

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА Pd НА СИБУНИТЕ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ

О.С. Иванов, М.С. Василишин, А.А. Лобанова,  
И.И. Золотухина, Н.В. Роговская, А.Ю. Дударева

*В статье рассмотрены вопросы, связанные с технологией изготовления катализатора гидрирования, а также проведена сравнительная оценка активности катализатора, полученного с использованием роторно-пульсационного аппарата и подготовленного традиционным способом.*

*Ключевые слова: носитель катализатора, каталитическая активность, гидрирование, роторно-пульсационный аппарат.*

Технологический процесс синтеза гексаниитрогексаазаизоворцитана (ГАВ) [1,2] предполагает наличие некоторых промежуточных стадий получения данного продукта, в частности, фазы гидрирования гексабензилгексаазатетрациклододекана (ГБ) до дибензилтетраацетилгексаазаизоворцитана (ДБ). Указанная реакция реализуется при наличии гетерогенного катализатора (палладий на сибуните [3]. При этом носитель для катализатора (измельчённый сибунит) должен удовлетворять определённым требованиям, в основном, по гранулометрическому составу и влагоёмкости.

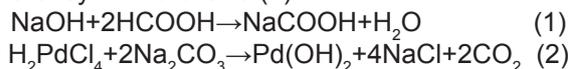
Существующий технологический процесс изготовления носителя для катализатора гидрирования предусматривает измельчение гранул сибунита так называемым “сухим” способом в молотковой мельнице. Однако такая технология имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, образующаяся в результате измельчения угольная пыль может, при определённых условиях, стать причиной возгорания или взрыва. Во-вторых, наличие пыли в воздухе рабочего помещения провоцирует возникновение лёгочных заболеваний у обслуживающего персонала.

В этой связи, перспективным может оказаться способ измельчения сибунита в жидкой фазе (воде) с использованием роторно-пульсационного аппарата (РПА) [4,5], который уже был успешно опробован нами в лабораторных исследованиях [6].

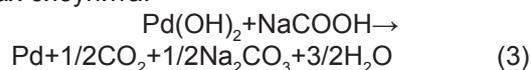
Однако, неизвестно, каким образом переход с “сухого” способа измельчения гранул сибунита на “мокрый” способ повлияет, в конечном итоге, на качество полученных катализаторов гидрирования. Поэтому целью данной работы является сравнительная оценка их активностей и величина выхода целевых продук-

тов реакции.

Подготовительные операции включали в себя приготовление 15%-го раствора формиата натрия по схеме (1), приготовление 17,5%-го водного раствора углекислого натрия (сода) и приготовление палладийгидрокомплекса (ПГК) непосредственно перед его нанесением на сибунит по схеме (2).



В реактор заливали суспензию сибунита с требуемой концентрацией (13,5 % масс.) и приливали предварительно подготовленный 6%-ый раствор ПГК. Для обеспечения сорбции палладия на сибуните, производили выдержку суспензии при перемешивании в течение 30–40 минут, при температуре 20–30 °С. Затем проводили восстановление Pd по схеме (3) с целью его перевода из окисленного состояния в металлическое и закрепления металла в порах сибунита.



Готовый катализатор фильтровали на вакуум-воронке через 2–3 слоя фильтровальной бумаги и слой бязи. Проводили пятикратную промывку катализатора дистиллированной водой до отсутствия в промывной воде следов ионов хлора.

Затем в лабораторный автоклав ёмкостью  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , снабжённый перемешивающим устройством и рубашкой для обогрева, при комнатной температуре последовательно загружали  $80 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  ГБ,  $8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  катализатора (6%-ный палладий на сибуните),  $240 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  диметилформамида и  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  бромбензола. В последнюю очередь, при включённом перемешивающем устройстве вносили  $120 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  уксусного ангидрида.

Автоклав герметизировали, продували азотом, а затем – водородом. В рубашку подавали теплоноситель с температурой 50 °С. При давлении водорода в аппарате 0,4–0,5 МПа полнота его поглощения ( $12 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ) достигалась за 4–4,5 часа. Далее, реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, а выпавший в осадок продукт отфильтровывали вместе с катализатором и промывали на фильтре  $(50-60) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  этилацетата. Получали смесь катализатора с  $46,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  ДБ. Температура плавления ДБ=319–322°С.

Активность катализатора гидрирования оценивали по скорости поглощения водорода за первый час гидрирования и рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{\Delta V \cdot m_{ГБ}}{\tau_p \cdot m_{КАТ}}$$

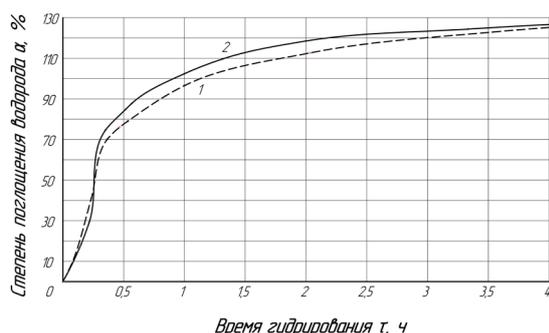
где  $\Delta V$  – объём поглощённого водорода,

моль;  $\tau_p$  – время реакции, с;  $m_{ГБ}$  – масса ГБ, кг;  $m_{КАТ}$  – масса катализатора, кг.

Эффективность работы катализатора оценивалась также по выходу продукта гидрирования – ДБ. Катализатор, используемый в процессе получения ДБ, должен соответствовать следующим требованиям:

- 1)  $A$  – не менее 0,008 моль/с;
- 2) Выход ДБ – не менее 75%.

Экспериментальные данные по исследованию активности катализатора в реакции гидрирования ГБ при получении ДБ представлены на рисунке 1.



1 – стандартный образец; 2 – образец, полученный с использованием РПА  
Рисунок 1 – Кривые гидрирования ГБ до ДБ

Установлено, что активность образца 1 в реакции гидрирования ГБ до ДБ составляет 0,010 моль/с, влагоёмкость  $w=51,9 \%$ , а выход ДБ=76,15 %. Активность образца 2, полученного с использованием РПА, составляет

0,012 моль/с, влагоёмкость  $w=54,7 \%$ , а выход ДБ=80%.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что активность катализатора, носитель для которого изготовлен по технологии “мокрого” измельчения с применением аппаратуры роторно-пульсационного типа не уступает аналогичному показателю носителя, полученного по технологии “сухого” измельчения в молотковой мельнице.

## ВЫВОДЫ

Предлагаемая технология изготовления носителя позволяет на принципиально иной основе реализовать процесс измельчения сибунита, при этом в значительной мере повышается технологическая безопасность процесса и улучшаются его санитарно-гигиенические показатели без ухудшения активности катализатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т. и др. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С. 830 – 838.
2. Лапина Ю.Т., Савицкий А.С., Мотина Е.В. и др. Полиморфные превращения гексанитрогексаазаизовюрцитана // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 10. – С. 1669 – 1676.
3. Семиколенов В.А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – № 5. – С. 785 – 796.
4. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. – М.: Медицина. – 1983. – 160 с.
5. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение – 1. – 2001. – 260 с.
6. Иванов О.С., Василишин М.С., Ахмадеев И.Р. и др. Исследование процесса мокрого измельчения сибунита в роторно-пульсационном аппарате // Химия–21 век: новые технологии, новые продукты: материалы 12-ой всероссийской научно-практической конференции. – Кемерово, 2009. – С. 51 – 53.

**Иванов Олег Сергеевич**, к.т.н., научный сотрудник лаборатории «Процессов и аппаратов химических технологий» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: ipcet@mail.ru.

**Василишин Михаил Степанович**, к.т.н., доцент, заведующий лабораторией «Процессов и аппаратов химических технологий» Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: ipcet@mail.ru.

**Лобанова Антонина Алексеевна**, д.х.н., профессор, начальник 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

**Золотухина Ирина Ивановна**, заведующая лабораторией 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный

центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

**Роговская Наталья Валерьевна**, инженер 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

**Дударева Алина Юрьевна**, техник 1 категории 20 отдела, Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)), г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322, E-mail: post@frpc.secna.ru.

УДК 547.791.1 (083.744)

## ЗАМЕЩЕНИЕ НИТРОГРУППЫ 1-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ЭТИЛ-3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛИЕВОЙ СОЛИ ХЛОРИД-ИОНОМ

Г.Т. Суханов, А.Г. Суханова, Ю.В. Филиппова

*При кипячении 1-трет-бутил-4-этил-3-нитро-1,2,4-триазолиевой соли хлорной кислоты в концентрированной соляной кислоте происходит хлорденитрование с образованием 1-трет-бутил-4-этил-3-хлор-1,2,4-триазолиевой соли хлорной кислоты.*

*Ключевые слова:* нуклеофильное замещение нитрогруппы, хлорденитрование, нитротриазолиевая соль.

В солях тетразолия и нитротриазолия гетероцикл, как правило, устойчив к действию кислот. В реакциях с кислотами подвергаются модификации лишь заместители, при этом может происходить их элиминирование и миграция в другое положение цикла [1, 2]. Например, перхлораты 1-R-3-трет-бутилтетразолия в хлорной кислоте медленно переходят в перхлораты 1-R-4-трет-бутилтетразолия [1, 3 - 5]. Соли 1-трет-бутил-3-R-тетразолия не изомеризуются в хлорной кислоте, а лишь частично теряют трет-бутильную группу [3]. Переход солей 1-R-3-трет-бутилтетразолия в соответствующие 1,4-изомеры, также сопровождается частичной потерей трет-бутильной группы [3, 5]. В отличие от солей 1,3-дизамещенного тетразолия, 1,3,5-тризамещенные производные в аналогичных условиях не изомеризуются,

а подвергаются дезалкилированию [3]. Это свойство солей 1,3,5-тризамещенного тетразолия использовано для синтеза моно- и биядерных 1,5-дизамещенных тетразолов, когда алкильные заместители вводят в положение N(1) тетразольного цикла 2,5-дизамещенных тетразолов, а затем элиминируют трет-бутильный заместитель кипячением в соляной кислоте [6, 7].

В работе [2] представлен селективный синтез 1-трет-бутил-4-нитро-1,2,3-триазола и новая методология получения 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов исчерпывающим алкилированием с последующим де-трет-бутилированием промежуточного соединения – 1-трет-бутил-3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли кипячением в соляной кислоте с образованием 1-метил-5-нитро-1,2,3-триазола:

