНФ ($P=1,0; 3,0$ МПа, $q=0,1$ г, $A_{H_2}=1600$ см³)

Р, МПа	Т,К	ДНФ	Продолжительность реакции, мин.	Выход ДАФ, %
1,0	293	2,4-	70	98
1,0	293	2,5-	240	94
1,0	293	2,6-	135	98
1,0	293	2,5-	80	96
1,0	323	2,4-	68	98
1,0	323	2,5-	50	98
1,0	323	2,5-	120	98
1,0	333	2,6-	60	99
1,0	333	2,5-	37	99
1,0	333	2,6-	118	99
3,0	343	2,6-	110	99
3,0	323	2,6-	90	98
1,0	323	2,6-	88	98
3,0	333	2,6-	70	99

Значения кажущихся энергий активации для 2,4- и 2,6-ДНФ к моментам поглощения 1 и 4 МН₂ одинаковы: для 2,4-ДНФ в пределах 27-29 кДж/моль, для 2,6-ДНФ-22-24 кДж/моль (1,0 МПа) и 27-28 кДж/моль (3,0 МПа). Для 2,5-ДНФ примерно одинаковые значения кажущейся энергии активации по значениям начальной скорости восстановления и к моменту поглощения 1МН₂:16-20 кДж/моль, к 4 МН₂ же - 35-36 кДж/моль. Существенное различие в значениях кажущихся энергий активации, вероятно, обусловлено влиянием образующегося 2,5-ДАФ на процесс восстановления непрореагировавшего к этому времени 2,5-ДНФ. Форма кинетических кривых при увеличении концентрации ДНФ не изменяется. Выход ДАФ также не зависит от концентрации гидрируемого соединения.

Таким образом, взаимное расположение нитрогрупп в ароматическом кольце влияют на скорость восстановления ДНФ, продолжительность реакции и выход ДАФ. Изменяя условия процесса, можно получить до 94-99% целевого продукта в сравнительно мягких условиях. Производительность катализаторов (кг амина /ч г-атом металла) составляет: для 2,4-ДНФ-36,0-65,0; для 2,6-ДНФ-20,0-33,0; для 2,5-ДНФ-42,0-63,0.

Резюме

*Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т.,
Қасенова Д.Ш., Байтазин Е., Қалықбердиев М., Фролова О.*

СУТЕКТИҢ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМЫНДА ДИНИТРОФЕНОЛДАРДЫ СУТЕКТЕНДІРУДІ ЗЕРТТЕУ

2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофенолдарды палладий катализаторында сутектендіру процестің өту жағдайын кең аумақта өзгерте отырып зерттелді. Реакция реті және белсендіру энергиясы анықталды. Динитрофенол-дарды 94-99%-ға дейін синтездеудің оңтайлы жағдайы таңдалынды.

Тірек сөздер: сутектендіру, динитрофенол, палладий, катализатор.

Summary

Sassykova L.R., Massenova A.T., Basheva Zh.T.,

Kassenova D.SH., Baitazzin E.A., Kalykberdyev M.K., Phrolova O.

RESEARCH OF DINITROPHENOLS REDUCTION AT THE RAISED PRESSURE OF HYDROGEN

Reduction of 2,4, 2,5, 2,6-dinitrophenols on the palladium the catalyst was studied at a wide variation of conditions of process. The orders of reaction and seeming energies of activation are defined. The optimum conditions for synthesis of the diamino phenols to 94-99 % were are choosen.

Keywords: reduction, dinitrophenol, palladium, catalyst.

Поступила 22.05.2013 г.