

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
ПРОЦЕССОВ
ЖИДКОФАЗНОЙ
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ
ЗАМЕЩЕННЫХ
НИТРОБЕНЗОЛОВ**



URSS

Ивановский государственный химико-технологический университет

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОБЕНЗОЛОВ

Под редакцией
члена-корреспондента РАН
О. И. Койфмана



URSS
МОСКВА



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 15–03–07008)*

Авторский коллектив:

Барбов Александр Васильевич, Гостикин Вадим Павлович, Койфман Оскар Иосифович, Комаров Александр Алексеевич, Лефедова Ольга Валентиновна, Меркин Александр Александрович, Немцева Марина Павловна, Романенко Юрий Евгеньевич, Улитин Михаил Валерьевич, Шаронов Николай Юрьевич

Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / Под ред. О. И. Койфмана. — М.: КРАСАНД, 2016. — 528 с.

Обобщены данные литературы и собственный многолетний опыт работы в области жидкофазного гетерогенного катализа. В монографии изложены современные представления в области теории реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих различные реакционноспособные группы. Подробно рассмотрены закономерности адсорбции и активации водорода и органических соединений на поверхности гетерогенных катализаторов. Обсуждены особенности структуры, физико-химических свойств, активности и селективности катализаторов, проблемы взаимосвязи реакционной способности и характеристик адсорбционных состояний реагирующих веществ. Рассмотрена кинетика и механизмы превращений нитробензола и его промежуточных продуктов в ходе жидкофазной гидрогенизации. Особое внимание уделено анализу свойств катализаторов на основе никеля, что обусловлено их высокой практической значимостью.

ИЗДАНИЕ РФФИ НЕ ПОДЛЕЖИТ ПРОДАЖЕ

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *М. В. Клюев*; д-р хим. наук, проф. *В. В. Рыбкин*

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.
Формат 60×90/16. Печ. л. 33. Зак. № 429.

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного электронного оригинал-макета в ОАО «Областная типография «Печатный двор». 432049, г. Ульяновск, ул. Пушкарёва, 27.

ISBN 978–5–396–00716–1

© КРАСАНД, 2016

16470 ID 205625



9 785396 007161



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Оглавление

Предисловие редактора (О. И. Койфман)	9
Введение	11
Глава 1. Прикладное значение и основы теории реакций жидкофазной гидрогенизации (Лефедова О. В.)	16
1.1. Роль каталитических процессов в химии и химической технологии	16
1.2. Научные и прикладные основы реакций жидкофазной гидрогенизации	39
Литература к главе 1	61
Глава 2. Активированная адсорбция водорода на поверхности переходных металлов (Улитин М. В., Барбов А. В.)	64
2.1. Структура и физико-химические свойства переходных металлов и катализаторов на их основе	65
2.2. Закономерности адсорбции водорода на поверхности переходных металлов и катализаторов гидрогенизации	88
Литература к главе 2	101

Глава 3. Особенности активированной адсорбции органических соединений на поверхности металлов-катализаторов (Лефедова О. В., Улитин М. В., Шаронов Н. Ю.)	106
3.1. Адсорбция органических соединений на переходных металлах и катализаторах гидрогенизации.....	106
3.2. Термодинамика адсорбции органических соединений на переходных металлах.....	116
Литература к главе 3.....	143
Глава 4. Кинетика и макрокинетика жидкофазных гетерогенно-каталитических реакций (Меркин А. А., Гостикин В. П., Лефедова О. В.)	150
4.1. Особенности кинетики гетерогенно-каталитических реакций.....	150
4.2. Макрокинетика реакций жидкофазной гидрогенизации.....	167
4.2.1. Влияние растворения водорода на скорость реакций жидкофазной гидрогенизации.....	170
4.2.2. Влияние диффузии к внешней поверхности частиц катализатора на скорость жидкофазной гидрогенизации.....	174
4.2.3. Влияние внутренней диффузии на скорость гетерогенно-каталитических реакций в жидкой фазе.....	177
4.2.4. Расчет k_s^0 и $D_{H_2}^*$ по опытным данным.....	188
4.2.5. Расчет k_s^1 и D_R^* по опытным данным.....	193

4.3. Энергия активации реакций гидрогенизации нитропроизводных и диффузионное торможение.....	195
4.4. Влияние давления водорода на скорость жидкофазной гидрогенизации нитропроизводных и диффузионное торможение реакции.....	198
4.5. Определение активности катализаторов жидкофазной гидрогенизации и диффузионное торможение реакции.....	207
4.6. Устойчивость скелетного никеля при гидрогенизации нитропроизводных и диффузионное торможение.....	212
Литература к главе 4.....	214
Глава 5. Особенности жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы (Лефедова О. В., Меркин А. А., Комаров А. А., Койфман О. И.).....	218
5.1. Особенности активации и стадийности превращений замещенных нитробензолов и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации	221
5.2. Влияние растворителя на стадийность превращений замещенных нитробензолов в условиях реакций гидрогенизации	243
5.3. Кинетические закономерности превращений нитрозобензолов в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола.....	249

5.4. Особенности реакций гидрогенизации нитробензола и 4-нитроанилина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола	258
5.5. Особенности реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитробензола.....	267
5.5.1. Кинетика реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы, содержащих кислород.....	267
5.5.1.1. Реакционная способность и кинетика реакций гидрогенизации фенилгидроксиламина в водных растворах 2-пропанола	267
5.5.1.2. Реакционная способность и кинетика реакций гидрогенизации азоксибензола в водных растворах 2-пропанола	272
5.5.2. Кинетика реакций гидрогенизации промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы, не содержащих кислород.....	277
5.5.3. Особенности реакций гидрогенизации нитробензола, его замещенных и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы в водных растворах 2-пропанола и гидроксида натрия.....	285
5.5.4. Особенности реакций гидрогенизации нитробензола и продуктов восстановления нитрогруппы в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты или основания	318
5.5.5. Особенности реакций гидрогенизации 4-нитроанилина, азоксибензола, 4-аминоазобензола и азобензола в водных растворах 2-пропанола, не сопровождающихся окислением активной поверхности катализатора	322
5.5.6. Стадийность превращений и регулирование скоростей реакций гидрогенизации нитро- и нитрозобензолов на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола.....	339
Литература к главе 5.....	346

Глава 6. Кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных 2'-гидрокси-2-нитроазобензолов <i>(Лефедова О. В., Немцева М. П., Койфман О. И.)</i>	353
6.1. Способы получения замещенных 2'-гидрокси-2Н-бензотриазолов.....	353
6.2. Стехиометрический механизм и кинетические закономерности реакций гидрогенизации замещенных 2-гидрокси-2-нитроазобензолов.....	363
6.3. Роль гомогенных стадий, протекающих в условиях реакций гидрогенизации замещенных 2-нитро-2'-гидроксиазобензолов	369
6.4. Кинетика стадий гомогенных превращений замещенных 2-нитро-2'-гидроксиазобензолов.....	410
Литература к главе 6.....	419
Глава 7. Подходы к моделированию кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы <i>(Меркин А. А., Романенко Ю. Е., Комаров А. А., Лефедова О. В.)</i>	426
7.1. Кинетика гидрогенизации нитробензола и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы	433
7.2. Описание процесса адсорбции водорода на никелевых катализаторах в присутствии растворителя	437
7.2.1. Адсорбция водорода на поверхности пористого никеля в водном растворе гидроксида натрия.....	438

7.2.2. Оценка адсорбционных параметров водорода в условиях проведения гидрогенизационных процессов.....	448
7.2.3. Моделирование стадии адсорбции водорода.....	450
7.2.4. Адсорбция органических соединений на поверхности никелевых катализаторов	454
7.3. Окисление активных центров поверхности никелевых катализаторов	458
7.4. Предсказательная способность разработанных кинетических моделей для описания кинетики замещенных нитробензолов.....	489
Литература к главе 7.....	496
Глава 8. Использование результатов кинетических исследований при решении прикладных задач тонкого органического синтеза (Меркин А. А., Комаров А. А., Улитин М. В., Лефедова О. В.).....	501
8.1. Особенности проведения гидрогенизационных процессов в промышленных реакторах	501
8.2. Некоторые рекомендации по выбору условий проведения гидрогенизационных процессов для получения практически значимых продуктов тонкого органического синтеза.....	511
Литература к главе 8.....	523
Заключение.....	525