

УДК 547.541.128

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА  
НА 1 % РТ КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  И  $\text{Sm}_2\text{O}_3$** **Курунина Г.М., Бутов Г.М., Безбабных М.В.***ГОУ ВО «Волжский политехнический институт» (филиал), Волгоградский государственный  
технический университет, Волжский, e-mail: galina1@mail.ru, butov@volpi.ru*

В работе исследовалась активность новых платиновых катализаторов, содержащих  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , в реакции гидрирования нитробензола потенциометрическим методом. Реакция проводится при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Анализ продуктов реакции гидрирования нитробензола на 1 % Pt катализаторах, содержащих оксиды  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве носителей, методом газо-жидкостной хроматографии показал наличие только одного продукта – анилина, что свидетельствует о высокой селективности гидрирования. Приведены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования нитробензола на 1 %Pt/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1 %Pt/ $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и 1 %Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах. Найдено, что новые каталитические системы, содержащие платину и оксиды редкоземельных элементов, превышают активность катализатора сравнения 1 %Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 3,7–3,4 раза. Расчеты константы скорости реакции гидрирования нитробензола показали, что порядок реакции псевдопервый по нитробензолу.

**Ключевые слова:** нитробензол, катализатор, оксиды редкоземельных элементов, платиновые катализаторы**STUDYING THE KINETICS OF HYDROGENATION NITROBENZENE  
IN 1 % PT CATALYST CONTAINING  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  AND  $\text{Sm}_2\text{O}_3$** **Kurunina G.M., Butov G.M., Bezbabnykh M.V.***Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University,  
Volzhsky, e-mail: galina1@mail.ru, butov@volpi.ru*

The aim of this work is to study the activity of platinum catalysts, containing  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in the hydrogenation of nitrobenzene potentiometric method. The reaction is conducted at room temperature and atmospheric pressure of hydrogen. Analysis of the reaction products of the hydrogenation of nitrobenzene to 1 % Pt catalysts containing oxides  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a carrier, by gas-liquid chromatography showed the presence of only one product – aniline, which indicates a high selectivity of the hydrogenation. The kinetic and potentiometric curves for the hydrogenation of nitrobenzene 1 %Pt/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1 %Pt/ $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and 1 %Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts. It was found that a new catalyst system comprising platinum and oxides of rare earth elements exceeds the activity of comparative catalyst 1 %Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 3,7–3,4 times. Calculations of the rate constant of hydrogenation of nitrobenzene showed that the order of the reaction of pseudo-nitrobenzene.

**Keywords:** nitrobenzene, the catalyst, rare earth oxides, the platinum catalysts

Жидкофазное гидрирование используется в промышленности для гидрирования целого ряда ароматических нитросоединений. В работе [10] рассмотрены современные тенденции развития методов конструирования катализаторов. Отмечено, что современный период характеризуется переходом от чисто гомогенных или гетерогенных каталитических контактов к использованию мультифазных гомогенных, гетерогенизированных гомогенных, гомогенизированных гетерогенных каталитических систем. Наиболее распространенным методом получения ароматических аминов является каталитическое гидрирование ароматических нитросоединений. Недостатком существующих процессов гидрирования являются высокие давления и температуры, невысокая селективность реакций. В этой связи в настоящее время активно ведутся исследования в области создания новых каталитических систем [11, 8]. Особую роль в этом играют катали-

заторы платиновой группы, нанесенные на различные носители [1].

На современном этапе развития промышленности возрастает значение редкоземельных элементов (РЗЭ). В химической промышленности РЗЭ применяют в производстве пигментов, лаков, красок; в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности – в качестве катализаторов. Катализаторная подотрасль потребляет около 25 % от всех получаемых РЗЭ [2]. При этом они входят в состав катализатора, как в качестве активной фазы, а также в виде носителей [14, 15].

Работа является продолжением проводимых на кафедре исследований активности катализаторов на основе платиноидов, содержащих оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) в реакции гидрирования ароматических нитросоединений: нитробензола [3,4], *o*-нитроанизола [5], бензальдегида [6], *n*-хлорнитробензола [13], *n*-нитрофенола [7, 12].

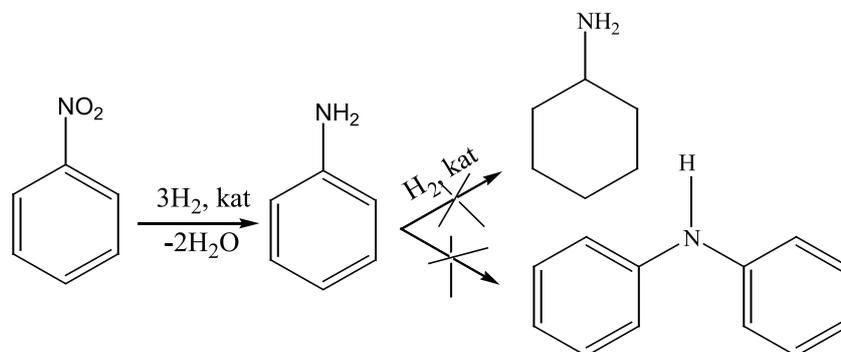
**Результаты исследования  
и их обсуждение**

В работе исследовалась кинетика гидрирования нитробензола на платиновых катализаторах, содержащих оксиды РЗЭ (1%Pt/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Pt/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), расположенные практически в центре лантанидного ряда потенциометрическим методом. Методика приготовления катализаторов представлена в работе [9]. Условия гидрирования: температура 20 ± 5 °С, давление водорода 101325 Па, объем нитробензола 0,2 мл, навеска катализатора – 0,2 г, реакционная среда – вода. Схема установки представлена на рис. 1.

Водород из генератора водорода (1) через редуктор (2) и ряд очистительных склянок (3, 4, 5) подавался в газометр (6),

амплитуде колебания 8–10 см, что, по предварительным проведенным опытам, обеспечивает протекание реакции каталитического гидрирования ароматических нитросоединений в кинетической области, т.е. при отсутствии внешнEDIффузионного торможения.

Известно, что гидрирование нитробензола может сопровождаться образованием промежуточных соединений, процессами конденсации, а также гидрированием ароматического кольца. Анализ продуктов реакции гидрирования нитробензола на 1% Pt катализаторах, содержащих оксиды Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителей, методом газо-жидкостной хроматографии показал наличие только одного продукта – анилина, что свидетельствует о высокой селективности гидрирования.



из которого через систему трехходовых кранов (7) водородом заполняли измерительные газовые бюретки (8), соединенные с сосудом (9) для того, чтобы измерение объема водорода производилось при атмосферном давлении.

Реакционным сосудом служила каталитическая «утка» (10), закрепленная на качалке (11), которая приводилась в действие электромотором (12). «Утка» снабжена устройством для ввода гидрируемого вещества, подвода и отвода водорода и термостатированной рубашкой, соединенной с термостатом (13). 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. Потенциал системы измеряли с помощью потенциометра «рН – 340» (14).

Интенсивность перемешивания составляет 500–550 качаний в минуту при

На рис. 2 представлены типичные кривые гидрирования нитробензола на 1%Pt/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1%Pt/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. Вверх, по оси ординат, отложена скорость гидрирования нитробензола (W), выраженная в мл поглощенного водорода в минуту, а вниз, – потенциал (E), который говорит о насыщении катализатора водородом.

По оси абсцисс отложен объем (V) поглощенного в ходе реакции водорода. Поглощенный объем водорода (130 мл) соответствует теоретическому, т.е. можно сказать, что реакция гидрирования нитробензола протекает количественно. Прямолинейный участок на кривых 1,2,3 свидетельствует о постоянной скорости гидрирования до достижения ≈ 80% конверсии нитробензола. При этом скорость гидрирования нитробензола на катализаторах, содержащих в своем составе оксиды редкоземельных элементов, в 3,7–3,4 раза выше, чем на 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После 80% конверсии нитробензола наблюдается замедление реакции вплоть до полного превращения нитробензола в анилин.

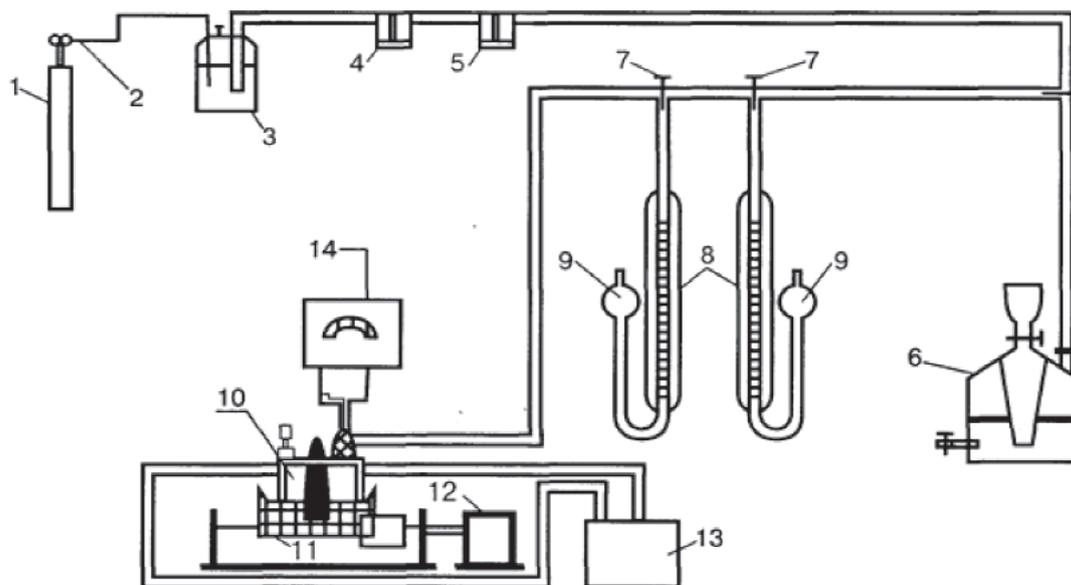


Рис. 1. Схема установки для каталитического гидрирования ароматических нитросоединений: 1 – генератор водорода; 2, 7 – кран; 3, 4, 5 – очистительные склянки; 6 – газометр; 8 – измерительные бюретки; 9 – груши; 10 – каталитическая «утка»; 11 – качалка; 12 – электромотор; 13 – термостат; 14 – потенциометр

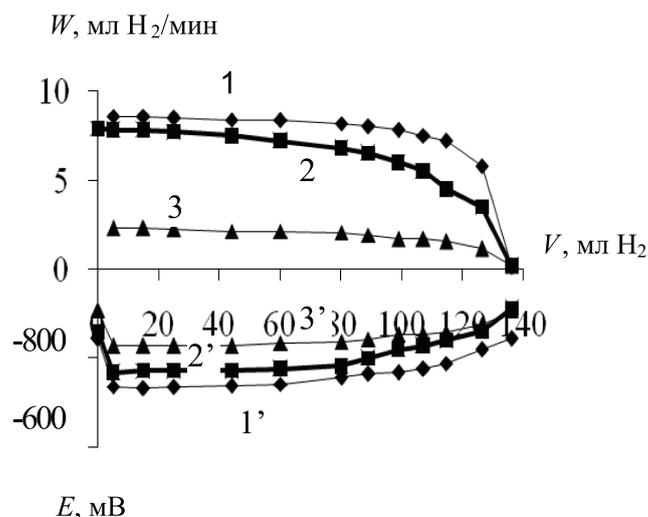


Рис. 2. Кинетические и потенциметрические кривые гидрирования нитробензола на 1%Pt/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), 1%Pt/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) и 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) катализаторах

Полученные результаты скорости гидрирования нитробензола подтверждаются потенциалом насыщения катализатора водородом. Большое смещение потенциала в случае 1%Pt/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 1') и 1%Pt/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 2') показывает об их повышенную каталитическую активность по сравнению с 1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 3').

На рис. 3 представлена зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования нитробензола  $X = f(\tau)$ . Из рисунка видно, что представленная зависимость носит прямолинейный характер до ~ 80% превращения. Время полного ги-

дрирования для представленных катализаторов различно. Так, на наиболее активном 1%Pt/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе реакция заканчивается за 30 минут, на 1%Pt/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 35 минут, а на катализаторе, содержащем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за 70 минут.

На основании полученных данных методом подстановки были рассчитаны константы скорости реакции по уравнениям нулевого, первого и второго порядка по нитробензолу и определен порядок реакции.

Расчеты показали, что порядок реакции псевдопервый по нитробензолу. Значения констант скоростей представлены в таблице.

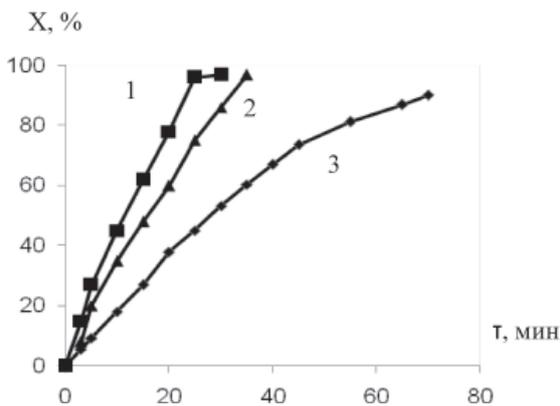


Рис. 3. Зависимость степени превращения нитробензола от времени на 1% платиновых катализаторах, содержащих: 1 –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Расчетные значения константы скорости реакции гидрирования нитробензола

Катализаторы	1% $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3$	1% $\text{Pt}/\text{Sm}_2\text{O}_3$	1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$
$k$ , $(\text{мин} \cdot \text{г Кт})^{-1}$	0,3750	0,3450	0,1050

Полученные кинетические данные были обработаны методом наименьших квадратов. Величины единичных отклонений и выборочной дисперсии среднего результата не выходили за пределы ошибок.

### Выводы

1. Платиновые катализаторы: 1%Pt/ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1%Pt/ $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , содержащие в своем составе оксиды редкоземельных элементов, обладают повышенной в 3,7–3,4 раза активностью по сравнению с катализатором сравнения – 1%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. Скорость реакции гидрирования имеет псевдопервый порядок по нитробензолу.

3. Гидрирование нитробензола происходит в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление) с временем полного гидрирования 30–35 мин.

### Список литературы

1. Бельская О.Б., Роль гидролизированных форм предшественника в формировании адсорбционных и каталитических свойств нанесенной платины в катализаторах Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С. 9–20.  
 2. Брыкин, А.В. Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов / А.В. Брыкин, А.В. Артемов, К.А. Колегов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 1–5.

3. Бутов Г.М. Кинетика гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2007. – № 2. – С. 14–16.

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. Бутов Г.М. Гидрирование о-нитроанизола на однопроцентных палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители: оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Известия Волгоградского государственного технического университета (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов): Межвуз. сб. науч. ст./ ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – Вып. 2. – № 1 (10). – С. 25–27.

6. 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. – 2009. – № 2. – С. 3–6.

7. Калинова, К.А. Гидрирование п-нитрофенола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды Gd, Sm и Al. / К.А. Калинова, Е.С. Осипова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 9. – С. 79–80.

8. Козлов А.И., Збарский В.Л., Козлов И.А., Козлова В.В., Кузнецов Л.А., Пинчук Ю.А., Петрова М.А. Способ получения катализатора для жидкофазного восстановления органических веществ / Патент России № 2473386, Дата подачи заявки 27.12.2011, дата публикации 27.01.2013.

9. Курунина Г.М. Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений на каталитических системах, содержащих Pd (Pt) и оксиды редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2014. – С. 40.

10. Лисицын, А.С. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А.С. Лисицын, В.Н. Пармон, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Рос. хим. ж.. – 2006. – Т.Л, № 4. – С. 140–153.

11. 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. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 1. – С. 3–19.

12. Осипова, Е.С. Гидрирование N-нитрофенола на Pt катализаторах, нанесенных на оксиды РЗЭ иттриевой группы / Е.С. Осипова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7–2. – С. 109.

13. Ушакова, А.Ю. Выбор оптимальных условий реакции гидрирования п-хлорнитробензола / А.Ю. Ушакова, К.А. Калинова, Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, Г.М. Бутов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 185–186.

14. 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).

15. Solovev S.A., Kirienko P.I. Designing a structured catalyst for selective reduction of O2 by hydrogen in the presence of NO // Catalysis in Industry. – 2010. – Т. 2. – № 4. – С. 299–306.