ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.551.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-25-28

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. О. Панов, С. Е. Латышова, А. В. Разваляева, М. А. Лагутин

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МОНОАЛКИЛАНИЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучено восстановительное алкилирование нитробензола спиртами в присутствии медно-никелевого катализатора, приготовленного методом нанесения-осаждения, в реакторе вытеснения в системе газ–жидкость–твёрдый катализатор. Установлено, что применение данного катализатора позволяет получать моноалкиланилины с высокой селективностью при полной конверсии нитробензола.

Ключевые слова: катализ, восстановительное алкилирование, наночастицы, никель, медь, нитробензол, спирты, N-алкиланилины.

Алкилароматические амины используются в качестве красителей, лекарственных средств, ускорителей вулканизации, инсектицидов, а также антидетонационных присадок к бензинам и промежуточных веществ при синтезе биологически активных веществ [1].

Существующие методы синтеза N-алкиланилинов имеют ряд недостатков, таких как применение повышенного давления (до 10 атм) и катализаторов на основе дорогостоящих металлов (Au, Pd).

Так авторами [2] описан фотокаталитический метод восстановительного алкилирования нитроаренов на катализаторе Au/TiO_2 . Процесс проводился при атмосферном давлении при комнатной температуре и УФ-облучении ($\lambda = 350$ нм). Селективность образования моно- и диалкилированных продуктов не превышала 70 % и зависела от используемого алкилирующего спирта. Так, например, конверсия различных нитроаренов в процессе их взаимодействия с этиловым спиртом составляла 94–100 %, а наибольший выход – 50 %.

Процесс восстановительного алкилирования нитроаренов бензиловым спиртом проводилась на катализаторе Au/Fe_2O_3 в запаянной трубке. Реакция протекала в течение 8 часов при температуре 160 °С. Выход соответствующи-

щих N-бензиланилинов достигал 94 % при конверсии нитроаренов 98 % [3].

Другой способ проведения восстановительного N-алкилирования нитроаренов заключается во взаимодействии ароматических нитросоединений с метанолом в газовой фазе. Процесс проводился при температуре 200–260 °С и атмосферном давлении. В качестве катализатора используется промышленный медьсодержащий катализатор, модифицированный никелем, палладием или платиной. Изменяя соотношение исходных реагентов, регулировали соотношение получаемых N-метилзамещенных и незамещенных анилинов. Выход при данном способе получения N-метиланилинов достигал 99,5 % [4].

Авторами [5] предложен метод получения N-метиланилина каталитическим гидрированием нитробензола водородом в присутствии метанола на медьхромалюминиевом катализаторе типа НТК. Процесс осуществлялся последовательно в двух реакционных зонах при 160–200 °С в первой зоне до полного превращения нитробензола и 210–240 °С во второй зоне при конверсии анилина не менее 93 %. Выход целевого продукта не менее 92 %.

Ранее авторами [6] были осуществлены процесс восстановительного алкилирования нитробензола карбонильными соединениями при

катализе наночастицами никеля, нанесенными на цеолит NaX. Процесс проводился при температуре 160–240 °С и атмосферном давлении водорода с выходом по основному продукту до 98 %.

В литературе [7, 8] имеются сведения о том, что никелевые катализаторы, нанесенные на γ - Al_2O_3 , полученные методом нанесения-осаждения с применением карбамида в качестве осадителя, показывают высокую каталитическую активность и стабильность в таких процессах, как синтез Фишера-Тропша и углекислотная конверсия метана.

Исходя из этого, было сделано предположение, что катализаторы данного типа также

могут проявлять высокую эффективность в процессах восстановительного алкилирования нитробензола.

Целью данной работы является изучение процессов восстановительного алкилирования нитробензола спиртами в реакторе вытеснения в присутствии наночастиц Ni-Cu, иммобилизованных на γ - Al_2O_3 .

В качестве объектов исследования были выбраны: *изо*-бутанол (**IIa**), *н*-бутанол (**IIb**), *изо*-пропанол (**IIc**). Процесс проводили в избытке водорода ($G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{КТ}}}$) в интервале температур 160–200 °С и условным временем пребывания смеси $0,264 \frac{\text{ч} \cdot \text{кг}_{\text{КТ}}}{\text{моль}}$

$\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$ (**IIa**, **IIIa**); $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**IIb**, **IIIb**); $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ $i\text{-C}_3\text{H}_7$ (**IIc**, **IIIc**).

Восстановительное алкилирование нитробензола (**Ia**) *изо*-бутанолом (**IIa**) проводили при мольном соотношении **Ia**:**IIa**, равном 1:2. Конверсия **Ia** при 180 °С составляла 99 %. При этом селективность по целевому продукту **IIIa** достигала 96 %.

Процесс восстановительного N-алкилирования нитробензола (**Ia**) *н*-бутанолом (**IIb**) проводили в аналогичных условиях (**Ia**:**IIb** 1:2 температура 180 °С). Конверсия **Ia** при 180 °С составляла ~ 100 %, а селективность по целевому продукту **IIIa** – 79 %.

При проведении реакции с *изо*-пропанолом (**IIc**) при мольном соотношении **Ia**:**IIc**, равном 1:5, и температуре 180 °С селективность по целевому продукту **IIIc** составила 86 % при полной конверсии нитробензола **Ia**.

При этом дальнейшего алкилирования до N, N-диалкиланилинов во всех случаях не наблюдалось. При изменении соотношения нитробензол:спирт образования этих продуктов также не наблюдалось. Однако в качестве промежуточного продукта был обнаружен анилин, выход которого при понижении температуры процесса увеличивается (например, с 0 % при 200 °С до 13 % при 160 °С для реакции с *изо*-бутанолом).

Таким образом установлено, что применение катализатора на основе наночастиц Ni-Cu,

нанесенных на γ - Al_2O_3 в реакторе вытеснения в системе газ–жидкость–твёрдый катализатор при 180–200 °С и атмосферном давлении позволяет селективно получать N-алкиланилины восстановительным алкилированием нитробензола спиртами с выходом продуктов до 98 % при полной конверсии нитробензола.

Экспериментальная часть

Катализатор получен методом нанесения-осаждения с использованием карбамида в качестве осадителя. Для этого к навеске носителя (γ - Al_2O_3 фракция 0,5–1 мм) добавляли водный раствор, состоящий из 2 г хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,5 г хлорида меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 2 г карбамида. Далее полученную смесь кипятили в течение 4–5 часов, после чего промывали дистиллированной водой. Восстановление катализатора проводилось водным раствором NaBH_4 . Полученный катализатор загружали в реактор и осушали от воды в токе водорода при 220 °С в течение 1 часа.

Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм. Он помещен в электрическую печь с высотой зоны нагрева 200 мм. Измерение температуры внутри реактора производится при помощи термопары. Расход водорода регулируется генератором водорода ГВ-7.

Анализ полученного катализатора проводили методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» $t_n = 100\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{исп}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, полярная колонка НР-5, $l_{\text{кол}} = 50\text{ м}$, $d_{\text{кол}} = 0.32\text{ мм}$, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, $t_{\text{ПИД}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, растворитель – этанол.

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

N-изо-бутиланилин (IIIa). а) На катализатор подается водород с удельным расходом $G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом $L = 0,36 \frac{\text{мл}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$ подается смесь нитробензола (**Ia**) и *изо*-бутанола (**IIa**) в соотношении 1:2(мольн.). Температура $180\text{ }^\circ\text{C}$. Конверсия нитробензола (**Ia**) – 99,14 %. *N*-изо-бутиланилин (**IIIa**), выход продукта – 94,89 %, селективность – 95,72 %, масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150.8 (10) [M+2], 149.9 (100) [M+1], 149.0 (51) [M], 107.0 (6), 106.0 (75). *Анилин*, выход – 4,24 %, селективность – 4,28 %.

б) Удельный расход водорода $G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$, расход смеси нитробензола (**Ia**) и *изо*-бутанола (**IIa**) $L = 0,36 \frac{\text{мл}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$ (мольное соотношение **Ia:IIa** – 1:2). Температура $200\text{ }^\circ\text{C}$. Конверсия нитробензола (**Ia**) – 98,24 %. *N*-изо-бутиланилин (**IIIa**), выход продукта – 98,24 %, селективность – 100 %.

в) Удельный расход водорода $G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$, расход смеси нитробензола (**Ia**) и *изо*-бутанола (**IIa**) $L = 0,36 \frac{\text{мл}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$ (мольное соотношение **Ia:IIa** – 1:2). Температура $160\text{ }^\circ\text{C}$. Конверсия нитробензола (**Ia**) – 99,33 %. *N*-изо-бутиланилин (**IIIa**), выход продукта – 86,88 %, селективность – 87,47 %. *Анилин*, выход – 12,45 %, селективность – 12,53 %.

N-бутиланилин (IIIb). На катализатор подается водород с удельным расходом $G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом $L = 0,36 \frac{\text{мл}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$ подается смесь нитробензола (**Ia**) и *н*-бутанола (**IIb**) в соотношении 1:2(мольн.). Температура $180\text{ }^\circ\text{C}$. Конверсия нитробензола (**Ia**) – 99,79 %. *N*-бутиланилин (**IIIb**), выход продукта – 78,85 %, селективность – 79,02 %, масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 149.0 (20) [M], 107.0 (8), 106.0 (100), 77.0 (11). *Анилин*, выход – 20,95 %, селективность – 20,99 %.

N-изо-пропиланилин (IIIa). На катализатор подается водород с удельным расходом

$G = 0,4 \frac{\text{л}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом $L = 0,36 \frac{\text{мл}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кт}}}$ подается смесь нитробензола (**Ia**) и *изо*-пропанола (**IIa**) в соотношении 1:5(мольн.). Температура $180\text{ }^\circ\text{C}$. Конверсия нитробензола (**Ia**) – 100 %. *N*-изо-пропиланилин (**IIIa**), выход продукта – 86 %, селективность – 86 %, масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 135.9 (7) [M+1], 135.0 (22) [M], 120.0 (100), 118.2 (10), 93.0 (10), 77.1 (16), 65.0 (10), 51.0 (11). *Анилин*, выход продукта – 14 %, селективность – 14 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резников, В. А. Химия азотосодержащих соединений: учеб. пособие / В. А. Резников; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск. – 2006. – 130 с.
2. Stibal, D. One-pot photo-reductive N-alkylation of aniline and nitroarene derivatives with primary alcohols over Au-TiO₂ / D. Stibal, J. Sa. J.A. Bokhoven // Catalysis Science & Technology. – 2013. – Vol. 3. – P. 94-98.
3. Fe₂O₃-supported nano-gold catalyzed one-pot synthesis of N-alkylated anilines from nitroarenes and alcohols / Q. Peng [et al] // Chemical Communications. - 2011. - Vol. 47, N. 22. - P. 6476-6478.
4. Пат. 2207335, МПК C07C 211/48 C07C 209/36. Способ получения ароматических аминов восстановлением соответствующих нитросоединений / Винокуров В. А., Стыценко В. Д., Потапенков С. А., Стрючков А. В., Липина С. В. – 2003.
5. Пат. 2223258 РФ, МПК 7 C 07 C 211/48, 209/36. Способ получения N-метиланилина / Батрин Ю. Д., Старовойтов М. К., Попов Ю. В., Новаков И. А., Латышова С. Е., Белоусов Е. К., Шишкин Е. В. - 2004.
6. Восстановительное алкилирование нитроаренов карбонильными соединениями при катализе иммобилизованными наночастицами никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков, Е. В. Нищик // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 46–48
7. Simentsova, I. I. / Anionic composition of precursors of the Co/Al₂O₃ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis / I. I. Simentsova, A. A. Khassin, G. A. Filonenko, G. K. Chermashentseva, O. A. Bulavchenko, S. V. Cherepanova, T. M. Yurieva // Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 60, No. 9, pp. 1827-1834, 2011.
8. Shah M, Das S, Nayak AK, Mondal P, Bordoloi A, Smart designing of metal-support interface for imperishable dry reforming catalyst, Applied Catalysis A, General (2010), <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.007>

REFERENCES

1. Reznikov, V. A. Khimiya azotosoderzhashchikh soyedineniy: ucheb. posobiye / V. A. Reznikov; Novosib. gos. un-t. – Novosibirsk. – 2006. – 130 с.
2. Stibal, D. One-pot photo-reductive N-alkylation of aniline and nitroarene derivatives with primary alcohols over Au-TiO₂ / D. Stibal, J. Sa. J.A. Bokhoven // Catalysis Science & Technology. – 2013. – Vol. 3. – P. 94-98.
3. Fe₂O₃-supported nano-gold catalyzed one-pot synthesis of N-alkylated anilines from nitroarenes and alcohols /

Q. Peng [et al] // Chemical Communications. - 2011. - Vol. 47, N. 22. - P. 6476-6478.

4. Pat. 2207335, MPK C07S 211/48 C07S 209/36. Spособ polucheniya aromaticheskikh aminov vosstanovleniyem sootvetstvuyushchikh nitrosoyedineniy / V. A. Vinokurov, V. D. Stytsenko, S. A. Potapenkov, A. V. Stryuchkov, S. V. Lipina. – 2003.

5. Pat. 2223258 RF, MPK 7 S 07 S 211/48, 209/36 Spособ polucheniya N-metilanilina / YU.D. Batrin, M.K. Starovoytov, YU.V. Popov, I.A. Novakov, S.Ye. Latyshova, Ye.K. Belousov, Ye.V. Shishkin; [Net]. - 2004

6. Vosstanovitel'noye alkilirovaniye nitroarenov karbonil'nyimi soyedineniyami pri katalize immobilizovannymi nanochastitsami nikelya / V. M. Mokhov, YU. V. Popov, D. N. Ne-

bykov, Ye. V. Nishchik // Izvestiya VolgGTU : nauchnyy zhurnal №4 (214) / VolgGTU. – Volgograd, 2018. – (Seriya «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov»). – С. 46-48

7. *Simentsova, I. I.* / Anionic composition of precursors of the Co/Al₂O₃ catalysts for the Fischer—Tropsch synthesis / I. I. Simentsova, A. A. Khassin, G. A. Filonenko, G. K. Chermashentseva, O. A. Bulavchenko, S. V. Cherepanova, T. M. Yurieva // Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 60, No. 9, pp. 1827-1834, 2011.

8. *Shah M, Das S, Nayak AK, Mondal P, Bordoloi A*, Smart designing of metal-support interface for imperishable dry reforming catalyst, Applied Catalysis A, General (2010).

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, A. O. Panov, S. E. Latyshova, A. V. Razvalyaeva, M. A. Lagutin

SELECTIVE PRODUCTION OF MONOALKYLAMINES IN THE PRESENCE OF THE SUPPORTED NANOCATALYST IN THE PLUG-FLOW REACTOR

Volgograd State Technical University

Abstract. The reducing alkylation of nitrobenzene with alcohols in the presence of a copper-nickel catalyst prepared the deposition-precipitation method in a plug-flow reactor in a gas-liquid-solid catalyst system was studied. It has been found that the use of this catalyst makes it possible to obtain monoalkylanilines with high selectivity at full conversion of nitrobenzene.

Keywords: catalysis, reducing alkylation, nanoparticles, nickel, copper, nitrobenzene, alcohols, N-alkylanilines.