

## Краткая аннотация работы

### «Газофазное нитрование ароматических соединений смесью NO<sub>x</sub>»

Коскин А.П., Мальцева О.В., Сиротина А.А.

#### Введение

Предлагаемый проект посвящен решению двух смежных экологических проблем. Первая проблема заключается в утилизации оксидов азота (NO<sub>x</sub>), образующихся в разнообразных промышленных процессах [1]. Вторая – регенерация сернокислотных смесей, используемых как катализатор жидкофазного промышленного нитрования бензола (масштаб – 2.5 млн. т. нитробензола в г.) [2].

Недавно в нашей группе был осуществлен процесс газофазного нитрования ароматических субстратов (бензол, толуол) на проточной реакционной установке без использования серной кислоты. В качестве катализаторов процесса применялись природные цеолиты, и образцы на основе сульфокислотного полифторполимера (Nafion-H/C, Nafion-H/SiO<sub>2</sub>), а в качестве нитрующего агента – азеотропный раствор азотной кислоты (T<sub>кип</sub>=158°C). Была достигнута высокая степень конверсии бензола (до 92%) и селективность по нитробензолу (до 99.7%), что указывает на перспективность этого метода нитрования [3].

Нам известны примеры использования диоксида азота в качестве нитрующего агента [4]. Преимущества применения диоксида азота неоспоримы: снижение концентрации кислот в реакционной смеси, снижение температуры процесса, легкость отделения непрореагировавшего агента от продуктов реакции. Однако неясно, можно ли для этих целей использовать смесь утилизируемых нитрозных газов (NO<sub>x</sub>), в том числе вариант, в котором оксид азота NO доокисляется и вновь подается в нитрующую смесь.

В последнее время активно разрабатываются методики *обратимого* поглощения нитрозных газов органическими абсорбентами (трибутилфосфат, адиподинитрил, полиэтиленгликоль, диметилформамид) [5]. Они не приводят к выделению дополнительного количества NO (доокисление которого является сложной технологической задачей), как это обычно происходит в случае поглощения неорганическими абсорбентами [6]. Нитрозный газ легко десорбируется и в этом случае может быть использован в важных химических процессах.

*Предлагаемый проект направлен на исследование перспектив применения смеси нитрозных газов в качестве нитрующего агента для реакции газофазного нитрования.*

### **Задачи и этапы исследования**

Основными задачами проекта является:

1. Подбор реакционных условий (концентрации реагентов, концентрация монооксида азота, температура и т.д.)
2. Подбор катализаторов
3. Исследование стабильности катализаторов
4. Изучение возможности доокисления NO с целью его вовлечения в цикл нитрования. Для этого понадобится модификация рабочей установки.

В случае успешного выполнения задач 1-3 планируется изучить возможность использования аддуктов диоксида азота в качестве нитрующих агентов в жидкофазном процессе нитрования.

### **Предполагаемые подходы к решению задач**

1. Подбор реакционных условий газофазного нитрования чистым диоксидом азота. В качестве катализатора-прототипа планируется использовать образец, показавший наибольшую активность в реакции с азеотропом азотной кислоты.
2. Исследование новой серии кислотных катализаторов. Синтез углеродного кислотного материала [7], представляющему собой альтернативу испытанным образцам NafionH/C.
3. Газофазное нитрование смесью NO<sub>x</sub>, также с подборкой катализаторов и реакционных условий.
4. Исследование влияния примеси NO на процесс.
5. Изучение процесса дезактивации катализаторов.
6. Подготовка аппаратного оформления и исследование предварительного доокисления смеси NO<sub>x</sub> до NO<sub>2</sub>, непосредственно перед нитрованием.
7. Исследование нитрования ароматических субстратов аддуктами нитрозных газов в жидкой фазе. Основная задача – подбор кислотного катализатора и реакционных условий, не приводящих к деструкции органического компонента аддукта.

### **Научный задел**

Автором проекта создана реакционная установка газофазного нитрования и изучена газофазная реакция нитрования бензола азеотропом азотной кислоты [3]. Подготовлены аналитические узлы: ГХ (Кристалл-2000М, НР-5, ТПД, Россия), ВЭЖХ (УФД, Agilent-1200, США) – для анализа органической фазы. Газоанализатор NO/NO<sub>x</sub> (Model 951A, Beckman Industrial, США) – для анализа азотсодержащих газовых потоков. В наличии имеются все

необходимые приборы и реактивы для синтеза каталитических образцов и осуществления каталитического эксперимента.

Соавторы проекта (студенты - Мальцева О.В., Сиротина А.А.) имеют опыт в анализе реакционных смесей нитрования (ГХ – Кристалл 2000М, Agilent-7890А; ВЭЖХ – Agilent-1200) [8,9].

## Литература

1. Леонов В.Т. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. «Научные и технологические основы утилизации и переработки оксидов азота из отходящих газов». Москва. 2009.
2. Грейш А.А. Нитрование ароматических углеводородов на ароматических катализаторах. Рос. хим. ж., 2004, 6, 92-104.
3. Коскин А.П., Ведягин А.А., Мишаков И.В., Носков А.С. Изучение гетерогенно-каталитической реакции газофазного нитрования ароматических соединений. Сб. трудов всеросс. конф. «Химия под знаком «Сигма». Омск. 2010. С. 106
4. Y. Ono. Stud. Surf. Sci. Catal., 1988, 41, pp.75-82.
5. Леонов В.Т., Крутова В.П. Исследование механизма взаимодействия диоксида азота с органическими поглотителями. Хим. пром. сегодня, 2008, 5, 42-46.
6. H. Kobayashi, N. Takezawa, T. Niki. Removal of nitrogen oxides with aqueous solutions of inorganic and organic reagents. *Environ. Sci. Technol.*, 1977, 11, 190–192.
7. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen. A carbon material as a strong protonic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2955-2958
8. Мальцева О.В., Сиротина А.А., Коскин А.П., Ларичкина Н.И. Разработка метода анализа продуктов реакции газофазного нитрования бензола методом ВЭЖХ в Сб. тез. докл. «XII Всероссийской научно-технической конференции «НПО-2011»., Новосибирск. 2011., в печати.
9. Сиротина А.А., Мальцева О.В., Коскин А.П., Ларичкина Н.И. Исследование природных цеолитов для получения ароматических нитросоединений методом газофазного нитрования» в Сб. тез. докл. «XII Всероссийской научно-технической конференции «НПО-2011»., Новосибирск. 2011., в печати.