

УДК 547.541.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК СО И СД В РЕАКЦИИ
ГИДРИРОВАНИЯ О-НИТРОАНИЗОЛА
НА АКТИВНОСТЬ 1 % PD/ND₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА****Курунина Г.М., Дружинин И.В.***Волжский политехнический институт, филиал ГОУ ВПО ВолгГТУ, Волжский, e-mail: vht@volpi.ru*

Объем производства ароматических аминов в мире неуклонно растет. Жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы является эффективным методом получения различных соединений, необходимых в синтезе красителей, стабилизаторов, фармацевтических субстанций и пр. В работе изучали влияние модифицирующих добавок, к палладиевому катализатору, содержащий оксид неодима в реакции гидрирования о-нитроанизола. Доля палладия в исследуемых катализаторах составляла 1%, содержание добавок варьировалось от 1 до 20% по отношению к палладию, остальное носитель. В качестве модифицирующих добавок применяли кобальт и кадмий. В зависимости от введенной массы выбранные добавки могут оказать как промотирующее, так и отравляющее действие. Изучение катализаторов проводили на потенциометрической установке, которая позволяет одновременно оценивать активность изучаемого катализатора по количеству поглощенного водорода и контролировать величину электродного потенциала.

Ключевые слова: ароматические амины, замещенные нитробензолы, катализаторы, палладий, носитель

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CO AND CD ADDITIVES IN THE
REACTION OF HYDROGENATION OF O-NITROANISOL ON THE ACTIVITY OF
1 % PD / ND₂O₃ CATALYST****Kurunina G.M., Druzhinin I.V.***Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University, Volzhsky,
e-mail: vht@volpi.ru*

The volume of production of aromatic amines in the world is steadily growing. Liquid-phase catalytic hydrogenation of substituted nitrobenzenes and intermediate products of reduction of the nitro group is an effective method for obtaining various compounds necessary for the synthesis of dyes, stabilizers, pharmaceutical substances, etc. The effect of modifying additives on the palladium catalyst containing neodymium oxide in the hydrogenation of o-nitroanisole was studied. The proportion of palladium in the catalysts studied was 1%, the content of the additives varied from 1 to 20% with respect to palladium, the remainder being the carrier. As additives, cobalt and cadmium were used. Depending on the weight introduced, the selected additives can have both a promoting and a poisoning effect. The catalysts were studied on a potentiometric unit, which allows simultaneously to evaluate the activity of the studied catalyst by the amount of absorbed hydrogen and control the magnitude of the electrode potential.

Keywords: aromatic amines, substituted nitrobenzenes, catalysts, palladium, carrier

Объем производства ароматических аминов в мире неуклонно растет. Так, ежегодный выпуск только анилина составляет 3÷4 млн. тонн, причем около 45% приходится на долю Восточной Европы, а остальное – на страны Азии и США. Увеличение объемов производств и удешевление продукции, снижение расходных норм по сырью и сокращение количества отходов при использовании существующих технологических схем и оборудования, в частности, невозможно без детального изучения химизма процесса, определения кинетических параметров, математического описания и моделирования изучаемых реакций.

В настоящее время отмечается повышенный интерес к изучению кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы, а результаты исследований активно обсуждаются в отечественной и зарубежной литературе. Одни ученые предлагают новый катализатор, другие предлагают модифицировать промышленные катализаторы, третьи создают новые каталитические системы, которые будут удовлетворять всем требованиям, которые предъявляет к катализаторам современная промышленность, а четвертые меняют условия проведения процесса гидрирования или его оборудование. По указанным причинам проблему совершенствования технологий получения аминов можно считать актуальной и практически значимой.

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы является эффективным методом получения различных соединений, необходимых в синтезе красителей, стабилизаторов, фармацевтических субстанций и пр. [1].

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы является эффективным методом получения различных соединений, необходимых в синтезе красителей, стабилизаторов, фармацевтических субстанций и пр. [1].

Анализ литературных данных позволяет сделать предположение о том, что для усовершенствования процессов органического и нефтехимического синтеза в последнее время все чаще используют катализаторы, в состав которых входят редкоземельные элементы (РЗЭ). По меткому выражению академика А.Е. Ферсмана – редкоземельные металлы являются «витаминами промышленности» и ее важным стратегическим потенциалом. Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это настоящее золото XXI (а возможно, и XXII) века. Переходные металлы группы лантана, а также скандий и иттрий используют в самых разных областях современной техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, в металлургии и т. д. Без преувеличения РЗЭ можно назвать элементами будущего. Их растущая роль в промышленности может быть проиллюстрирована растущими темпами их добычи и производства. Использование катализаторов является наиболее эффективным и экономичным способом решения проблем экологии и рационального использования ресурсов путем углубления их переработки и вовлечения неиспользуемых отходов.

РЗЭ используют в различных отраслях: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии. В химической промышленности РЗЭ применяют в производстве пигментов, лаков, красок; в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности – в качестве катализаторов. РЗЭ применяют в производстве некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов, в качестве газоплотителей. Особенно заметна роль РЗЭ в производстве магнитов, рынок которых растет чрезвычайно быстрыми темпами [2]. Согласно данным аналитического обзора «Рынок редких и редкоземельных металлов 2015» рынок РЗЭ в последние годы существенно развивается, мировой спрос на РЗЭ регулярно возрастает. В России действует технологическая цепочка для получения РЗЭ, включающая целый комплекс предприятий, открываются новые месторождения. В настоящее время уделяется особое место использованию катализаторов, имеющих в своем составе оксиды редкоземельных элементов.

Данная работа, является продолжением ряда работ по гидрированию нитросоединений [6–7], которые проводятся в Волжском

политехническом институте на кафедре «Химия, технология и оборудование химических производств».

В большинстве случаев условия гидрирования до аминов являются достаточно жесткими, поэтому поиск катализаторов, которые позволили бы вести процесс при мягких условиях, является весьма актуальным [3–5]. Иногда в состав катализатора вводятся модифицирующие добавки. Модифицирующие добавки это вещества, которые сами не обладают каталитическими свойствами или мало активны, но при добавлении их к катализатору даже в небольшом количестве, увеличивают активность катализатора. В качестве модифицирующей добавки используют широкий круг неорганических и органических реагентов, включая соли, кислоты, щелочи.

В представленной работе проводилось изучение влияния модифицирующих добавок, к палладиевому катализатору, содержащему в своем составе оксид неодима в реакции гидрирования о-нитроанизола. Доля палладия в исследуемых катализаторах составляла 1%. В качестве модифицирующих добавок применяли кобальт и кадмий. В зависимости от введенной массы выбранные добавки могут оказать как промотирующее, так и отравляющее действие. Содержание модифицирующих добавок варьировалось от 1 до 20% по отношению к палладию, остальное носитель.

Для исследования использовали волюмометрический метод. Изучение катализаторов проводили на потенциометрической установке [8], которая позволяет одновременно оценивать активность изучаемого катализатора по количеству поглощенного водорода и контролировать величину электродного потенциала, позволяющих оценивать адсорбционные свойства катализаторов. Реакционным сосудом служила каталитическая «утка», закрепленная на качалке, которая приводилась в действие электромотором.

«Утка» снабжена устройством для ввода гидрируемого вещества – о-нитроанизола, подвода и отвода водорода и термостатированной рубашкой, соединенной с термостатом. Рабочий объем «утки» составлял 180 – 200 мл. Во время опытов поддерживалась постоянная температура. «Утка» имеет систему электродов, позволяющих определять электродный потенциал системы «газ – гидрируемое вещество – катализатор». Электродом сравнения служит каломельный электрод, индикаторным – водородный. По-

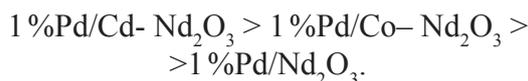
тенциал системы измеряли с помощью потенциометра «рН – 340».

Это дает возможность оценить адсорбционные свойства катализаторов. Зависимость скорости гидрирования *o*-нитроанизола от объема поглощенного водорода в реакции гидрирования *o*-нитроанизола на 1%Pd/Cd–Nd₂O₃, 1%Pd/Co–Nd₂O₃, 1%Pd/Nd₂O₃ катализаторах представлена на рисунке.

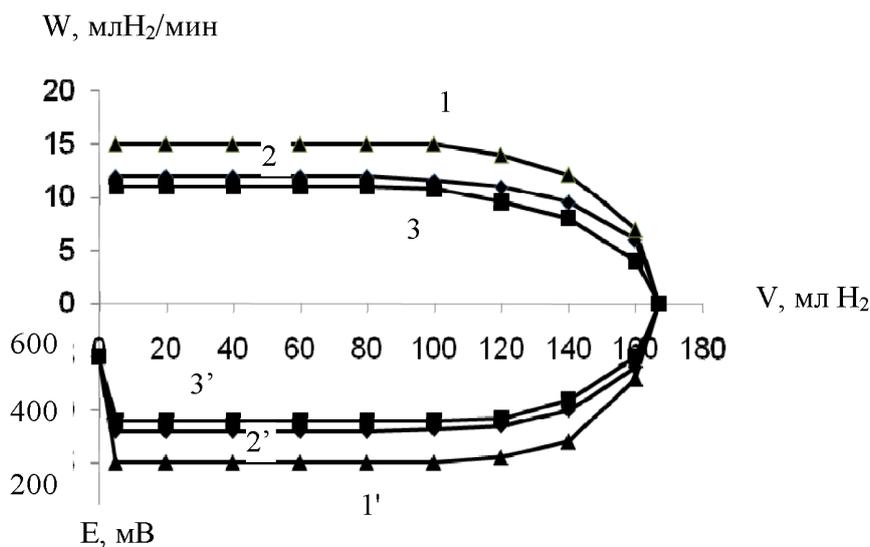
Из рисунка видно, что изученная реакция гидрирования протекает с постоянной скоростью примерно до 70% конверсии, после чего начинает падать. Процесс протекает количественно, т.е. поглощенное количество водорода соответствует теоретическому. При поглощении первых порций водорода скорость гидрирования *o*-нитроанизола на катализаторе, содержащем в своем составе оксид неодима составляет 11 мл H₂/мин, а при 70% конверсии – 9,5 мл H₂/мин, т.е. скорость снизилась на 13%. Если в состав катализатора была введена добавка кобальта, то скорость гидрирования *o*-нитроанизола на катализаторе 1%Pd/Co–Nd₂O₃ составила – 12 мл H₂/мин, а при 70% конверсии – 11,0 мл H₂/мин, т.е. скорость снизилась на 10%. При введении добавка кадмия, то скорость гидрирования *o*-нитроанизола на катализаторе 1%Pd/Cd–Nd₂O₃ составила – 15 мл H₂/мин, а при 70% конверсии – 14,5 мл H₂/мин, т.е. скорость снизилась на 4%. Видно, что большую скорость показывает катализатор, содержащий в своем составе палладий, кадмий и оксид неодима.

По величине потенциала, можно судить об изменении концентрации адсорбированных молекул водорода и *o*-нитроанизола в ходе процесса гидрирования. Потенциал насыщения катализатора равен 600 ± 50 мВ в зависимости от природы модифицирующей добавки. Введение *o*-нитроанизола приводит к вытеснению водорода с активных центров катализатора, о чем свидетельствует резкое смещение потенциала в среднем на 200–250 мВ в анодную область. По мере гидрирования потенциал смещается в катодную область и к концу процесса практически достигает исходной величины. Возврат потенциала к исходному значению дает возможность предположить, что к концу реакции продукт гидрирования – *o*-анизидин – покидает активные центры катализатора и не блокирует его поверхность.

Изученные катализаторы по активности, которую они проявили в реакции гидрирования *o*-нитроанизола можно расположить в ряд:



В результате проведенных исследований найдено, что введение в состав палладиевого катализатора благородных металлов приводит к изменению каталитических и адсорбционных свойств катализатора: добавки кобальта (кадмия) оказывают положительное действие на палладиевый катализатор, содержащий в своем составе оксид неодима в реакции гидрирования *o*-нитроанизола.



Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования *o*-нитроанизола на каталитических системах:

1 – 1%Pd/Cd–Nd₂O₃; 2 – 1%Pd/Co–Nd₂O₃; 3 – 1%Pd/Nd₂O₃

Проведенные исследования свидетельствуют о целесообразности промотирования палладиевых катализаторов на основе оксидов редкоземельных элементов в реакции гидрирования *o*-нитроанизола добавками кобальта или кадмия. Это позволит увеличить скорость гидрирования ароматических нитросоединений от 9 до 35 %.

Список литературы

1. Меркин А.А. Особенности кинетики гидрогенизации нитро- и нитрозогрупп замещенных бензолов на скелетном никеле в водных и водно-спиртовых средах / А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова // Известия высших учебных заведений. – 2014. – Т 57. – Вып 1. – С. 3–19.
2. Брыкин А.В., Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // Катализ в промышленности. – № 4. – 2013. – С. 7–15.
3. Магдалинова Н.А. Катализаторы гидрирования на основе платино- и палладийсодержащих наноалмазов / Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков, М.В. Клоев // Журн. общей химии. – 2014. – Т. 84, № 1. – С. 35–42.
4. Бутов, Г. М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных

элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, В.Ф. Каблов, Н.И. Попов, Г.М. Курунина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 5. – С. 29–32.

5. Смирнова И.В. Кинетика реакций гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола на скелетном никелевом катализаторе в водно-спиртовых средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук, 2010.

6. Бутов, Г.М. Hydrogenation of aromatic nitro compounds on the 1 % Pt catalysts containing oxides of rare earth elements (REE) [Электронный ресурс] / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // 21st International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014 Prague. 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2014 (Prague, Czech Republic, 23–27 August 2014) / Czech Society of Chemical Engineering. – Prague, 2014. – CD-ROM. – P3.43 (Serial Number: 1218).

7. Курунина, Г.М. Изучение кинетики гидрирования нитробензола на 1%Pt катализаторах, содержащих Eu₂O₃ и Sm₂O₃ / Г.М. Курунина, Г.М. Бутов, М.В. Безбабных // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 2. – С. 28–31.

8. Бутов Г.М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Хим. пром. сегодня. – № 2. – 2009. – С. 3–6.