

УДК 54.057

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО НИТРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ****А.П. Коскин¹, Д.В. Толстихина²**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*²*Новосибирский государственный технический университет*

В промышленности процесс нитрования бензола осуществляют в жидкофазном режиме в присутствии экологически небезопасной серной кислоты (синтез нитробензола – более 5 млн т в год). Замена серной кислоты гетерогенным кислотным катализатором является экологически безопасной альтернативой, отвечающей принципам «зеленой» химии. Статья посвящена разработке метода тестирования гетерогенно-кислотных каталитических систем газофазного нитрования, в том числе метода анализа реакционных смесей, полученных в результате тестовой реакции.

В результате работы найдены оптимальные реакционные условия газофазного нитрования бензола азеотропным раствором азотной кислоты (160 °С, соотношение азотная кислота: бензол = 0,76, ток инертного газа 40 мл/мин). Разработан метод анализа реакционных смесей, основанный на измерении плотностей органической фазы, позволяющий проводить тестирование большого количества твердокислотных систем, которое необходимо для нахождения эффективной и стабильной каталитической системы нитрования. Получены уравнения, связывающие мольную долю нитробензола (конверсия бензола) и плотность смеси. Для апробирования методики на реальных реакционных смесях в ходе выполненной работы были синтезированы и исследованы в идентичных условиях гетерогенно-каталитические системы нитрования бензола на основе оксида молибдена и композиты сульфатированный перфторполимер/носитель.

Ключевые слова: «зеленая» химия; газофазное нитрование, гетерогенное нитрование, кислотный катализ, нитрование ароматических соединений.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-3-22-32

Введение

Нитрование бензола азотной кислотой в промышленности осуществляют в жидкофазном режиме в присутствии экологически небезопасной серной кислоты (синтез нитробензола – более 5 млн т в год) [1–3]. Серная кислота не расходуется в реакции, однако дезактивируется реакционной водой и, таким образом, нуждается в регенерации путем удаления воды. Данная стадия требует значительных энергетических затрат и сопряжена с проблемами охраны окружающей среды. Замена серной кислоты гетерогенным кислотным катализатором, нерастворимым в условиях нитрования, является экологически безопасной альтернативой, отвечающей принципам «зеленой» химии [4]. Процесс гетерогенно-каталитического нитрования активно изучается начиная с 1980-х годов [1]. Среди исследованных в газофазном нитровании групп катализаторов следует выделить: алюмосиликаты (деалюминированный НУ, морденит [5], модифицированные природные алюмосиликаты, в частности монтмориллонит [6]); смешанные металл-оксидные системы, приготовленные на основе оксидов металлов IV и VI групп Периодической

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.5).

системы элементов [7–8]; классические кислоты, нанесенные на различные носители [9–10]; перфторалкансульфонокислоты и композиты на их основе [11–12].

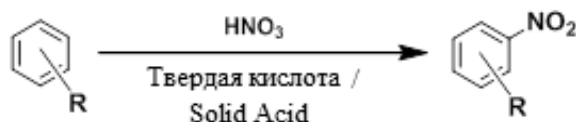


Рис. 1 – Гетерогенно-каталитическое нитрование ароматических соединений

Fig. 1 – Heterogeneous catalytic nitration of aromatic compounds

Анализ литературных данных выявил затруднительность выбора наиболее эффективной каталитической системы. Различными авторами сравнения испытанных каталитических систем проводились в несопоставимых реакционных условиях. Таким образом, подбор наиболее эффективной системы должен заключаться в скрининге каталитической активности наиболее перспективных каталитических систем в идентичных реакционных условиях. Это подразумевает необходимость анализа большого количества реакционных смесей газофазного нитрования. Анализ реакционной смеси, заключающийся в нахождении конверсий бензола и азотной кислоты, не может быть реализован непосредственно в потоке (*on-line* режим) из-за неоднородности смеси и наличия коррозионно-активной азотной кислоты. Измерение конверсии бензола в известных литературных источниках заключалось в сборе реакционной смеси за определенный временной промежуток, разделении фаз смеси, дополнительной нейтрализации и сушке органической фазы. Полученные пробы анализировались газохроматографически. В данной статье применен метод анализа реакционной смеси, основанный на измерении плотности органической фазы (смесь нитробензол–бензол–азотная кислота). Это ускоряет методику тестирования и позволяет проводить тестирование большого количества твердокислотных систем, которое необходимо для нахождения эффективного и стабильного катализатора газофазного нитрования бензола. Разработанная методика анализа протестирована в серии реакций газофазного и жидкофазного нитрования бензола для систем MoO_3 /оксидный носитель [8], композитов на основе сульфатированного перфторполимера (СФП/носитель) [11–12], которые являются наиболее перспективными в процессе газофазного нитрования бензола.

1. Экспериментальная часть

Каталитические системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) с содержанием оксида молибдена 20 вес.% синтезировали золь-гель методом из гептамолибдата аммония и тетраэтоксисилана (нитрата алюминия) (образцы $\text{sg-MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{sg-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), а также методом пропитки готового носителя SiO_2 (Al_2O_3) по влагоемкости (образцы $\text{wi-MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{wi-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) согласно [8].

При синтезе композитов на основе сульфатированного перфторполимера (Нафтон, Nf) нанесение кислотной фазы композита осуществляли в виде SO_3H -формы полимера ($\text{Nf-SO}_3\text{H}$), растворенной в смеси низкомолекулярных спиртов (10 вес. %, $\text{MeOH-iPrOH-H}_2\text{O}$) [13]. Композиты синтезировались методом пропитки по влагоемкости (wi-Nf/УНВ , wi-Nf/SiO_2) и золь-гель методом осаждения тетраэтоксисилана в присутствии раствора сульфополимера (sg-Nf/SiO_2). Для перевода образцов в протонированную Н-форму проводили обработку композитов 1М раствором азотной кислоты при 70 °С.

Для определения концентрации кислотных центров на поверхности исследуемых каталитических систем применялась методика спиновых зондов, в качестве которых используются катион-радикалы, возникающие в результате адсорбции донорных молекул антрацена, согласно [14]. Данные исследования кислотности представлены в виде удельного количества регистрируемых по ЭПР катион-радикалов. Величины удельной поверхности ($S_{уд}$, м²/г) синтезированных образцов находили методом низкотемпературной адсорбции азота (Micrometrics).

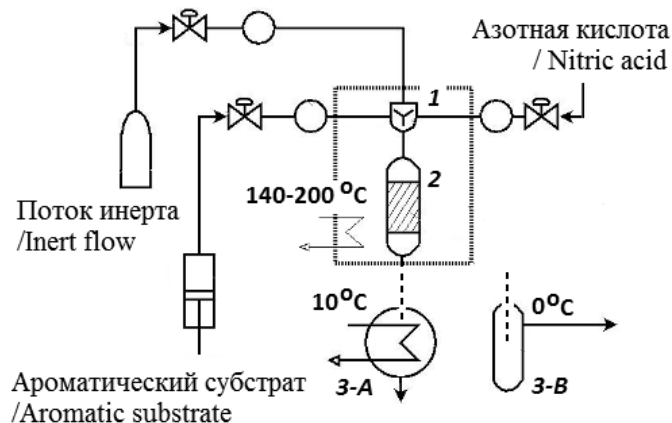


Рис. 2 – Схема реакционной установки газофазного нитрования ароматических соединений

Fig. 2 – The scheme of gas phase aromatic nitration reactor

Для исследования каталитической активности использовали бензол (99,7%), азотную кислоту (в виде азеотропного (68 вес.%) раствора). Реактор газофазного нитрования ароматических соединений состоял из трех последовательно соединенных секций (рис. 2):

1 – испаритель-смеситель потоков субстрата (140...200 °С), снабженный жидкостными линиями (ароматического субстрата, азотной кислоты и воды) и линией инертного газа (азот, 10-80 мл/мин). Подача субстратов в жидкостные линии осуществлялась с помощью инфузионных насосов НИШ-01 с весовыми скоростями потоков ($WHSV_B$ и $WHSV_{NA}$): бензол – 1,42 г/(г_{кат}·ч), азотная кислота 0,87 г/(г_{кат}·ч) (для стандартного эксперимента);

2 – термостатируемый (140...200 °С) проточный реактор (материал пирексовое стекло; длина 10 см, внутренний диаметр 8 мм) с навеской катализатора 1...5 г (фракции 0,25...0,5; 0,5...1 или 1...1,5 мм).

3 – Секция конденсации реакционной смеси. В первом варианте (3-А) газовый поток реакционной смеси барботировали через охлаждаемый раствор NaOH. Образующийся органический слой отделяли и осушали (MgSO₄). Конверсию бензола (C_B) анализировали газохроматографически (Кристалл-2000М), рассчитывая параметры $STY = C_B \cdot WHSV_B / 100\% \cdot 1ч, \tau_{NB} / (г_{кат} \cdot ч)$, где $WHSV_B$ – весовой поток субстрата, отнесенный к массе катализатора в один час. Содержание примесей анализировали с помощью метода ВЭЖХ согласно [11]. Конверсию азотной кислоты (C_{NA}) определяли обратным титрованием частично нейтрализованного раствора щелочи. Селективность разложения азотной кислоты (S_{NO}) рассчитывалась из разности конверсий азотной кислоты C_{NA} и бензола C_B . Во втором варианте (3-В) продукты конденсировались в охлаждаемом холодильнике (10 °С). Конденсиро-

ванная реакционная смесь разделялась и анализировалась схожим образом. Также для оценки использовали метод определения конверсии бензола (C_B) по плотности органической фазы ($d_{\text{оф}}$). Для проведения анализов селективности процесса нитрования (концентрация нитрофенолов и динитробензола в реакционной смеси) предпочтительным является сбор смеси по методу «В», так как примесные нитрофенолы, образуя соли, переходят в водную фазу. Для нахождения C_B по плотности предпочтителен метод «А», из-за высокой взаимной растворимости пары нитробензол–азотная кислота [2].

Для нитрования в жидкофазном (периодическом) режиме 10 мл бензола, эквимолярное количество концентрированной азотной кислоты, 10 мл дихлорэтана и 0,1 г катализатора помещали в коническую колбу (100 мл, перемешивание 300 rpm), снабженную насадкой Дина–Старка и обратным холодильником [8]. Охлажденные пары конденсировались в обратном холодильнике и собирались в нижней части насадки Дина–Старка.

2. Разработка методики анализа реакционной смеси

Разработанный метод анализа реакционной смеси основан на измерении плотности органической фазы (ОФ). Метод заключался в отборе и взвешивании аликвоты ОФ при нормальных условиях. Мольная доля нитробензола, численно равная конверсии бензола, определялась по предварительно построенной калибровочной кривой ($C_B = f(d_{\text{оф}})$, рис. 3). Для калибровочных экспериментов использовали серию смесей чистых компонентов (нитробензол (99,7 %, $d = 1,214$ г/мл (лит. 1,198 [15])), бензол (99,7 %, $d = 0,889$ г/мл (лит. 0,874 [15])). Аликвота ($\pm 0,01$ мл) полученного раствора термостатировалась, взвешивалась ($\pm 0,001$ г), а также анализировалась газохроматографически.

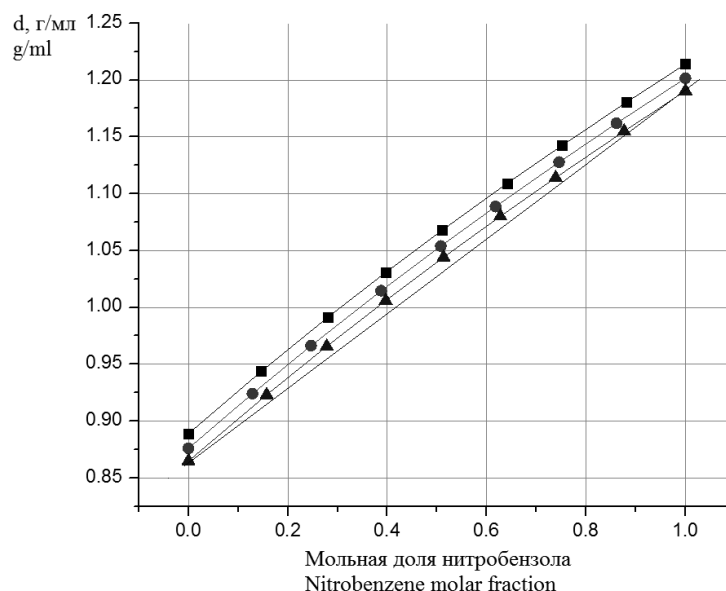


Рис. 3 – Зависимость плотности смеси бензол/нитробензол от мольной доли нитробензола (■ – 20 °C; ● – 30 °C; ▲ – 40 °C)

Fig. 3 – Dependence of benzene-nitrobenzene mixture density of nitrobenzene molar fraction (■ – 20 °C; ● – 30 °C; ▲ – 40 °C)

Полученная зависимость плотности смеси от мольной доли нитробензола имела практически аддитивный (линейный) характер. Наибольшее отклонение от аддитивной зависимости вида (1):

$$d_{\text{оф}}(x_{\text{NB}}) = x_{\text{NB}}d_{\text{NB}} + (1 - x_{\text{NB}})d_{\text{B}} \quad (1)$$

наблюдалось в области мольной доли нитробензола $\chi_{\text{NB}} \sim 0,6$, что обусловлено уплотнением молекул в смеси. Была отмечена существенная зависимость плотности от температуры аликвоты, что может вносить существенную погрешность в определение мольной доли нитробензола в смеси. Таким образом, необходимо предварительное термостатирование смеси ($20 \pm 0,2$ °С). Зависимость в координатах (d_{mix} ; C_{B}) достаточно точно аппроксимируется эмпирической формулой (2)

$$C_{\text{B}} = \left(-1,072 - 0,160d_{\text{оф}} + 1,538d_{\text{оф}}^2 \right) 100. \quad (2)$$

Для реальных реакционных смесей при расчете конверсии бензола по плотности органической фазы был использован ряд приближений. Во-первых, предполагалось, что реакционная смесь не содержит примесных нитрофенолов, динитробензола и азотной кислоты. Согласно данным ВЭЖХ во всех реакционных смесях газофазного нитрования бензола концентрации побочных органических продуктов не превышают 500 ppm и, таким образом, не вносят существенного отклонения в значение плотности. Во-вторых, не проводилась дополнительная дегазация аликвот, чтобы избежать частичного испарения компонентов органической фазы. Растворимость компонентов воздуха и инертного газа в реакционной смеси велика, однако не вносит существенной погрешности в метод определения плотности (в частности, дегазация исходного бензола при барботировании гелием дала следующие значения плотности: 0,88 г/мл для насыщенного воздухом и 0,889 г/мл для дегазированного бензола). Несмотря на низкую взаимную растворимость компонентов систем нитробензол–вода ($\sim 0,0019$ г/мл) и бензол–вода ($\sim 0,0018$ г/мл), растворимость нитробензола существенно возрастает в присутствии азотной кислоты. В зависимости от концентрации азотной кислоты растворимость нитробензола (и азотной кислоты в нитробензоле) может достигать 30 мас.%, в зависимости от концентрации кислоты (при 25 °С) [2]. Следовательно, органическая фаза реакционной смеси может содержать большое количество HNO_3 . Для исключения стадии дополнительной нейтрализации органической фазы нами была изменена схема блока сбора смеси в реакционной установке газофазного нитрования бензола (3-В, см. рис. 2). При барботировании газового потока реакционной смеси через раствор щелочи происходит нейтрализация непрореагировавшей азотной кислоты. Таким образом, в отделенной для отбора аликвоты органической фазе не содержится следов кислот.

3. Гетерогенно-кислотное нитрование ароматических соединений

Для выбранного типа реактора оптимальным оказалось проведение процесса на фракции гранул катализатора $\text{wi-MoO}_3/\text{SiO}_2$ 0,25–0,5 мм (выход нитробензола: $C_{\text{B}} = 81$ %, для $\text{WHSV}_{\text{B}} - 1,42$ г/(г_{кат}·ч), соотношение потоков: азотная кислота/бензол – 0,76, поток инерта 20 мл/мин). Использование катализатора с меньшим размером фракции приводило к существенному увеличению сопротивления каталитического слоя катализатора газовому потоку. Схожие закономерности наблюдались и для других каталитических систем.

Газофазное нитрование ароматических соединений целесообразно проводить в диапазоне между точкой кипения азеотропного раствора азотной кислоты

($T_{\text{кип}} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$) и термической стабильностью азотной кислоты. При температурах больше $180 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается необратимый процесс разложения азотной кислоты с образованием менее реакционно-способных оксидов азота и снижением селективности процесса по азотной кислоте (например, при $190 \text{ }^\circ\text{C}$ селективность образования оксидов азота (S_{NO}) превышала 7%). Оптимальной температурой реакции газофазного нитрования бензола оказался диапазон $160 \dots 170 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4).

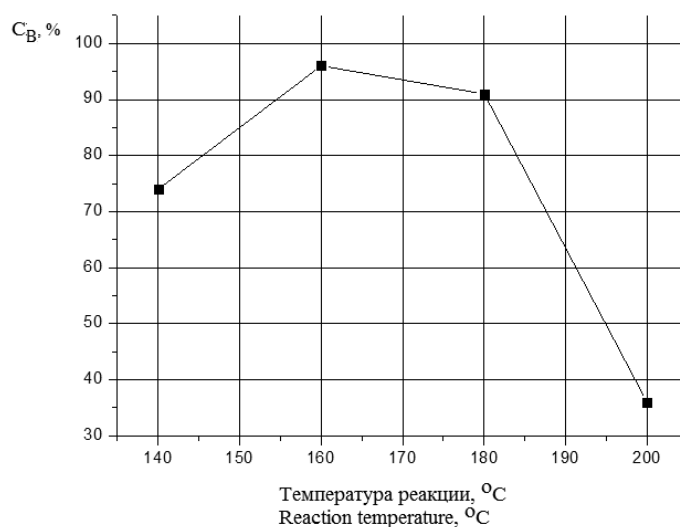


Рис. 4 – Влияние температуры процесса

Fig. 4 – Influence of reaction temperature

Уменьшение скорости подачи субстратов (WHSV , $\text{г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$) (и соответственно увеличение времени контакта) приводит к повышению конверсии и выхода целевого продукта, однако производительность катализатора по нитробензолу (STY_{NB} , г продукта/ г катализатора в час) при этом снижается. Предельно допустимый суммарный поток реагентов $\text{WHSV}_{\text{B}} + \text{WHSV}_{\text{NA}}$ зависит от текстурных характеристик используемых каталитических систем и может быть оценен исходя из значений предельной сорбции бензола используемым катализатором. Оптимальными, с точки зрения производительности катализаторов, значениями WHSV_{B} для испытанных систем 20 мас.% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}} = 178 \text{ м}^2/\text{г}$) и 20 мас.% Nf/SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$) были 1,57 и 1,42 $\text{г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$ соответственно (при соотношении потоков $\text{WHSV}_{\text{B}} : \text{WHSV}_{\text{NA}} = 1 : 0,76$). При превышении этих потоков конверсия бензола существенно снижалась. В оптимальных условиях после 5 часов реакции производительность (STY) для 20 мас.% $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ и 20 мас.% Nf/SiO_2 составляла 1,51 и 1,29 $\text{г}_{\text{NB}}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. При превышении этих значений на поверхности катализаторов, предположительно, образуется пленка бензола, блокирующая активные центры, что приводит к снижению конверсии.

Процесс газофазного нитрования предпочтительно проводить при избытке бензола. Это обусловлено двумя факторами: во-первых, повышение потока бензола способствует увеличению элюирующей силы потока, что необходимо для удаления продуктов реакции с поверхности катализатора. Во-вторых, для масштабирования процесса нитрования принципиальное значение имеет наиболее полное превращение азотной кислоты, при ее минимальной степени разложения. Это обусловлено необходимостью стадии концентрирования сырого нитробензола

(отгонка не прореагировавшего бензола). Накапливаемая в этом случае примесь азотной кислоты (из-за частичной растворимости HNO_3 в нитробензоле) повышает риск взрывоопасности процесса.

Наиболее эффективное молярное соотношение «азотная кислота : бензол» = 0,7...0,8 для всех испытанных каталитических систем. Повышение соотношения приводило к существенному увеличению вклада окислительного процесса и снижению селективности процесса нитрования (например, в случае соотношения «азотная кислота : бензол» = 1 образовывалось до 800 ppm нитрофенолов и регистрировалась высокая степень разложения азотной кислоты до оксидов азота). Дополнительный поток инертного газа также необходим для облегчения десорбции продуктов реакции, которые блокируют активные центры катализатора. При снижении скорости тока инертного газа существенно сокращается время стабильной работы катализатора из-за блокирования активных центров продуктами реакции (рис. 5).

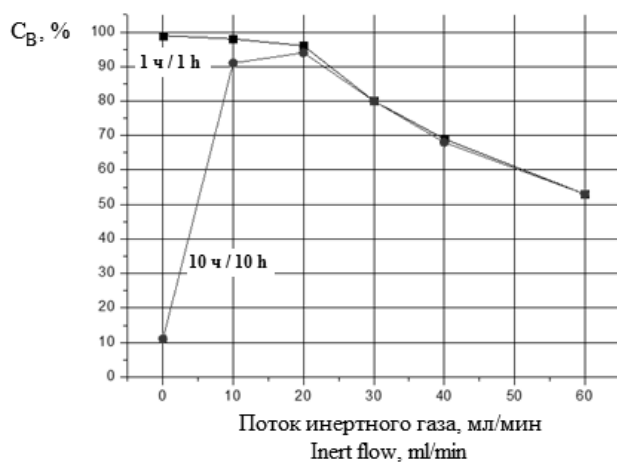


Рис. 5 – Влияние тока инертного газа на конверсию бензола

Fig. 5 – Influence of inert flow on benzene conversion

При подборе реакционных условий жидкофазного нитрования ароматических соединений показана необходимость использования концентрированной азотной кислоты и проведения реакции в условиях азеотропной отгонки выделяющейся в ходе реакции нитрования воды. Для этого в реакционную смесь добавляется двуххлористый растворитель (хлористый метилен (DCM) или 1,2-дихлорэтан (DCE)). Вода отгоняется в виде паров состава ~4 об.% H_2O в дихлорэтаноле (температура кипения 73°C), таким образом, концентрация азотной кислоты в реакционной смеси поддерживалась близкой к концентрированной. При выдерживании смеси DCE- H_2O в верхней части насадки Дина–Старка водный слой отделяется (верхний слой) и органический растворитель может быть возвращен в реакционную смесь. Для всех испытанных образцов реакция полностью протекала за 6 ч (достигалась максимальная величина конверсии исходного субстрата). При проведении рецикла нитрования на использованном катализаторе существенной дезактивации для испытанных образцов не найдено. При снижении температуры ниже 70°C и использовании разбавленной азотной кислоты скорость нитрования быстро снижалась.

Высокая активность систем на основе оксида молибдена обусловлена суперкислотными свойствами нанодиспергированного MoO_3 на поверхности оксидного

носителя. Этого удается достичь при совместном осаждении молибдена и кремния в виде аморфных гидроксидных форм с последующим прокаливанием полученного предшественника (золь-гель метод синтеза $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$). Другая перспективная в газофазном нитровании система состоит из сульфатированного полимера, нанесенного на поверхность носителя, устойчивого в среде азотной кислоты. СФП (Нафиона, Nf) представляет собой сополимер тетрафторэтилена и перфтористого соединения. Чистый СФП не применим в кислотном катализе из-за малой величины удельной поверхности. Кроме того, основная масса сульфогрупп экранирована слоями полимера и недоступна для катализа. Использование Нафиона в катализе в виде его композитов Нафион/носитель позволяет улучшить текстурные характеристики катализатора и повысить доступность сульфогрупп.

Данные каталитической активности синтезированных образцов представлены в таблице ($T = 160^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}_B = 1,42 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, $\text{NA}/V = 0,76$). Наблюдалась прямая зависимость между кислотностью образцов и их каталитической зависимостью. Была отмечена пониженная стабильность образцов на основе оксида алюминия и углеродных нановолокон, в этом случае происходит постепенное растворение и окисление носителей, соответственно. Анализ реакционных смесей газофазного нитрования осуществлялся как по плотности, так и газохроматографически. Отклонение между двумя методами не превышало 3 % (для выхода нитробензола). При проведении рецикла нитрования на использованном катализаторе существенной дезактивации для испытанных образцов не найдено.

Каталитическая активность и физико-химические свойства молибден-оксидных систем и композитов на основе сульфатированного перфторполимера

The catalytic activity and physicochemical characteristics of molybdenum-oxide systems and composites based on sulfated perfluoropolymer

Образец, метод приготовления	Каталитическая активность, C_B (%)			ФХ-свойства	
	ГФ-нитрование		ЖФ-нитрование (после 6 ч)	Кислотность по ЭПР, $1/\text{г} \cdot 10^{16}$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	0–1 ч	4–5 ч			
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, sg	96	96	99	31	178
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, wi	81	80	69	16	198
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, sg	95	85	67	68	174
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, wi	97	82	71	150	210
Nf/УНВ, wi	85	83	90	9	169
Nf/ SiO_2 , sg	91	91	94	11	156
Nf/ SiO_2 , wi	84	84	87	9	140

Заключение

В ходе выполненной работы разработана методика анализа реакционных смесей по плотности органической фазы. Подобраны оптимальные реакционные условия газофазного нитрования бензола азеотропным раствором азотной кислоты (160°C , соотношение «азотная кислота : бензол» = 0,76, ток инертного газа 40 мл/мин). Синтезированы и протестированы в идентичных условиях нитрования каталитические системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и композиты Нафион/носитель. Установлено, что наиболее эффективной системой каталитического нитрования бензола из синтезированных является композит $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ приготовленный осаждением тетраэтоксисилана в растворе в сульфатированного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грейш А.А.** Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 92–104.
2. **Жилин В.Ф., Збарский В.Л.** Синтез и технология нитропроизводных бензола и толуола // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 104–115.
3. **Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C.** Nitration: methods and mechanism. – New York: VCH, 1989. – 330 p.
4. **Кустов Л.М., Белецкая И.П.** «Green Chemistry» – новое мышление // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 3–12.
5. **Bertea J.E., Kouwenhoven H.W., Prins R.** Vapour-phase nitration of benzene over modified mordenite catalysts // Applied Catalysis A. – 1995. – Vol. 129. – P. 229–250.
6. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts II. Nitration with nitric acid (1); montmorillonite and mixed metal oxide catalysts / H. Sato, K. Hirose, K. Nagai, H. Yoshioka, Y. Nagaoka // Applied Catalysis A. – 1998. – Vol. 175. – P. 201–207.
7. **Brei V.V., Prudius S.V., Melezhyk O.V.** Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO_3/ZrO_2 catalysts // Applied Catalysis A. – 2003. – Vol. 239. – P. 11–16.
8. Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO_3/SiO_2 solid acid catalyst / S.B. Umbarkar, A.V. Biradar, S.M. Mathew, S.B. Shelke, K.M. Malshe, P.T. Patil, S.P. Dagade, S.P. Niphadkar, M.K. Dongare // Green Chemistry. – 2006. – Vol. 8. – P. 488–493.
9. **Zhou P., Wang X.P., Cai T.X.** Durable catalyst for vapor phase nitration of benzene with nitric acid // Chinese Chemical Letters. – 2002. – Vol. 13. – P. 1013–1016.
10. Vapor-phase nitration of benzene to nitrobenzene over supported sulfuric acid catalyst / J.J. Chen, W.G. Cheng, H.F. Liu, Q.S. Lin, L.H. Lu // Chinese Chemical Letters. – 2002. – Vol. 13. – P. 311–314.
11. **Kozlova O.V., Bazanov A.G., Zubritskaya N.G.** Formation of nitrophenols during gas-phase nitration of benzene over solid catalysts // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2010. – Vol. 46. – P. 1095–1096.
12. Sulfated perfluoropolymer–CNF composite as a gas-phase benzene nitration catalyst / A.P. Koskin, R.M. Kenzhin, A.A. Vedyagin, I.V. Mishakov // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 53. – P. 83–86.
13. Влияние условий получения на наноструктурированные особенности перфторированных протонпроводящих мембран типа Nafion® / Ю.В. Кульвелис, В.Т. Лебедев, В.А. Трунов, О.Н. Примаченко, С.Я. Хайкин, Д. Торок, С.С. Иванчев // Мембраны и мембранные технологии. – 2012. – Т. 2, № 3. – С. 179–185.
14. Characterization of the active sites on the surface of Al_2O_3 ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes / R.A. Zotov, V.V. Molchanov, A.M. Volodin, A.F. Bedilo // Journal of Catalysis. – 2011. – Vol. 278. – P. 71–77.
15. **Riddick A., Bunger W.B., Sakano T.K.** Physical properties and methods of purification organic solvents. – New York: Wiley, 1986. – 904 p.

DEVELOPMENT OF A CATALYST STUDY METHOD FOR HETEROGENEOUS AROMATIC COMPOUND NITRATION**Koskin A.P.¹, Tolstikhina D.V.²**¹*Borescov Institute of Catalysis, SB RASNovosibirsk, Russia*²*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

In industry the benzene nitration process is carried out in a liquid phase in the presence of environmentally unfriendly sulfuric acid (synthesis of nitrobenzene is more than 2.5 million tons per year). Sulfuric acid replacement by a heterogeneous acid catalyst is an environmentally safe alternative. The present article is devoted to the development of a heterogeneous nitration catalyst test method which includes the reaction mixtures analysis method.

In the present study we found optimum reaction conditions of gas-phase benzene nitration by an azeotropic nitric acid solution (160°C, nitric acid: benzene ratio = 0.7 – 0.8, inert gas flow is 40 ml/min). The method of reaction mixture analysis based on organic phase density measurements was developed. The proposed technique allows screening of the catalytic activity in a num-

ber of solid acid systems required for the selection of the most effective catalyst in heterogeneous catalytic nitration. Equations showing the dependence of a mole nitrobenzene fraction (benzene conversion) on density were derived. Molybdenum-oxide systems (of MoO₃/support) and composites based on sulfated perfluoropolymer (Nafion/support) were synthesized and investigated in the reaction of heterogeneous catalytic nitration of benzene in order to test the method on actual reaction mixtures.

Keywords: Green chemistry, gas-phase nitration; heterogeneous nitration; acid catalysis; aromatics nitration.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-3-22-32

REFERENCES

1. Greish A.A. Nitrovanie aromaticheskikh uglevodorodov na geterogennykh katalizatorakh [Nitration of aromatic hydrocarbons over heterogeneous catalysts]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2004, vol. 48, no. 6, pp. 92–104. (In Russian)
2. Zhilin V.F., Zbarskii V.L. Sintez i tekhnologiya nitroprodukov benzola i toluola [The synthesis and technology of nitrobenzene and nitrotoluene]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2006, vol. 50, no. 3, pp. 104–115. (In Russian)
3. Olah G.A., Malhotra R., Narang S.C. *Nitration: methods and mechanism*. New York, VCH, 1989. 330 p.
4. Kustov L.M., Beletskaya I.P. "Green Chemistry" – novoe myshlenie ["Green Chemistry" – a new way of thinking]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian Journal of General Chemistry*, 2004, vol. 48, no. 6, pp. 3–12. (In Russian)
5. Berteau J.E., Kouwenhoven H.W., Prins R. Vapour-phase nitration of benzene over modified mordenite catalysts. *Applied Catalysis A*, 1995, vol. 129, pp. 229–250.
6. Sato H., Hirose K., Nagai K., Yoshioka H., Nagaoka Y. Vapor phase nitration of benzene over solid acid catalysts II. Nitration with nitric acid (1); montmorillonite and mixed metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A*, 1998, vol. 175, pp. 201–207.
7. Brei V.V., Prudius S.V., Melezhyk O.V. Vapour-phase nitration of benzene over superacid WO₃/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A*, 2003, vol. 239, pp. 11–16.
8. Umbarkar S.B., Biradar A.V., Mathew S.M., Shelke S.B., Malshe K.M., Patil P.T., Dagade S.P., Niphadkar S.P., Dongare M.K. Vapor phase nitration of benzene using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst. *Green Chemistry*, 2006, vol. 8, pp. 488–493.
9. Zhou P., Wang X.P., Cai T.X. Durable catalyst for vapor phase nitration of benzene with nitric acid. *Chinese Chemical Letters*, 2002, vol. 13, pp. 1013–1016.
10. Chen J.J., Cheng W.G., Liu H.F., Lin Q.S., Lu L.H. Vapor-phase nitration of benzene to nitrobenzene over supported sulfuric acid catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 2002, vol. 13, pp. 311–314.
11. Kozlova O.V., Bazanov A.G., Zubritskaya N.G. Formation of nitrophenols in the gas-phase nitration of benzene over solid catalysts. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 46, pp. 1095–1096. Translated from *Zhurnal organicheskoi khimii*, 2010, vol. 46, pp. 1094–1095.
12. Koskin A.P., Kenzhin R.M., Vedyagin A.A., Mishakov I.V. Sulfated perfluoropolymer–CNF composite as a gas-phase benzene nitration catalyst. *Catalysis Communications*, 2014, vol. 53, pp. 83–86.
13. Kul'velis Yu.V., Lebedev V.T., Trunov V.A., Primachenko O.N., Khaikin S.Ya., Torok D., Ivanchev S.S. Vliyanie uslovii polucheniya na nanostrukturirovannye osobennosti perfluorirovannykh protonprovodyashchikh membran tipa Nafion [Effect of preparation conditions on nanostructural features of the Nafion® type perfluorinated proton conducting membranes]. *Membrany i membrannye tekhnologii – Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 2, no. 3, pp. 179–185. (In Russian)
14. Zotov R.A., Molchanov V.V., Volodin A.M., Bedilo A.F. Characterization of the active sites on the surface of Al₂O₃ ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes. *Journal of Catalysis*, 2011, vol. 278, pp. 71–77.
15. Riddick A., Bunger W.B., Sakano T.K. *Physical properties and methods of purification organic solvents*. New York, Wiley, 1986. 904 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Коскин Антон Павлович – родился в 1980 году, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Института катализа СО РАН. Область научных интересов: твердые кислоты, гетерогенный катализ, нитрование ароматических соединений, тонкий органический синтез. Опубликовано 23 научные работы. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5. Email: koskin@catalysis.ru).

Koskin Anton Pavlovich (b. 1980) – Candidate of Science (Eng.), researcher, LNCSR department, Borescov Institute of Catalysis. His research interests are currently focused on solid acids, heterogeneous catalysis, aromatics nitration, and fine organic synthesis. He is the author of 23 scientific papers. (Address: 5, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk, 630090, Russia. Email: koskin@catalysis.ru).



Толстихина Дарья Владимировна – родилась в 1994 году, студентка Новосибирского государственного технического университета. Область научных интересов: твердые кислоты, гетерогенный катализ, нитрование ароматических соединений. (Адрес: 630073, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20. Email: daradasha@mail.ru).

Tolstikhina Daria Vladimirovna (b. 1994) – student of Novosibirsk State Technical University. Her research interests are currently focused on solid acids, heterogeneous catalysis, aromatics nitration. (Address: 5, Karl Marx Av., Novosibirsk, 630073, Russia. Email: daradasha@mail.ru).

Статья поступила 03 июня 2016 г.

Received June 03, 2016

To Reference:

Koskin A.P. Razrabotka metoda issledovaniya katalizatorov dlya geterogennoo nitrovaniya aromaticheskikh soedinenii [Development of a method for the heterogeneous aromatic compounds nitration catalysts study]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2016, no. 3 (32), pp. 22–32. doi: 10.17212/1727-2769-2016-3-22-32