

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА
ДО АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ
RU КАТАЛИЗАТОРОВ**

**А.Е. Филатова^{1,2}, А.М. Сульман¹, Е.И. Шиманская¹,
О.В. Гребенникова¹, М.А. Монжаренко¹**

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Реакция каталитического гидрирования нитробензола, является наиболее популярной химической реакцией получения анилина для производства полиуретанов, резины, различных фармацевтических препаратов, а так же для производства пестицидов и гербицидов. Данную реакцию в промышленности проводят в газовой фазе в присутствии катализаторов с нанесенными металлами такими как Cu или Ni в среде водорода H₂ около или чуть выше атмосферного давления (0.1-0.5 МПа) при высоких температурах около 523 К. Так же данную реакцию проводят при более высоких давлениях (1 - 4 МПа) и температуре около 323 К с использованием металлических катализаторов (с нанесением Ni, Pt, Pd) и органических растворителей с H₂ в жидкофазной среде. Однако не была достигнута высокая селективность данного процесса в указанных условиях.

Исследование свойств сверхсшитого полистирола взятого в качестве носителя для катализатора с металлической активной фазой в условиях данной реакции позволяет увеличить селективность данного процесса и конверсию. Кроме того исследование кинетики процесса каталитического гидрирования нитробензола, позволяет более полно понять поведение полимерного носителя марки MN 270 в условиях протекания реакции.

Ключевые слова: нитробензол, анилин, катализатор, сверхсшитый полистирол.

Производство анилина является одним из важнейших химических направлений промышленности. Это обусловлено тем, данное вещество является сырьем для синтеза полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов.

Реакцию каталитического гидрирования нитробензола до анилина в промышленности чаще всего проводят в газовой фазе в присутствии катализаторов с нанесенными металлами такими как Cu или Ni в среде водорода H₂ около или чуть выше атмосферного давления (0.1-0.5 МПа) при высоких температурах около 523 К [1-5]. Кроме того, проведение

данной реакции возможно и при более высоких давлениях (1 - 4 МПа) и температуре около 323 К с использованием металлических катализаторов (с нанесением Ni, Pt, Pd) и органических растворителей с H₂ в жидкофазной среде. Однако, результаты проведения данных реакций до настоящего времени не позволили получить значения высокой селективности в указанных условиях.

Изучение свойств сверхсшитого полистирола в качестве носителя активной фазы катализатора, является одним из актуальных направлений научных исследований [6-9]. Коллектив ученых в своих работах [10-13] представил данные исследований, которые и показали высокую эффективность катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN 270 с нанесенным рутением.

Для использования сверхсшитого полистирола в качестве носителя активной фазы в промышленных процессах необходимо его более детальное изучение. А именно необходимо провести исследование кинетики реакции гидрирования нитробензола до анилина, а так же подбор оптимальных реакционных условий данного процесса. В данной работе приводятся результаты исследований каталитического гидрирования нитробензола до анилина в присутствии катализатора на основе сверхсшитого полистирола марки MN 270 с нанесенным Ru.

В работах [12-14] представлены методики приготовления катализатора с 3 % Ru / MN 270, а так же представлены результаты физико-химических исследований. Реакция каталитического гидрирования нитробензола проводилась в реакторной системе фирмы Parr Series 5000 Multiple Reactor System. Проведение стандартного эксперимента состояло из следующих этапов: 1) в реактор загружали исследуемый катализатор, нитробензол и изопропиловый спирт; 2) реактор с реакционной смесью внутри, герметично закрывали; 3) продували азотом под давлением 2 МПа; 4) проводили нагрев смеси в атмосфере азота; 5) при достижении температуры реакции подавали газообразный водород и проводили гидрирование нитробензола.

Исследование кинетики каталитического гидрирования нитробензола проводили в несколько этапов. Первый этап представлял собой предварительные исследования реакции каталитического гидрирования нитробензола до анилина в присутствии катализатора 3% Ru / MN270. Данные исследования проводились, для определения области протекания данной реакции. Для этого были проведены эксперименты в интервале температур от 160 до 190 °С с шагом 10 °С и начальной концентрацией нитробензола (C₀) от 0.12 до 0.48 моль/л, в присутствии рутениевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола с оптимальным значением концентрации (C_к) 7.42·10⁻⁴ моль Ru/л и давлении водорода 2 МПа. Полученная температурная зависимость конверсии нитробензола в анилин представлена на рис. 1.

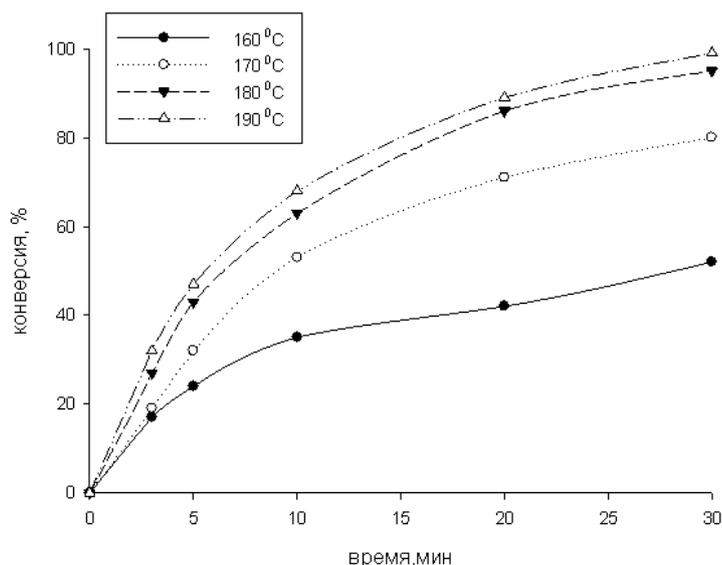


Рис. 1. Графики зависимости конверсии нитробензола анилина от времени при различных температурах (C_0 0.24 моль/л, C_k $7.42 \cdot 10^{-4}$ мольRu/л, τ 30 мин, P_{H_2} 2 МПа)

На втором этапе исследования были проведены эксперименты с начальной концентрацией нитробензола (C_0) в интервале от 0.12 до 0.48 моль/л с шагом 0.12 моль/л (Рисунок 2). Результаты проведенных исследований были использованы в качестве базы данных для проведения математического моделирования кинетики селективного гидрирования нитробензола.

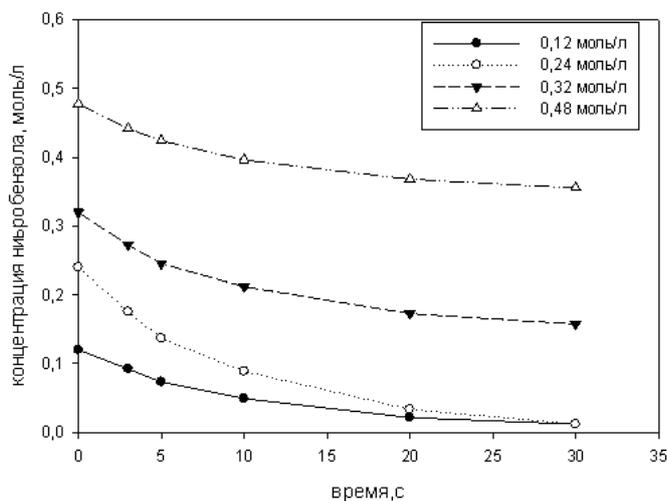


Рис. 2. Графики зависимости концентрации нитробензола от времени реакции, при варьировании начальной концентрации нитробензола (C_k $7.42 \cdot 10^{-4}$ мольRu/л, T 180 °C, τ 30 мин, P_{H_2} 2 МПа)

Результаты анализа реакционной смеси после проведения процесса показали, наличие исходного нитробензола в составе, а так же наличие продукта реакции анилина. Так как реакция гидрирования нитробензола протекает с высоким значением селективности, то в ходе проведенного исследования было принято решение считать, что промежуточные стадии проходят быстро и не являются лимитирующими. Предполагаемый маршрут реакции представлен на рис. 3.

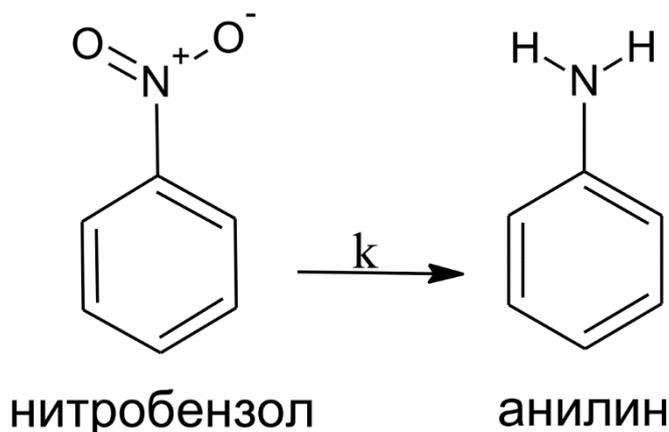


Рис. 3. Маршрут реакции гидрирования нитробензола до анилина

На основании полученных экспериментальных данных методом обратного интегрирования было рассчитано порядка 14 математических моделей. Из всех рассчитанных вариантов дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель (1), в которой экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной кривой.

$$W_{\text{общ}} = W_1 + W_2 = \left(K_3 \frac{K_1}{K_{-1}} + K_4 \frac{K_2}{K_{-2}} \right) [H_2] [A] [C_6H_5NO_2] \quad (1)$$

где где K_i , K_{-i} — константы равновесия, $C_6H_5NO_2$ — нитробензол, H_2 — парциальное давление водорода, A — концентрация металла, активных центров.

Выбранная математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрирования нитробензола. Полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования нитробензола в присутствии 3% Ru/СПС MN 270. В выбранной модели предполагается отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе.

Кроме того в работе были проведены исследования стабильности синтезированного катализатора. Данные исследования проводили путем

повторного использования катализатора. Результаты представлены на рисунке 4. Данные результаты показывают, что после десяти повторных циклов конверсия нитробензола и селективность по анилину практически не снижается, что может свидетельствовать о стабильности синтезированного катализатора.

В представленной работе, была изучена реакция каталитического гидрирования нитробензола в присутствии рутениевого катализатора на основе СПС 3% Ru/ MN270.

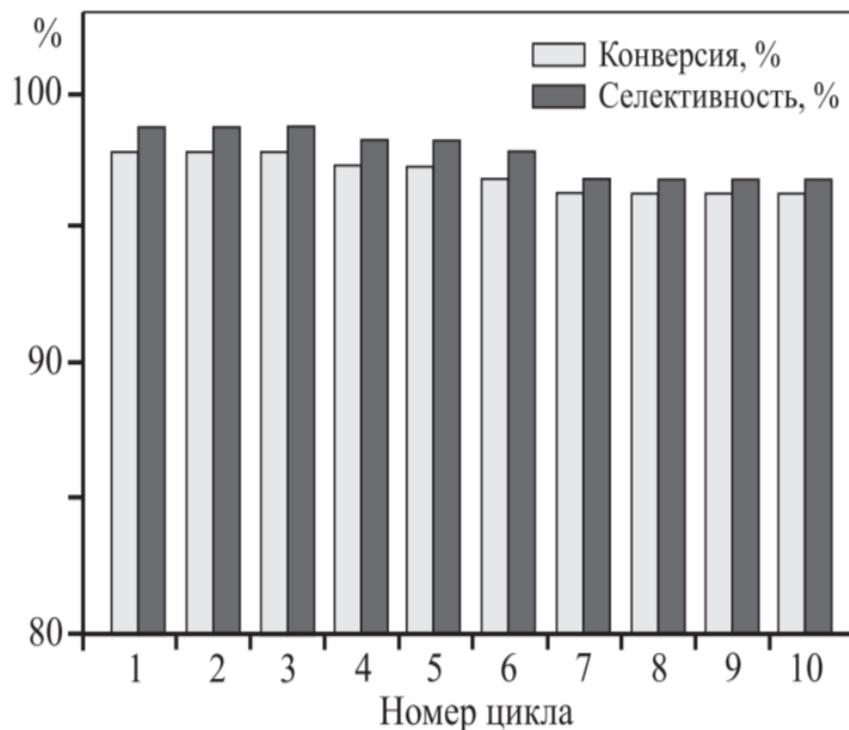


Рис. 4. Исследование стабильности катализатора

В результате чего, были определены оптимальные параметры проведения реакции: соотношение моль Ru/моль НБ 0,03/1, в качестве растворителя был взят изопропиловый спирт, начальная концентрация нитробензола C_0 0,24 моль/л, концентрация активной фазы катализатора C_k $7.42 \cdot 10^{-4}$ моль Ru/л, время протекания реакции 30 минут, парциальное давление P_{H_2} 2 МПа, температура протекания реакции T 180 °С, интенсивность перемешивания 1100 об/мин. В указанных условиях была получена селективность по анилину 98% и конверсия нитробензола 97%. Исследуемый катализатор 3%-Ru/ MN270 показал высокую активность и

стабильность, что важно для его применения в промышленных масштабах.

Список литературы

1. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. // Chem. Commun. 2005. p. 522–524.
2. Fujita Sh., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // The Journal of Supercritical Fluids. 2011. 60. p. 106-112.
3. Verho O., Gustaffson K.P.J., Nagendiran A., Tai C.W., Backvall J.E. // ChemCatChem. 2014. 6. p. 3153–3159.
4. Полотнюк О.-В.Я. // Катализ в промышленности. 2013. №4 с. 55-80.
5. Westerhaus F.A., Jagadeesh R.V., Wienhofer G., Pohl M.M., Radnik J., Surkus A.E., Rabeah J., Junge K., Junge, H., Nielsen M. et al. // Nat. Chem. 2013. 5. p. 527–543.
6. Sulman M., Doluda V., Grigoryev M., Manaenkov O., Filatova A., Molchanov V., Sidorov A., Bykov A., Shkileva I., Sulman A., Stein B., Matveeva V. // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. 2015. 10 (3). p. 313-323.
7. Tsyurupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A. // International Journal of Polymeric Materials. 2003. V. 52. p. 403.
8. Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. С. Вып.1. С. 75.
9. Qingquan L. // Macromol. Chem. Phys. 2010. V. 211. p. 1012.
10. Sapunov V.N., Grigoryev M.Ye., Sulman E.M., Konyaeva M.B., Matveeva V.G. // J. Phys. Chem. A. 2013. 117. p. 4073–4083.
11. Sulman E.M., Grigorev M.E., Doluda V.Yu., Wärnå J., Matveeva V.G., Salmi T., Murzin D.Yu. // Chemical Engineering Journal. 2015. 282. P. 37-44.
12. Matveeva V.G., Sulman E.M., Manaenkov O.V., Filatova A.E., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Sulman M.G., Rebrov E.V. // Catalysis Today. 2017. 280. p. 45-50.
13. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Быков А.В., Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Сульман Э.М. // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 6. С. 54-58.
14. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю., Тянина А.А., Петрова А.И., Сульман Э.М., Матвеева В.Г. // «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика». 2016. Том 11. № 3. С. 10-16.

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); доцент кафедры биохимии и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: afilatowa@mail.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

СУЛЬМАН Александрна Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: alexsulman@mail.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: olechkamatveeva@mail.ru

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 2 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE REACTION OF CATALYTIC HYDROGENATION OF NITROBENZENE TO ANILINE IN THE PRESENCE OF RU CATALYSTS

**A.E. Filatova^{1,2}, A.M. Sulman¹, E.I. Shimanskaya¹,
O.V. Grebennikova¹, M.A. Monzharenko¹**

¹ *Tver State Technical University, Tver*

² *Tver State University, Tver*

The catalytic hydrogenation reaction of nitrobenzene is the most popular chemical reaction for the production of aniline for the production of polyurethane rubber, various pharmaceuticals, as well as for the production of pesticides and herbicides. In industry, this reaction is carried out in the gas phase in the presence of catalysts with deposited metals such as Cu or Ni in a hydrogen H₂ medium near or slightly above atmospheric pressure (0.1-0.5 MPa) at high temperatures of about 523 K. This reaction is also carried out at higher pressures (1-4 MPa) and a temperature of about 323 K using metal catalysts (with the application of Ni, Pt, Pd) and organic solvents with H₂ in a liquid-phase medium. However, the high selectivity of this process has not been achieved under these conditions.

The study of the properties of super-crosslinked polystyrene taken as a carrier for a catalyst with a metallic active phase under the conditions of this reaction makes it possible to increase the selectivity of this process and conversion. In addition, the study of the kinetics of the catalytic hydrogenation of nitrobenzene makes it possible to more fully understand the behavior of this carrier under the conditions of this reaction.

Keywords: *nitrobenzene, aniline, catalyst, super-crosslinked polystyrene.*

Дата поступления в редакцию: 13.05.2024.

Дата принятия в печать: 16.05.2024.