

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Химическая технология органических веществ»

(наименование(профиль)/специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Восстановление нитробензола до анилина в жидкой фазе

Студент

Е.Ю. Иванилова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Г.И. Остапенко

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

В.В. Бекин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____ Г.И. Остапенко

« ____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студенту Иваниловой Екатерине Юрьевне

1. Тема Восстановление нитробензола до анилина в жидкой фазе
2. Срок сдачи студентом готовой работы 27 июня 2016г
3. Исходные данные к работе Образцы медных катализаторов.
4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов) Теоретическая часть. Обзор по применяемым катализаторам для синтеза анилина. Расчет материального и теплового балансов
5. Перечень графического материала и иллюстрационного материала (ориентировочный)
 - 5.1 Химизм процесса восстановления нитробензола
 - 5.2 Технологическая схема установки.
 - 5.3 Таблица материального баланса
 - 5.4 Морфология поверхности медных катализаторов
 - 5.5 Результаты эксперимента
6. Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)

7 Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы
26.02.2017г

Руководитель _____ Остапенко Г.И.(Ф.И.О.)
(подпись, дата)

Задание принял к исполнению _____ Иванилова Е.Ю.(Ф.И.О.)
(подпись, дата)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой _____

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Иваниловой Екатерины Юрьевны

по теме: Восстановление нитробензола до анилина в жидкой фазе

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2017	24.02.2017	выполнил	
Теоретическая часть	30.03.2017	29.02.2017	выполнил	
Технологическая часть	6.04.2017	4.04.2017	выполнил	
Расчетная часть	11.04.2017	10.04.2017	выполнил	
Выполнение чертежей:	21.04.2017	20.04.2017	выполнил	
Выполнение плакатов	30.05.2017	28.05.2017	выполнил	
Заключение	5.06.2017	4.06.2017	выполнил	
Предварительная защита	15-18.06.2017	16.06.2017	выполнил	
Оформление работы	18-26.06.2017	20.06.2017	выполнил	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

_____ *Е.Ю.Иванилова*

_____ (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа бакалавра 45 с .,5 таблиц, схем, 29 использовано источников .

СИНТЕЗ АНИЛИНА, ЖИДКОФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ, КАТАЛИЗАТОРЫ, МЕДНЫЕ НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОБЕНЗОЛА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

В процессе работы были проведены эксперименты по получению анилина из нитробензола с катализаторами в жидкой фазе.

На основании полученных данных был сделан вывод о высокой активности катализаторов с нано- и микроструктурой в реакциях восстановления нитробензола, было доказано разрушение наноструктуры при 50 °С.

Квалификационная работа выполнена в текстовом процессоре Microsoft Word 2013 и представлена на электронном носителе; математическая обработка полученных экспериментальных данных и выполнены в табличном процессоре Microsoft Excel 2013.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Получение анилина восстановлением нитробензола в жидкой фазе.....	7
1.1.2 Катализаторы.....	8
1.1.3 Механизм жидкофазного восстановления.....	16
1.1.4 Технология получения анилина из нитробензола в жидкой фазе.....	17
1.2 Получение анилина восстановлением нитробензола в газовой фазе.....	20
1.2.1 Катализаторы.....	21
1.2.2 Кинетика.....	25
1.2.3 Технология получения анилина из нитробензола в газовой фазе	26
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	31
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	32
Заключение.....	38
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	39
4.РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	42

ВВЕДЕНИЕ

Анилин является важнейшим промежуточным продуктом в производстве органических соединений. Объемы использования его в производстве: искусственных красителей, лекарственных веществ, важнейших взрывчатых веществ, пластмасс и других химических продуктов постоянно растут. Основной задачей производства анилина является поиск наиболее эффективных способов восстановления. Основной проблематикой для увеличения производства анилина в России является отсутствие отечественных аналогов и дороговизна импортных.

Цель работы: заключается в установлении каталитической активности медных катализаторов в жидкофазной среде.

Задачи работы

1. Исследование активности медных нанокатализаторов в различных растворителях.
2. Исследование активности медно-оксидных нанокатализаторов в различных растворителях.

1.ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение анилина восстановлением нитробензола в жидкой фазе

Каталитическое восстановление нитробензола в жидкой фазе имеет не меньшее значение, чем парофазное восстановление. Сейчас изучением технико-экономических преимуществ жидкофазного метода производства занимаются многие крупнейшие фирмы-производители анилина. Этот процесс проходит при более низкой температуре, чем газофазный. В зависимости от применяемого катализатора изменяется температура реакции. Для платиновых и палладиевых катализаторов, а также катализаторов на скелетном никеле реакция осуществляется при температуре 50-60 °С и атмосферном давлении. Для практических целей при жидкофазном восстановлении применяют температуру до 100 °С и давление 2-2,5 МПа. Важным условием успешного проведения этих реакций является возможно более энергичное перемешивание, необходимое для тесного контакта газообразного водорода, раствора нитросоединения и твердого катализатора. Так как применяемый в реакциях водород газообразный, для увеличения его концентрации в системе процесс ведут в автоклавах под давлением. В условиях периодически проводимого жидкофазного процесса восстановления нитросоединения, смешивают с твердым катализатором, затем добавляют водород под давлением до полного прекращения поглощения последнего. После отстаивания реакционной смеси образовавшийся амин сифонируют от катализатора. После нескольких циклов проведения реакции катализатор отфильтровывают и регенерируют. Для гидрирования нитросоединений необходимо равномерное распределение катализатора по всему объему для этого проводят энергичное перемешивание реакционной массы

Жидкофазное гидрирование нитросоединений проходит в присутствии

растворителя. Для производства анилина в жидкой фазе выбираются растворители согласно требованиям технологического процесса, с учетом их безопасности, доступности, стоимости и возможности регенерации. Большой частью в патентах указываются спиртовые растворители, часто используется этиловый спирт, вода до 50% или до 70 % толуола, самый большой интерес представляет использование анилина в качестве растворителя. Испытано гидрирование нитросоединений также в водной эмульсии. Скорость реакции зависит от свойств выбранного растворителя.

Процесс гидрирования быстрее протекает в воде и спиртах и медленнее в ароматических углеводородах вследствие их сорбции на активных центрах катализатора.

1.1.2 Катализаторы.

Нанокатализ — одна из стремительно развивающихся областей гетерогенного катализа. Поразительные каталитические свойства, включая значительное усиление реактивности и селективности, были открыты у наночастиц металлов (NPs), используемых в качестве катализаторов, по сравнению с простыми металлами.

В последние десятилетия веществам, содержащим медь, в качестве важного органического катализатора, было уделено большое внимание в научных статьях ученых и химиков. Высокая каталитическая активность медных наночастиц при проведении реакции восстановления ароматических нитросоединений стало центром исследования в органическом синтезе. Медь экономичный, экологичный, не токсичный металл. Подготовленные на ее основе наночастицы меди (CuNps), способны эффективно восстанавливать ароматические нитросоединения в ароматических аминсоединениях в присутствии тетрагидрофурана (THF/H₂O) и борогидрид натрия (NaBH₄). Полученные в лабораторных условиях наночастицы меди (CuNPs) соединяли со смесью нитробензола и THF/H₂O перемешивали при 50 °C, и доводили реакцию

до получения желаемого продукта. Выход анилина составляет 98 %. (таблица 1 №7.)

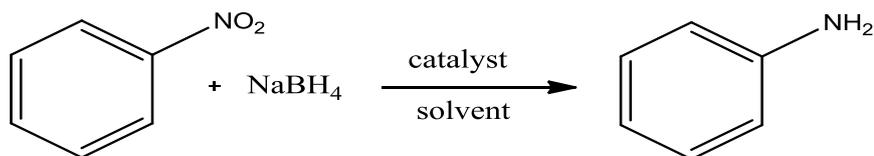


Рисунок 1.1-Схема Восстановление нитробензола [1].

Таблица 1.1 - Получения нитробензола в различных условиях.

№	Катализатор (моль %)	Растворитель	Время (часы)	Температура (°C)	Выход %
1	-	THF/H ₂ O(1:2)	4	50	<3
2	CuSO ₄ (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	4	50	71
3	CuI (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	4	50	71
4	CuO (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	3	50	79
5	CuCl ₂ (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	2	50	82
6	Cu(OAc) ₂ (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	2	50	85
7	CuNPs (10.0)	THF/H ₂ O(1:2)	2	50	98
8	CuNPs (10.0)	H ₂ O	4	50	66
9	CuNPs (8.0)	THF/H ₂ O(1:2)	2	50	87
10	CuNPs (5.0)	THF/H ₂ O(1:2)	2	50	77

Отдельные результаты экспериментов приведены в таблице 1. Исследования показали, что медь, соли и медные наночастицы могут участвовать в катализе реакций восстановления нитробензола, и влиять в

разной степени на выход конечного продукта. (таблица 1 № 2-7), в то время, как без добавления источника меди реакция не эффективна (таблица 1 №1). Реакция с различными растворителями (H₂O) проходит с умеренными преобразованиями (таблица 1 № 8). Загрузка катализатора CuNPs, так же влияет на выход конечного продукта (таблица 1 запись 9-10).

Следует отметить, что реакция проводилась без исключения кислорода и влаги. Катализатор CuNPs применялся в течении трех раз, без существенного падения конверсии. Выход анилина составлял 90%, даже в третьем выполнении (таблица 2)

Таблица 1.2 - Катализатор CuNPs при повторных исследованиях.

Цикл	1	2	3
Изолированный выход (%)	98	93	90

Таким образом, CuNPs не только обладает уникальными формой и структурой, но также проявляет превосходные каталитические свойства для восстановления ароматических нитросоединений, а также имеет низкую стоимость, легко разделяемые продукты и высокий выход. Катализатор CuNPs может быть переработан и повторно использован много раз [1].

Рассмотрим процесс высоко хемо- и региоселективного восстановления ароматических нитрогрупп, катализируемых при помощи фталоцианинов меди (CuPc), а также кобальта (CoPc), и в присутствии гидразингидрата. В начале, для того, чтобы достичь наилучших условий проведения реакции, на тестовом субстрате (4-нитробензонитрил) были изучены различные катализаторы, источники водорода, растворители, а также температура реакционной смеси. Течение реакций отслеживалось при помощи методов тонкослойной хроматографии (TLC) и газовой хроматографии-масс спектрометрии (GC-MS).

Среди других различных катализаторов фталоцианины меди и кобальта оказались наиболее активными при температуре 70 °С, в то время как при комнатной температуре реакции не происходило. После того как провели восстановление нитробензола, катализированного при помощи фталоцианина меди (CuPc) или фталоцианина кобальта (CoPc), результат показал >99 % конверсии [2].

Привлекательной альтернативой является каталитическое восстановление нитросоединений с дешевым и легкодоступным CO / H₂O в качестве источника водорода. А.Корма и П.Серна представили в своем докладе [3], что хомоселективное восстановление нитрогруппы возможно с нанесением наночастиц золота. Исследования каталитической активности различных твердых катализаторов в атмосфере CO при комнатной температуре показали, что Pt, Pd, Ru (Таблица 1 строка 5-7) не были активными в этих условиях. Исключение составил испытанный золотой катализатор (Au) в виде наночастиц (диаметром 1,9 нм) нанесенный на TiO₂ имевший наивысшую активность в этой среде. Используя наночастицы золота и CO / H₂O для последовательного восстановления при 25 °С и при давлении 1 атмосфера CO, был получен анилин с выходом до 99%. (Таблица 1) [3].

Таблица 1.3 - Восстановление нитробензола в анилин с CO / H₂O на различных катализаторах при температуре 25 °С и давлении CO в 1 атмосферу.

№	Катализатор	Выход (%)
1	Au/TiO ₂ -VS	>99
2	Au/TiO ₂	57
3	Au/Fe ₂ O ₃	3
4	Au/CeO ₂	17
5	Pt/TiO ₂	-
6	Pd/C	-
7	Ru/Al ₂ O ₃	-

Описанный метод проведения реакции, основанный на использовании свободного Au в качестве катализатора и CO / H₂O в качестве связующего звена, что позволяет избежать активации тяжелого водорода H₂, возбуждая тем самым более эффективное и селективное нитровосстановление.

В продолжении интереса к использованию Au, нанесенного на носитель [4,5], в качестве более экологичного катализатора для того, чтобы способствовать возникновению новых функциональных трансформаций при не жестких условиях реакции, рассмотрим эффективный, удобный и ведущий к высокому выходу по веществу протокол, используя в восстановительных процессах дешевый и легко доступный водородный донор формиат аммония (HCOONH₄), который является безопасным, высоко селективным и экологически чистым. В качестве твердого носителя после проверки на каталитическую активность, был выбран Au /TiO₂, как лучший среди протестированных. Смесь твердых Au /TiO₂, нитробензола и формиата аммония (HCOONH₄) в этаноле, перемешивали при комнатной температуре при атмосферном давлении в течении 3 часов. Выход анилина при селективном восстановлении составил 99%. Других побочных продуктов реакция не имела. Наблюдение показало, что золотые наночастицы после повторного испытания были такого же размера, что и оригинальный образец. Каталитическая активность Au /TiO₂ в процессе переработки сохранилась [6].

В последнее время значительно возрос интерес к использованию железосодержащих катализаторов в органическом синтезе. Это объясняется тем, что железо экологически чистый, относительно не токсичный и не дорогой элемент и соответственно изучение катализаторов на основе этого металла очень востребовано. Рассмотрим новый метод в нанокатализе, суть которого сводится к селективной редукции нитроаренов до анилина в поточном методе. В растворе, содержащем нитроарены были генерированы нанокристаллы Fe₃O₄ в реактивной смеси с использованием гидразина гидрата N₂H₄*H₂O в качестве восстановителя при температуре 150 °C. Важным является тот факт, что

коллоидный нанокатализатор остается в растворе в течении того времени, которое требуется для редукции нитрогруппы. Нанокристаллы Fe_3O_4 начинают соединяться, образуя осадок, который легко удаляется с помощью простого магнита. Этот уникальный процесс сочетает в себе преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов и является особенно ценным для непрерывного производства, поскольку первоначальную однородную реакционную смесь возможно легко обрабатывать безопасным и масштабным способом используют технологию непрерывного потока. Следует отметить, что превосходная хемоселективность наблюдаемая для нанокатализатора Fe_3O_4 оксида железа, генерируемая в реакционной смеси для редукции ароматических нитрогрупп с гидразином, такая же, как и для других элементов, относящихся к группе железосодержащих. Метод привел к превосходному результату 95-99% чистого анилина. Описанный метод имеет важное промышленное значение, из-за низкой стоимости реактивов высокой эффективности процесса и того факта, что производятся азот и вода в виде отходов [7].

Значительный коэффициент полезного действия в сторону восстановительных реакций был получен при использовании железа в комплексе с палладием. Исследовали железо и фталоцианины палладия PdPc в комбинации с дифинилсилан и борогидрида натрия соответственно. При этом рассмотрели два новых метода, во-первых, избирательное сокращение нитросоединений с использованием недорогих, высоко стабильных и в избытке присутствующих FePc с Ph_2SiH_2 в этаноле, во-вторых высокую эффективность PdPc с NaBH_4 для того же самого процесса восстановления. PdPc был применен первый раз в эксперименте. Катализируемый первый метод проходил при температуре 230°C с сокращением нитробензола до анилина выход которого составил 87%. Наблюдаемый катализируемый метод для PdPc проходил при температуре более 100°C с выходом анилина 90%. Следует отметить, что эти два метода применяемые к различным ароматическим и гетероароматическим нитросоединениям. Другие замечательные преимущества

методов включают высокую стабильность катализаторов, легкую переработку и высокий выход анилина [8,9,10].

Уже обращалось внимание на каталитическое применение металлических наночастиц Ag, Cu и Fe. Рассмотрим использование наночастиц никеля NiNPs в качестве катализатора для реакции селективного гидрирования ароматических нитросоединений при комнатной температуре в водной среде. Значительная каталитическая активность NiNPs может быть обусловлена следующими двумя факторами: большая поверхность, чем у простого металла, для того, чтобы одновременно проводить обе, окислительную и восстановительную полуреакции и NiNPs могут обеспечивать более высокую активность по сравнению с простыми металлами вследствие размерного эффекта. Другими словами, высокая каталитическая активность NiNPs является результатом двух эффектов: хорошей электрической связи и маленьких размеров по отношению к их простым частицам. При оптимизированных условиях реакции (25-30 °C) мы исследовали превращение ароматических нитросоединений (нитробензола) в ароматические амины (анилин) с использованием NiNPs, NaBH₄ и воды в течении 180 минут. Выход готового продукта составил 95% и селективность 100% [11].

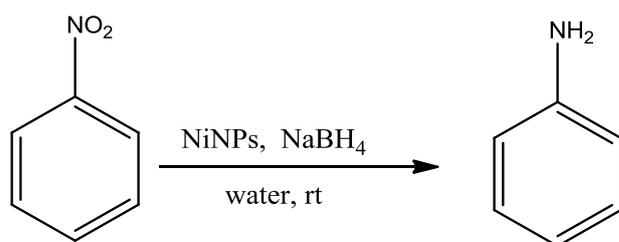


Рисунок 1.2-Схема Восстановления ароматических нитросоединений.

Применение NaBH₄ в качестве слабого восстановителя привело к фундаментальным изменениям в восстановлении функциональных групп в современном органическом синтезе. Отмечалось, что благодаря сочетанию галидов и солей переходных металлов с NaBH₄ в органическом или водном

растворе активное образование водорода и боридов переходного металла в результате разложения с участием катализатора борогидрида и в комбинации с воздействием гидрида восстанавливает нитросоединения до соответствующих аминов. Комбинация NaBH_4 с каталитическими количествами $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавно восстанавливает алифатическое нитросоединение до соответствующих аминов в водном растворе CH_3CN при комнатной температуре.

В ходе экспериментов было показано, что восстановление нитробензола с помощью комбинации NaBH_4 с $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе CH_3CN (в качестве эффективного апротонного растворителя) при добавлении небольшого количества воды в реакционную смесь, завершилось в течении 5 минут при комнатной температуре. Выход анилина, как единственного продукта восстановления составил 95% [12].

Восстановление ароматических нитросоединений до получения соответствующих аминов является важным этапом промышленного синтеза красителей, биологически активных компонентов, лекарственных средств, синтетического каучука и сельскохозяйственных химикатов. Для этой цели используется целый ряд методов, опубликованных в литературе. Селективное восстановление ароматических нитросоединений с помощью железа и разбавленной кислоты или хлорида олова, были зарегистрированы в качестве эффективных методов. Цинк использовался в комбинациях с кислотами /основаниями, а также с донорами водорода для повторного производства ароматических нитросоединений. Рассмотрим эффективный метод восстановления ароматических нитро соединений до аминов с использованием порошка цинка в водных растворах простых эфиров-доноров.

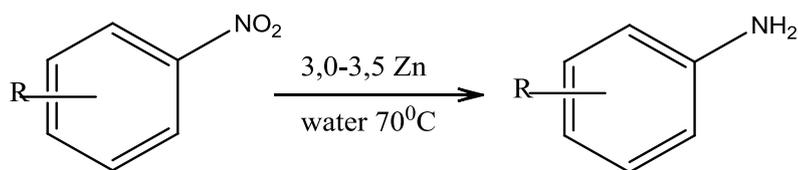


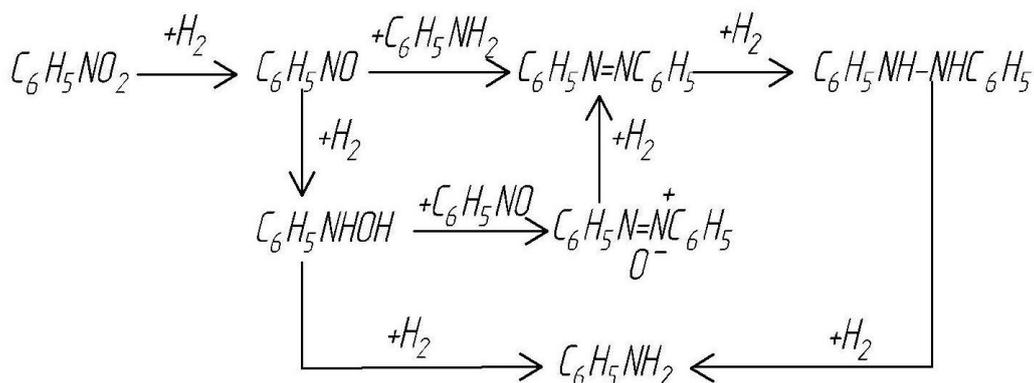
Рисунок 1.3- Схема Восстановление ароматических нитросоединений с использованием цинка в водной среде.

Реакция протекает при нейтральном рН и продолжается с хорошей селективностью. Это позволяет избежать использование кислой среды, а также служит в качестве нового метода для восстановления нитросоединений. Общая процедура восстановления с участием цинка в водном растворе диоксолана или 1,4-диоксана проходила в течении 7-9 часов при температуре 70 °С с выходом анилина до 90% [13]. Для того, чтобы достичь наилучших условий проведения реакции восстановления нитробензола до анилина, были изучены различные катализаторы, источники водорода, растворители, а также температура реакционной смеси.

1.1.3 Механизм жидкофазного восстановления

Механизм восстановления нитробензола в жидкой фазе был предложен в конце 19 в. Габером на основе проведенных электрохимических исследованиях. Предполагалось, что первичным продуктом восстановления нитробензола является нитрозобензол, который в свою очередь имеет способность восстанавливаться до фенилгидроксиламина или вступает в реакцию с анилином, образуя азобензол. Последний может быть получен по реакции фенилгидроксиламина с нитробензолом и последующем восстановлением образующегося, азоксибензола. Азобензол восстанавливается до гидробензола, а затем до анилина. Таким образом анилин может образоваться из фенилгидроксиламина и из гидразобензола [14].

Рисунок 1.4-Схема Кинетика восстановления нитробензола до анилина Габера.



Схе

ма Ф.Габера сыграла выдающуюся роль, а исследовании пути реакций электро-восстановлении ароматических нитросоединений. Однако с современной точки зрения она не полностью отражает механизм процесса, так как не включает стадии преобразования промежуточных продуктов радикального характера. Особенно ограниченной ее применимость становится если речь идет о восстановлении не самого нитробензола, а других нитросоединений.

1.1.4 Технология получения анилина из нитробензола в жидкой фазе.

Для проведения жидкофазного восстановления используют автоклавы различной конструкции.

В большинстве случаев -это просто аппарат с мешалкой. Для того, чтобы обеспечить хороший контакт реагента с катализатором и достичь изотермических условий в реакторе для перемешивания тяжелых никелевых и платиновых катализаторов требуется довольно значительная мощность привода мешалки. Считается, что мощность автоклава должна составлять около 10 кВт на 1 м³ рабочего объема. В некоторых случаях суспендирования катализатора осуществляется потоком водорода, без применения мешалок. Дополнительное перемешивание необходимо для диспергирования воды, выделяющейся при реакции, если процесс ведут без растворителя. Скорость вращения мешалки для этой цели не должна быть меньше 1500 об/мин.

Разделив реакционный объем на секции и подавая сырье параллельно в каждую секцию можно увеличить производительность стадии восстановления. Несколько реакционных сосудов последовательно соединяют трубой в которой происходит охлаждение реакционной смеси при высоком давлении. В каждый реактор подают в час по 1000кг смеси содержащей катализатор (никель Ренея) и раствор нитробензола в метаноле. Температура в реакторе 100-200 °С, давление поддерживают сжатым водородом. Часть реакционной смеси возвращают в процесс, а остальное фильтруют, освобождают от метанола и направляют на выделение анилина. Выход анилина превышает 99%. Число реакторов может быть 3-4 штуки. Во все аппараты кроме последнего, в котором происходит окончательное восстановление добавляют свежий раствор.

Представлена схема (рисунок 5), где нитробензол и суспендированный в нем катализатор (скелетный никель) подают в реактор колонного типа 1 со встроенным холодильником. В реакторе 2 циркулирует суспензия, при этом катализатор перемешивают водородом или азото-водородной смесью, нагнетаемыми в систему компрессором 3. Часть выделяющегося тепла снимают за счет кипения анилина и воды, которые конденсируются в холодильнике-конденсаторе 4 и расслаиваются в сепараторе 5 на водный и анилиновый слой. Анилиновый слой возвращают в реактор, а водный слой подают во второй сепаратор 6 (где катализат расслаивается на водный и анилиновый слой), куда поступает катализатор из реакторов, предварительно отфильтрованный от катализатора на фильтр-прессе 7.

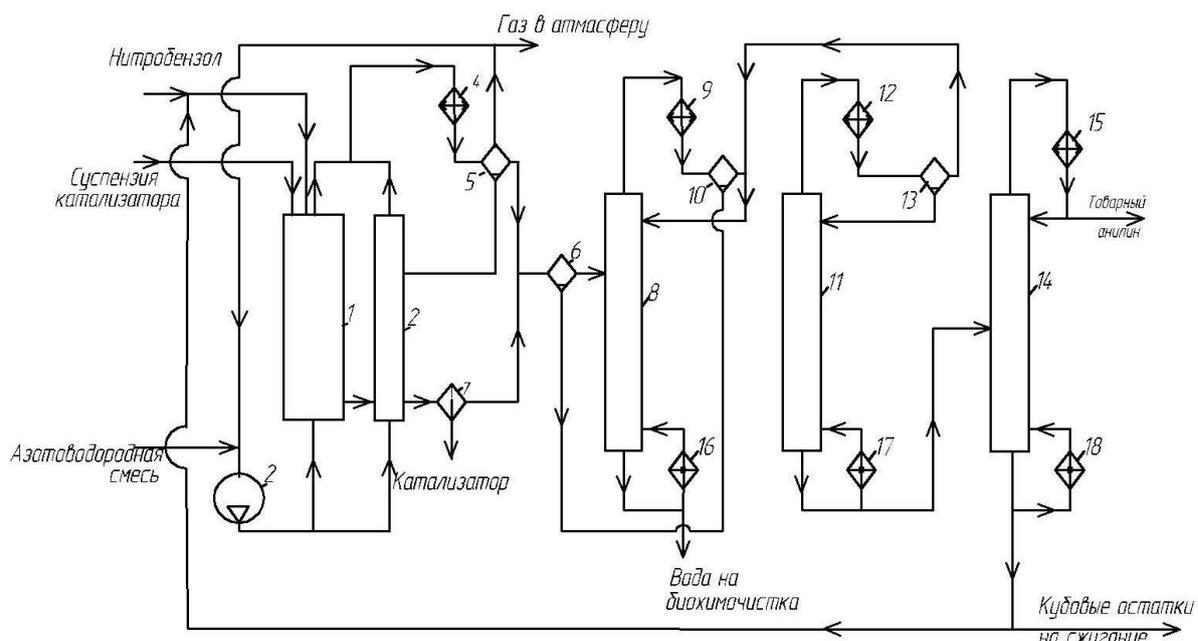


Рисунок 1.5 - Схема восстановления нитробензола в жидкой фазе. [14]

1,2 - реакционные колонны; 3 - компрессор; 4,9,12,15 - холодильники-конденсаторы; 5,6,10,13 - сепараторы; 7 - фильтр-пресс; 8,11,14 - ректификационные колонны; 16,17,18 - кипятивильники

Водный слой поступает в колонну 8, где сверху отгоняется азеотропная смесь анилина с водой, а из куба выходит вода, направляемая на биохимическую очистку перед спуском в водоем. Азеотропная смесь расслаивается в сепараторе 10. Водный слой возвращается в колонну 8, а органический слой с органическим слоем из сепаратора 6 направляют на осушку в колонну 11.

Из верхней части колонны 11 отгоняется азеотропная смесь воды и анилина, расслаиваемая в сепараторе 13. Органический слой возвращают в колонну 11, а водный слой направляют на разделение в колонну 8. Из куба колонны 11 безводный органический слой подают в вакуумную колонну 14, где в виде дистиллята отгоняют товарный анилин, а кубовую жидкость, содержащую смесь анилина и нитробензола, сжигают или повторно

восстанавливают [14].

Восстановление нитробензола под давлением происходит в реакторах большой мощности со стационарным слоем катализатора. Аппарат состоит из полый трубы, в которой подвешены корзины с катализатором (царги). Подача водорода и нитробензола происходит снизу. Аппарат работает с высокой контактной нагрузкой-0,8 кг нитробензола на 1 литр катализатора в час; срок службы катализатора (никель или палладий) 3-6 месяцев. Не значительное осмоление катализатора является следствием промывки его реакционной смесью и использованием не высоких температур (80-230 °С). Выделяющееся тепло отводят продуктами реакции и избыточным водородом, циркулирующим через слой катализатора и охлаждаемым во внешнем контуре цикла. Аппарат работает практически в адиабатическом режиме. Превращение нитробензола в анилин почти полное.

Жидкофазное гидрирование нитробензола используется в лабораторной практике. Реакция проходит при невысоких температурах (начиная с комнатной), что благоприятно сказывается на выходе и качестве целевого продукта. Чаще всего в лабораторных условиях применяют никель Ренея и палладий на углеводе. При гидрировании жидкую реакционную массу, состоящую из раствора нитробензола в спирте или его эмульсии в воде, находящуюся в контакте с твердым катализатором, барботируют водородом. Для увеличения скорости процесса жидкофазного гидрирования его, практически всегда, ведут под давлением водорода. Важнейшим условием успешного проведения гидрирования является обеспечение наилучшего контакта водорода, раствора нитросоединения и твердого катализатора, для этого необходимо энергично перемешивать реакционную массу с помощью размешивающих устройств или использовать усиленный барботаж водорода, который берут со значительным избытком, а затем рециркулируют [15].

1.2 Получение анилина восстановлением нитробензола в газовой фазе.

Большую часть выпускаемого во всем мире анилина получают газофазным каталитическим восстановлением нитробензола водородом этот метод был освоен в СССР и за рубежом в конце 50-х годов, в промышленных масштабах, и с тех пор производственные мощности по газофазному восстановлению нитробензола увеличиваются. Метод газофазного восстановления нитробензола водородом доказал свои неоспоримые экономические преимущества и пришел на смену устаревшему методу восстановления нитробензола чугунной стружкой в кислой среде (методу Бешана). Себестоимость анилина, получаемого восстановлением водородом, на 18-20 % ниже себестоимости анилина, получаемого методом Бешана. Газофазное восстановление имеет ряд преимуществ: непрерывность, низкие капитальные затраты почти на 30-40 %, более высокая, чем в методе Бешана производительность труда, низкие энергетические затраты так как появляется возможность утилизировать выделяющееся тепло для получения водяного пара и сокращается количество отходов [16].

1.2.1 Катализаторы

Гидрирование нитроаренов до аминов является одной из важных реакций синтетической, органической химии и в промышленном отношении предназначена для синтезов красителей, биоактивных соединений и сельскохозяйственных химикатов. Полный синтез многочисленных фармацевтических препаратов включает сокращение нитрогруппы в качестве ключевой стадии. Способ каталитического восстановления нитробензола с целью получения анилина в промышленности в настоящее время является основным, так как отличается высокой скоростью простотой технологии, характеризуется частотой получаемых продуктов и возможностью автоматизации технологического процесса. Применяемые катализаторы и условия процесса оказывают влияние на направление реакции и степень восстановления нитросоединений [17].

В газовой фазе для восстановления нитробензола в анилин чаще всего применяют никелевые, сульфидно-никелевый и медные катализаторы на носителях.

Сабатье и Сандераном в 1902 [18] году были опубликованы первые исследования по восстановлению нитробензола водородом на никелевом и медном катализаторах. Ими было установлено, что на никелевом катализаторе при 200 °С кроме анилина образуется бензол, циклогексан, циклогексиламин, дициклогексиламин и аммиак; при 250 °С- бензол и аммиак; при дальнейшем подъеме температуры-метан. На медном катализаторе реакция начиналась лишь при 230 °С, а при 300-400 °С достигалась максимальная активность.

При исследовании никелевых и медных катализаторов было уделено внимание к приготовлению катализаторов, то есть разложению нитратов и восстановлению оксидов. Прокаливание нитрата никеля при 450 °С способствует получению активного никелевого катализатора, прокаливание при 475 °С и 535 °С результат ухудшается.

Для восстанавливая полученного оксида наиболее выгодной температурой является 380 °С, но при более низких температурах 335 °С активность катализатора уменьшается активность катализаторов падает незначительно в интервале температур 383-475 °С [18].

Никель, нанесенный на кизельгур, медь и хромид меди, нанесенные на оксид меди исследовали в работе [19]. Особое внимание обращают на подготовку катализатора к работе-температуру, длительность прокаливания и восстановления. Анализ никелевых и медных катализаторов позволяет сделать вывод, что прокаливание их ведут при 400 – 500 °С в течение 2 -6 ч. Восстановление медных катализаторов ведут при 250 – 300 °С и лишь в одном случае (хромид меди) – при 350°С. Никелевые катализаторы восстанавливают в более жестких условиях – при 300 – 400 °С за 1 – 2ч [20].

В отличии от нанесенных катализаторов, для восстановления нитробензола в 1936 г. были предложены скелетные никелевые и медные

катализаторы [21]. На скелетной меди при 300 °С и нагрузке 100 г нитробензола на 1 кг катализатора в час можно получить анилин с теоретическим выходом. На скелетном никеле при 200 °С образуются высококипящие продукты конденсации, при 105 – 110 °С отщепляется аммиак, при 100 °С накапливаются промежуточные продукты восстановления. Позднее появилось несколько патентов на применение скелетных никеля и меди для получения анилина из нитробензола в газовой фазе. По патентным данным, на скелетном никеле можно получать анилин при 140 – 180 °С. Введение добавок ванадия и меди делает катализатор более селективным, предотвращает гидрирование ядра, но требует более высокой температуры (180 – 200 °С), а для скелетной меди (220 – 280 °С) [22].

Скелетные катализаторы работают при атмосферном давлении, но повышение давления (особенно для скелетной меди) значительно увеличивает скорость реакции. Применяется водород, как чистый, так и в смеси с азотом. Обязательное требование к водороду – отсутствие серы и оксида углерода. Обычно скелетный катализатор применяют в виде кусочков размером 5-10 мм. В реактор загружают сплав никеля или меди с алюминием и обрабатывают щелочью. Концентрация щелочи не должна превышать 12%, иначе к катализатору прилипает алюминат натрия, который снижает активность и способствует образованию побочных продуктов, главным образом азо- и гидразобензола. После щелочной обработки на катализатор действуют водяным паром при 110-130 °С. При этом уменьшается основность катализатора, что в свою очередь снижает возможность побочного образования бициклических аминов. По патентным данным, выход анилина составляет 96-99%.

В США первым катализатором, применяемым для производства анилина, был сульфидный никелевый катализатор. Это, очевидно, обусловлено тем, что все никелевые и медные катализаторы отравляются серой и ее соединениями, всегда присутствующими в бензоле (особенно в коксохимическом), неизменными спутниками бензола являются тиофен, сероуглерод и другие

сернистые соединения. Сульфидные катализаторы не чувствительны к сернистым примесям и могут довольно долго сохранять активность при работе на техническом нитробензоле, полученном из бензола, не подвергаемого гидроочистке. Основной недостаток сульфидных катализаторов при гидрировании является появление небольшого количества сероводорода, которые в условиях реакции вызывает коррозию оборудования. При этом катализатор постепенно разрушается и теряет свою активность. Этого недостатка лишен катализатор, запатентованный в США. [23] Такой катализатор - сульфид никеля на атмосферном оксиде алюминия не требует добавления сероводорода или другого сульфидирующего агента для поддержания его активности и примерно в 100 раз активнее оксида алюминия. Аморфный оксид алюминия содержится в катализаторе в количестве от 10 до 90%; он не только носитель, но и промотор. Катализатор, содержащий никель и алюминий в эквимольных количествах, при 250-350 °С, нагрузке 300г нитробензола на 1л катализатора в час, соотношение нитробензола и водорода 1:9 работает без регенерации в течении 700-1600ч. Активность катализатора полностью восстанавливается после удаления скопившихся на нем смолистых веществ – окислением кислородом или воздухом при 300-500 °С и последующим восстановлением при той же температуре; регенерацию можно проводить неоднократно. Выход анилина 99%.

Советскими исследователями был создан активный не сульфидный никелевый катализатор, который в трубчатом реакторе обеспечивает нагрузку 450 – 600т нитробензола на 1л катализатора в час, а введение дополнительных компонентов позволяет работать на техническом нитробензоле, полученном из коксохимического бензола [24]. Сернистые примеси, содержащиеся в сырье, обратимо отравляют катализатор, но время, затрачиваемое на его регенерацию, не превышает 5% от общего времени работы установки в году. Разработанный на этом катализаторе процесс позволяет получать степень конверсии нитробензола до 99,999% с селективностью по анилину не ниже 99,8% в

интервале 240-350 °С. Побочно образуются следы бензола, фенилциклогексиламина, дефиниламина.

Среди медных катализаторов, нашедших применение в производстве анилина, заслуживает внимания катализатор фирмы American Cyanamide – медь на оксиде кремния [25]. Катализатор используют в псевдосжиженном слое, а готовят его разбрызгиванием смеси геля кремневой кислоты и раствора аммиака меди. Катализатор работает при 270 °С и 0,02 МПа. Водород подают к нитробензолу в соотношении 9:1; сырой анилин содержит 0,5% непрореагировавшего нитробензола. С 1 кг катализатора получают 600 г анилина в час. Выход анилина 99%. Катализатор регенерируют несколько раз в год.

Для использования в псевдосжиженном слое фирма BASF (ФРГ) предложила медь на различных носителях с добавками. Например, катализатор, содержащий 10-18% меди на активном оксиде алюминия, хорошо работает при 275-300 °С, 0,5-1 МПа и избытке водорода 9 моль. При высоком давлении (10-30 МПа) нужен 100-250%-ный избыток водорода; нагрузка превышает 0,5 кг/л. Работа под давлением предпочтительна, так как это продлевает срок службы катализатора. Катализатор готовят в виде шариков или зерен диаметром 0,05 – 0,5 мм. Получают анилин 99,5%-ной чистоты, практически не содержащий нитробензола.

1.2.2 Кинетика

Имеющиеся в литературе данные по кинетике восстановления нитробензола в газовой фазе весьма ограничены и довольно противоречивы. Объясняется это, по-видимому, в первую очередь тем, что процесс протекает на катализаторах, активность которых меняется во времени. Исследована [26] кинетика восстановления нитробензола в анилин на катализаторе, представляющем собой смесь оксидов хрома и меди. Измерения проводили при

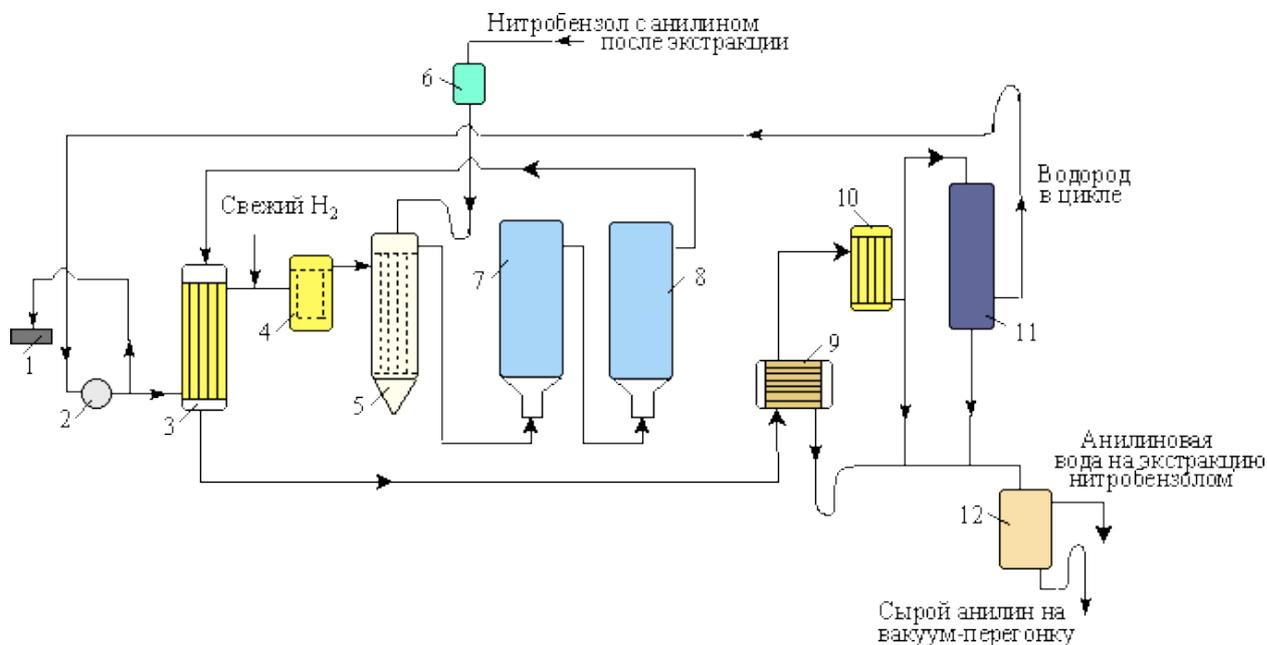
260 °С в проточном дифференциальном реакторе. Оказалось, что каталитическое газофазное восстановление имеет порядок 0,5 по водороду и первый по нитробензолу. Энергия активации 26,8 кДж/моль. Лимитирующей стадией является адсорбция.

Обстоятельное исследование кинетики восстановления нитробензола в анилин на промышленном никелевом катализаторе выполнено проточно-циркуляционным методом. Катализатор представлял собой цилиндрические гранулы диаметром 5 мм и высотой 6-8 мм, содержание около 10% (масс.) никеля. Активная поверхность, измеренная по хемосорбции кислорода, составляла примерно 3 м²/г. Кинетические испытания проводили при атмосферном давлении в интервале 150-370 °С, изменяя парциальное давление нитробензола (от 0,35 до 5 кПа) и водорода (от 7 до 99 кПа). Наблюдаемые порядок реакции по нитробензолу определяли при большом избытке водорода. Исследование кинетики проводили на свежих образцах катализатора, что позволяло устранить влияние дезактивирования катализатора, однако в работе [27] не проводится продолжительность кинетического эксперимента.

1.2.3 Технология получения анилина из нитробензола в газовой фазе

Исходные компоненты в начале переводятся в газовую фазу смешиваются с избытком водорода и направляются в реактор. Реактор заполненный твердым катализатором процесс восстановления нитросоединений протекает на поверхности катализатора до соответствующих аминов. В качестве теплоносителя используется избыток водорода или высококипящим органическим теплоносителем (ВОТ). Избыток водорода возвращается в цикл, реакционные газы охлаждаются, а амины конденсируются. Главное достоинство данного метода являются отсутствие уноса катализатора реакционными газами [28]. Для восстановления нитробензола в газовой фазе используют реакторы разнообразных конструкций. В зависимости от состояния слоя катализатора их можно разделить на две основные группы: со

стандартным и с псевдооживленным слоем. Реакторы по тепловому режиму подразделяются на адиабатические и с изотермической баней. В качестве хладогента можно использовать воду (под давлением), нитрит-нитратный солевой расплав, кипящий органический теплоноситель (ВОТ).



1-гидравлический затвор; 2- газодувка; 3, 4, 10-теплообменник; 5— испаритель; 6— напорный бачок; 7, 8— конвекторы; 9— конденсатор; 11— сепаратор; 12— отстойник

Рисунок 1.6 Производства анилина каталитическим восстановлением нитробензола в газовой фазе [14].

Нитробензол из резервуара проходит через экстрактор, в котором извлекает полученный анилин из воды, образующейся в результате реакции, и поступает в напорный бачок 6, а затем в трубчатый испаритель 5. Испарение нитробензола происходит в тонкой пленке, нагрев осуществляется горячим водородом, нагнетаемым газодувкой 2 и проходящим через теплообменники 3 и 4. Пары нитробензола смешиваются с водородом и проходят в два соединенных последовательно контактных аппарата 7 и 8 (конвекторы),

содержащих катализатор. В качестве катализатора наиболее часто используют медь на носителях, т. к. при использовании этих катализаторов не идет гидрирование ароматического кольца. Реакция начинается в первом аппарате при 170 °С, при выходе из второго аппарата температура смеси доходит до 350–370 °С. Давление в аппаратах 0,15–0,20 МПа.

Из реакторов контактные газы проходят через теплообменник 3, нагревая водород, а затем поступают в конденсатор 9, где конденсируются пары анилина и воды. Для полного улавливания анилина газы проходят через теплообменник 10 с развитой охлаждающей поверхностью и сепаратор 11. Избыток водорода возвращается в цикл, конденсат стекает в отстойник 12, из которого «анилиновая вода» поступает на экстракцию нитробензолом, а анилин — на вакуум-перегонку. Выход анилина составляет 98 % от теоретического. Побочно образуется 0,3–0,4 % о-аминофенола, который можно выделить из кубового остатка, остающегося после перегонки анилина [14].

Температура газов на входе в контактный аппарат должна повышаться до 280 °С по мере потери активности катализатора, причем снижается производительность установки. Катализатор за время работы 4–5 раз подвергается регенерации (в токе воздуха с последующим восстановлением оксида меди водородом). Возможна пропитка катализатора медно-аммиачным раствором. После прохождения через реакторы 4000 т нитробензола катализатор подлежит замене. Расход меди — 1 кг на 1000 кг анилина [14].

При рассмотренном методе восстановления нитробензола для регулирования температуры в контактном аппарате применяется большой избыток водорода, возвращаемого в процесс после отделения продуктов реакции. Объем контактных газов, выходящих из аппарата, при этом увеличивается и концентрация в них анилина уменьшается. Большой объем газов вызывает необходимость использования громоздких аппаратов на всех стадиях процесса и больших поверхностей теплообмена.

В настоящее время в производстве анилина в качестве реактора также

используют кожухотрубчатые контактные аппараты, загрузка катализатора происходит в трубки реактора. В этом случае отвод тепла и регулирование температуры обеспечиваются высококипящим органическим теплоносителем, которым заполняют межтрубное пространство. Тепло, выделяющееся в процессе восстановления нитробензола, вызывает кипение ВОТ, пары которого поступают в межтрубное пространство парового котла-утилизатора, где теплоноситель конденсируется и стекает обратно в контактный аппарат. Высокий коэффициент теплопередачи от кипящего ВОТ к газам позволяет поднять их температуру на входе в контактный аппарат значительно выше 170 °С, что, наряду с уменьшением объема газов, повышает производительность контактного аппарата. Такой метод отвода теплоты реакции приводит к снижению капитальных и эксплуатационных расходов [29].

Во всем мире основным методом получения анилина является парофазное каталитическое восстановление нитробензола. Если сравнивать по технико-экономическим показателям описанный выше метод и метод восстановления нитробензола чугунной стружкой в среде электролитов, то можно установить, что первый более экономичен: затраты на 1 т готовой продукции уменьшаются примерно на 15 %, уменьшается также расход энергии. Основной статьей расходов в обоих методах являются расходы на сырье; для улучшения технико-экономических показателей необходимо в первую очередь снижение этих затрат. К повышению выхода анилина приводит, уменьшение потерь на каждой стадии процесса и использование селективных катализаторов.

Анилин высокой доходности (97–99 % от теоретического) получается при использовании в качестве катализатора никеля, комбинированного с оксидами ванадия и алюминия. Катализатор работает в относительно широком интервале температур (240–300 °С) и легко регенерируется при окислении воздухом. В производстве анилина так же используются катализаторы с подвижным слоем (медь на силикагеле). Рассмотренный метод позволяет образовываться теплу при реакции тепло посредством контактных аппаратов с межтрубным

пространством, заполненным органическим теплоносителем. В других случаях для отвода тепла используется кипящая вода, дающая перегретый пар. Присутствие в исходном нитробензоле каталитических ядов, например, сернистых соединений, требует использование при гидрировании сульфида никеля и молибдена, реакция проходит при температуре 350–370 °С и давлении 20–30 МПа, что требует наличие сложной аппаратуры. Этот метод хорош, но требует большой объем оборудования и регенерацию катализаторов, поэтому более технологичен жидкофазный способ.

2.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление нитробензола до анилина в жидкой фазе.

В одностороннюю (круглодонную) колбу объемом 50 мл помещенную в термостат, загружали боргидрид натрия 227 мг, предварительно растворенный в воде, и выдерживают около пяти минут на водяной бане при температуре 50 °С, чтобы колба прогрелась. Далее добавляли органические растворители (ТГФ, ДМФА) 2мл и нитробензол 200 мкл. В полученную смесь добавляли катализатор, смесь перемешиваем мешалкой при температуре 50 °С. После окончания реакции (эксперимент проводят 1 или 2 часа) раствор охлаждают до комнатной температуры.

Полученную реакционную смесь экстрагируем тремя порциями по 3мл диэтилового эфира. Полученные экстракты объединяем и анализируем в газовой-хроматографическом анализе.

Хроматографический анализ проводили на приборе Кристаллюкс 4000М с пламенно-ионизационным детектором. Используем капиллярную колонку ZB-1 длиной 50м, температура испарителя 300 °С, температура детектора 320 °С. Начальная температура термостата колонок составляет 50 °С и поднимается до 300 °С со скоростью 10 °С в минуту. Время анализа составляет 35 минут.

Анализ реакционной смеси произведен методом хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010Ultra (ЭИ, 70 эВ) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30м. Режим анализа: температура испарителя 300°С, термостат колонок 50°С 2 минуты нагрев 10°/мин до 300°С, температура

переходной линии 250°C, температура источника ионов 200°C. Газ-носитель: гелий скорость 1,5 мл/мин, делитель потока от 1/20-1/500, дозируемый объем пробы 0,2 мкл. Диапазон измеряемых масс 30-400 Да.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была проведена реакция жидкофазное восстановление нитробензола в анилин. В качестве катализатора были применены CuO и Cu механоактивация. Первый из рассмотренных образцов- “CuO, механоактивация”, представляет собой сетчатый носитель с нанесённым слоем оксида меди имеет развитую поверхность, образованную кристаллами оксида меди. Замечено некоторое снижение каталитической активности.

Второй образец “Cu, механоактивация”, сетчатый носитель с нанесенным слоем меди. Имеет высокую теплопроводность, удельную поверхность, а также легко отделяется от реакционной смеси после использования, тем самым удобен для применения в жидкой фазе.



Рисунок 3.7- Типичная хроматограмма реакционной смеси.

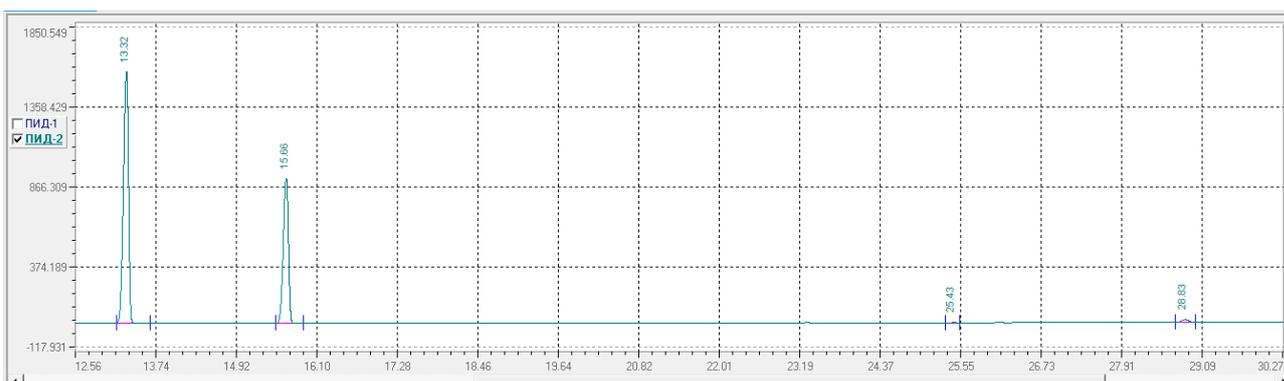
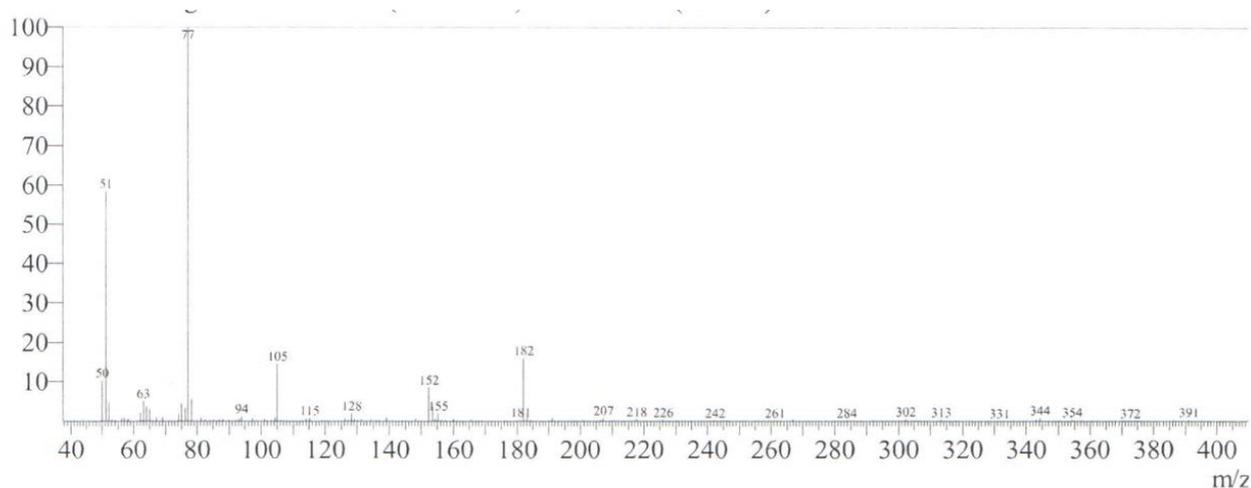
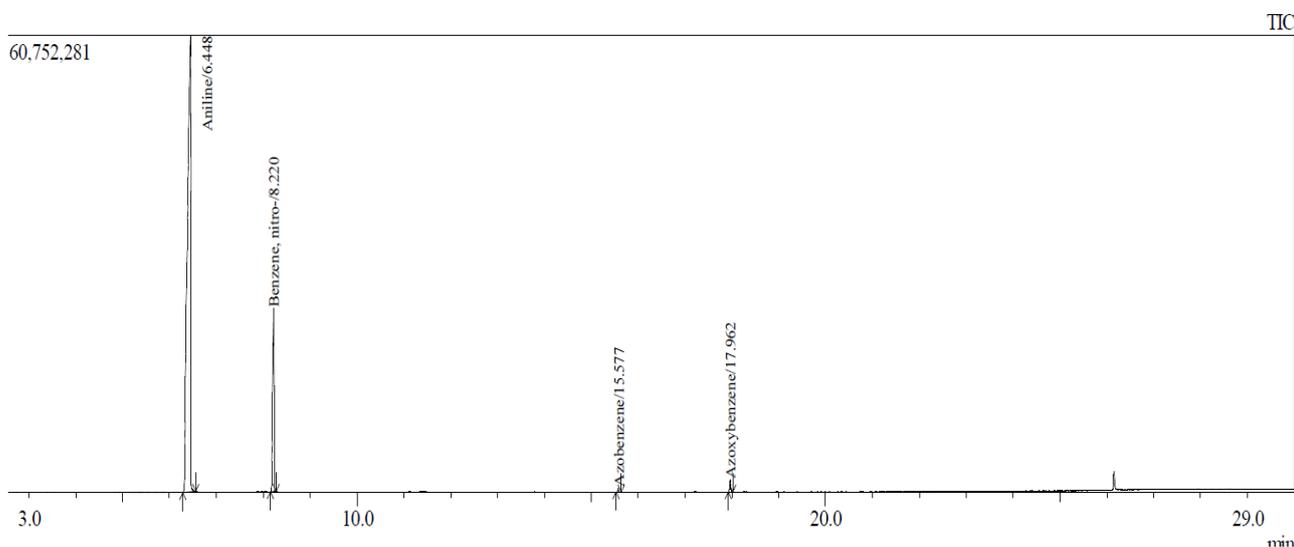


Рисунок 3.8- Хроматограмма реакционной смеси.



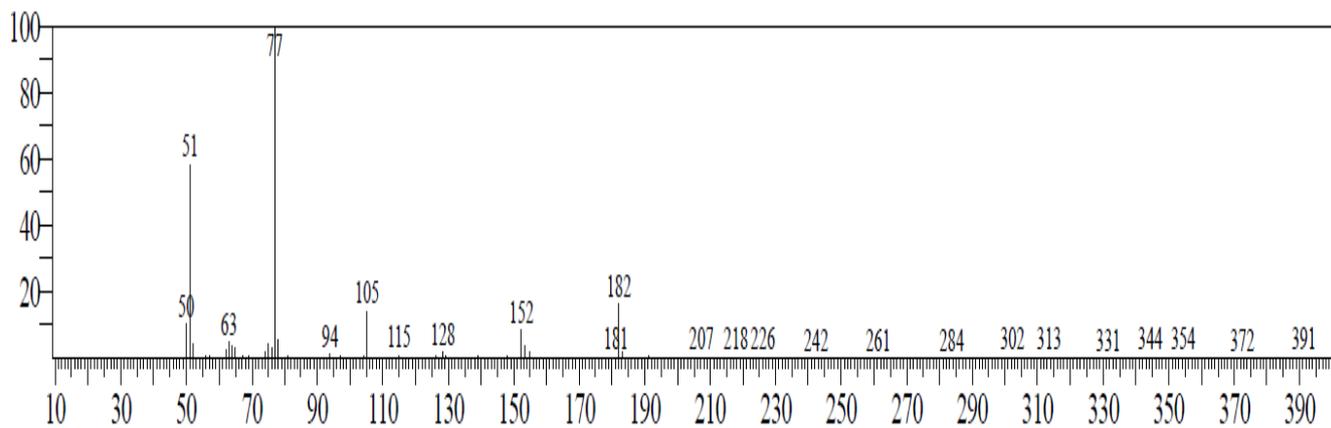
Идентификация анилина и нитробензола была проведена по времени удерживания чистых компонентов. В хроматограмме по мимо анилина и нитробензола, были обнаружены не идентифицированные компоненты. Для не идентифицированных компонентов был проведен поиск с помощью ГХ-МС.

Рисунок 3.9- Хроматограмма реакционной смеси жидкrfазного синтеза анилина.

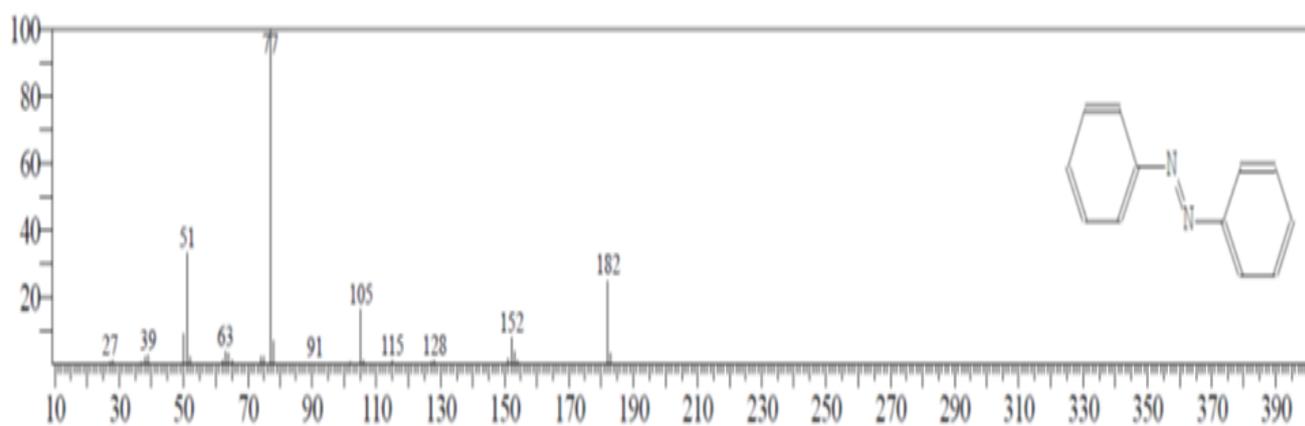


Из данных полученных методом ГХ-МС побочными продуктами являются: азобензен (рисунок 7) и азоксибензол (рисунок 8).

Рисунок 3.10- Масс -спектрометрия азобензен..

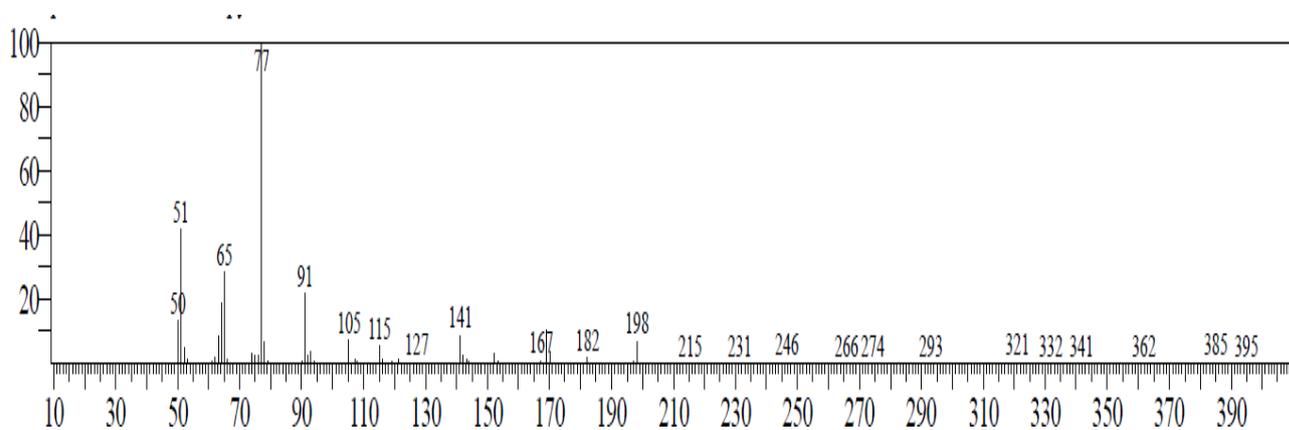


а) Полученный на приборе из реакционной смеси.

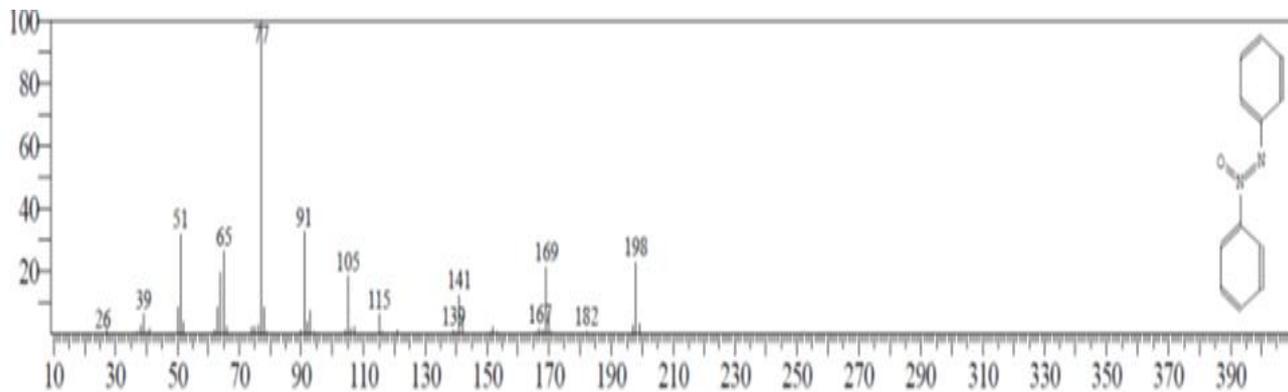


б) Полученный из базы данных библиотеки NIST.

Рисунок 3.11 - Масс -спектрометрия азоксибензола.



а) Полученный на приборе из реакционной смеси.



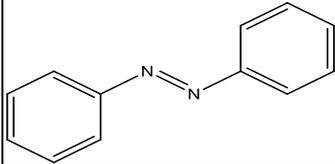
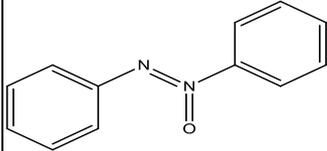
б) Полученный из базы данных библиотеки NIST.

Масс - спектры полученные очень хорошо совпадают со спектрами библиотеки NIST.

Данные вещества получаются из уравнения



Таблица 3.4 Побочных продуктов

Название	Формула
Азобензен(<chem>C12H10N2</chem>)	
Азоксibenзол (<chem>C12H10N2O</chem>)	

Результаты по медному катализатору проведены в таблице 5

Таблица 3.5 Результаты эксперимента по синтезу анилина.

№	Растворитель	Катализатор	Время Реакции (часы)	Конверсия	Селективность
1	H ₂ O	Cu	1	50.58	97.74
2	H ₂ O	Cu	2	81.01	99.63
3	ТГФ/H ₂ O(1:9)	Cu	2	76.84	99.55

4	ТГФ/Н ₂ О(1:4)	Cu	1	74.09	99.98
5	ТГФ/Н ₂ О(1:9)	CuO	1	75.86	99.89
6	ТГФ/Н ₂ О(1:9)	Cu	1	92.31	98.54
7	ДМФА/Н ₂ О (3:7)	CuO	2	94.83	100.0

Реакцию проводим в воде таблица 5 с медным катализатором в течении часа, конверсия на выходе составила 50.58, селективность 97.74. С увеличением времени реакции на 1 час, увеличилась конверсия и селективность соответственно до 81.01 и 99.63. Для увеличения растворимости добавили растворитель ТГФ/Н₂О(1:9) время реакции оставили прежним (2 часа), но при этом конверсия уменьшилась до 76.84, а селективность до 99.55, если эту же реакцию проводить в течении 1 часа конверсия составит 92.31, а селективность 98.54. С увеличением концентрации растворителя конверсия составила 74.09, а селективность возросла до 99.98. Заменяя медь на оксид меди в течении 1 часа с растворителем ТГФ/Н₂О(1:9), получаем конверсию 75.86 и селективность 99.89. Заменяя растворитель на ДМФА/Н₂О (3:7) с временем реакции 2 часа, получили конверсию 94.83 и селективность 100.

Наилучший результат проявляет с катализатором Cu в растворителе ТГФ/Н₂О(1:9) и временем 1 час Данную реакцию мы взяли для расчета технологической схемы.

Особенности морфологии поверхности образцов исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (JEOL JCM 6000)

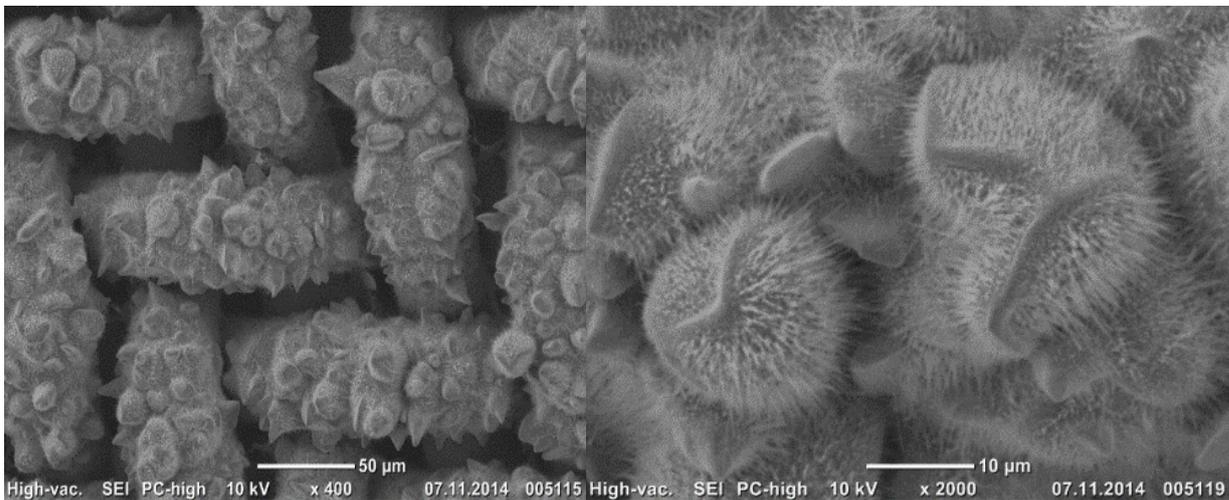


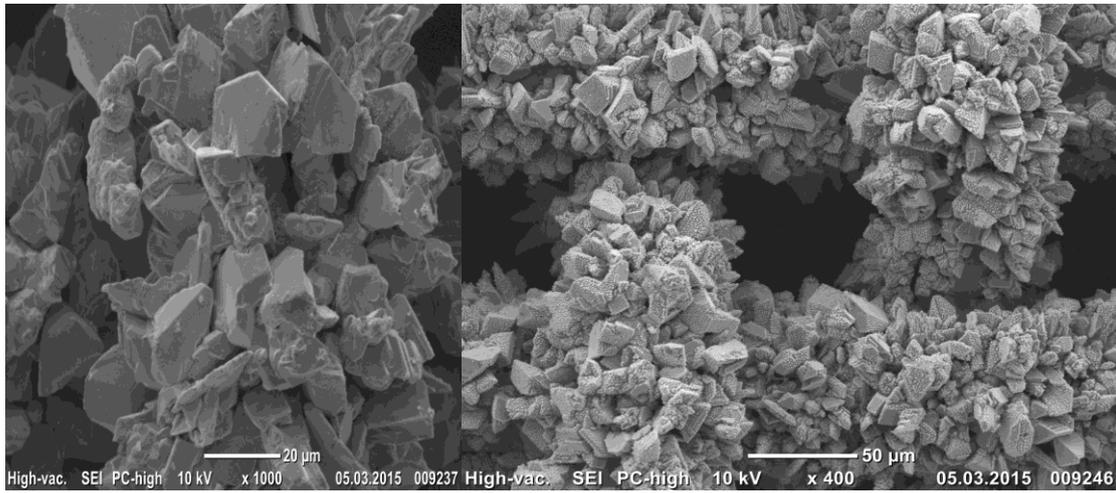
Рисунок 3.12 Катализатор «CuO, механоактивация» под микроскопом. а) увеличение x400; б) увеличение x2000



До

После

Рисунке 3.13 «Cu, механоактивация» под микроскопом. до реакции и после.



Рисунке 3.14 «Cu, механоактивация» под микроскопом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Были использованы активные нанокатализаторы меди и оксида меди в жидкофазной системе.
2. Лучший результат был получен на медном катализаторе с растворителем Тетрагидрофураном (ТГФ).
3. Был проведен расчет для технической схемы синтеза в жидкой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhongyu Duan, Guoli Ma, and Wenjun Zhang Preparation of Copper Nanoparticles and Catalytic Properties for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds // Bull. Korean Chem. Soc. 2012, Vol. 33,12 4003 c.
2. Upendra Sharma,a Praveen Kumar,a Neeraj Kumar, Vishal Kumar, and Bikram Singha Highly Chemo- and Regioselective Reduction of Aromatic Nitro Compounds Catalyzed by Recyclable Copper(II) as well as Cobalt(II) Phthalocyanines // Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 1834 – 1840 c.
3. Lin He, Lu-Cun Wang, Hao Sun, Ji Ni, Yong Cao, He-Yong He, and Kang-Nian Fan Efficient and Selective Room-Temperature Gold-Catalyzed Reduction of Nitro Compounds with CO and H₂O as the Hydrogen Source // Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9538 –9541 c.
4. Petros L. Gkizis, Manolis Stratakis, Ioannis N. Lykakis Catalytic Activation of Hydrazine Hydrate by Gold Nanoparticles: Chemoselective Reduction of Nitro Compounds into Amines // Catalysis Communications. 2013, Vol. 36, 48-51 c.
5. Xiang Liu, Sen Ye, Hai-Qian Li, Yong-Mei Liu, Yong Cao, and Kang-Nian Fan Mild, Selective and Switchable Transfer Reduction of Nitroarenes Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles//Catalysis Science &Technology.2013.Vol.3,12,3200 -3206 c.
6. Xia-Bing Lou, Lin He, Yue Qian, Yong-Mei Liu, Yong Cao,,and Kang-Nian Fana Highly Chemo- and Regioselective Transfer Reduction of Aromatic Nitro Compounds using Ammonium Formate Catalyzed by Supported Gold Nanoparticles //Adv. Synth. Catal. 2011, 353, 281 – 286 c.
7. David Cantillo, Mostafa Baghbanzadeh, and C. Oliver Kappe In Situ Generated Iron Oxide Nanocrystals as Efficient and Selective Catalysts for the Reduction of

- Nitroarenes using a Continuous Flow Method // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 1–5 c.
8. Praveen Kumar Verma , Manju Bala, Kavita Thakur, Upendra Sharma , Neeraj Kumar, Bikram Singh Iron and Palladium(II) Phthalocyanines as Recyclable Catalysts for Reduction of Nitroarenes // *Catal Lett* (2014) 144:1258–1267.
 9. Farzad Zamani, Sahar Kianpour Fast and efficient reduction of nitro aromatic compounds over Fe₃O₄/ β-alanine-acrylamide-Ni nanocomposite as a new magnetic catalyst // *Catalysis Communications* 45 (2014) 1–6 c.
 10. Youngjin Jang, Seyoung Kim, Samuel Woojoo Jun, Byung Hyo Kim, Sunhwan Hwang, In Kyu Song, B. Moon Kim and Taeghwan Hyeon Simple one-pot synthesis of Rh–Fe₃O₄ heterodimer nanocrystals and their applications to a magnetically recyclable catalyst for efficient and selective reduction of nitroarenes and alkenes // *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3601–3603 c.
 11. Puran Singh Rathore, Rajesh Patidar, Sonika Rathore, Sonal Thakore Nickel Nanoparticles as Efficient Catalyst for Electron Transfer Reactions // *Catal Lett* (2014) 144:439-446 c.
 12. Davood Setamdideh and Behrooz Khezri Rapid and Efficient Reduction of Nitroarenes to Their Corresponding Amines with Promotion of NaBH₄/NiCl₂·6H₂O System in Aqueous CH₃CN // *Asian Journal of Chemistry*. Vol. 22, No. 7 (2010), 5575-5580 c.
 13. Pookot Sunil Kumar, Kuriya M. Lokanatha Rai Reduction of aromatic nitro compounds to amines using zinc and aqueous chelating ethers: Mild and efficient method for zinc activation // *Chemical Papers* 66 (8) 772–778 (2012)
 14. Николаев Ю.Т., Якубсов А.М. Анилин. –М., Химия, 1984 г. -152 с., ил.
 15. [Электронный ресурс] URL:http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/6130
 16. Groggins R.H. Unit Process in Organic Synthesis. 5th Ed. N.Y., McGrawHill Book Co., 1958. 1070 c.

17. Федоренко Н.П., Лapidус А.Л. Химия и химическая технология.-М: Наука, 2003.
18. Brouen O.W., Henke C. O. – J. Phys. Chem. 1922, vol. 26, 631 с.
19. Keri H., Iharda S., Sliepcovich C.- Industr. Eng. Chem., 1960, vol.52, №5, 137 с.
20. Дзисько В.А. и др.-Кинетика и катализ, 1971, т,12, №4, 1034 с.
21. Багг А., Егунтов Г., Волокитин Д.-Пром.орг.хим., 1936, т.2, №15-16, 141 с.
22. Пат. 105499,1961 г. (ЧССР) ;пат.49135, 1966 г. (СРР).
23. Пат. 2875158, 1959 г.; 2822397, 1958 г. (США).
- 24 А.с. 118505, 1959 г.; 302333,1973 г. (СССР).
25. Пат.2891094,1959 г. (США).
26. Datta. D. e. a. – Fertil. Technol., 1976, vol.13, № 2-3, 125 с.
27. Вигдорович Ф. Л. И др. –кинетика и катализ, 1980, т.21, №4, с.975.
28. Беркман Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М., Химия, 1964.344 с
- 29.Погорелов В.В.,Гельбштейн А.И., Кинетика и катализ 1976.
30. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М. 1968
31. ГОСТ 7.1-2003. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. - М.: Изд-во стандартов. 2004.- 47 с.
32. Рабинович,В.А.,Хавин,З.Я. Краткий химический справочник. 2-е изд под ред. В.А. Рабиновича. - Л.: Химия,1978.

4. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчет материального баланса получения анилина



Конверсия нитробензола 92.31%

Селективность анилина 98.54

$$m(C_6H_5NO_2) = m^{ucx} \times \kappa = 1000 \text{ кг} \times 0.9231 = 923.1 \text{ кг}$$

$$n(C_6H_5NO_2) = \frac{m(C_6H_5NO_2)}{M(C_6H_5NO_2)} = \frac{923.1 \text{ кг}}{123 \text{ кг/кмоль}} = 7.5 \text{ кмоль}$$

$$n(C_6H_5NO_2) = n(NaBH_4) = 7.5 \text{ кмоль}$$

$$m(NaBH_4) = n(NaBH_4) \times M(NaBH_4) = 7.5 \text{ кмоль} \times 38 \text{ кг/кмоль} = 285 \text{ кг}$$

$$n(C_6H_5NO_2) = n(C_6H_5NH_2) = 7.5 \text{ кмоль}$$

$$n(NaBH_4) = n(H_2) = 7.5 \text{ кмоль}$$

$$m(C_6H_5NH_2) = n(C_6H_5NH_2) \times M(C_6H_5NH_2) \times \sigma = 7.5 \text{ кмоль} \times 93 \text{ кг/кмоль} \times 0.9854 = 681.72 \text{ кг}$$

$$m(H_2) = n(H_2) \times M(H_2) = 7.5 \text{ кмоль} \times 2 \text{ кг/кмоль} = 15 \text{ кг}$$

$$n(C_6H_5NO_2) = n(NaBO_2) = 7.5 \text{ кмоль}$$

$$m(NaBO_2) = n(NaBO_2) \times M(NaBO_2) = 7.5 \text{ кмоль} \times 66 \text{ кг/кмоль} = 495 \text{ кг}$$

$$n(C_6H_5NO_2) = \frac{m^{ucx}(C_6H_5NO_2)}{M(C_6H_5NO_2)} = \frac{1000 \text{ кг}}{123 \text{ кг/кмоль}} = 8.13 \text{ кмоль}$$

$$m(C_{12}H_{10}N_2) = \sigma(C_{12}H_{10}N_2) \times \frac{n(C_{12}H_{10}N_2)}{2} \times M(C_{12}H_{10}N_2) \times \kappa =$$

$$= 0.01444 \times 3.75 \text{ кмоль} \times 182 \text{ кг/кмоль} \times 0.9231 = 9.09 \text{ кг}$$

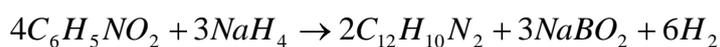
$$m(C_{12}H_{10}N_2O) = \sigma(C_{12}H_{10}N_2O) \times \frac{n(C_{12}H_{10}N_2O)}{2} \times M(C_{12}H_{10}N_2O) \times \kappa =$$

$$= 0.01314 \times 3.75 \text{ кмоль} \times 198 \text{ кг/кмоль} \times 0.9231 = 9.0 \text{ кг}$$

Таблица материального баланса

Приход	М(кг/ч)	N(кмоль/ч)	Расход	М(кг/ч)	N(кмоль/ч)
$C_6H_5NO_2$	1000	8.13	$C_6H_5NH_2$	681.72	7.50
$NaBH_4$	285	7.50	H_2	15.00	7.50
C_4H_8O	1000		$NaBO_2$	495.00	7.50
H_2O	9000		$C_6H_5NO_2$	76.90	0.63
			$C_{12}H_{10}N_2$	9.09	0.11
			$C_{12}H_{10}N_2O$	9.00	0.09
			H_2O	9000	500.0
			C_4H_8O	1000	13.88
$\Sigma=11285$ кг/ч			$\Sigma=11286$ кг/ч		

Расчет теплового баланса получения анилина



$$t_1=50 \quad t_2=50$$

$$\Sigma Q_{прих} = \Sigma Q_{расх}$$

$$\Sigma Q_{ex} + Q_{p-цил} = \Sigma Q_{вых} + Q_{потер} + Q_T$$

$$\Sigma Q_{ex} + Q_{p-цил} = \Sigma Q_{вых} Q_{потер} Q_T$$

$$\Sigma Q_{\text{вх}} = \Sigma C_i \times n_i \times t_1 = (177.27 \times 8.13) + (86.78 \times 7.5) + (124 \times 13.88) \times (33.58 \times 500) \times 50 = 1030158755 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{p\text{-цил}1} = (29.7 - 1059) - (11.2 - 183.3) = -857.2 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{p\text{-цил}2} = (229.27 \times 2 - 3 \times 1059) - (11.2 \times 4 - 183.3 \times 3) = -2213.36$$

$$\Delta H_{p\text{-цил}3} = (2 \times 120.96 - 3 \times 1059) - (11.2 \times 4 - 183.3 \times 3) = -2429.98$$

$$Q_{p\text{-цил}} = -\Delta H \times n \times \kappa \times \sigma$$

$$Q_{p\text{-цил}1} = -(-857.2) \times 7.5 \times 0.9231 \times 0.9854 = 5847.96 \text{ кДж}$$

$$Q_{p\text{-цил}2} = -(-2213.36) \times 7.5 \times 0.01444 \times 0.9231 = 221.27 \text{ кДж}$$

$$Q_{p\text{-цил}3} = -(-2429.98) \times 7.5 \times 0.01314 \times 0.9231 = 221.06 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{вх}} + Q_{p\text{-цил}(1-3)} = 1030158755 + 5847.96 + 221.27 + 221.06 = 1036449.045 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{потери}} = \frac{5\% \times \Sigma Q_{\text{прих}}}{100} = \frac{5 \times 1036449.045}{100} = 51822.45225 \text{ кДж}$$

$$\Sigma (c_i \times n_i)_{\text{вых}} = (191 \times 7.5) + (65.94 \times 7.5) + (28.83 \times 7.5) + (124 \times 13.88) + (33.58 \times 500) + (177.27 \times 0.63) \times 50 = 1038303.755 \text{ кДж}$$

$$Q_T = \Sigma Q_{\text{прих}} - \Sigma Q_{\text{вых}} + Q_{\text{II}} = 1036449.045 - 1038303.755 - 51822.45225 = 49967.742 \text{ кДж}$$

Таблица теплового баланса

Статьи прихода	кДж	Статьи расхода	кДж
$Q_{\text{вх}}$	1030158.755	$Q_{\text{вых}}$	1038303.755
$Q_{p\text{-цил}(1-3)}$	6290.29	Q_{II}	51822.4525
		Q_T	49967.742
$\Sigma = 1036449.045 \text{ кДж}$		$\Sigma = 1140093.949 \text{ кДж}$	

Определение габаритов реактора.

1. Определение объема реакционной массы

$$V=1000\text{кг/ч}$$

Вес реакционной массы

$$G=m(\text{H}_2\text{O})+m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)+m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})=9000+1000+1000=11000$$

Масса NaBH_4 не учитывается, т.к растворим в воде

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2=1000/11000=0.091\text{кг}$$

$$\text{H}_2\text{O}=9000/11000=0.818\text{кг}$$

$$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}=1000/11000=0.091\text{кг}$$

Плотность реакционной массы

$$\rho_{\text{cp}}=\rho_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2}*0.091+\rho_{\text{H}_2\text{O}}*0.818+\rho_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}*0.091=1193.4\text{кг/м}^3*0.091+988.037\text{кг/м}^3*0.818+889.2\text{кг/м}^3*0.091=997.73\text{кг/м}^3$$

2. Определение объема реактора

$$V_{\text{эфф}}=G/\rho_{\text{cp}}=11000\text{кг}/997.73=11.025\text{м}^3$$

ϕ -Коэффициент заполнения реактора (0.8)

$$V_p=V_{\text{эфф}}/\phi=11.025/0.8=13.78\text{м}^3$$

3. Определение габаритов реактора диаметра и высоты

$$V_p = 1.57 D^3$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{V_p}{1.57}}$$

$$D=2.6 \text{ м}$$

$$H=D$$

$$H = 2 * 0.97 = 1.94 \text{ м}$$

4. Определение поверхности теплообмена реактора

$$F = \pi * D * H + 2D^2$$

$$F = 3.14 * 0.97 * 1.94 + 2 * 0.97^2 = 7.79 \text{ м}^2$$

