

УДК 544.473: 544.478.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

А.А. Тянина, А.Е. Филатова, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Работа посвящена изучению влияния изменения температуры на процесс газофазного гидрирования нитробензола до анилина в метаноле с использованием Ni-содержащего катализатора.

Ключевые слова: анилин, каталитическое гидрирование, нитробензол, хроматография.

Процесс получения анилина восстановлением нитробензола открыл путь создания современной промышленности органических красителей. Кроме того, анилин используется в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1]. Гидрирование нитробензола является сложным каталитическим процессом, сопровождающимся образованием побочных продуктов, представленных на рис. 1.

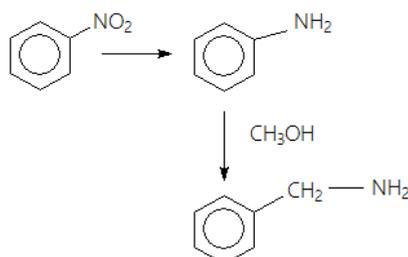


Рис. 1. Схема гидрирования нитробензола

В настоящее время особое внимание уделяется магнитно-разделяемым катализаторам. Их использование позволяет упрощать стадию отделения катализатора от реакционной смеси, что значительно уменьшает себестоимость целевого продукта, делает процесс энергосберегающим [2]. В данной статье приводится сравнение результатов каталитического гидрирования нитробензола в метаноле с использованием Ni/СПС катализатора при различной температуре.

Для исследования процесса гидрирования нитробензола был использован катализатор, содержащий 0.34 % Ni, импрегнированный в матрицу сверхсшитого полистирола.

Реагенты: нитробензол ч.д.а (Merck Schuchardt OHG, S 6568270 308); водород (по ГОСТ 6709-72), сорт I; азот (по ГОСТ 9293-78) сорт I, метанол (ГОСТ 2222-95).

Каталитическое гидрирование нитробензола проводилось на установке Parr Series 5000 Multiple Reactor System [3]. Она состоит из 6 стальных термостатируемых реакторов, имеющих штуцеры для продувки, подачи инертного газа и отбора проб. Перемешивание производится магнитной мешалкой, приводимой в движение электродвигателем (максимальное число оборотов в минуту – 1600). Контроль за давлением производится с помощью датчиков давления. Термостатирование реактора осуществляется программируемым нагревательным элементом. Точность поддержания температуры составляет 0.1 °С.

Стандартный эксперимент проводили следующим образом. Колбу с навеской катализатора, нитробензола и метанола продували три раза 100 мл азота под давлением 2 МПа, затем нагревали до необходимой температуры в атмосфере азота и подавали газообразный водород. Гидрирование нитробензола в среде осуществлялось в следующих условиях: температура 120, 130 и 150 °С, концентрация катализатора 0.015 моль/л, парциальное давление водорода 2 Мпа, концентрация нитробензола 0.064 моль/л.

Качественная и количественная идентификация полупродуктов синтеза проводилась методом газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием веществ. Для этого использовали газовый хроматограф GS-2010 (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой HP-1MS 100 м x 0.25 мм x 0.25 мкм, эффективность которой составляла 4 300 теоретических тарелок по пентадекану, и газовый одноквадрупольный масс-спектрометр GSMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Концентрации нитробензола и анилина определяли по стандартным веществам и соответствующим калибровочным зависимостям с использованием дифениламина в качестве внешнего стандарта [4].

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости влияния температуры на конверсию нитробензола, селективность процесса гидрирования нитробензола. При использовании исходного катализатора при температуре 150 °С конверсия возрастает резко и выходит на полку, достигая максимума 100 %. При понижении температуры в остальных случаях показатели конверсии возрастают неравномерно и только к 120-й мин опыта достигают максимума. В случае протекания реакции при температуре 150 °С наблюдается равномерное изменение селективности в пределах 75–98 %. При

пониженной температуре селективность процесса резко достигает 100 % к 3-й мин, но затем изменяется скачкообразно, не превышая достигнутого значения. С повышением температуры при использовании Ni-СПС катализатора значительно возрастает выход анилина (рис. 3). Выход продукта растет линейно, и во всех случаях максимум приходится на 120-ю мин реакции, достигая 80–90 %, однако среднее значение выхода в разы лучше при температуре 150 °С.

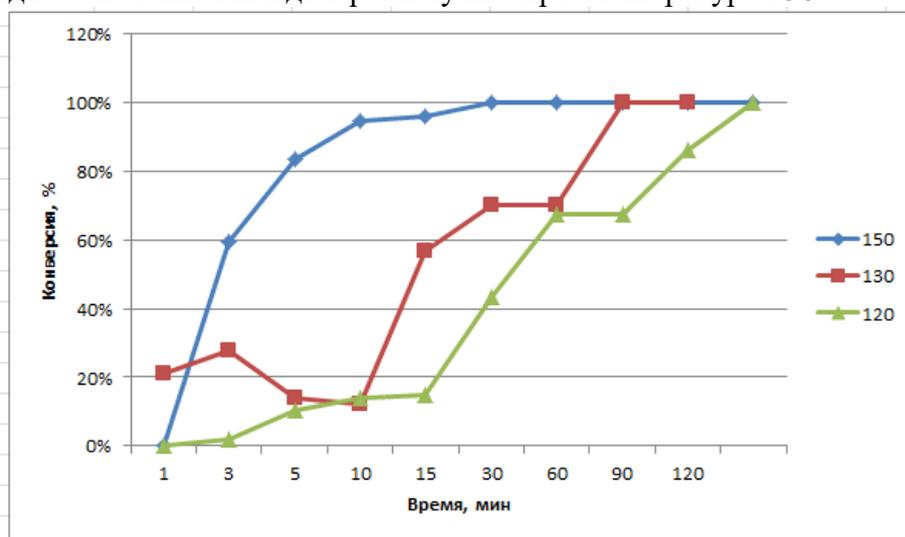


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию нитробензола

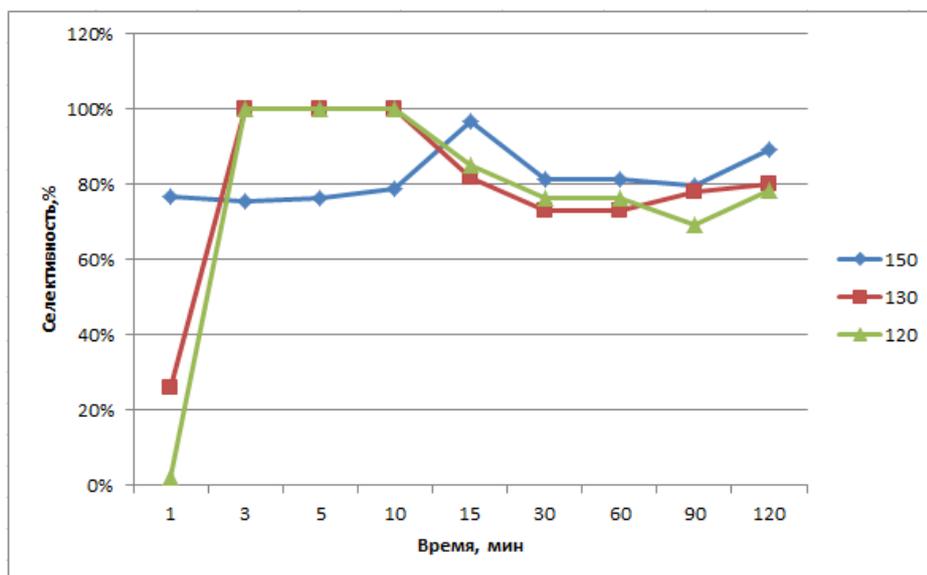
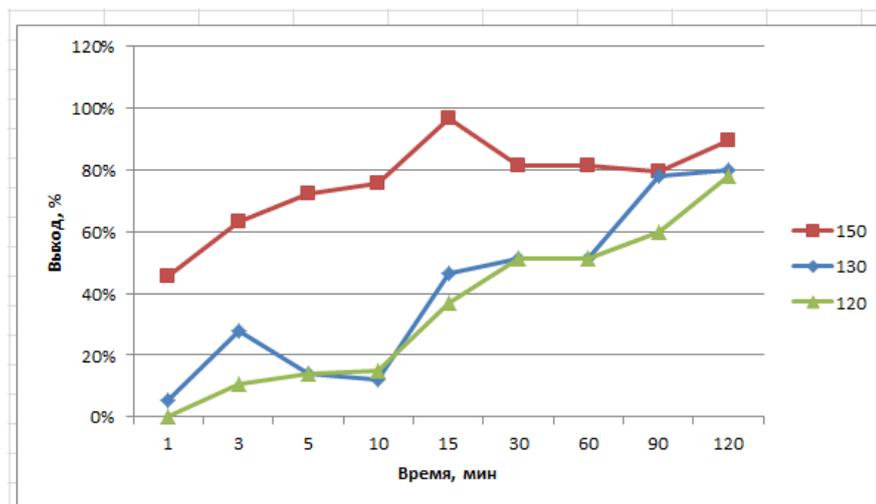


Рис. 3. Влияние температуры на селективность процесса



Р и с . 4. Зависимость выхода анилина от температуры

Реакции гидрирования нитробензола до анилина в большинстве случаев протекают в мягких условиях, поэтому процесс был проведен при критических температурах. Исследование показало, что большая активность катализатора наблюдается при температуре 150 °С. Показатели селективности и конверсии самые стабильные и максимальны также при температуре 150 °С. В ходе гидрирования были обнаружены побочные продукты – аминотолуол и метиланилин. По итогам исследования было принято решение проводить синтез при сверхкритических температурах.

Список литературы

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // J. Supercritical Fluids. 2011. V. 60. P. 106–112.
2. Lu A.-H., Salabas E.L., Schueth F. // Andrew. Chim. Int. End. And references therein. 2007. V. 46. P. 1222–1244.
3. /Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю. // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 5. С. 76–78.
4. Wang J., Yuan Z., Nie R., Hou Z., Zheng X. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 4664–4669.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE HYDROGENATION OF NITROBENZENE

A.A. Tyanina, A.T. Filatova, V.Y. Doluda, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

Current work is devoted to the study of the influence of the of temperature changes on the process of gas-phase hydrogenation of nitrobenzene to aniline in methanol using a Ni-containing catalyst.

Keywords: *aniline, catalytic hydrogenation of nitrobenzene, chromatography.*

Об авторах:

ТЯНИНА Анастасия Александровна – аспирант кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет (ТвГТУ), e-mail: AnastasiyaTyanina@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТвГТУ, e-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации и сертификации, ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru