

54
A 87

Сюан

ТАШКЕТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. ЛЕНИНА

В.К. ПЕДАРИС

Исследование свойств некоторых катализаторов
восстановления нитроциклогексана, нитробензо-
ла и нитротолуолов.

(02. 072 Органическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Ташкент - 1969 г.

15

ЕК

Работа выполнена в Среднеазиатском научно-исследовательском институте Нефтеперерабатывающей промышленности (СреднеАЗИНИИ)

Министерство Нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР.

Научные руководители:

член-корр. АН УзССР, доктор химических наук СУЛТАНОВ А.С.
кандидат химических наук АБИЛОВА Ч.Ф.

Официальные аппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор АБДУРАСУЛОВА А.Р.
2. Кандидат химических наук САФАЕВ А.С.

Ведущее предприятие: Казахский химико-технологический институт г.Чимкент.

Автореферат разослан 5 сентября 1969 года
Защита состоится 8 октября 1969 года

На заседании ученого Совета по присуждению ученых степеней по химическим наукам Ташкентского Государственного университета им. В.И. ЛЕНИНА. Ваши отзывы и пожелания просим направить по адресу: Г.Ташкент, 95 Вуз-городок, ул. Университетская, химический факультет.

Ученый секретарь Совета
доктор химических наук, профессор

ОТРОЧЕНКО С.С.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А87

Реакция восстановления нитросоединений занимает важное положение среди методов ^{получения} нитро-изо-нитро-соединений, гидроксидаминов, аминов и других полупродуктов многотоннажного и тонкого органического синтеза.

В последнее время интенсивно развиваются наиболее прогрессивные-каталитические методы восстановления, обладающие рядом преимуществ. Эти процессы отличаются более высокими экономическими показателями, более короткими технологическими схемами, меньшим количеством побочных процессов, большей чистотой, сравнительной легкостью выделения конечного продукта и т.д.

В области каталитического восстановления нитросоединений накоплен большой экспериментальный материал. Изучено направление процесса, установлено влияние природы катализатора и других факторов на скорость и механизм реакции. Однако ряд вопросов остается еще не разрешенным. Не установлено, в какой мере реализуются те или иные возможные реакции в конкретных условиях восстановления, не достаточно изучены вопросы токсикации и детоксикации катализаторов и подбора стойких к азотистому отравлению новых эффективно действующих контактов.

Целью настоящего исследования было изучение активности некоторых катализаторов при восстановлении нитроциклогексана, нитробензола, орто- и пара-нитротолуола. Обращено также внимание на подбор соответствующих растворителей. Для решения поставленных задач нами синтезированы и испытаны 33 катализатора как сплавных, так и наносенных, а также промышленные вольфрамовый, никельмолибденовый и скелетный никелевый катализаторы. Они испытаны как в активной, так и частично отравленных формах. Имелось в виду, что нитросоединения являются каталитическими ядами

О.В.С.

и что нейтрализация их токсичности другими ядами может предупредить отравление самим реагентом, способствуя тем самым селективному течению реакции.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, выводов и списка литературы, содержащего 216 наименований. Иллюстративный материал включает 40 таблиц и 12 рисунков.

I. Катализаторы и методы исследования

Скелетный никелевый катализатор мы готовили выщелачиванием промышленного никель-алюминиевого сплава (1:1) 3%-ным, а затем 20%-ным водным раствором едкого натра при температуре 60-80° в течение часа.

Алюминий-молибденовый катализатор готовили сплавлением металлов $Al : Ni : Mo$ и активировали его по вышеописанному методу.

Оловянные катализаторы готовили сплавлением олова с другими металлами (калий, натрий, алюминий, цинк, висмут, сурьма) по обычной методике приготовления сплавных катализаторов.

Вольфрамовый и никель-молибденовый катализаторы использовались в виде промышленных образцов. Эти окисные катализаторы в виде таблеток предварительно обрабатывали сероводородом в течение двух часов при температуре 300°C и восстанавливали водородом при температуре 200°C до прекращения выделения сероводорода.

Опыты по каталитическому восстановлению нитросоединений проводились в проточной системе в реакторе из молибденового стекла и во вращающемся лабораторном автоклаве.

Предварительными опытами было установлено, что в отсутствие растворителя и при применении концентрированных растворов нитросоединений восстановление протекает с сильным осомлением и катализатор быстро дезактивируется. Поэтому восстанавливали разбавлен-

ные (10%-ные) растворы нитросоединений. В качестве растворителя использовались бензол, циклогексан, пиперидин и анилин. Методы анализа варьировали в зависимости от природы катализатора и условий опыта.

II. Восстановление нитроциклогексана

I. Испытание оловянных катализаторов

При восстановлении нитросоединений на высокоактивных катализаторах (никель, платина, палладий, медь и др.) реакция обычно идет до конца, поэтому, когда желает получить продукт неполного восстановления, прибегает к снижению активности катализатора путем отравления. С другой стороны, низкотемпературные катализаторы восстановления быстро отравляются и стабильно работают непродолжительно. Поэтому мы использовали слабоактивный оловянный катализатор, который, как и предполагалось, должен был обеспечить селективное течение реакции восстановления нитроциклогексана.

При каталитических процессах температура является основным фактором, от которого зависят не только скорость и направление реакции, но активность и длительность службы катализатора. Поэтому для выяснения влияния температуры на выход и состав продуктов реакции проводили ряд опытов на катализаторе, полученном из сплава $Sb : K$ (95:5). Предполагалось, что введение в состав катализатора металлического калия уменьшает чрезмерную сорбцию азотистых веществ на поверхность, улучшая стабильную работу оловянного катализатора.

Проведенное исследование показало, что в среде циклогексана во всех температурных условиях основным продуктом восстановления нитроциклогексана является циклогексанилгидроксиламин, выход которого достигает 42% теор. при температуре 50°, времени реакции 4 часа и давлении водород 100 атм. При увеличении времени реакции до 8 часов выход продукта возрастает и достигает

53,4% теор.

Литературные данные и полученные нами результаты показывают, что скорость и направление реакции зависят в одинаковых условиях (температура, давление водорода и т.д.) от природы растворителя и во многих случаях влияние растворителя является решающим и осуществить гидрирование удается только во вполне определенном растворителе.

В ряде специальных исследований нами показано, что природа растворителя сильно влияет на восстановление нитроциклогексана. При замене растворителя циклогексана пиперидином изменяется направление реакции и получается продукт меньшей степени восстановления — циклогексаноксим с выходом до 41,4% теор.

Из экспериментальных данных, полученных при изучении влияния количества калия на активность оловянного катализатора, следует, что увеличение количества калия от 5 до 10% не влияет на направление реакции. Так на катализаторе $Sn:K = 90:10$ в среде циклогексана реакция остановилась на стадии образования циклогексилгидроксиламина. С повышением температуры от 25 до 100° выход продукта возрастает от 22 до 40% теор. Проводить реакцию при температуре выше 100° нельзя, так как катализатор полностью разрушается. Выход продукта повышается при увеличении продолжительности процесса (с 36,5% за 4 часа до 57,6% за 8 часов). Добавка в реакционную среду 2% порошкообразной серы уже при 50° повышает выход циклогексилгидроксиламина до 65% теор. По-видимому, сера нейтрализует токсическое действие азота нитрогруппы и, таким образом, катализатор становится более активным.

При замене растворителя циклогексана пиперидином изменяется направление процесса: основным продуктом восстановления нитроциклогексана становится оксим циклогексанона, выход которого можно увеличить от 25 до 43% теор. введением в реакционную среду 2% серы.

Таким образом, направление реакции восстановления нитроциклогексана зависит от природы растворителя. В среде циклогексана получается циклогексилгидроксиламин, а в среде пиперидина — оксим циклогексанона. Установлено, что выходы продуктов зависят от температурных условий и продолжительности опыта.

Исследования проведенные в присутствии оловянного катализатора с содержанием 5,10 и 15% натрия, показали, что он действует подобно катализатору, содержащему 5 и 10% калия, но менее активен.

Результаты, полученные на катализаторе $Sn:Al (1:1)$, показали, что нитроциклогексан в среде циклогексана восстанавливается в циклогексилгидроксиламин с выходом 42% теор.

Следует отметить, что преимущество этого катализатора перед другими оловянными катализаторами заключается в том, что его можно использовать многократно, причем существенного снижения его активности не наблюдается.

Исследования с использованием ряда сплавных оловянных катализаторов показали, что в среде циклогексана единственным продуктом восстановления нитроциклогексана является циклогексилгидроксиламин с выходом 40% теор., а в среде пиперидина — оксим циклогексанона с выходом 36% теор.

Катализатор, приготовленный из сплава $Sn:Zn:Al (25:25:50)$, совершенно подавляет восстановление нитроциклогексана. Было интересно выяснить роль добавки металлических висмута и сурьмы на активность оловянного катализатора. Мы готовили его сплавлением олова с добавкой висмута и сурьмы в разных соотношениях. Результаты восстановления на этих катализаторах сведены в таблице I.

Таблица 1

Восстановление нитроциклогексана на оловянобисмуткальцевом катализаторе при продолжительности опыта 4 часа.

Со состав сплава, % , вес	Давление водорода, ати	Т. °С	Растворитель	Определено в катализате, % теор.	
				циклогексилгидроксилами	оксициклогексана
Sn:Bi:K (90:5:5)	50	50	циклог.	32,0	-
" (90:5:5)	50	100	"	34,0	-
" " "	100	50	"	50,0	-
" " "	100	100	"	48,0	-
" " "	100	50	пипер.	-	37,0
" " "	100	100	"	-	28,0
" (85:10:5)	100	50	циклог.	67,0	-
" " "	100	100	"	35,0	-
" (80:10:10)	100	25	"	25,0	-
" " "	100	50	"	28,0	-
" " "	100	100	"	28,0	-
" (75:10:15)	100	50	"	56,0	-
" " "	100	75	"	35,0	-
" " "	100	100	"	33,0	-
" " "	100	50	пипер.	-	35,0
" " "	100	100	"	-	30,0
Sn:Sn:K (90:5:5)	100	50	циклог.	40,0	-
" " "	100	50	пипер.	-	36,0

Как следует из таблицы, добавка висмута положительно отражается на активности оловянного катализатора, в присутствии которого может быть значительно повышен выход циклогексилгидроксидамина (до 67% теор.) при относительно невысокой температуре (50°C), а в среде пиперидина получается продукт более низкой степени восстановления - оксим циклогексана с выходом 36% теор.

Опыты, которые проводили с одним и тем же образцом катализатора, показали, что активность его постепенно снижается; в седьмом опыте выход циклогексилгидроксидамина уменьшился с 67 до 14%.

Аналогично действует и катализатор с добавкой сурьмы.

Таким образом, исследование восстановления нитроциклогексана на вышеописанных оловянных катализаторах показало, что последние проявляют значительную активность в реакциях восстановления разбавленных растворов нитроциклогексана. Установлено, что из всех испытанных образцов этих катализаторов наиболее активным по выходу циклогексилгидроксидамина оказался контакт, полученный из сплава Sn:Bi:K (85:10:5), а по выходу оксима циклогексана - Sn:K (90:10).

Специальным опытом установлено, что активным компонентом оловянного катализатора является металлическое олово, а не его окисл.

2. Испытание скелетного никелевого катализатора.

Как известно из литературных данных, никель является высокоактивным катализатором и применение его в реакциях восстановления нитроциклогексана способствует протеканию реакции до конца. Известно также и подтверждено нашими данными, что скелетный никелевый катализатор очень чувствителен к азотистому отравлению. Поэтому мы ставили задачу исследовать возможность восстановления нитроциклогексана в присутствии скелетного катализатора с добавками сернистых соединений, так как было установлено, что последние в какой-то степени снимают отравляющее действие свободных парных электронов атома положительного азота в частично или полностью восстановленной нитрогруппе.

Как показали наши экспериментальные данные, нитроциклогексан в присутствии активного никелевого катализатора при температуре реакции 50-150°, давлении водорода 100 атм и времени контакта 4 часа восстанавливается до нитрозоциклогексана с выходом 29,8%. При повышении температуры катализатор дезактивируется и нитроциклогексан возвращается непрореагировавшим.

Частичную дезактивацию катализатора мы производили добавкой к восстанавливаемому 10%-ному бензольному раствору нитроциклогексана 2% тиафена (считая на свободную серу) от веса нитроциклогексана табл.2

Таблица 2

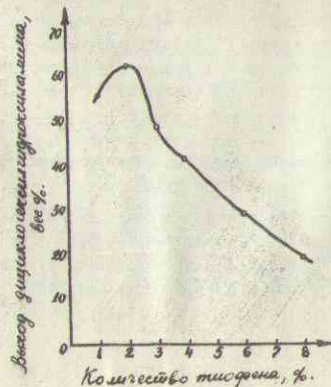
Восстановление нитроциклогексана на окелетном никелевом катализаторе с добавкой 2% тиафена (время контакта 4 часа)

№ опыта	Т°, °C	Давление водорода, атм	Растворитель	Определено в катализате, % т	
				нитрозоциклогексан	дигидроксиламин
1	50	100	бензол	26,6	-
2	75	100	"	31,4	-
3	100	100	"	34,3	-
4	125	100	"	60,2	-
5	150	100	"	47,5	-
6	175	100	"	-	21,4
7	200	100	"	-	21,4
8	225	100	"	-	61,3
9	250	100	"	-	21,0
10	275	100	"	осмоление	
11	50	100	циклогек.	39,7	-
12	75	100	"	40,0	-
13	100	100	"	46,1	-
14	125	100	"	51,0	-
15	150	100	"	-	85,0
16	175	100	"	-	88,0
17	200	100	"	-	90,0
18	225	100	"	-	95,6
19	250	100	"	-	94,0

Как видно из таблицы, добавка 2% тиафена способствует изменению направления реакции и немного увеличивает выход продуктов. При температуре реакции 50-150° образуется нитрозоциклогексан с выходом до 60,2% теор. в то время как без добавок тиафена получается только 29,8% теор. Повышение температуры до 250° приводит к образованию дигидроксиламина с выходом до 61,3% в то время как без добавок в таких же условиях катализатор дезактивируется и нитроциклогексан возвращается непрореагировавшим. Результаты опытов показывают также, что природа растворителя влияет на выход продуктов. Так, в условиях получения дигидроксиламина замена растворителя бензола циклогексаном положительно отражается на результатах опытов - можно получить почти количественный выход продукта.

Следует отметить, что эти два вещества, т.е. нитрозоциклогексан и дигидроксиламин, впервые получены в условиях гетерогенного катализа.

Применением метода введения ядов в каталитические системы нами было доказано их сильное промотирующее действие. Установлено, что в присутствии малых количеств (1-2%) тиафена действует как промотор, а выше этого предела (3-8%) - как токсикант (см.рис.).



Очевидно, добавка 1-2% тиофена в реакционную среду частично нейтрализует токсическое действие азота нитрогруппы и таким образом активные центры катализатора оказываются свободными для осуществления нормального каталитического акта, катализатор становится активен и выход продукта увеличивается. При увеличении количества тиофена 3-8% происходит постепенная дезактивация катализатора, что указывает на неравноценность активных центров его. Вероятно, присутствие определенного количества яда угнетает центры высокой активности, оставляя менее слабые центры. По мере увеличения количества тиофена активные центры катализатора оказываются полностью оккупированными ядом, катализатор дезактивируется, и выход продукта резко уменьшается.

Для выяснения влияния тиофена на стабильность действия катализатора изучен срок активного действия последнего при оптимальных условиях образования нитроциклогексана. Результаты исследований показали, что добавка 2% тиофена положительно отражается на стабильность катализатора. Он без регенерации проработал 480 часов, в то время как без добавки тиофена быстро дезактивируется. После обработки 3%-ным раствором щелочи активность его восстанавливается. Выход нитроциклогексана составляет 96% теор.

Таким образом, токсическое действие азота восстановленной нитрогруппы можно нейтрализовать сернистыми добавками, добавление в реакционную среду 2% тиофена способствует повышению активности и стабильности катализатора.

3. Испытание сплавного алюминиймолибденового катализатора

Проведенное исследование показало, что алюминиймолибденовый катализатор очень быстро отравляется в условиях гидрирования нитроциклогексана. При температуре до 125° получается нитроциклогексан с выходом до 28,6% теор., повышение температуры до 175° при-

водит к образованию дициклогексилгидроксиламина с выходом до 25%. При дальнейшем увеличении температуры катализатор дезактивируется и нитроциклогексан возвращается непроореагировавшим.

4. Испытание палладиевого катализатора

Исследование восстановления нитроциклогексана мы проводили с присутствием палладиевого катализатора на смешанных носителях $SiO_2 \cdot MgO \cdot 600(I, O; C, 25; I, O)$ и $SiO_2 \cdot MgO \cdot 7BeO(I, O; I, O, O5)$ в среде циклогексана. Полученные данные показали, что в присутствии первого катализатора восстановление начинается уже при температуре 50°. Выход циклогексилгидроксиламина достигает 22% теор. При применении второго катализатора восстановление начинается уже при комнатной температуре, но оптимальными условиями образования оксима циклогексанола можно считать температуру 50° и скорость подачи сырья 5 мл/час, а циклогексилгидроксиламина соответственно 100° и 2 мл/час.

Таким образом, применение вышеописанного носителя, содержащего окись бериллия, направляет реакцию восстановления преимущественно в сторону образования оксима, позволяет более избирательно и эффективно в мягких условиях провести процесс восстановления.

II. Восстановление нитробензола

I. Испытание оловянных катализаторов

По вопросу осуществления реакции восстановления нитробензола имеется большое количество работ отечественных и зарубежных исследователей. Но каталитические свойства оловянного катализатора в гетерогенных условиях восстановления до настоящего времени мало изучены. В связи с этим интерес представляло изучение каталитических свойств олова в реакции восстановления нитробензола.

Полученные экспериментальные данные показали,

что нитробензол на оловянном катализаторе, полученном из сплава Sn:K (95:5), восстанавливается в зависимости от температурных условий и природы растворителя до анилина, фенилгидроксиламина или нитрозобензола (таблица 3).

Таблица 3.

Восстановление нитробензола на катализаторе

Sn:K = 95:5

И опи- та	Давление водорода, ати	Т, °C	Раство- ритель	Определено в катализате, % теор.		
				анилин	фенилгид- роксилла- мин	нитрозо- бензол
1	100	15	циклог.	-	12,8	-
2	100	25	"	-	47,0	-
3	100	50	"	98	-	-
4	100	100	"	96	-	-
5	100	150	"	98	-	-
6	50	25	"	-	25,8	-
7	75	25	"	-	41,0	-
8	100	25	"	-	47,0	-
9	115	25	"	-	48,0	-
10	130	25	"	-	48,0	-
11	50	50	"	88	-	-
12	100	50	"	98	-	-
13	130	50	"	98	-	-
14	100	25	пиперидин	-	-	40
15	100	50	"	-	-	46
16	100	100	"	-	-	48
17	100	150	"	-	-	25

Как видно из таблицы, в среде циклогексана при низких температурах (15-25°) получается фенилгидроксиламин с выходом до 48% теор., а при более высоких температурах нитробензол полностью восстанавливается в анилин, выход которого составляет 96-98% теор. Очевидно, при низких температурах не достаточно происходит активация реагентов, поэтому получается продукт низкой степени восстановления, а при более высоких температурах происходит глубокое восстановление нитробензола до анилина.

В среде пиперидина образуется продукт низкой степени восстановления - нитробензол, выход которого можно повысить с 25 до 48% теор. введением в реакционную систему 2% серы. Увеличение добавки серы до 6% приводит к резкой дезактивации катализатора. По-видимому, такого количества яда достаточно для полного блокирования всех активных центров катализатора и, следовательно, дезактивации его.

Результаты, полученные при восстановлении нитробензола на оловянном катализаторе с 10% кадмия, показывают, что увеличение содержания кадмия в сплаве изменяет каталитические свойства олова, катализатор становится менее активен, поэтому при всех температурных условиях получается только фенилгидроксиламин с выходом до 23,4% теор., а замена растворителя циклогексана пиперидином приводит к образованию нитрозобензола с выходом до 35,8% теор. По-видимому, отравленная пиперидином поверхность катализатора не в состоянии углубить процесс гидрирования до образования фенилгидроксиламина.

В случае восстановления нитробензола в присутствии катализатора Sn:Sn:K (90:5:5) при 25° получается фенилгидроксиламин с выходом 24% теор. Повышение температуры приводит к образованию анилина с выходом 93-95% теор. Аналогично действует катализатор Sn:Zn:K (80:10:10).

Сплав олова с цинком и алюминием (25:25:50)

совершенно подавляет восстановление нитробензола. Восстановление нитробензола не происходит также при использовании цинка с калием.

В виду почти полной неизученности каталитических свойств металлического висмута мы сделали попытку выяснить роль добавок его на активность оловянного катализатора. Полученные нами результаты показали, что из всех испытанных образцов оловянных катализаторов, приготовленных из сплавов Sn:Bi:K (90:5:5) 80:10:10 ; 75:10:15 ; 65:10:5), наиболее активным по выходу целевых продуктов оказался контакт, полученный из сплава (90:5:5). Так, в среде циклогексана при температуре 25° и давлении 100 атм в присутствии этого катализатора образуется фенилгидроксиламин с выходом 51% теор., при повышении температуры до 50° - анилин с выходом 98% теор. В среде пиперидина получается продукт низкой степени восстановления - нитрозобензол, выход которого достигает 41% теор.

Таким образом, разработанный нами новый скелетный оловянный катализатор проявляет значительную активность в реакциях восстановления нитробензола. В среде циклогексана при температурах выше 25° нитробензол восстанавливается в анилин, при снижении температуры получается продукт неполного восстановления фенилгидроксиламин. В среде пиперидина нитробензол восстанавливается в нитрозобензол. Добавка в реакционную систему 2-4% серы существенно увеличивает выход продукта.

2. Испытание скелетного никелевого катализатора

На скелетном никелевом катализаторе нитробензол восстанавливается в зависимости от температурных условий до анилина или дициклогексилгидроксиламина. При температурах 50-75° получается анилин с выходом до 86% теор. в интервале же температур 100-200° - дициклогексилгидроксиламин с выходом 34,4% теор. При более

высоких температурах происходит сильное смолообразование.

Как и в случае восстановления нитроциклогексана, при восстановлении нитробензола мы пользовались частичной дезактивацией катализатора сернистыми соединениями.

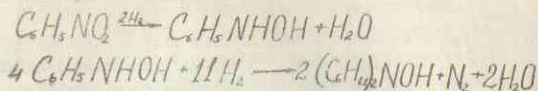
Результаты проведенных нами исследований показывают, что в присутствии 6% тиафена (от веса нитробензола) при давлении водорода 50 атм в среде бензола, при относительно невысоких температурах (50-100°) нитробензол восстанавливается в анилин, выход которого достигает 60% теор. В интервале температур 125-150° образуется фенилгидроксиламин, выход которого можно увеличить с 26 до 43% теор., повышением давления водорода до 100 атм. При температурах 225° и выше получается дициклогексилгидроксиламин с выходом до 35% теор.

Из экспериментальных данных, полученных при изучении влияния природы растворителя, следует, что замена бензола циклогексаном положительно отражается на выходе дициклогексилгидроксиламина, который в интервале температур 150-250° увеличивается с 25 до 98% теор.

Таким образом установлено, что температура сильно влияет на направление реакции и выход продуктов. При невысокой температуре катализатор еще не глубоко отравлен тиафеном, поэтому имеет место глубокое восстановление нитробензола до анилина. При более высоких температурах катализатор сильнее взаимодействует с тиафеном, дезактивируется глубже, поэтому реакция в дальнейшем останавливается на стадии образования фенилгидроксиламина, а при температурах 150-250° получается дициклогексилгидроксиламин.

Образование дициклогексилгидроксиламина при восстановлении нитробензола отмечено впервые, и мы предполагаем, что реакция протекает по следующей схеме: гидрирование ядра фенилгидроксиламина и в результате диспропорционирования дициклогексилгидроксиламина

образование дициклогексилгидроксиламина.



3. Восстановление нитробензола на двуокиси- том вольфраме и сульфидном никельмолибденовом катализаторе

В наших исследованиях использованы промышленные образцы окисных катализаторов, которые были переведены в сульфидные формы. Результаты исследований показали, что восстановление нитробензола на двуокиси-том вольфраме протекает лишь при температуре 300° и давлении 100 атм. Получается небольшое количество дифенила, а на сульфидном никельмолибденовом катализаторе в таких же условиях выход дифенила достигает 32% теор.

Образование дифенила при восстановлении нитробензола отмечено впервые и свидетельствует о протекании реакций гидрогенолиза и конденсации.



4. Испытание алюмоникельмолибденового катали- затора

Учитывая, что азотсодержащие соединения, подобно сернистым, являются каталитическими ядами, и зная, что окисный алюмоникельмолибденовый катализатор сероустойчив, мы сделали попытку применить сплавной катализатор в реакции восстановления нитробензола.

Полученные нами результаты показывают, что примененный катализатор проявляет значительную активность в реакции восстановления разбавленных растворов нитробензола (табл. 4).

Таблица 4²

Результаты восстановления нитробензола на *Ni-Mo-Sb* катализаторе (растворитель - бензол) при давлении 100 атм и продолжительности каждого опыта 4 часа

№ опыта	Т., °С	Определено в катализаторе, % теор.		
		анилин	фенилгидроксиламин	дициклогексилгидроксиламин
1	50	90	-	-
2	75	98	-	-
3	100	90	-	-
4	125	-	12	-
5	150	-	14	-
6	175	-	12	-
7	200	-	12	-
8	225	-	-	38,8
9	250	-	-	40,0
10	275	-	-	44,0
11	300	-	-	42,0

Как видно из таблицы, при относительно невысоких температурах (50-100°) получается анилин с количественным выходом, в интервале 125-200° - фенилгидроксиламин, а при температуре 225° и выше получается дициклогексилгидроксиламин.

Ввиду того, что катализатор проявил высокую активность в условиях получения анилина, мы исследовали стабильность активного действия его в оптимальных условиях образования анилина. Полученные нами результаты показали, что катализатор проявил большую стабильность. Он проработал без снижения активности 800 часов с количественным выходом продукта.

При добавлении в каталитическую систему 1% тиофена (считая на свободную серу) катализатор ста-

новятся более активным, и в качестве единственного продукта восстановления нитробензола, при всех температурных условиях, получается анилин, выход которого достигает 98% теор. при 75°.

Таким образом, из всех испытанных катализаторов наиболее активным и стабильным оказался сплавной алюминий-никельмолибденовый катализатор, который впервые применен нами для восстановления нитросоединений. Так, при температуре 50-100° образуется анилин с выходом 98% теор., при повышении температуры до 200° - фенилгидроксиламин с выходом до 14%, а при 225-300° получается дициклогексилгидроксиламин с выходом до 42% теор. В условиях образования анилина катализатор стабилен.

IV. Восстановление о - нитротолуола

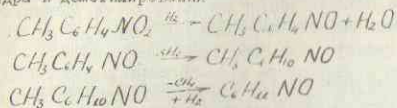
1. Испытание скелетного никелевого катализатора

На скелетном никелевом катализаторе о-нитротолуола в среде бензола, при всех температурных условиях, восстанавливается в о-толуидин, максимальный выход (62% теор.) которого получается при температуре 50°.

Введение в реакционную систему 2% тиофена (считая на свободную серу) от веса о-нитротолуола способствует изменению направления реакции. При всех температурных условиях в качестве единственного продукта восстановления, наряду с непрореагировавшим исходным веществом, получается нитроциклогексан, максимальный выход которого (25%, или 95% считая на прореагировавший о-нитротолуол) достигается при температуре 50°. В присутствии 2% серы получаются аналогичные результаты, в введение в реакционную среду 2% пиридина увеличивает выход о-толуидина до 97% теор.

Таким образом, можно предположить, что при олодном процессе восстановления ароматического нитросое-

динения имеет место одновременное протекание реакций: восстановления нитрогруппы, гидрирования бензольного ядра и диметилирования



У. Восстановление п-нитротолуола

1. Испытание скелетного никелевого катализатора

Полученные нами результаты при восстановлении п-нитротолуола в присутствии скелетного никелевого катализатора показывают, что при всех температурных условиях единственным продуктом восстановления является п-толуидин, максимальный выход (64% теор.) которого достигает при температуре реакции 75°.

Введение в реакционную систему 2% тиофена положительно отражается на выходе п-толуидина, который достигает 89% теор. при температуре 50°, давлении водорода 100 атм и времени контакта 4 часа, в то время как без добавок тиофена в таких же условиях получается только 29% теор. Аналогично действуют добавки порошкообразной серы и пиридина.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследовалась возможность применения ряда гидрогенизационных катализаторов, как новых (сплавные оловянные, никельмолибденовый), так и известных, для реакции восстановления некоторых нитросоединений.

2. Установлено, что скелетный оловянный катализатор проявляет значительную активность в реакциях восстановления нитробензола и нитроциклогексана водородом под давлением. Нитрогруппа, связанная с фенильным ради-

кадом, претерпевает более глубокое восстановление, чем нитрогруппа циклогексильного радикала. В среде пиперидина активность катализатора снижается и получаются продукты более низкой степени восстановления. Показано, что активный компонент - металлическое железо, а не его окись.

3. Впервые нами отмечено образование дифенила при восстановлении нитробензола на никельмолибденовом сульфидном катализаторе и предложена возможная схема его получения.

4. Исследовалось восстановление нитробензола, нитроциклогексана и нитротолуолов в присутствии скелетного никелевого катализатора, частично дезактивированного сернистыми соединениями; установлено, что при высоких температурах (выше 200°) происходит гидрирование ядра фенолгидроксиламина и в результате диспропорционирования циклогексими гидроксиламина образуется дициклогексими гидроксиламин. Дана предположительная схема образования дициклогексими гидроксиламина.

При восстановлении нитробензола при $50-100^{\circ}$ образуется анилин, в интервале $150-200^{\circ}$ - фенолгидроксиламин, а при более высоких температурах - дициклогексими гидроксиламин.

5. На скелетном никеле в присутствии примесей сернистых соединений нитроциклогексан при температурах до 150° восстанавливается в нитрозоциклогексан с количественным выходом. Катализатор стабилен в течение 480 часов. При более высоких температурах (175° и выше) образуется дициклогексими гидроксиламин.

6. Из о-нитротолуола на частично дезактивированном скелетном никеле получается нитрозоциклогексан по уникальной схеме: восстановление нитрогруппы, гидрирование бензольного ядра и реакция деметилирования.

7. Предложен новый способ нанесения палладия тонким слоем на поверхность катализатора.

8. Алюминиевым либденовым сплавной катализатор, впервые примененный нами для восстановления нитросоединений, проявил большую активность и стабильность. Из нитробензола при мягких условиях получается анилин с количественным выходом, один и тот же образец катализатора проработал 800 часов без снижения активности.

9. Получение из нитроциклогексана, нитробензола и нитротолуолов соответственно нитрозоциклогексана, циклогексаноноксида, циклогексими гидроксиламина, нитробензола, фенолгидроксиламина, анилина, дициклогексими гидроксиламина, о- и п-толуидинов может служить методом препаративного каталитического синтеза этих веществ.

10. Условия получения из нитроциклогексана и о-нитротолуола нитрозоциклогексана, из нитросоединений анилинов при соответствующем температурно-технологическом оформлении могут быть положены в основу производственных разработок.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, А.С.Султанов, Л.Х.Фрейдлин. Узб. хим. журнал № 1, 60, 1963.
2. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, А.С.Султанов, ДАН УзССР № 8, 28, 1964.
3. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, ДАН УзССР № 6, 34, 1965.
4. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, ДАН УзССР № 10, 36, 1967.
5. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, ДАН УзССР № 1, 36, 1968.
6. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, ДАН УзССР № 3, 33, 1968.
7. М.Ф.Абидова, В.К.Пекарис, А.С.Султанов, сборник "Каталитическая переработка углеводородного сырья", вып. I изд. "ДАН", Ташкент, 85, 1967.

8. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов, Сб. "Каталитическая переработка углеводородного сырья", вып. II, ИНИИТанефтехим, М. 35, 1968.
9. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов, Сб. "Каталитическая переработка углеводородного сырья", вып. II, 126, 1968.
10. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов. Способ получения амидина. Сов.автор.Свидетельство № 221716, 1968 от 23 апреля 1968 года.
11. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов. Способ получения нитроацетилгексана восстановлением нитроацетилгексана и о-нитротолуола, Сов.автор.Свидетельство № 237861 от 12 июля 1968 года.
12. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов. Исследование реакции восстановления о-нитротолуола на скелетном никеле (в печати).
13. М.Ф.Абидова, В.К.Пецарис, А.С.Султанов. Восстановление нитроацетилгексана на скелетном алюминий-молибденовом катализаторе (в печати).

олимп ФВЦ ЦСУ УзССР № 971, тир.200, 26/VI.69 г.
Ташкент, Дунавхарское шоссе, 42.