

УДК 544.4.032.7

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2014 г. **М.Ю. Ракитин,**
В.Ю. Долуда, А.Ю. Терещенков,
Г.Н. Демиденко, Н.В. Лакина,
В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман,
Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

Каталитическое гидрирование нитробензола является важным химико-технологическим процессом получения анилина, который, в свою очередь, используется в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1]. Промышленное гидрирование нитробензола осуществляется как в газовой, так и в жидкой фазах. Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно осуществляется с использованием Ni- или Cu-содержащих катализаторов, при парциальном давлении водорода 0,1–0,5 МПа и температуре 250–300 °С [2–5], в то время как жидкофазное гидрирование, протекающее с использованием Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторов, осуществляется при температуре 50–100 °С и давлении 1–5 МПа как в среде различных растворителей, так и в отсутствие их [6–8]. Селективность по целевому продукту составляет 75–95 %.

Применение сверхкритического диоксида углерода ($\text{CO}_{2(\text{СК})}$) в процессе селективного гидрирования нитробензола вызывает значительный интерес исследователей. Это обусловлено преимуществами, которые обеспечивает использование $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ в органическом синтезе: увеличение коэффициентов тепло- и массопередачи, возможность изменения маршрутов реакций в связи образованием новых молекулярных комплексов, легкость отделения продукта от растворителя и снижение пожароопасности процессов [1, 9, 10].

В статье приводятся результаты исследования каталитического гидрирования нитробензола в анилин в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ с использованием гетерогенных Pd-содержащих катализаторов.

Экспериментальная часть

Катализаторы и реагенты

Катализаторы 5% Pd/ACC и 5% Pd/ Al_2O_3 (Sigma Aldrich); 5% Pd/Graphite (Johnsons Matthey); 2% Pd/AУ, 0,5% Pd/ Al_2O_3 и 0,5% Pd-Zn/ Al_2O_3 (все три Редкинскогo катализаторного завода) были приобретены у соответствующих производителей и использованы без дальнейшей модификации. Катализатор 5 мас.% Pd на активированном угле (5% Pd/AУ) приготовлен по методике, описанной ниже.

Реагенты: нитробензол ЧДА (Merck Schuchardt OHG, S 6568270 308); диоксид углерода (по ГОСТ 8050–85), сорт I; водород (по ГОСТ 6709–72), сорт I; азот (по ГОСТ 9293–78) сорт I; изопропиловый спирт ХЧ (по ТУ 2632-009-0027787–02, ЗАО «База № 1 Химреакти-

Ракитин М.Ю. – аспирант кафедры биотехнологии и химии.
Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: antiquarius@inbox.ru

Долуда В.Ю. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: doludav@yandex.ru

Терещенков А.Ю. – магистрант той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

Демиденко Г.Н. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

Лакина Н.В. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

Матвеева В.Г. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

Сульман М.Г. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

Сульман Э.М. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры. Тел. тот же.
E-mail: sulman@online.tver.ru

вов»); тетрахлорпалладат (II) натрия Ч (по ТУ 2625-048-00205067–2003, ОАО «Аурат»).

Синтез катализатора 5% Pd/AУ

Синтез образца 5 мас.% Pd на активированном угле (5% Pd/AУ) осуществлялся методом пропитки по следующей схеме: образец активированного угля предварительно отмывали водой при комнатной температуре, после чего сушили под вакуумом. К навеске высушенного активированного угля АУ-100 приливали предварительно подготовленный раствор прекурсора — тетрахлорпалладата натрия в комплексном растворителе состава метанол : тетрагидрофуран : вода в объемном соотношении 5 : 1 : 1. После сорбции прекурсора катализатор сушили под вакуумом.

Предварительное восстановление катализаторов проводили в токе водорода при 300 °С в течение 4 ч.

Гидрирование нитробензола

Гидрирование нитробензола проводилось в установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве автоклава 5 использовали реактор высокого давления Parr Instruments 4307 (США) с общим объемом колбы 100 см³ и максимальным рабочим давлением 100 МПа. Перекачивание углекислоты осуществляли с помощью плунжерного насоса Supercritical 24 (США).

Для перемешивания реакционной смеси использовалась роторная четырехлопастная мешалка, приводимая в движение электродвигателем (максимальное число оборотов в минуту — 700). Давление контроли-

ровалось по манометру. Термостатирование реактора осуществлялось нагревательным блоком 8 с программируемым контроллером 9. Точность поддержания температуры составляла 0,1 °С.

Стандартный эксперимент проводили следующим образом. Колбу с навесками катализатора и нитробензола продували 3 раза 300 мл диоксида углерода под давлением 2 МПа, затем содержимое нагревали до необходимой температуры, после чего насосом подавали углекислоту до достижения заданного давления (1–20 МПа). По достижении равновесия $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ в реактор через бюретку подавали газообразный водород и начинали отсчет времени реакции.

Анализ реакционной массы

Качественная идентификация полупродуктов синтеза проводилась методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием веществ. Для этого использовали газовый хроматограф GS-2010 (Shimadzu, Япония) с капиллярной колонкой HP-1MS 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм, эффективность которой составляла 4300 теоретических тарелок по пентадекану, и газовый одноквадрупольный масс-спектрометр GSMS-QP2010S (Shimadzu, Япония). Анализ реакционной массы проводили в режиме термопрограммирования: начальная температура колонки 80 °С (5 мин), линейное увеличение температуры от 80 до 150 °С со скоростью 10 градус/мин, выдержка при 150 °С в течение 10 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий ОСЧ 6,0. Давление гелия — 63 кПа, его поток составлял 20 мл/мин, линейная скорость газа-носителя в колонке 36 см/мин, температура инжектора 300 °С, температура интерфейса 280 °С, температура источников ионов 260 °С.

Количественный анализ реакционной массы осуществлялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хроматографической системы Ultimate 3000, снабженной спектрофотометрическим детектором Spectroflow 757 с рабочей длиной волны 254 нм. Система была также оснащена перистальтическим насосом с автоматической промывкой рабочих плунжеров, системой очистки растворителя, игольным портом и аналитической колонкой из нержавеющей стали 150 × 2 мм. В качестве неподвижной фазы был использован полимерный носитель Reprosil ODS-A C-18. Эффективность колонки составляла 15 000 теоретических тарелок, а коэффициенты асимметрии пиков не превышали 1,005. В качестве подвижной фазы использовались вода и ацетонитрил, подкисленные трифторуксусной кислотой. Скорость подачи элюента была 0,5 мл/мин, давление на входе в колонку 2,4 МПа.

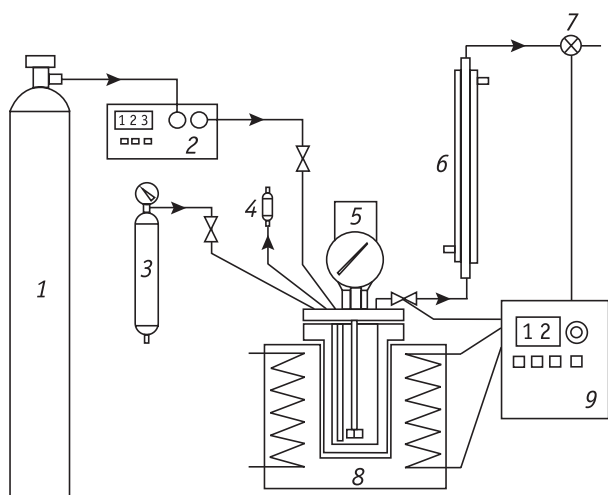


Рис. 1. Схема установки для проведения каталитического гидрирования нитробензола в среде сверхкритического CO_2 : 1 – баллон с углекислотой; 2 – плунжерный насос; 3 – газовая бюретка; 4 – пробоотборник; 5 – автоклав; 6 – обратный холодильник; 7 – клапан; 8 – нагреватель; 9 – контроллер температуры и скорости перемешивания

Хроматографический анализ вели при температуре 30 °С. Концентрации нитробензола и анилина определяли по стандартным веществам и соответствующим калибровочным зависимостям с использованием толуола в качестве внешнего стандарта.

Результаты и их обсуждение

В ходе анализа реакционной смеси при осуществлении реакции гидрирования в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ либо изопропилового спирта, а также без растворителя были обнаружены: исходный субстрат — нитробензол, основной продукт реакции — анилин и промежуточные продукты реакции, в числе которых нитрозобензол, фенилгидроксиламин, азоксибензол, азобензол, гидразобензол. На основании этих данных можно предположить схему процесса каталитического гидрирования нитробензола, представленную на рис. 2.

Гидрирование нитробензола в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ осуществлялось в следующих условиях: температура 90 °С, масса нитробензола 2,4 г, масса катализатора (5% Pd/ACC, 5% Pd/Graphite, 5% Pd/ Al_2O_3 , 2% Pd/AУ, 0,5% Pd/ Al_2O_3 , 0,5% Pd-Zn/ Al_2O_3 , 5% Pd/AУ) 0,1 г, парциальное давление водорода $P_{\text{H}_2} = 5$ МПа, парциальное давление диоксида углерода $P_{\text{CO}_2} = 20$ МПа. При проведении реакции гидрирования нитробензола в среде изопропилового спирта объем последнего составлял 100 см³, а для обеспечения идентичности условий проведения процесса диоксид углерода был заменен особо чистым азотом, парциальное давление которого также составляло 20 МПа. Время реакции составляло 180 мин.

Представленные на рис. 3 данные свидетельствуют о том, что скорость образования целевого продукта — анилина в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ по сравнению с реакцией в изопропиловом спирте или без использования растворителя в 3,5–5 раз выше.

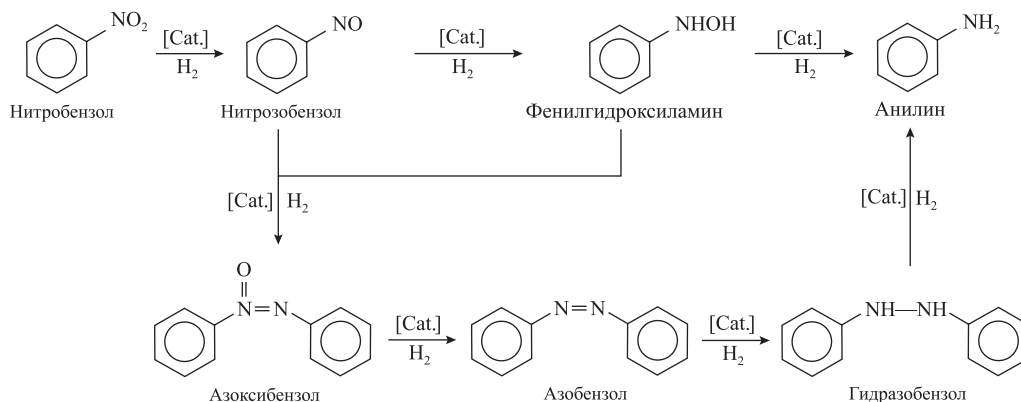


Рис. 2. Схема каталитического гидрирования нитробензола в присутствии Pd-содержащих гетерогенных катализаторов

Из исследованных катализаторов наибольшую активность в гидрировании нитробензола как в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$, так и в среде традиционных растворителей, показал образец 5% Pd/Graphite (Johnson Matthey). При уменьшении содержания активного металла от 5 до 0,5 мас.% активность исследованных катализаторов снизилась более чем в 20 раз. Селективность процесса гидрирования нитробензола в анилин в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ составила 92–95 % для всех исследованных катализаторов. Наилучшие результаты в этой реакции показали образцы катализаторов с содержанием палладия 5 мас.%: 5% Pd/ACC (Sigma Aldrich) и 5% Pd/Graphite (Johnsons Matthey). При этом в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ практически полностью нивелировалось влияние типа носителя (активированный уголь для 5% Pd/ACC и графит для 5% Pd/Graphite). В то же время при проведении реакции в изопропиловом спирте или без растворителя катализатор 5% Pd/Graphite (Johnsons Matthey) оказался более активен, что можно объяснить большей доступностью каталитических центров металлического палладия на поверхности графита по сравнению с активными центрами палладия в матрице активированного угля.

Для синтезированного катализатора 5% Pd/AУ было исследовано влияние предварительного восстановления катализатора на процесс гидрирования нитробензола в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$. Эксперименты проводили в описанных выше условиях с предварительно восстановленным и невосстановленным образцами 5% Pd/AУ. Оказалось, что предварительное восстановление катализатора приводит к увеличению скорости образования анилина по сравнению с невосстановленным образцом в два раза (рис. 4). В случае невосстановленного образца катализатора отмечается длительный индукционный период, связанный с восстановлением хлоридного комплекса палладия(II) в процессе гидрирования нитробензола. Именно восстановленный палладий обеспечивает более высокую скорость реакции.

Для определения влияния давления диоксида углерода на процесс гидрирования нитробензола были проведены эксперименты в вышеописанных условиях с наиболее активным катализатором 5% Pd/Graphite (Johnsons Matthey) при варьировании парциального давления углекислоты (рис. 5). Видно, что уве-

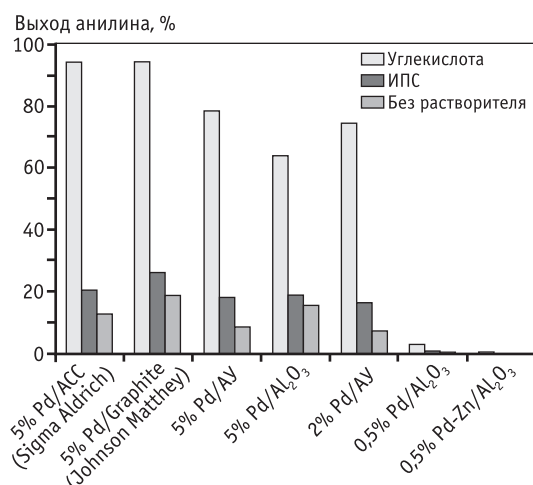


Рис. 3. Скрининг активности катализаторов гидрирования нитробензола в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$, изопропилового спирта и без растворителя. Условия: $t = 90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5\text{ МПа}$, $P_{\text{CO}_2} = 20\text{ МПа}$, масса нитробензола 2,4 г, масса катализатора 0,1 г, объем изопропанола 100 см^3 , субстрат/катализатор = 24/1, время реакции 180 мин

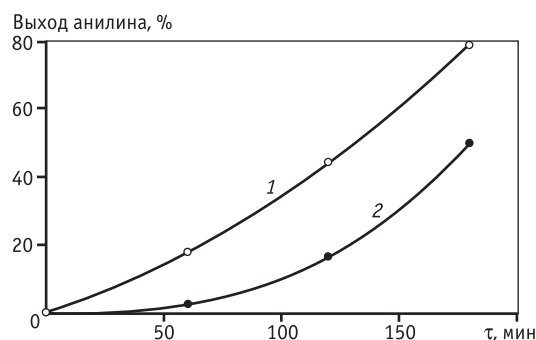


Рис. 4. Выход анилина в реакции гидрирования нитробензола на восстановленном (1) и невосстановленном (2) образцах катализатора 5% Pd/AU. Условия: $t = 90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5\text{ МПа}$, $P_{\text{CO}_2} = 20\text{ МПа}$, масса нитробензола 2,4 г, масса катализатора 0,1 г, субстрат/катализатор = 24/1

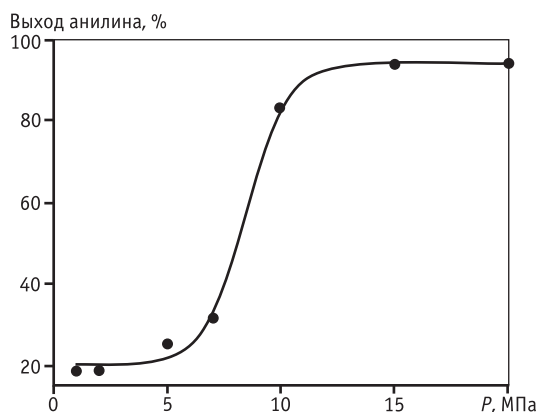


Рис. 5. Влияние давления диоксида углерода на выход анилина в реакции гидрирования нитробензола на катализаторе 5% Pd/AU. Условия: $t = 90^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5\text{ МПа}$, масса нитробензола 2,4 г, масса катализатора 0,1 г, объем изопропанола 100 см^3 , субстрат/катализатор = 24/1, время реакции 180 мин

личение парциального давления диоксида углерода от 1 до 7 МПа сопровождается плавным ростом выхода анилина от 18 до 32 %. Дальнейшее увеличение парциального давления до 12–13 МПа приводит к скачкообразному увеличению выхода анилина до 90–94 %, что является результатом значительного уменьшения диффузионных торможений. Более высокие давления диоксида углерода не влияют на выход анилина.

Заключение

Сверхкритический диоксид углерода ($\text{CO}_{2(\text{СК})}$) является перспективным растворителем для проведения органических синтезов, в том числе гидрирования нитропроизводных. Эффективность его использования продемонстрирована на примере каталитического гидрирования нитробензола с использованием традиционных Pd-содержащих катализаторов. Скорость образования целевого продукта — анилина — в среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ по сравнению с реакцией в изопропиловом спирте или без использования растворителя в 3,5–5 раз выше. При этом селективность процесса составляет 92–95 %.

В среде $\text{CO}_{2(\text{СК})}$ ослабляется влияние носителя на активность гетерогенных катализаторов, что свидетельствует об увеличении доступности активных Pd-центров для реагирующего субстрата.

Коллектив авторов благодарит Министерство образования и науки РФ и Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований (грант РФФИ № 13-08-00403 А).

Литература

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. // Journal of Supercritical Fluids, 2011, vol. 60, pp. 106–112.
2. Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. // Applied catalysis. 1990. Vol. 59. P. 31–34.
3. Downing R.S., Kunkeler P.J., H. van Bekkum // Catalysis Today. 1997. Vol. 37. № 2. P. 121–136.
4. Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 286. Issue 1. P. 30–35.
5. Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P.M., Mahata N., Sikhivihlu L., Coville N.J. // Catalysis Communications. 2008. Vol. 9. № 3. P. 453–458.
6. Holler V., Wegricht D., Yuranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chemical Engineering and Technology. 2000. Vol. 23. Issue 3. P. 251–255.
7. Figueras F., Coq B. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 173. P. 117–134.
8. Kantam M., Chakravati R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava S. // Advanced Synthesis and Catalysis. 2008. Vol. 350. P. 822–827.
9. Zhao F., Ikushima Y., Arai M. // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 224. P. 479–483.
10. Meng X., Cheng H., Akiyama Y., Hao Y., Qiao W., Yu Y., Zhao F., Fujita S., Arai M. // Journal of Catalysis. 2009. Vol. 264. P. 1–10.