

21. Лефедова О.В. Дисс. ... докт. хим. наук. Иваново, 2002, 332 с.
22. Атиф Аль Зиддин Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 1999, 141 с.
23. Кротов А.Г., Лефедова О.В., Антина Л.А. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 1, с. 41—45.
25. Фрейндлин Л.Х., Литвин Е.Ф., Чурсина В.М. В сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970, с. 59—62.
26. Литвин Е.Ф., Козлова Л.М., Шапиро А.Б. В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1974, с. 75—77.
27. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В. В сб.: Химические технологии. М.: РХТУ, 2003, с. 387—392.
28. Клопман Г. Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир, 1977, 227 с.
29. Жубанов К.А., Сокольский Д.В., Максимова Н.А. Матер. IV всес. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1974, ч. 1, с. 170—173.
30. Куземабаева К.К., Максимова Н.А., Жубанов К.А., Шуматова Н.Ф. В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1974, с. 174—178.
31. Виноградов С.В., Улитин М.В. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 4, с. 651—655.
32. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. В сб.: Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов в катализе и современной технике. Иваново, 1991, с. 67—70.
33. Немцева М.П. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 1998, 162 с.
34. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Немцева М.П. Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 1, с. 70—74.
35. Лефедова О.В., Немцева М.П., Зуенко М.А. Там же, 2004, т. 78, № 6, с. 1015—1020.
36. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2005, т. 48, № 7, с. 62—73.
37. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 294—315, 417—468.
38. Зуенко М.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005, 132 с.
39. Кротов А.Г., Лефедова О.В., Антина Л.А. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 1, с. 41—45.
40. Лефедова О.В., Ерыкалова Т.А., Гостикин В.П. Там же, Иваново, 1979, с. 55—58.
41. Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Шутенко О.С. Там же, Иваново, 1976, с. 51—55.
42. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Волкова Н.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 51—53.
43. Лефедова О.В., Муравьева О.Ю. Ж. физ. химии, 1998, т. 72, № 5, с. 829—832.
44. Лефедова О.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1998, т. 41, № 1, с. 46—50.
45. Немцева М.П., Гостикин В.П., Ситкин Н.В., Попов Л.К. Там же, 1990, т. 33, № 12, с. 98—102.
46. Бабнеев А.Д., Гостикин В.П., Долгов С.Н. В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1976, № 3, с. 38—43.
47. Комаров С.А., Гостикин В.П., Лефедова О.В., Белоногов К.Н. Там же, Иваново, 1980, с. 71—73.
48. Комаров С.А., Орехова Т.И. Там же, Иваново, 1978, с. 87—90.
49. Авт. свид. СССР № 539030, МКИ С 07 С 87/60. Бюл. изобр., 1976, № 9.
50. Заявка № 1494824 (Великобритания), МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.
51. Заявка № 1494826 (Великобритания), МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.
52. Патент США № 3978074, МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1977, 11Н270П.
53. Заявка № 0259530 (ЕПВ), МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1989, 6Н120П.
54. Патент США № 5187289, МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1994, 17Н92П.
55. Заявка № 1494823 (Великобритания). МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.

УДК 542.973: 547. 546: 547. 55

## Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных катализаторах

А. И. Козлов, В. Л. Збарский

*АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ КОЗЛОВ — кандидат технических наук, доцент Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Область научных интересов: катализаторы и каталитические процессы, технология синтеза нитросоединений.*

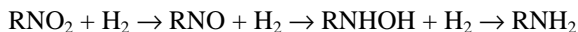
*ВИТОЛЬД ЛЬВОВИЧ ЗБАРСКИЙ — кандидат химических наук, доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева. Область научных интересов: химия и технология синтеза нитросоединений.*

*125047 Москва, Миусская пл. д.9., РХТУ им. Д.И. Менделеева, E-mail zbarsky@rctu.ru*

В последние 30 лет процессы каталитического восстановления ароматических нитросоединений водородом практически вытеснили все остальные методы получения ароматических аминов в крупнотоннажных производствах. Учитывая чрезвычайно большие объе-

мы промышленного выпуска анилина и толуиленаминов, суммарное производство которых в мире составляет 3—4 млн. т/год [1, 2], проблему совершенствования технологии получения этих соединений можно считать актуальной.

Результаты изучения механизма и кинетики восстановления ароматических нитросоединений [3—8] дают основания рассматривать как наиболее вероятную схему процесса, включающую три стадии с переносом двух электронов и двух протонов на каждой из них:



Согласно схеме Габера—Лукашевича в реакции на каждой стадии восстановления участвует одна молекула водорода (в расчете на одну молекулу гидрируемого соединения). Однако в случае каталитического восстановления нитробензола не удается выделить или даже обнаружить нитрозобензол, а при гидрировании ди- и полинитросоединений в реакционных смесях не обнаруживаются нитронитрозо- и аминонитроzosоединения, что свидетельствует о более высокой активности нитрозогруппы по сравнению с нитро- и гидроксиламиногруппами. Вероятно, последовательность реакций при восстановлении нитросоединений на металлах платиновой группы и на никеле подобна.

Восстановление нитросоединений можно проводить в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов. В последние годы обеим группам процессов уделялось примерно равное внимание, однако в промышленности используют только твердофазные гетерогенные катализаторы [9—11], что связано со сложностью выделения и регенерации гомогенного катализатора. В данной статье рассмотрены процессы восстановления только на гетерогенных катализаторах, в качестве которых чаще всего применяют металлы VIII группы, а также смешанные катализаторы типа Ni-Cu-Fe.

Суммарную скорость процесса каталитического восстановления определяют диффузия реагентов к поверхности катализатора, адсорбция на этой поверхности, непосредственно химическая реакция, десорбция продуктов реакции и их диффузия в реакционную массу. Скорость, а иногда и направление реакции восстановления зависят от природы металла-катализатора, природы и удельной поверхности носителя катализатора, давления водорода, температуры, концентрации исходного соединения, природы растворителя и др.

При восстановлении водород находится в виде поверхностно-адсорбированного и растворенного в объеме катализатора. В гидрировании различных по строению соединений могут участвовать обе формы водорода [12].

На процесс адсорбции сильное влияние оказывают кислотно-основные свойства поверхности катализатора и восстанавливаемого соединения. Вследствие их взаимодействия водород частично, а иногда и полностью вытесняется с поверхности катализатора. Особенно сильно влияют на адсорбцию водорода высокополярные соединения. Избыток нитробензола не только полностью извлекает водород, но и дезактивирует катализатор, который перестает быть пиррофорным.

При восстановлении молекулы нитросоединений занимают поверхность катализатора и отнимают от нее электроны, образуя анион-радикалы. Последние спо-

собны переходить в раствор и реагировать с любой формой водорода на поверхности катализатора, а также с ионом водорода в растворе.

Скорость гидрирования нитросоединений уменьшается в ряду катализаторов  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ru}$ .

При восстановлении на Pt и Ru нитросоединение вытесняет с поверхности металла-катализатора почти весь атомарно адсорбированный водород. Скорость процесса лимитируется стадией адсорбции водорода. При гидрировании на Ni, Pd, Rh водород присутствует на поверхности катализатора в относительно большом количестве, но поверхность им не насыщена. При изучении влияния давления водорода на скорость процесса было установлено, что она линейно возрастает с увеличением давления и, следовательно, лимитирующей стадией является также адсорбция водорода. Скорость реакции на Pd и Ru достигает максимального значения при 1,0 МПа и в области выше этой величины не зависит от давления водорода.

При рассмотрении вопросов каталитического восстановления нитросоединений водородом необходимо учитывать возможность химического взаимодействия катализатора с восстанавливаемым соединением. С одной стороны, это приводит к образованию побочных продуктов, с другой, — к отравлению катализатора. Так, на никелевом катализаторе нитросоединения могут окислять металл с переводом его в оксид. Наличие адсорбированного водорода, а также простейших растворителей уменьшает вероятность протекания побочных реакций. Это объясняется в частности тем, что энергия активации процессов гидрирования на катализаторах-металлах VIII группы составляет 60—90 кДж/моль, а энергия активации процессов с изменением углеродного скелета ~150 кДж/моль.

Наиболее распространенным катализатором процессов восстановления остается никель Ренея. Его получают путем выщелачивания алюминия из алюмоникелевых сплавов. Разрыв локализованных связей Ni—Al при выщелачивании сопровождается возникновением дырок с высокой акцепторной способностью по отношению к водороду. Поэтому увеличиваются количество и энергия связи сорбированного водорода, удельная поверхность, стабильность катализатора и ряд других параметров. Никель Ренея, полученный из сплавов Ni с Mg или Zn, обладает в большинстве реакций значительно меньшей каталитической активностью.

Скелетный никелевый катализатор имеет структуру металлоского никеля с размерами кристаллов 4—8 нм. Размер кристаллов никеля зависит от температуры выщелачивания, увеличиваясь с повышением температуры. Это очень важно, так как для каждого гидрируемого соединения существует свой оптимальный размер кристалла никеля, например, для нитробензола он составляет 5,9 нм, для фенола — 3,0 нм.

При выщелачивании сплава образуются мелкодисперсные порошки с размерами частиц 10—80 мкм, которые рекомендуется применять в аппаратах с интенсивным перемешиванием. Для получения катализатора с максимальной удельной активностью исходный сплав

измельчают в коллоидной мельнице до размера частиц 0,5—5 мкм. При частичном выщелачивании алюминия получают гранулы сплава, которые находят применение в аппаратах со стационарным катализатором. Для повышения срока службы катализаторов, используемых в стационарном слое, рекомендуется их армировать или помещать в матрицу из легкоформирующегося материала. Пористую матрицу получают из некоторых сортов глины, силикагеля или алюмогеля.

На реакционную способность никеля сильное влияние оказывают условия выщелачивания, в частности температура, которые определяют и активность поверхности, и прочность удерживания водорода. Например, при контакте с никелевым катализатором (выщелоченным при 50 °С) нитробензол в инертной атмосфере извлекает 160 мл H<sub>2</sub>/г катализатора, но последний сохраняет пирофорность и способность адсорбировать водород. Если обработка сплава щелочью проводилась при 105 °С, то нитробензол извлекает 135 мл H<sub>2</sub>/г, и катализатор теряет пирофорность.

При восстановлении нитробензола в реакционной смеси обнаруживается различное количество азобензола. Предполагается, что при недостатке водорода на поверхности катализатора нитробензол вытесняет с поверхности первичные промежуточные продукты, которые, взаимодействуя между собой, образуют азобензол. Повышение давления увеличивает концентрацию водорода на поверхности катализатора и способствует полному восстановлению нитробензола.

Наряду с никелем Ренея, существует ряд других катализаторов на основе никеля, различающихся технологией нанесения металла на носитель, природой носителя и методами обработки полученных составов. Нанесенные катализаторы широко используются в аппаратах как с подвижным, так и стационарным слоем катализатора. Большую роль в их работоспособности (время пробега, долговечность, активность, механическая прочность и т.д.) играет природа носителя. Наиболее распространенными среди носителей являются оксиды кремния и алюминия. Как и в случае никеля Ренея, активность нанесенных никелевых катализаторов определяется условиями осаждения металла, температурой восстановления катализатора и степенью его насыщения водородом. Эти факторы определяют не только физические, но и химические свойства катализатора, так как сильно влияют на связь активных атомов с материалом подложки или даже на вхождение их в химические соединения с элементами подложки.

Независимо от типа никелевых катализаторов (никель Ренея, нанесенные никелевые катализаторы, в том числе и с алюмокальциевой подложкой, гранулы или стационарный слой) их активность в первую очередь зависит от технологии образования частиц. Для нанесенных катализаторов решающую роль играют условия осаждения никеля на поверхность инертной или обладающей промотирующими свойствами добавки и формирование активных центров на этой поверхности.

С увеличением числа акцепторных заместителей в молекуле ароматических нитросоединений сорбция их на поверхности скелетного никелевого катализатора возрастает, уменьшается скорость восстановления, так как заместители препятствуют активации водорода. На платине наблюдается обратная картина. Обнаружено ускоряющее влияние H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> на гидрирование *o*-нитротолуола на никеле Ренея в спиртовой среде.

Восстановление нитросоединений при катализе Pt, Pd и другими благородными металлами, как правило, проводят при умеренных температурах в жидкой фазе (вода, водно-спиртовые смеси, спирты, хлороформ и др.). Так, гидрирование *o*-, *m*- и *n*-нитротолуола в среде изопропанола при 25—60 °С и давлении водорода 0,1 МПа в присутствии палладийсодержащего политриметилломеламина проходит с количественным выходом соответствующих толуидинов. Константа скорости реакции  $k^{298}_{\text{эф}}$  (Pd/C) равна соответственно 24±1, 19±1, 7±1 л/моль, энергия активации 51±5, 57±5 и 129±28 кДж/моль. Проведены также кинетические и термодинамические исследования гидрирования *m*- и *n*-нитротолуолов на платиновой черни.

Подробно изучено каталитическое восстановление динитротолуола водородом в связи с большой практической значимостью этой стадии в производстве толуилндиизоцианата. Показано, что при восстановлении 2,4-динитротолуола в спиртовом растворе в присутствии платины или в водно-спиртовой среде в присутствии палладия продуктами реакции являются 2,4-диаминотолуол, 4-гидроксиламино-2-нитротолуол (4-ГА-2-НТ), 4-амино-2-нитротолуол. Аналогичные продукты получены из 2,6-динитротолуола.

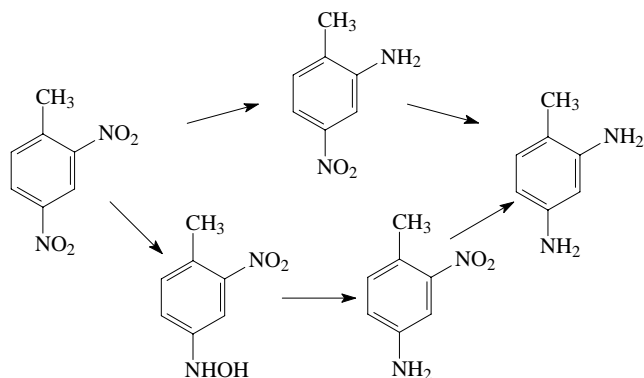
Выполненные в 1970-80-х годах советскими учеными исследования процесса восстановления 2,4-динитротолуола водородом [7, 15] в спиртовых средах показали большое влияние природы катализатора не только на скорость, но и на направление процесса. На традиционном катализаторе — никеле Ренея — восстановление начинается с нитрогруппы, находящейся в положении 4, и последовательно проходит стадии 4-ГА-2-НТ, 4-амино-2-нитро-, 4-амино-2-гидроксиламинотолуола и 2,4-диаминотолуола (нитрозосоединения в реакционных смесях не обнаруживаются; 2-амино-4-нитротолуол не был зафиксирован ни методом ГЖХ, ни ТСХ). Реакция, протекающая до полного исчерпания динитротолуола, имеет нулевой порядок по нитросоединению, что свидетельствует о постоянстве концентрации водорода в зоне реакции и, следовательно, о постоянстве свободной для поглощения водорода поверхности катализатора. Обладающей высокой адсорбционной способностью динитротолуол вытесняет с поверхности катализатора продукты восстановления.

При гидрировании динитротолуола на Ni/SiO<sub>2</sub>-катализаторе [7] сначала восстанавливается нитрогруппа в положении 2, селективность процесса при 60 °С превышает 95%. В качестве стабильных промежуточных продуктов и в этом случае выступают гидроксил-аминопроизводные. Концентрация 2-ГА-4-НТ в первый

период процесса близка к концентрации исходного нитросоединения и значительно превышает концентрацию 2-амино-4-нитротолуола, что говорит о высокой скорости образования гидросиламинопроизводного и значительно меньшей скорости его расходования.

Аналогичная картина наблюдается и для 4-ГА-2-НТ на других катализаторах. Концентрация 2-ГА-4-НТ и 4-ГА-2НТ в реакционной массе зависит от температуры, уменьшаясь при ее повышении.

В обширном кинетическом исследовании реакции каталитического восстановления 2,4-динитротолуола на палладиевом катализаторе (Pd(5%)/C) было установлено [16], что механизм реакции близок к описанному ранее для восстановления на никеле Ренея.



Показано, что в реакционной системе в основном преобладают продукты восстановления 4-нитрогруппы; можно контролировать во времени содержание 4-ГА-2-НТ и 4-амино-2-нитротолуола. Реакция восстановления 2-нитрогруппы протекает значительно медленнее. В кинетических расчетах необходимо учитывать образование 4-ГА-2-НТ, 4-амино-2-нитро- и 2-амино-4-нитротолуола (рис. 1). 2-Амино-4-гидросиламино-

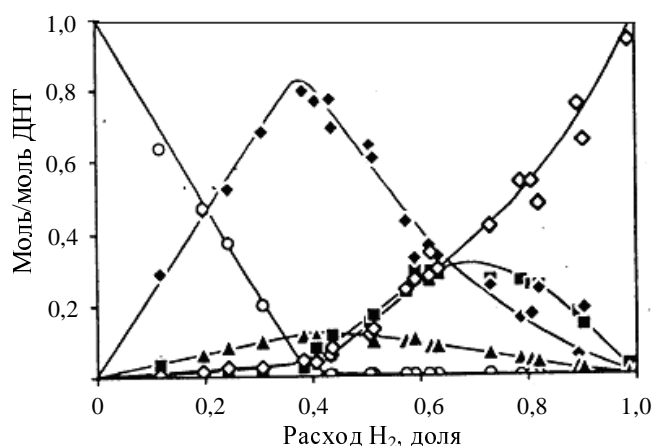


Рис. 1. Изменение концентрации реагентов при восстановлении 2,4-динитротолуола (ДНТ).

○ — 2,4-динитротолуол, ◆ — 4-гидросиламино-2-нитротолуол, ▲ — 2-амино-4-нитротолуол, ◇ — диамино-толуол, ■ — 4-амино-2-нитротолуол

луол обнаруживается в крайне низких концентрациях. Высказано предположение, что превращение *o*-нитрогруппы в аминогруппу осуществляется в одну стадию. Методами ВЭЖХ и ЯМР удалось установить, что 2-гидросиламино-4-нитротолуол в этих условиях образуется, но скорость его восстановления высокая, поэтому концентрация данного соединения в реакционной смеси низкая [17].

Гидрирование в среде спиртов может сопровождаться алкилированием получаемых аминов, что затрудняет их дальнейшее использование.

Хотя реакция каталитического восстановления нитросоединений водородом применяется преимущественно для получения аминов, целевыми продуктами этой реакции могут быть также производные фенолгидросиламина, гидразобензола, циклогексиламина [18]. Так, восстановление нитробензола до циклогексиламина наблюдали при использовании катализаторов на основе Pt, Pd, Ni-Ренея в среде 50%-ного этанола при pH 2,4—12,8. Тот же продукт является основным при восстановлении нитробензола на смешанных катализаторах, содержащих металлический кобальт.

Различие в скоростях восстановления может быть использовано для получения чистых изомеров динитротолуола. Так, в смеси 2,4- и 2,6-динитротолуолов, гидрируемой при давлении водорода 4—5 МПа, 40—50 °С в среде метанола, происходит восстановление 2,4-изомера, а чистый 2,6-изомер может быть выделен из смеси с продуктами восстановления.

Процессы каталитического гидрирования могут сопровождаться побочными реакциями. При восстановлении 1,3-динитробензола в жестких условиях (250 °С, давление H<sub>2</sub> 4,7 МПа) образуется резорцин с выходом 72%.

Общим недостатком рассмотренных катализаторов является их измельчение в процессе эксплуатации. Поэтому в последние годы большое внимание уделяют использованию новых материалов. В частности, в работах Института проблем химической физики РАН и Института катализа СО РАН было предложено использовать в качестве носителя катализатора стекловолоконистые материалы (СВМ). Восстановление нитробензола в анилин (1—3%-ные растворы нитробензола в изопропиловом спирте) в присутствии катализатора — палладия (0,05—0,5%), нанесенного на СВМ (2—20 м<sup>2</sup>/г), протекает с высокой скоростью и завершается менее чем за 1 ч при 50 °С [13]. Реакция имеет нулевой порядок по нитробензолу и H<sub>2</sub>. Авторы считают, что механизм реакции, завершающейся до больших степеней превращения по нитробензолу, отличен от принятого для реакций с участием других катализаторов — лимитирующими являются скорость диффузии нитробензола к поверхности катализатора и отвод анилина с этой поверхности. Аналогичная картина наблюдается при восстановлении тринитротолуола на платине (0,2%). Несмотря на многократно меньшую поверхность катализатора (1—15 м<sup>2</sup>/г) по сравнению с традиционным (палладий на угле, 800 м<sup>2</sup>/г), в процессах обеспечиваются близкие

скорости восстановления, что авторы объясняют аморфным координационно дефектным состоянием СВМ [14].

#### Восстановление ароматических соединений в жидкой фазе на ячеистых блочных катализаторах

Дальнейший прогресс в технологии восстановления ароматических нитросоединений связан с применением нового поколения катализаторов — блочных систем, исключая истирание катализатора при его использовании в аппаратах с механическими перемешивающими устройствами. Материалы этого класса уже находят широкое применение в процессах фильтрации, очистки газов и ряде каталитических газовых процессов [19], но до настоящего времени практически не изучалась возможность их использования в жидкофазном катализе, по-видимому, из-за малой удельной поверхности блочных сотовых катализаторов по сравнению с порошковыми.

В последние годы в РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся исследования реакции восстановления широкого круга ароматических нитросоединений (моно-, динитротолуолы, нитробензол, динитронафталин и ряд других) на высокопористых ячеистых катализаторах [20—22].

Носитель для катализатора получают из керамического материала с сетчато-ячеистой структурой, изготовленного из электроплавленого корунда, карбида кремния, кварцевого песка, дисперсного порошка оксида алюминия и оксидных композиций с добавками оксидов металлов II и IV групп. Технология изготовления этого материала включает пропитку шликером заготовки из ретикулированного пенополиуретана, ее подсушку при 100—120 °С и последующий обжиг при 1350—1500 °С. Для повышения прочности носителя в состав шликера вводят поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу и ряд других добавок. Получаемые изделия имеют пористость выше 90%, механическую прочность на сжатие более 1,8 МПа (табл. 1). За счет повышенной пористости носите-

ля достигается снижение газо- и гидросопротивления движущемуся потоку [23].

Удельная поверхность образцов с ячеистой структурой составляет 1—2 м<sup>2</sup>/г. Для получения носителей с развитой удельной поверхностью и высокопористой структурой на эти поверхности наносят вторичное оксидное покрытие. Так, на исходный носитель из оксида алюминия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносят активную подложку из оксида алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющего удельную поверхность более 200 м<sup>2</sup>/г, оксидов кремния, титана, циркония и др., методом пропитки солянокислыми золями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или растворами нитратов металлов с последующей термической обработкой. Удельная поверхность носителя при нанесении 6—8%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается до 8—10 м<sup>2</sup>/г. Одновременно повышается механическая прочность изделия.

Учитывая большую роль кислотности катализатора во многих процессах каталитического гидрирования [24], в настоящей работе мы применяли носители различной природы с кислотностью, изменяющейся в широких пределах, — от чистого алюмосиликата до сульфатированных оксидов титана и циркония.

Каталитически активные металлы Ni, Pd и другие в виде оксидов наносили из растворов или расплавов соответствующих нитратов методом пропитки ячеистого каркаса (в одну или несколько операций — до необходимой концентрации металла на поверхности носителя). Для получения высокопористого ячеистого никелевого катализатора (ВПЯНК) нагретый носитель погружали в раствор Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, высушивали его при 100 °С до появления оксидов азота и обжигали при температуре 450—500 °С до полного разложения нитрата. После охлаждения оксидный катализатор восстанавливали в токе молекулярного водорода до металлического. По аналогичной методике получали высокопористый ячеистый палладиевый катализатор (ВПЯПК) путем пропитки ячеистого каркаса раствором нитрата палладия.

Таблица 1

Состав и свойства высокопористых керамических носителей

Состав наполнителя			Открытая пористость, %	Микропористость, %	Размер пор, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность на сжатие, МПа
инертное вещество, %(масс.)	активное вещество, %(масс.)						
Электрокорунд, 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO	50	95	20—22	0,5—2,0	0,2—0,3	1,8
Электрокорунд, 60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> + MgO	40	94	20—22	0,5—2,0	0,2—0,3	1,8
Электрокорунд, 25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	90	20—22	0,5—2,0	0,3—0,4	2,0
Электрокорунд, 40	МГ-17+ГЭФ*	60	94	20—22	0,5—2,0	0,25	0,5
Электрофарфор, 60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> + MgO	40	90,5	15—18	0,5—1,5	0,3—0,4	1,2
Электрокорунд (Ø** 19,8 мкм), 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO+ TiO <sub>2</sub>	50	95	22—25	0,6—1,7	0,2—0,3	0,8—1,4
Электрокорунд (Ø 25,2 мкм), 50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO+ TiO <sub>2</sub>	50	95	22—25	0,5—1,5	0,2—0,3	0,5—1,0

\* МГ-17 и ГЭФ — товарные марки глиноземистых материалов. \*\* Средний размер частиц.

Никелевый и палладиевый катализаторы, потерявшие свою активность в результате отравления ядами органического происхождения (нитросоединения, продукты полимеризации и др.), регенерировали, для чего их выдерживали в муфельной печи при температуре 500—550 °С в течение 1—1,5 ч. Образовавшиеся оксиды восстанавливали до металла.

Изучаемые реакции восстановления нитросоединений проводили в среде органических растворителей (низшие спирты, анилин, толуол, метилэтилкетон, этилацетат, их смеси и др.), выбор которых определялся растворимостью в них исходных веществ и продуктов реакции. Оптимальными растворителями для большинства нитросоединений являются низшие спирты. Исходя из производственных соображений, был выбран изопропиловый спирт. Эффективным растворителем в реакции восстановления нитробензола и особенно динитронафталина оказался анилин. Этилацетат, хотя он и является удобным растворителем, не пригоден для процессов восстановления из-за протекания вторичных процессов с его участием.

Кинетические эксперименты проводили в модернизированном горизонтальном реакторе Сокольского [25], в котором перемешивание осуществляется за счет возвратно-поступательного движения жидкости. Катализатор в виде цилиндрического блока располагался в средней части реактора. Для исключения взаимодействия во время прогрева исходного раствора предусмотрена возможность перевода реактора в вертикальное поло-

жение, при котором катализатор находится над уровнем жидкости. Основные результаты приведены в табл. 2.

Установлено, что кинетика всех исследованных реакций описывается уравнением первого порядка. Для всех изученных соединений скорость процесса линейно возрастает с увеличением давления водорода, что свидетельствует о первом порядке реакции по этому реагенту.

Зависимость от концентрации нитросоединения имеет сложный характер. Для большинства ароматических нитросоединений при малых концентрациях наблюдается переход от первого порядка реакции к практически нулевому по нитросоединению (для *n*-нитротолуола при концентрации выше 0,07 моль/л).

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что скорость процесса при использовании одного растворителя и катализатора слабо зависит от природы нитросоединения. Энергия активации процесса практически постоянна (26±2,5 кДж/моль для реакции на палладиевом катализаторе в среде изопропилового спирта). Эти факты однозначно указывают, что стадией, определяющей скорость процесса, является адсорбция и активация водорода на катализаторе. Наблюдаемая скорость поглощения водорода практически не зависит от числа нитрогрупп в молекуле нитросоединения, хотя есть сведения, что скорость восстановления последующих нитрогрупп ниже, чем предыдущих [16, 26]. В условиях экспериментов не удалось зафиксировать образование каких-либо промежуточных продуктов при восстановлении как моно-, так и полинитросоединений.

Таблица 2

Условия и основные кинетические и технологические параметры процесса восстановления ароматических нитросоединений

Обозначения:  $w_{50}$  — скорость поглощения водорода на участке полупревращения исходного нитросоединения;  $G$  — нагрузка на катализатор (г нитросоединения на 1 г катализатора,  $ч^{-1}$ );  $k$  — константа скорости реакции;  $T'$  — температура, относительно которой рассчитаны скорость и константа скорости реакции;  $T$  — интервал температур, для которого рассчитана энергия активации;  $E_{акт}$  — энергия активации

Нитросоединение	Катализатор	Растворитель	$T'$ , °С	$p$ , МПа	$w_{50}$ , мл/с	$G$ , $ч^{-1}$	$k$ , $с^{-1}$	$T$ , °С	$E_{акт}$ , кДж/моль
Нитробензол	ВПЯНК, 8—17% Ni	ИПС	139	0,4-1,2	5,74	2,64		90-143	37,6
		Анилин	143	0,4-1,2	3,6	0,55		110-143	71,3
4-Нитротолуол	ВПЯПК, 0,15—3% Pd	ИПС	69		2,64	0,40	0,0085	25-70	23,5
		ИПС*	56	0,4-1,3	2,90	0,47	0,0123	26-78	26,2
		ИПС*	56	0,5-1,1	4,36	1,17	0,017	39-62	21,0
2,4-Динитротолуол	ВПЯПК, 2,13% Pd	ИПС	54	0,6-1,7	6,45	0,7	0,011	27-71	27,7
1,5-Динитронафталин	ВПЯПК, 2,81% Pd	ИПС+ толуол	64	0,3-0,85	6,49	1,6	0,010	45-65	28,5
		Анилин	95	0,7-1,5	4,78	1,13	0,027	73-95	34,3
4-Нитроанилин	ВПЯПК, 2,13% Pd	ИПС	71	0,5	3,09	0,43	0,0130	35-71	26,8
4-Нитробензойная кислота	ВПЯПК, 2,13% Pd	ИПС	73	0,5	3,30	0,47	0,0178	40-73	24,3

ИПС — изопропиловый спирт. \* На сульфатированной подложке.

Таблица 3

Параметры процесса восстановления *n*-нитротолуола (55 °С) на палладиевом катализаторе с подложкой различной кислотности

Катализатор		<i>k</i> , с <sup>-1</sup>	<i>G</i> , ч <sup>-1</sup>
содержание Pd, %	материал подложки		
2,7	SiO <sub>2</sub>	0,0151	27,19
2,44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0172	30,68
2,76	TiO <sub>2</sub>	0,0117	24,05
2,35	TiO <sub>2</sub> сульф.*	0,0137	25,52
2,76	ZrO <sub>2</sub>	0,0105	20,05
1,89	ZrO <sub>2</sub> сульф.*	0,0210	37,33
3,0	ZnO	0,0061	12,61

\* Сульфатированный.

Существенное влияние на протекание процесса восстановления оказывает кислотность катализатора (табл. 3). Переход от носителя, содержащего оксид цинка, к носителю с сульфатированным оксидом циркония для палладиевого катализатора сопровождается увеличением константы скорости реакции в четыре раза.

Особенно сильно влияние кислотной подложки проявляется при снижении содержания палладия в высокопористом ячеистом катализаторе. Как и в случае порошковых и гранулированных катализаторов, скорость восстановления на ВПЯНК и ВПЯПК возрастает с увеличением содержания активного компонента (никеля или палладия). Вместе с тем зависимость скорости реакции и особенно коэффициента использования палладия от его концентрации в катализаторе на подложке из сульфатированного оксида циркония имеет необычный вид (рис. 2). Скорость восстановления слабо меняется при переходе от катализатора с содержанием Pd 0,16% к катализатору с 3% Pd и, следовательно, коэффициент использования палладия сильно растет.

Помимо вышеуказанного реактора использовалась укрупненная лабораторная установка с циркуляционным

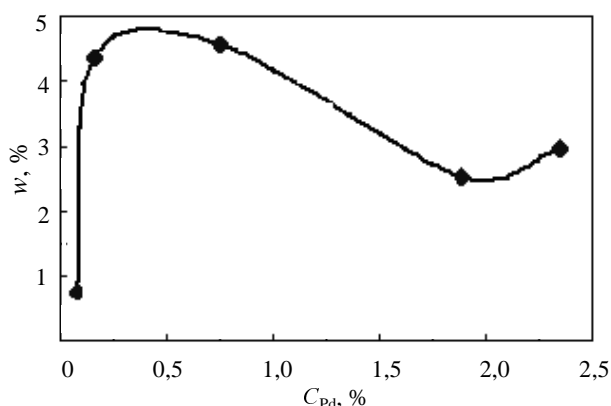


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения водорода *n*-нитротолуолом от концентрации палладия в ВПЯПК

реактором [20], состоящим из двух вертикальных труб, соединенных нижним и верхним перетоками (общая емкость 25 л). В одной из труб располагался каталитический блок (он занимал объем 6,0 л). Водород и раствор нитросоединения подаются в нижнюю часть каталитической зоны. Скорость движения газо-жидкостного потока более 1 м/с, число циклов не менее 20. Проведение реакции в циркуляционном реакторе позволяет снизить концентрацию нитросоединения в каталитической зоне и облегчить отвод тепла.

Эксперименты на укрупненной лабораторной установке проводились с целью проверки возможности осуществления непрерывного процесса восстановления нитросоединений на высокопористых ячеистых катализаторах, для определения времени работы катализатора и его изменений в ходе реакций при получении аминов с низким содержанием исходного нитросоединения (табл. 4). Нагрузка на катализатор определялась скоростью подачи реагентов, поэтому полученные значения нагрузки на катализатор значительно ниже, чем в кинетических опытах.

Проведенные исследования с применением катализаторов на блочных ячеистых носителях показали, что,

Таблица 4

Условия и результаты восстановления нитросоединений в циркуляционном реакторе

Нитросоединение	Катализатор	Растворитель	<i>T</i> , °С	<i>p</i> , МПа	Время реакции, ч	Нагрузка на катализатор, ч <sup>-1</sup>	Содержание нитросоединения в продукте, %
Нитробензол	ВПЯНК, 12% Ni	ИПС	120—130	0,7—1,1	150	0,1	<0,01
			130—140	0,7—1,1	860		<0,1
	ВПЯПК, 2% Pd	ИПС	55—60	1,1	15	0,1	<0,01
2,4-Динитротолуол	ВПЯПК, 3,5% Pd	ИПС	65—70	0,8	84	0,13	<0,15
1,5-Динитронафталин	ВПЯПК, 3,5% Pd	Анилин	105	0,66		0,17	<0,02

\* Нагрузка на катализатор определялась скоростью дозирования исходного нитросоединения

несмотря на значительно меньшую поверхность, в лабораторных условиях они обеспечивают скорости восстановления, аналогичные полученным ранее в процессах на порошковых и гранулированных катализаторах с развитой поверхностью, таких, например, как активированный уголь. Испытания на укрупненной лабораторной установке подтвердили хорошую механическую прочность этих материалов и эффективность: в ходе длительных экспериментов не наблюдалось измельчение катализатора и снижение его каталитической активности при высоком качестве получаемого продукта.

#### Технология получения анилина и диаминотолуола

Сведения о технологии получения анилина и диаминотолуола крайне скудны и основаны практически полностью на патентных данных [4, 27]. По имеющимся сообщениям, процесс восстановления нитробензола осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазах.

Процессы гидрирования в жидкой фазе, разработанные фирмами ICI и DuPont, протекают при температуре 90—200 °С и давлении 0,1—0,6 МПа, в качестве среды может быть использован метанол или анилин. Выход анилина 98—99%.

По технологии фирмы ICI восстановление нитробензола проводят в среде анилина (более 95% в жидкой фазе) при температуре ниже или вблизи температуры кипения анилина, что позволяет отводить тепло за счет частичного испарения растворителя. Катализатор — тонко измельченный никель на кизельгуре. В процессе DuPont используется смешанный Pt-Pd/C-катализатор, содержащий железо в качестве модификатора. Процесс восстановления проводится в реакторе преимущественного вытеснения в условиях большого избытка циркулирующего водорода.

Основную часть анилина до настоящего времени получают газофазным восстановлением нитробензола.

Процесс, разработанный фирмой «Bayer», проводится в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Первоначально применяли Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор с модификаторами, содержащими ванадий и свинец. Позднее стали использовать катализатор, содержащий 1,5—4% Pd/C и 0,1—2% свинца, который уменьшает гидрирование в ароматическое ядро. Процесс осуществляют в адиабатическом режиме при давлении 0,1—0,7 МПа и большом избытке водорода (более 120 моль на 1 моль нитробензола). Температура на входе в реактор 250—300 °С, на выходе до 460 °С, что позволяет получать пар высокого давления. После охлаждения до 140—180 °С реакционная масса поступает в сепаратор, где отделяют циркулирующий водород, чистый анилин выделяют путем ректификации [28].

В процессе Lanza, реализованном фирмой «First Chemical Corporation», восстановление также проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора, в качестве которого используют медь на пемзе, при большом избытке водорода (более 100 моль на 1 моль нитробензола). Гидрируемое соединение испаряют в среде горячего (до 240 °С) циркулирующего водорода и полу-

ченную смесь направляют в реактор. Температура на входе в реактор выше 200 °С, на выходе выше 300 °С, теплоту реакции используют для получения пара [29].

Процесс фирмы BASF включает восстановление нитробензола в реакторе с кипящим слоем катализатора, содержащего 15% Si на кремнеземе и промотированного Cr, Zn, Ba. Реакцию проводят при 250—300 °С и давлении 0,4—1,0 МПа при большом избытке водорода, теплоту реакции используют для получения пара. Нитробензол вводят распылением через форсунки внутри кипящего слоя [30].

Качество и выход получаемого анилина практически не зависит от метода его получения. Преимуществами газофазных процессов перед жидкофазными является эффективное использование теплоты реакции, большее время жизни катализатора и отсутствие необходимости отделения катализатора от продукта. В жидкофазных процессах операция отделения катализатора исключается при использовании блочных катализаторов.

Еще меньше имеется данных о получении диаминотолуолов [31]. Процесс проводят преимущественно в жидкой фазе.

Описана установка, состоящая из трех аппаратов колонного типа, в которой восстановление проводят при 100—170 °С и 5—10 МПа в среде метанола в присутствии скелетного никелевого катализатора. В патенте [32] предлагают проводить реакцию в автоклаве при 190 °С и давлении 2,2 МПа в среде смеси диаминотолуола и воды; катализатор — никель Ренея.

Рекомендован процесс непрерывного восстановления динитротолуола в диаминотолуол на катализаторе Pd+Pt+Fe/C при температуре 90 °С и давлении 0,7 МПа в среде диаминотолуола и воды, выход целевого продукта 99,1% [33]. При повышении температуры (от 90 до 150—200 °С) и давления (до 1—5 МПа) появляется возможность использовать теплоту реакции для получения пара.

Недавно фирмой «Dow Global Technologies Inc.» (Midland, MI) был запатентован метод восстановления динитротолуола до диаминотолуола на катализаторе Pd/C (5—10%) [34]. Дан пример: при производительности по динитротолуолу 18 т/ч требуется реактор емкостью 30 м<sup>3</sup>; процесс проводится при 135 °С и 0,4 МПа в среде вода—диаминотолуол и в присутствии аминонитротолуолов. При малом избытке водорода (5—10 моль/моль динитротолуола), снижаются побочные процессы, в том числе гидрирование в ядро.

Фирмой «Bayer» предложен процесс газофазного восстановления динитротолуола. Условия проведения процесса: аппарат с внешним обогревом, температура 150—250 °С, количество водорода — 0,4 м.ч. H<sub>2</sub> на 1 м.ч. динитротолуола, катализатор — соли Pd+V+Pb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Достоинствами метода являются отказ от растворителя и резкое уменьшение количества динитротолуола в рабочей зоне [35].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Evropan Chemical News. 13-19.10.1997.
2. www.the-innovation-group.com. Chem. Profiles. Aniline.htm.
3. *Hudlicky M.* Reduction in Organic Chemistry, Chichester Ellis Horwood, 1984, 309 p.
4. *Николаев Ю.Т., Якубсон А.М.* Анилин. М.: Химия, 1984, 148 с.
5. *Фасман А.Б., Сокольский Д.В.* Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1968.
6. Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975.
7. *Тацитов В.И., Попов Л.К., Гостикин В.П.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1989, с. 43—47.
8. *Якерсон В.И., Голосман Е.З.* Успехи химии, 1990, т. 59, вып. 5, с. 778—806.
9. *Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М.* Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия, 1989, 400 с.
10. *Johnstone R.A., Wilby A.H., Entwistle I.D.* Chem. Rev., 1985, p. 129—170.
11. *Изакович Э.Н., Хидекель М.Л.* Успехи химии, 1988, т. 57, вып. 5, с. 753—777.
12. *Сокольский Д.В.* Катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975, с. 7—20.
13. *Дорохов В.Г., Барелко В.В., Бальжинимаяев Б.С., Юранов И.А.* Хим. пром-ть, 1999, № 8, с. 44—48.
14. *Чунтян Ву, Дорохов В.Г., Бойко Б.С., Бальжинимаяев Б.С., Барелко В.В.* Докл. АН, 2005, т. 402, № 4, с. 503—506.
15. *Бабнеев А.Д., Гостикин В.П., Долгов С.Н. и др.* Вопросы кинетики и катализа: Межвузовский сб., 1978, с. 38—44.
16. *Janssen H.J., Kruithof A.J., Steghuis G.J., Wasterterp K.R.* Ind. Eng. Chem. Res., 1990, v. 29, p. 754—766.
17. *Neri G., Musolino M.G., Rotondo E., Galgagno S.* J. Mol. Catal. A, 111, 1996, p. 257—260.
18. *Славинская В.А., Крейле Д.Р. и др.* Каталитические методы восстановления и гидрирования нитросоединений. Препринт. Институт органического синтеза АН ЛатвССР, 1985, 79 с.
19. *Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М.* Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 5, с. 646—652.
20. Патент РФ № 2169728, 2002.
21. *Козлов А.И., Збарский В.Л., Грунский В.Н., Ильин А.С., Комаров А.А.* Химическая промышленность сегодня, 2005, № 3, с. 14—18.
22. *Козлов А.И., Збарский В.Л., Ильин А.С., Меркин А.А.* Там же, 2005.
23. *Тищенко С.В., Козлов А.И., Беспалов А.В., Грунский В.Н.* Там же, 2005, № 2, с. 42—51.
24. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, 679 с.
25. *Козлов А.И., Збарский В.Л., Ильин А.С., Меркин А.А.* Сб. тр. Всерос. научно-техн. конф. «Успехи в специальной химии и химической технологии», Ч. 3. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005, с. 39—43.
26. *Литвин Е.Ф., Шарф В.З.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 2, с. 90—98.
27. Aniline production. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Syxth Edition, 2002 Electronic Release.
28. Патент EP № 748790, 1995.
29. Патент США № 4740621, 1986.
30. Aniline the builder European Chem. News, 1-7.03.2004.
31. *Збарский В.Л., Жилин В.Ф.* Толуол и его нитропроизводные. М.: Эдиториал УРСС, 2000, 272 с.
32. Заявка Германии DE № 19528781 A1, 1997.
33. Патент США № 5563296, 1996.
34. Патент США № 6965053, 2005.
35. Патент Германии № 3734344.