

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НИТРОВАНИЕ БЕНЗОЛА

Н. Е. Габова²

Научный руководитель: к.т.н. А.П.Коскин¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,
Россия, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса 20, 630073

E-mail: natal_gabova@mail.ru

HETEROGENEOUS CATALYTIC NITRATION OF BENZENE

N. E. Gabova²

Scientific Supervisor: Dr. A.P. Koskin¹

¹Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: natal_gabova@mail.ru

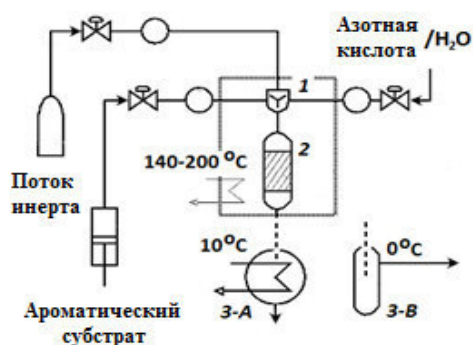
Abstract. *The present paper is dedicated to the development of a method for the production of nitroaromatic compounds using solid acid catalysts, as an alternative to industrial nitration, based on a mixture of concentrated acids. The influence of key parameters of the nitration process (temperature, reagent flow rate, nitrating agent concentration etc.) on the conversion of the initial substrate, the degree of decomposition of nitric acid and the quantity of resulting oxygenates was studied. Several of the most promising process catalysts were tested in identical conditions: MoO_x/SiO_2 ; GaO_x/SiO_2 ; SnO_x/SiO_2 ; WO_x/SiO_2 ; ZrO_x/SiO_2 .*

Введение. Гетерогенное нитрование ароматических соединений на твердофазных кислотных катализаторах рассматривается, как альтернатива стандартному гомогенно-каталитическому процессу. Актуальность изучения нитрования ароматических соединений обусловлена промышленной значимостью этого процесса (более 2,5 млн. тонн нитропроизводных в год). Недостатком промышленного метода – нитрование «кислотной смесью» ($HNO_3-H_2SO_4$) является необходимость регенерации (концентрирования) или утилизации больших количеств серной кислоты, которая дезактивируется в ходе процесса. Кроме того, в гетерогенном нитровании облегчается отделение продуктов реакции от реакционной смеси и появляется возможность управления региоселективностью процесса, в случае нитрования гомологов бензола. В частности, при нитровании (толуола и орто-ксилола), получение промышленных более значимых пара-нитротолуола и 4-орто-нитроксилола дает разрабатываемому методу существенные экономические преимущества [1–2]. В последние годы в литературе появилось значительное количество публикаций, посвященных исследованию процесса нитрования с использованием гетерогенных катализаторов как в системах газ–твердое (газофазное нитрование), так и жидкость–твердое (жидкофазное нитрование) [1–2].

Преимуществом газофазного нитрования ароматических соединений является исключения стадии отделения продукта реакции от катализатора смеси и существенное повышение селективности образования монозамещенного продукта нитрования. Следует отметить, что сравнение характеристик катализаторов проводилось в неидентичных реакционных условиях, что в свою очередь затрудняет

сравнительный анализ и подбор наиболее эффективной каталитической системы. Целью данной работы является анализ влияния реакционных условий на ход процесса нитрования и стабильность катализатора, а также тестирование ряда перспективных бинарнооксидных систем в идентичных реакционных условиях.

Материалы и методы исследования. В ходе данного исследования проведен золь-гель синтез бинарно-оксидных систем: $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$; $\text{GaO}_x/\text{SiO}_2$; $\text{SnO}_x/\text{SiO}_2$; WO_x/SiO_2 ; $\text{ZrO}_x/\text{SiO}_2$ (предшественники: гептамолибдат аммония, метавольфрамат аммония, цирконилхлорид, нитрат галлия, хлорид олова, тетраэтоксисилан). Для исследования каталитической активности использовали бензол (99,9%), азотную кислоту (в виде азеотропного (68 вес. % и 30 вес. % растворов). Реактор газофазного нитрования ароматических соединений состоял из трех последовательно соединенных секций (см. рис 1).



1 – испаритель-смеситель потоков субстрата (140–200 °C), снабженный жидкостными линиями (ароматического субстрата, азотной кислоты и воды) и линией инертного газа (азот, 10–80 мл/мин).

2 – Термостатируемый (140–220 °C) проточный реактор (материал пирексовое стекло; длина 10 см, внутренний диаметр – 8 мм,) с навеской катализатора 1–5 г (фракции 0,25–0,5, 0,5–1 или 1–1,5 мм).

3 – Секция конденсации реакционной смеси. В первом варианте (А): газовый поток реакционной смеси барботировали через охлаждаемый раствор NaOH. Во втором варианте (Б) продукты конденсировались в охлаждаемом холодильнике (10 °C).

Рис. 1. Реакционная установка газофазного нитрования ароматических соединений

Для хроматографического анализа реакционная смесь, отделялась от неорганической фазы и промывалась водным раствором соды (1 М). Концентрацию нитробензола определяли методом газовой хроматографии, а концентрацию примесей нитрофенолов – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Синтезированные каталитические системы исследовались методами ТПД-аммиака, ИК спектроскопии и ЭПР с использованием спиновых зондов, с целью установления концентраций брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, а также методами БЭТ, РФС, РФА и электронной микроскопией. Каталитическая активность и стабильность образцов тестировалась по отработанной ранее методике [3–4].

Результаты. В результате работы изучено влияние ключевых параметров метода нитрования (температуры процесса, весовых скоростей потоков реагентов, концентрации нитрующего агента и др.) на конверсию исходного субстрата, степень разложения азотной кислоты и количество образующихся продуктов окисления (табл.1).

Таблица 1

Влияние температуры процесса и концентрации азотной кислоты

Температура реакции, °С	Выход нитробензола (Y_{NB}), % *			
	(Селективность разложения азотной кислоты (S_{NO}), %)			
	30 вес. % HNO_3		Азеотропная HNO_3 (68 вес.%)	
	H_2SO_4/SiO_2	MoO_3/SiO_2	H_2SO_4/SiO_2	MoO_3/SiO_2
140	54 (1,1)	71 (1,3)	71 (2,0)	74
160	60	94	98	96
200	69	95	40	36
220	71 (3,1)	95 (4,5)	39 (10,3)	37 (11,1)

*Условия реакции: весовой поток бензола - 1,42 г/Г_{кат}/ч, соотношение азотная кислота/бензол - 0,76, время реакции - 1 ч, инертный поток - 20 мл/мин.

В ходе проведенных каталитических исследований систем H_2SO_4/SiO_2 , MoO_x/SiO_2 ; GaO_x/SiO_2 ; SnO_x/SiO_2 ; WO_x/SiO_2 ; ZrO_x/SiO_2 было показано, что сила суперкислотных центров катализатора практически не оказывает влияния на степень разложения азотной кислоты на конверсию исходного субстрата. Несмотря на высокую концентрацию суперкислотных центров в каталитических системах WO_3/SiO_2 , более активной в нитровании бензола является система MoO_3/SiO_2 , не содержащая суперкислотных центров, однако содержащая большее количество кислотных центров средней силы. Высокой активностью также обладают системы H_2SO_4/SiO_2 , однако их активность быстро снижается в результате процессов вымывания серной кислоты. Эти экспериментальные данные могут быть объяснены тем, что вне зависимости от силы суперкислотных центров используемой твердой кислоты в реакционной системе происходит пассивация (отравление) центров азотной кислотой до $H_0 \sim -4$. Для охарактеризования каталитической активности синтезированных систем газозафазное нитрование проводилось в идентичных условиях при повышенных потоках инертного газа для (табл.1).

Закключение. В ходе работы, было показано, что начальная каталитическая активность образцов зависит от суммарной концентрации поверхностных Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров. Среди наиболее эффективных и устойчивых к дезактивации каталитических систем, протестированных в идентичных условиях, наибольшей стабильностью в потоке реакционной смеси обладают системы 20 вес. % MoO_3/SiO_2 , WO_x/SiO_2 , SnO_x/SiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грейш А.А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах // Рос. Хим. Ж. – 2004. – Т. 48 – С. 92–104.
2. Bakhvalov O.V. Mononitration of benzene on solid catalysts without using sulphuric acid // Chemistry for Sustainable Development. – 2003. – V.11 – P. 439–449.
3. Koskin A.P., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. In Search of Efficient Catalysts and Appropriate Reaction Conditions for Gas Phase Nitration of Benzene // Resource-Efficient Tech. – 2016. – V. 2 – P. 118–125.
Koskin A.P., Kenzhin R.M., Vedyagin A.A., Mishakov I.V.. Sulphated perfluoropolymer – CNF composite as a gas-phase benzene nitration catalyst. // Cat. Comm. – 2014. – V. 53 – P. 83–86.