

УДК 547.22 : 66.094.17

А.А. Меркин, А.А. Комаров, О.В. Лефедова

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРО- И НИТРОЗОГРУПП ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В ВОДНЫХ И ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

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 статье рассмотрена кинетика и стадийность превращений некоторых замещенных нитро- и нитрозобензолов в водно-органических средах на скелетном никелевом катализаторе. Обсуждены различия и сходства в поведении и стадийности превращений нитро- и нитрозогрупп, а также причины возможных побочных процессов, сопровождающих изучаемые реакции гидрогенизации.



Меркин Александр Александрович - к.т.н., докторант кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ, зам. генерального директора по развитию и инвестициям ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова", г. Дзержинск Нижегородской обл.
Область научных интересов: органический синтез, получение соединений широкого спектра действия, гетерогенные и гетерогенно-каталитические процессы
e-mail: merkin@sverdlova.ru



Комаров Александр Алексеевич - к.т.н., докторант кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ, главный технолог по химическим производствам ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова", г. Дзержинск Нижегородской обл.
Область научных интересов: технологии тонкого органического синтеза, органический катализ, получение соединений широкого спектра действия
e-mail: kaa@sverdlova.ru



Лефедова Ольга Валентиновна - д.х.н., проф. кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ.
Область научных интересов: органический синтез, процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации
e-mail: physchem@isuct.ru

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, алифатические спирты, скелетный никель, дегидрирование, окисление, замещенные нитро- и нитрозобензолы, адсорбция, скорость, константа скорости, макрокинетическая область, диффузионное торможение

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 [1-3]. 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. По указанным причинам проблему совершен-

* Обзорная статья

образованием фенилгидроксиламина, а второе – с нитрозобензолом, приводящее к образованию азоксисоединения. В отличие от схемы 1, авторы работ [7, 11, 12] не постулируют образование нитрозобензола как устойчивого промежуточного соединения.

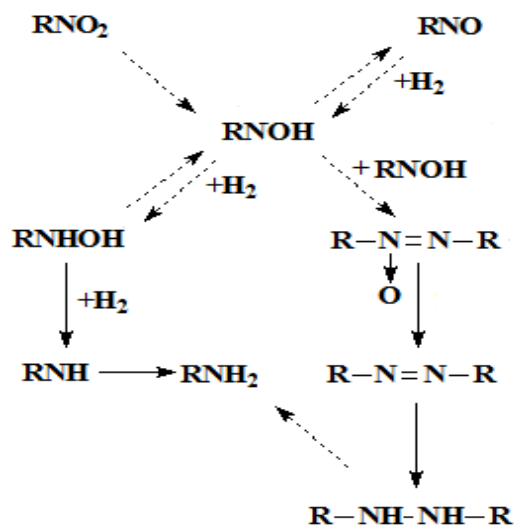


Рис.2. Схема Е. Гэлдера, описывающая каталитические превращения нитрогруппы
Fig. 2. E. Gelder's scheme describing catalytic transformations of nitrogroup

Согласно схеме Е. Гэлдера, все превращения нитро- и нитрозогрупп, а также промежуточных продуктов при каталитических взаимодействиях с водородом осуществляются исключительно через образование полугидрированных форм. Весьма вероятно, что при высокой концентрации водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора, превращение нитрозосоединения может происходить в адсорбционном слое без вытеснения его в объем раствора.

Образование азоксибензола за счет взаимодействия двух полугидрированных форм, представленных в схеме рис.2 в виде частиц $-RN(OH)$, весьма вероятно. Согласно [32, 33], частицы подобного типа характеризуются высокой реакционной способностью, и их взаимодействие протекает интенсивно в нейтральных средах и особенно в области $pH > 9$. Авторы работ придерживаются мнения, что взаимодействие частиц протекает по радикальному типу [32] или по ион-радикальному механизму [33].

Основанием для положительной оценки схемы Е. Гэлдера служит и ряд других фактов. По данным [18-21], скорость восстановления нитробензола выше, чем для нитрозосоединения, тогда по законам формальной кинетики нитрозобензол должен накапливаться в ходе реакции и достаточ-

но устойчиво фиксироваться аналитически, в противном случае, процесс должен протекать через другие промежуточные структуры. Однако имеется лишь несколько работ, в которых отмечается образование нитрозобензола и приводятся значения его реальных концентраций в ходе реакций гидрогенизации нитросоединений [14, 26, 34]. В большинстве работ [2, 3, 8, 25, 31, 35, 36] нитрозобензол, как промежуточное соединение, в схему превращений нитросоединений вводится "a priori" без достаточных на то оснований. Это позволяет предполагать, что альтернативный путь образования промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы не исключен и с этой точки зрения схема Е. Гэлдера также представляется весьма логичной. Таким образом, схема, предлагаемая и обсуждаемая в работах [7, 11, 12], не противоречит наблюдаемым кинетическим закономерностям реакций гидрогенизации нитробензолов на переходных металлах-катализаторах, которые обсуждаются в литературе.

Следует отметить, что при обсуждении кинетических кривых реакции гидрогенизации нитробензола в метаноле и 2-пропаноле в [7, 11, 12] основное внимание уделено нанесенным палладиевым катализаторам и, в неоправданно малой степени, скелетному никелю. Авторами данных работ отмечается интересный факт, что направление, связанное с образованием анилина через нитрозо- и азоксибензолы, более характерно для скелетного никеля, а для нанесенного на уголь палладиевого катализатора процесс идет более "гладко" – анилин образуется непосредственно из нитробензола. Напротив, авторы работы [28], изучая процесс гидрогенизации нитробензола на платине, отмечают, что исходное соединение легко превращается в фенилгидроксиламин, без накопления нитрозосоединения в объеме фазы. По данным [7, 11, 12] скорость образования анилина из нитро- и нитрозобензола различна и составляет, соответственно, 15.8 и 0.5 ммоль/мин. Показано, что при гидрогенизации эквимолекулярных количеств нитро- и нитрозобензола на скелетном никеле в 2-пропаноле нитрозосоединение восстанавливается в первую очередь. Снижение концентрации нитробензола наблюдается только после полной конверсии нитрозосоединения и достижения высоких степеней превращения азоксибензола. Таким образом, можно предполагать, что нитрозосоединение обладает большей адсорбционной способностью по сравнению с азокси- и нитробензолом и способно вытеснять их с поверхности катализатора при наличии конкурирующего характера адсорбции органических соединений. Вероятность конкурирующего характера адсорбции исходного