N E W S
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ISSN 2224-5286
Volume 2, Number 410 (2015), 54 – 57

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

I. A. Kuksina[1], L. R. Sassykova[2], Sh. Kubekova[1]

[1]K. Satpaev Kazakh National Technical University, Almaty, Kazakhstan,
[2]D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: larissa.rav@mail.ru

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

Abstract. The precipitated catalysts on the basis of Pt and Pd are prepared and tested in the process of hydrogenation of mono-nitrocompounds of aromatic row. The contents of the catalytic compositions and the process conditions, allowing to synthesize aniline and aminophenols with an yield about 85-99 % in the soft conditions are selected.

УДК 541.524:547.546

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОФЕНОЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩЕНИЕ I

И. А. Куксина[1], Л. Р. Сасыкова[2], Ш. Н. Кубекова[1]

[1]Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,
[2]АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

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

Аннотация. Приготовлены нанесенные катализаторы на основе Pt и Pd и испытаны в процессе гидрирования мононитросоединений ароматического ряда. Подобраны составы каталитических композиций и условия процесса, позволяющие синтезировать анилин и аминофенолыс выходом до 85-99% в мягких условиях.

Ароматические моно-, ди- и полиамины благодаря их высоким реакционным свойствам находят широкое применение при производстве различных соединений: синтетических красителей и волокон, фотохимикатов, стабилизаторов топлива и присадок к смазочным маслам, химических средств защиты растений, сорбентов, лекарственных препаратов и др. Синтез аминов путем каталитического гидрирования соответствующих нитросоединений – наиболее перспективный способ [1]. Гидрирование нитросоединений может быть осуществлено в паровой и жидкой фазах. При получении аминов в паровой фазе требуется использование высоких температур (до 573-623 K), часть нитросоединений может претерпевать разложение. Синтез в паровой фазе также может осложняться гидрированием ароматического кольца, что снижает селективность процесса. В этих условиях могут происходить реакции осмоления и дезаминирования, что существенно дезактивирует катализатор. Использование же жидкофазного каталитического восстановления нитросоединений позволяет проводить процесс при достаточно низких температурах, что приводит к значительному снижению затрат электроэнергии и взрывоопасности системы. Этот метод синтеза

аминов – более экологически чистый, при этом целевые продукты-амины – получаются с достаточно высокими выходами. Надо отметить, что в любом случае, процесс восстановления нитросоединений очень сложен, многостадиен, при этом требуется тщательный подбор активных селективных и достаточно стабильных катализаторов, а также условий процесса – температуры, растворителя и давления водорода.

Анализ литературы глубиной 25 лет [2, 3] показывает большое число исследований по восстановлению нитробензола до анилина и недостаточность изучения гидрирования некоторых нитросоединений, в частности, нитрофенолов, которые и были выбраны нами в качестве объектов исследования. Для изучения кинетики и механизма процесса гидрирования ароматичеких нитросоединений до соответствующих аминов были использованы хроматографически чистые, предварительно перегнанные в вакууме или очищенные перекристаллизацией нитробензол (НБ) и пара- и орто-нитрофенолы (п-НФ, о-НФ), физико-химические данные которых соответствовали справочным [4]. В качестве растворителей применяли дистиллированную воду и спирты C_2-C_5 марки «ХЧ». Использовали электролитичекий водород из баллона (99,8%), и гелий (99,992) из баллонадля хроматографичекого анализа как газ-носитель. Процесс гидрирования при повышенном давлении водорода исследовали на кинетической установке высокого давления (КУВД), основной частью которой является усовершенствованный автоклав Вишневского, с общим объемом 60 $см^3$из титана ВТ-3 с герметичным электроприводом и турбинной мешалкой. Обогрев автоклава проводится электропечью с помощью хромель-копелевой термопары с точностью ± 2 К. Устройство автоклава позволяет брать пробы на анализ без нарушения равновесных условий опыта.

В работе были приготовлены катализаторы на основе Pt и Pd, путем нанесения соответствующих соединений на γ-Al_2O_3и уголь (С) методом пропитки. Для предотвращения гидролиза при использовании $PdCl_2$в раствор добавляли раствор NaCl. При синтезе Pd–Pt катализаторов в некоторых случаях применяли 2%-ный раствор Na_2CO_3. Катализаторы тщательно отмывали от ионов хлора (контроль по реакции с $AgNO_3$). Далее проводилась процедура восстановления катализаторов в токе водорода при T = 473 K в кварцевой печи. Кроме того, катализаторы, помещенные в автоклав, непосредственно перед каждым опытом довосстанавливались в среде растворителя в течение 30 мин. в условиях опыта. Физико-химическими методами исследования установлено, что катализаторы на основе Pd, нанесенного на уголь, имеют удельную площадь поверхности в пределах 800-850 $м^2$/г, катализаторы на основе Pdи Pd-Pt – 208-290 $м^2$/г. Основной диаметр частиц – 4-16 нм.

Основными методами анализа в настоящем исследовании были газо-жидкостная хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГЖХ), диазометрическое титрование. Инфракрасная спектроскопия (ИКС). Оценку точности кинетических измерений проводили с помощью критерия Кохнера [5].

Литературный поиск показывает, что гидрирование ароматических нитрофенолов до соответствующих аминов изучалось небольшим числом исследователей, в основном, при атмосферном давлении [5].

При определении области протекания реакции были проведены опыты с различными навесками катализаторов. Обнаружено, что с увеличением навески катализатора от 0,03 до 0,3 г – в 7-8 раз возрастает скорость восстановления НБ и НФ. Во всех случаях скорость гидрирования ароматических нитросоединений оказалась прямо пропорциональна увеличению навески катализатора. Этот фактор является одним из признаков протекания реакции во внешне-кинетической области. Предварительными опытами нами было установлено, что среди используемых нами растворителей (дистиллированная вода, спирты C_2-C_5) для гидрирования НФ на Pd-катализаторе наиболее подходит изо-пропанол, а на Pd –Pt и Pt-катализаторах-этанол. Эти растворители в дальнейшем и были использованы для изучения процесса гидрирования при различных давлениях и температурах. Хроматографический анализ показал, что механизм превращения ароматических нитросоединений (гидрогенизационный) идентичный для всех растворителей. При использовании дистиллированной воды и спиртов C_4-C_5были замечены наименьшие выходы соответствующих ароматических аминов при восстановлении нитросоединений на Pd –Pt и Pt-катализаторах. При использовании изо-пропанола для этих катализаторов выход целевых аминов уменьшался за счет побочных реакций, в частности, дальнейшего продолжения процесса восстановления по арома-