

*На правах рукописи*

**ЗАХАРОВ ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ  
4–НИТРОТОЛУОЛА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ  
2–ПРОПАНОЛ–ВОДА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – Физическая химия

Иваново, 2011

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор

**Улитин Михаил Валерьевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

**Гриневич Владимир Иванович**

доктор химических наук, профессор

**Конюхов Валерий Юрьевич**

**Ведущая организация:**

Казанский государственный технологический университет

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г.Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: [dissovet@isuct.ru](mailto:dissovet@isuct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г.Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Учёный секретарь совета

по защите докторских и

кандидатских диссертаций \_\_\_\_\_ Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Процессы жидкофазной гидрогенизации составляют основу современных наукоемких технологий тонкого органического синтеза. Высокоэффективные экологически чистые технологии жидкофазной гидрогенизации обеспечивают высокие выходы и качество целевых продуктов, экономию сырья и энергоресурсов, позволяют устранить или существенно ослабить антропогенное воздействие действующих производств на региональную экологическую обстановку в результате резкого снижения объемов токсичных газовых выбросов, сточных вод и твердых отходов, в связи с чем составляют основу производств разнообразных органических продуктов на химических предприятиях стран – ведущих производителей продукции тонкого органического синтеза: США, Германии, Японии, Франции и др. Не случайно проблема расширения областей прикладного использования каталитических технологий сформулирована промышленной секцией Европейской ассоциации каталитических обществ EFCATS как одна из приоритетных.

Важным элементом научной базы новых технологий является информация о кинетике реакций, протекающих на отдельных стадиях технологического процесса. Анализ литературы свидетельствует о том, что стехиометрические механизмы и кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации различных классов органических соединений достаточно хорошо изучены. В то же время остаются невыясненными причины влияния растворителя на скорость и селективность гидрогенизационных процессов, недостаточна информация о кинетике химических превращений, протекающих при повышенных давлениях водорода. Во многих случаях существуют проблемы в разработке кинетических моделей жидкофазной гидрогенизации, которые позволяют описывать изменение скорости и селективности реакций под влиянием внешних условий. Данные причины существенно затрудняют расширение областей прикладного использования гидрогенизационных процессов.

В связи с вышеизложенным работы, посвященные исследованиям кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации при повышенных давлениях водорода, разработке кинетических моделей и методов описания кинетики каталитических реакций представляются актуальными, а полученные в ходе их выполнения результаты имеют как научное, так и прикладное значение.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР Ивановского государственного химико-технологического университета, раздел «Физико-химические и адсорбционные свойства поверхностных наноструктур, научные методы регулирования их активности и селективности гетерофазных адсорбционных и каталитических процессов», координационного плана Научного совета по адсорбции и хроматографии РАН 2007÷2009 гг., раздел «Теоретические основы адсорбции», шифр П. 2.15.1.Т., и целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2010 гг».

**Цель работы** – определение кинетических параметров реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в бинарных растворителях 2-пропанол-вода, разработка моделей для описания кинетики реакции с учетом особенностей стадий адсорбции реагирующих веществ.

Достижение поставленной цели работы предусматривает решение следующих экспериментальных и теоретических задач:

- проведение систематических исследований кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых ка-

тализаторах в водно–органических растворителях при повышенных давлениях водорода и различных температурах;

- определение параметров активности и селективности катализаторов при различных условиях проведения процесса;
- разработка кинетических моделей реакции жидкофазной гидрогенизации 4–нитротолуола, учитывающей закономерности адсорбции водорода и органических соединений в условиях протекания реакции;
- определение адекватности разработанных моделей результатами кинетического эксперимента и выбор наиболее физически обоснованной модели, описывающей кинетику жидкофазной гидрогенизации 4–нитротолуола;
- выдача рекомендаций о режимах проведения реакции, обеспечивающей выхода и качество целевого продукта.

**Научная новизна.** Впервые проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в бинарных растворителях 2–пропанол–вода в области относительных давлений водорода 1÷16 в широком интервале концентраций гидрируемого соединения и температуры. Определены кинетические параметры гидрогенизации в растворителях различного состава. Предложены кинетические модели реакции с учетом особенностей стадий адсорбции водорода, гидрируемого соединения и продукта реакции.

Впервые установлено, что для описания результатов эксперимента следует использовать модель, основанную на механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда с независимой адсорбцией водорода и гидрируемого соединения и конкурентной адсорбцией 4–нитротолуола и продуктов реакции. Независимо от состава растворителя основной вклад в скорости гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле вносят атомарные формы водорода, связанные поверхностью катализатора. Напротив, на нанесенных палладиевых катализаторах преимущественное участие в каталитических взаимодействиях принимает участие молекулярная форма адсорбированного водорода. При переходе от водных растворов к растворителям состава выше 0.190 м.д. 2–пропанола в области относительных давлений водорода до 6.0 порядок реакции по водороду падает от 1.6÷2.0 до 1.0, что обусловлено сменой лимитирующей стадии реакции на равнодоступной поверхности. Положение экстремума на зависимостях скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола от состава бинарного растворителя 2–пропанол–вода не зависит от давления водорода, а определяется сольватацией гидрируемого соединения в растворе.

**Практическая значимость.** Результаты проведенного исследования формируют научную базу каталитической технологии получения 4–аминотолуола. Определены расходные нормы технологии по реагирующим веществам, катализатору и растворителю. Показано, что предлагаемый способ получения 4–аминотолуола характеризуется высокими параметрами экономической эффективности и экологической безопасности. Предложенные кинетические модели могут быть использованы при описании кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и разработке схем автоматизации каталитических процессов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на Всероссийских семинарах «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции», г. Плёс 2006, 2010 гг., конкурсе молодых ученых "У.М.Н.И.К.", г. Иваново, 2008 г., конференциях "Фундаментальные науки – специалисту нового века", г. Иваново, 2008 г., по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ–90", г. Москва, 2008, 2009 гг.

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 8 публикациях, в т.ч. двух статьях в реферируемых журналах, включенных в перечень ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, трех глав, раздела "Основные результаты работы и выводы", списка цитируемой литературы, содержащего 168 наименований отечественных и зарубежных источников, и приложений. Основная часть диссертации изложена на 121 стр. машинописного текста, включая 12 таблиц и 35 рисунков.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** сформулированы актуальность исследования, цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость. Кроме того, во Введении дано обоснование выбора объектов исследования, а также приведен перечень использованных экспериментальных и теоретических методов.

В **Обзоре литературы** проведен анализ результатов исследований структуры и физико-химические свойств катализаторов, механизмов и кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, а также их кинетических моделей. Отмечено, что каталитические превращения нитрогруппы протекают по схеме В.П. Шмониной по гидрогенизационному и конденсационному механизмам во внутридиффузионной области. При определенных давлениях скорости гидрогенизации достигают максимальных значений и далее остаются постоянными. Влияние растворителя на скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации вызвано изменением поверхностных концентраций индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью катализатора, конкурентной адсорбцией реагирующих веществ, их сольватацией в поверхностном слое и в растворе, изменением растворимости и скоростей диффузии. Обобщающая кинетическая модель гидрогенизации замещенных нитробензолов в настоящее время не разработана. Обзор литературы позволил конкретизировать основные экспериментальные и теоретические задачи исследования.

В **Экспериментальной части** приведены физико-химические характеристики используемых веществ, катализаторов и растворителей. Изложены методики получения катализаторов. Показано, что скелетный никель имеет удельную поверхность  $90 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$  и пористость  $0.45 \div 0.50$ . Удельная поверхность палладиевых катализаторов достигает  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Все катализаторы проявляют высокую активность в реакциях жидкофазной гидрогенизации, в частности, замещенных нитробензолов.

Кинетические исследования проводили статическим методом в изотермических закрытых системах при постоянном давлении водорода. Выбранная схема эксперимента позволяет определять наблюдаемые скорости реакции с высокой степенью надежности и представляет собой наиболее точную модель работы реальных реакторов периодического действия. В таких условиях процесс протекает нестационарно, и стадии внешнего и внутреннего массопереноса способны оказывать существенное влияние на наблюдаемые скорости химических превращений.

Выхода 4-аминотолуола находили по массе выделенного продукта весовым методом. Значения выходов совпадали с параметрами интегральной селективностью реакции гидрогенизации. Расчеты показали, что погрешности в выходах 4-аминотолуола не превышали 3 % и зависят главным образом от воспроизводимости условий выделения. Качественный состав реакционных сред в ходе гидрогенизации 4-нитротолуола определяли методом восходящей тонкослойной хроматографии.

Основной количественной информацией, получаемой в результате исследования реакции жидкофазной гидрогенизации применяемым методом, являются зависи-

мости объема поглощенного водорода от времени протекания реакции. Объем прореагировавшего водорода количественно отражают всю совокупность каталитических превращений гидрируемого соединения, и, в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, эквивалентны общему количеству прореагировавшего вещества.

Наблюдаемые кинетические параметры жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола при атмосферном и при повышенных давлениях водорода могут быть получены обработкой экспериментальных зависимостей количеств водорода  $V_{H_2}^0$ , поглощенного в ходе реакции, от времени, пример которой приведен на рис.1 а).

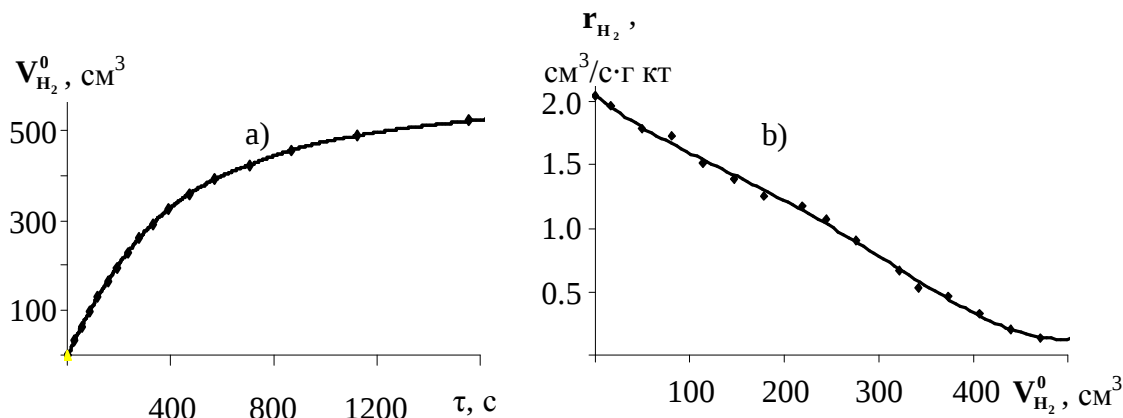


Рис.1. Зависимости количеств водорода  $V_{H_2}^0$ , поглощенного в ходе гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водном растворе 0.073 м.д. 2-пропанола от времени  $\tau$  – а) и наблюдаемых скоростей поглощения водорода  $r_{H_2}$  от  $V_{H_2}^0$  – б).

Условия эксперимента:  $r_k = 4.8$  мкм;  $m_k = 0.500$  г;  $P_{H_2} = 8$  атм.;  $V_p = 100$  см<sup>3</sup>;  $T = 303$  К. Точки – экспериментальные данные, линии – результаты сплайн-обработки.

Зависимости, аналогичные приведенной на рис.1 а), в серии кинетических опытов обрабатывали сглаживающим сплайном в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0.95, а затем проводили сплайн-интерполяцию в узких интервалах времени не более 0.2 с. Полученные массивы интерполированных данных использовали в расчете наблюдаемых скоростей поглощения водорода  $r_{H_2}$  численным дифференцированием. Проведенные расчеты показали, что при погрешности измерения количеств поглощенного водорода не более 3 % точность расчета  $r_{H_2}$  составляла 3÷5 % от измеряемых величин. Процедуру получения кинетических кривых реакций гидрогенизации с применением данного метода иллюстрирует рис.1 б).

В качестве основных кинетических параметров реакций жидкофазной гидрогенизации наиболее часто используются скорости и константы скорости в области нулевого порядка по гидрируемому соединению и первого по водороду  $k_{H_2}^0$ , а также константы  $k_{H_2}$  первого порядка, которые соответствуют низким концентрациям гидрируемого соединения. Величины  $k_{H_2}^0$  рассчитывали по экспериментальным значениям наблюдаемых скоростей поглощения водорода  $r_{H_2}^0$  с учетом данных по объемной плотности катализаторов и растворимости водорода  $c_{H_2}^0$  в используемом растворителе. Константы скорости  $k_{H_2}$  определяли графической обработкой кинетических кривых в соответствующих линейных координатах реакции первого порядка методом наименьших квадратов. Используемые методики кинетического эксперимента и методы обработки полученных результатов обеспечивали определение наблюдаемых

констант скоростей реакции жидкофазной гидрогенизации 4–нитротолуола с погрешностью в  $r_{H_2}^0$  и  $k_H^0$  – 3÷5 %, а в  $k_H$  – не более 7 % от измеряемых величин.

Установлено, что наблюдаемые скорости гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2–пропанола зависят от радиуса частиц. Поэтому корректная интерпретация результатов эксперимента возможна только на основании значений скоростей  $r_s^0$  и констант скоростей  $k_s^0$  реакции на равнодоступной поверхности. Расчет значений  $r_s^0$  более обоснован, т.к. не использует положение о линейной зависимости наблюдаемой скорости гидрогенизации от давления водорода.

В отсутствии внешнего массопереноса скорость реакции на равнодоступной поверхности в области нулевого порядка по гидрируемому соединению  $r_s^0$  на катализаторе с радиусом частиц  $r_k$  может быть найдена по значениям наблюдаемой скорости решением трансцендентного уравнения (1) с учетом модуля Тиле P:

$$r_H^0 = \frac{3r_s^0 \times (Pr_k \times \text{cth} Pr_k - 1)}{(Pr_k)^2} \quad (1)$$

Скорости на равнодоступной поверхности находили решением уравнения (1) вариационным методом Зайделя. Статистический анализ показал, что при погрешности величин  $r_{H_2}^0$  до 5 %, ошибки в  $r_s^0$  достигали 10÷15 %. Учет вклада внутреннего массопереноса в скорости реакции при низких концентрациях 4–нитротолуола не проводили, так как в данной области торможение по водороду отсутствует, а вклад диффузии гидрируемого соединения в скорости гидрогенизации не превышал 5 %.

Энергии активации реакции гидрогенизации 4–нитротолуола находили по температурной зависимости наблюдаемых констант  $k_H^0$  и констант  $k_s^0$  с использованием уравнения Аррениуса. Погрешности в определении наблюдаемых  $E_H$  и энергий активации на поверхности катализатора  $E_s$  составляли 7÷10 и до 30 %.

Таким образом, использованные экспериментальные методы позволяют определять скорости и константы скорости реакций жидкофазной гидрогенизации с достаточно высокой точностью. Полученные данные могут служить основой математического описания кинетики реакций и обсуждения причин влияния внешних условий, в частности, природы растворителя, на кинетические закономерности процесса.

В работе получены зависимости наблюдаемых скоростей реакции от времени и концентрации 4–нитротолуола на скелетном никеле со средним радиусом частиц 4.8, 9.0 и 36 мкм и нанесенных катализаторах, содержащих 5 и 10 масс. % палладия, с радиусом частиц 20 мкм в водных растворах 2–пропанола с 0÷1.0 м.д. спирта при температурах 303÷333 К и относительных давлениях водорода от 0.95÷0.97 до 16.0.

Предварительные опыты показали, что в условиях эксперимента каталитические взаимодействия не сопровождаются образованием аналитически измеряемых количеств продуктов стадийных превращений нитрогруппы – 4–нитрозо– и 4–толуилгидроксиламина. Независимо от начального количества гидрируемого соединения, давления водорода и состава растворителя гидрогенизация 1 моль гидрируемого соединения взаимодействует с  $3.0 \pm 0.05$  моль водорода, т.е. 4–нитротолуол превращается в 4–аминотолуол без образования побочных и промежуточных продуктов. Измеренные выходы 4–аминотолуола составили 97÷98 %. Более низкие по сравнению с количественной значения интегральной селективности реакции связаны с погрешностями выделения целевого продукта. Полученные результаты позволяют утверждать, что

объем поглощенного в реакции водорода служат надежной характеристикой количеств прореагировавшего гидрируемого соединения, и значения  $V_{H_2}^0$  могут быть использованы в расчетах кинетических параметров реакции.

На основании данных предварительных опытов были выбраны условия проведения эксперимента, обеспечивающие высокую надежность и воспроизводимость информации о кинетике реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола.

На рис.2 а), б) представлены примеры кинетических кривых реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом и нанесенных палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола.

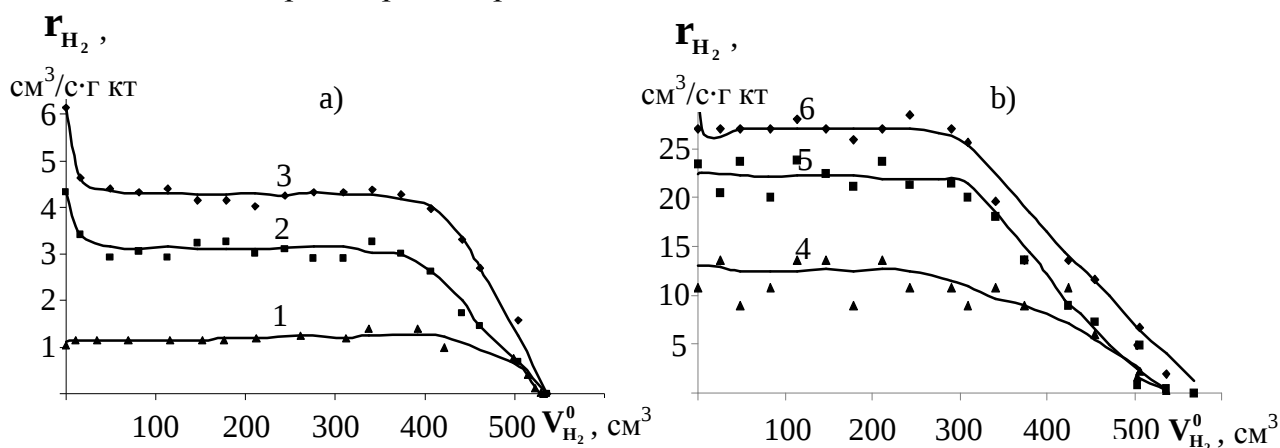


Рис.2. Зависимости наблюдаемых скоростей гидрогенизации 4-нитротолуола  $r_{H_2}$  на катали-

заторах скелетный никель – а) и палладий на угле, с содержанием 10 масс. % металла – б) в бинарном растворителе 2-пропанол-вода, 0.680 м.д. спирта, от количеств поглощенного водорода при относительных давлениях: 1 – 0.9; 2 – 6.0; 3 – 11.0,  $T = 303\text{ K}$  и 4 – 4.0; 5 – 6.0; 6 – 11.0,  $T = 333\text{ K}$ . Условия эксперимента: а)  $r_k = 4.8\text{ мкм}$ ;  $m_k = 0.625 \div 0.627\text{ г}$ ;  $V_p = 100\text{ см}^3$ , б)  $r_k = 20\text{ мкм}$ ;  $m_k = 0.50 \div 0.51\text{ г}$ ;  $V_p = 100\text{ см}^3$ .

С использованием зависимостей, аналогичных приведенным на рис.2, рассчитаны значения наблюдаемых скоростей  $r_{H_2}^0$  и констант скоростей реакции  $k_n^0$ , а также констант скоростей  $k_n$  в области низких концентраций гидрируемого соединения.

Из полученных данных следует, что в независимо от давления и состава растворителя зависимости наблюдаемых скоростей реакции от времени и концентрации и на скелетном никеле, и на палладиевых катализаторах имеют однотипный вид с областями нулевого и первого порядков по 4-нитротолуолу. Такие зависимости отвечают протеканию реакция по гидрогенизационному направлению. В воде и бинарных растворителях с мольной долей 2-пропанола менее 0.1 кинетические закономерности реакции изменяется. На зависимостях скорости от времени и концентрации исчезает область нулевого порядка по 4-нитротолуолу, и реакция в широком интервале степеней превращения гидрируемого соединения формально описывается кинетическим уравнением с переменным порядком, возрастающим от дробных значений до первого.

Как следует из результатов проведенного эксперимента, параметры активности скелетного никеля и палладиевых катализаторов по отношению к 4-нитротолуолу существенно различаются. Очевидно, такие изменения связаны с особенностями активации реагирующих веществ в условиях реакции. В то же время удельные скорости гидрогенизации 4-нитротолуола, отнесенные к массе палладия в нанесенном катализаторе, независимо от давления водорода превышают соответствующие величины для скелетного никеля в 7÷50 раз. Наблюдаемые скорости нулевого порядка по 4-нитро-

толуолу в водных растворах 2–пропанола как на никелевых, так и на палладиевых катализаторах увеличиваются с ростом давления водорода. Однако, при относительных давлениях выше 8.0 скорости гидрогенизации остаются постоянными.

Основное внимание в разделе *Обсуждение результатов* уделено влиянию давления водорода на скорость гидрогенизации 4–нитротолуола, кинетическим моделям реакций жидкофазной гидрогенизации и раскрытию причин влияния состава растворителя 2–пропанол–вода на кинетические параметры изучаемого процесса.

Сопоставление полученных результатов с данными литературы подтверждает известные положения о влиянии природы и положения заместителя на величины  $k_s^0$  и позволили утверждать, что использованный метод учета вклада внутридиффузионного торможения позволяет определять значения констант скоростей реакций на равнодоступной поверхности катализатора с высокой достоверностью.

В табл.2. и на рис.3. приведены примеры результатов расчетов скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола на равнодоступной поверхности в области нулевого порядка по гидрируемому соединению, а также степени использования поверхности катализаторов при разных давлениях водорода и температурах.

Из полученных данных следует, что степени использования поверхности в зависимости от условий изменяются в пределах от 0.25 до 0.95. Лишь при проведении реакции на скелетном никеле в 2–пропанолу при 303 К наблюдаемые скорости реакции близки к скоростям на равнодоступной поверхности. Вклад внутреннего массопереноса в скорости реакции на нанесенных палладиевых катализаторах значительно превышает аналогичные характеристики для скелетного никеля.

В табл.3 представлены наблюдаемые энергии активации  $E_{\text{н}}$  и энергии активации на равнодоступной поверхности  $E_s$ , рассчитанные из температурных зависимостей скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле и палладиевом катализаторе, в бинарных растворителях 2–пропанол–вода.

Как следует из табл.3, значения энергий активации на скелетном никеле равны 50÷55 кДж/моль и близки к энергиям активации для других аналогичных реакций. Вероятно, в каталитических превращениях 4–нитротолуола в различных растворителях принимают участие одни и те же индивидуальные формы водорода. Энергии активации реакции на нанесенных палладиевых катализаторах имеют значения, в 1.7÷2 раза превышающие значения  $E_s$  для скелетного никеля. Очевидно, природа металла оказывает влияние на энергии и механизм промежуточных взаимодействий. Энергии активации реакции как на скелетном никеле, так и нанесенном палладиевом катализаторе в области высоких концентраций гидрируемого соединения слабо зависят от давления водорода, а при давлениях выше 6.0 остаются постоянными.

Как следует из данных, примеры которых приведены на рис.3, скорости реакции на равнодоступной поверхности повышаются с ростом давления водорода, причем характер таких зависимостей на разных катализаторах определяет состав растворителя. В водных растворах 2–пропанола с мольной долей выше 0.19 рост скорости гидрогенизации происходит до постоянных значений, которые падают с увеличением концентрации спирта. Вид зависимостей скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола от давления водорода характерен для соединений со средней адсорбционной способностью. Постоянные скорости, отвечающие давлениям водорода выше 8.0÷11.0, связаны с предельными заполнениями поверхности катализатора реагирующими веществами, а также с реакционной способностью индивидуальных форм водорода.

Таблица 2.

Скорости на равнодоступной поверхности  $r_s^0$  в области высоких концентраций гидрируемого соединения и степени использования поверхности катализаторов  $y_s(r_k)$  в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в бинарных растворителях 2-пропанол-вода.

| Условия эксперимента:                                       |                |                                      | Кинетические параметры реакции: |                                             |            |
|-------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|------------|
| Катализатор                                                 | Температура, К | Мол. доля 2-пропанола в растворителе | $\bar{P}_{H_2}$                 | $r_s^0$ , $cm^3 H_2 / c \cdot g \text{ кт}$ | $y_s(r_k)$ |
| Скелетный никель, $r_k = 4.8$ мкм                           | 303            | 0                                    | 0.97                            | $2.3 \pm 0.3$                               | 0.60       |
|                                                             |                |                                      | 4.0                             | $0.93 \pm 0.04$                             | 0.91       |
|                                                             |                |                                      | 6.0                             | $1.14 \pm 0.06$                             | 0.92       |
|                                                             |                |                                      | 8.0                             | $1.6 \pm 0.1$                               | 0.92       |
|                                                             |                |                                      | 11.0                            | $2.0 \pm 0.1$                               | 0.93       |
|                                                             | 303            | 0.680                                | 0.93                            | $1.27 \pm 0.07$                             | 0.89       |
|                                                             |                |                                      | 4.0                             | $2.5 \pm 0.1$                               | 0.96       |
|                                                             |                |                                      | 6.0                             | $3.2 \pm 0.15$                              | 0.97       |
|                                                             |                |                                      | 8.0                             | $4.4 \pm 0.2$                               | 0.97       |
|                                                             |                |                                      | 11.0                            | $4.8 \pm 0.17$                              | 0.98       |
| Палладий, нанесенный на уголь, 10 масс. % Pd $r_k = 20$ мкм | 303            | 0.680                                | 16.0                            | $4.8 \pm 0.2$                               | 0.98       |
|                                                             |                |                                      | 4.0                             | $5.5 \pm 0.8$                               | 0.58       |
|                                                             |                |                                      | 6.0                             | $2.9 \pm 0.3$                               | 0.78       |
|                                                             |                |                                      | 8.0                             | $3.2 \pm 0.2$                               | 0.82       |
|                                                             | 333            | 0.680                                | 11.0                            | $3.2 \pm 0.2$                               | 0.85       |
|                                                             |                |                                      | 4.0                             | $44 \pm 10.5$                               | 0.26       |
|                                                             |                |                                      | 6.0                             | $115 \pm 28$                                | 0.20       |
|                                                             |                |                                      | 8.0                             | $100 \pm 22$                                | 0.25       |
|                                                             |                |                                      | 11.0                            | $93 \pm 18$                                 | 0.29       |

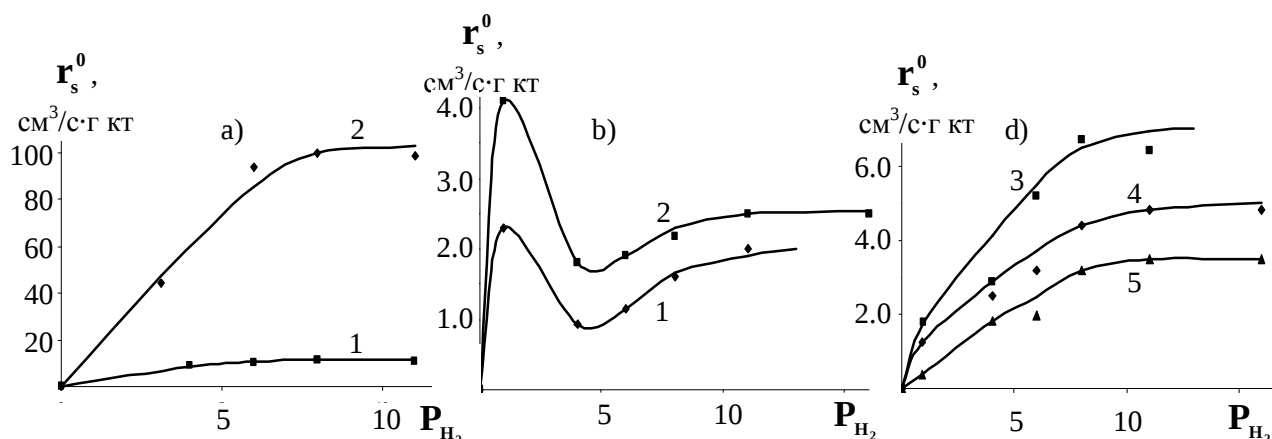


Рис.3. Зависимости скоростей реакции на равнодоступной поверхности  $r_s^0$  – а) при гидрогенизации 4-нитротолуола на нанесенных катализаторах палладий на угле со средним радиусом частиц 20 мкм, содержащих 1 – 5.0 и 2 – 10.0 масс.% металла, в бинарном растворителе 2-пропанол-вода с 0.680 м.д. спирта от давления водорода  $P_{H_2}$  при 333 К. Условия эксперимента:  $m_k = 0.60 \div 0.70$  г;  $V_p = 100$  см<sup>3</sup>, б), d) – на скелетном никеле с  $r_k = 4.8$  мкм в бинарных растворителях 2-пропанол-вода с содержанием спирта 1 – 0; 2 – 0.073; 3 – 0.191; 4 – 0.680 и 5 – 1.0 м.д. от давления водорода  $P_{H_2}$  при 303 К. Условия эксперимента:  $m_k = 0.625 \div 0.627$  г;  $V_p = 100$  см<sup>3</sup>.

Таблица 3.

Энергии активации реакции гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле и нанесенном палладиевом катализаторе в водных растворах 2–пропанола

| Катализатор                                      | Относительные давления<br>$P_{H_2}$ | Энергии активации реакции, кДж/моль, в водных растворах 2–пропанола с мольной долей спирта: |             |            |             |            |              |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|--------------|
|                                                  |                                     | 0                                                                                           |             | 0.073      |             | 0.680      |              |
|                                                  |                                     | $E_n$                                                                                       | $E_s$       | $E_n$      | $E_s$       | $E_n$      | $E_s$        |
| Скелетный никель, $r_k = 4.8$ мкм                | 6.0                                 | $39 \pm 6$                                                                                  | $45 \pm 11$ | $49 \pm 5$ | $64 \pm 12$ | $36 \pm 5$ | $51 \pm 9$   |
|                                                  | 11.0                                | $45 \pm 8$                                                                                  | $52 \pm 12$ | $50 \pm 7$ | $67 \pm 13$ | $42 \pm 4$ | $42 \pm 10$  |
| Палладий на угле, 10 масс.% Pd<br>$r_k = 20$ мкм | 4.0                                 | –                                                                                           | –           | –          | –           | $36 \pm 5$ | $60 \pm 11$  |
|                                                  | 6.0                                 | –                                                                                           | –           | –          | –           | $65 \pm 8$ | $100 \pm 25$ |
|                                                  | 8.0                                 | –                                                                                           | –           | –          | –           | $63 \pm 8$ | $96 \pm 20$  |
|                                                  | 11.0                                | –                                                                                           | –           | –          | –           | $64 \pm 7$ | $94 \pm 20$  |

Однако, в водных растворах 2–пропанола, содержащих менее 0.1 м.д. спирта, характер зависимостей наблюдаемой скорости и скорости реакции на равнодоступной поверхности в области высоких концентраций 4–нитротолуола от давления водорода изменяется. На зависимостях рис.3 при относительных давлений выше 3.0 возникают экстремумы. Проведенные расчеты показали, что численные значения порядка реакции по водороду возрастают до значений от 1.6 до 2.0.

Для объяснения полученных данных были разработаны кинетические модели реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, основанные на классических представлениях и схемах превращений механизмов Ридиела-Или и Лэнгмюра–Хиншельвуда. Рассмотрены варианты моделей для независимой и конкурентной адсорбции водорода и гидрируемых соединений, а также необратимой и обратимой конкурентной адсорбцией гидрируемых соединений и продуктов реакции. Отличительная особенность моделей заключается в том, что при выводе основных уравнений предусматривалась возможность преимущественного участия в элементарном химическом акте молекулярных или атомарных форм адсорбированного водорода.

С учетом принятых допущений, стехиометрические уравнения отдельных стадий каталитического процесса, протекающего на равнодоступной поверхности, могут быть записаны в виде (I)–(VIII):

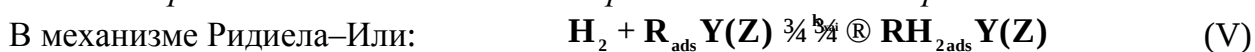
– Адсорбция молекулярных или атомарных форм водорода на активных центрах поверхности катализатора типа Z:



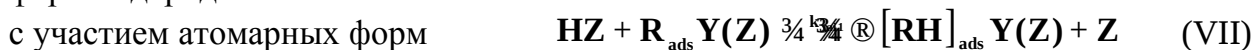
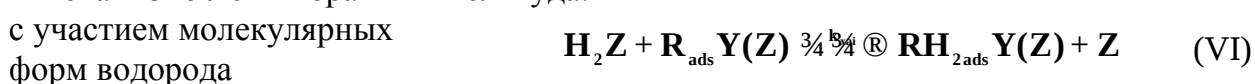
– Хемсорбция гидрируемого соединения на активных центрах поверхности:

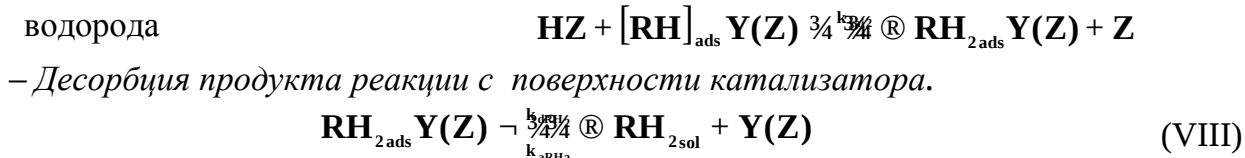


– Элементарный химический акт на поверхности катализатора.



В механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда:





В уравнениях (I)–(VIII):  $k_i$  – константы скорости стадий.

Получены кинетические уравнения, которые позволяют рассчитать отдельных стадий различных механизмов протекания реакции Рассматривая различные комбинации стехиометрических уравнений (I)–(VIII) и соответствующие им выражения для скоростей, можно составить кинетическую модель, которая физически обоснованно соответствует определенному механизму элементарного химического акта.

В работе рассмотрены 16 кинетических моделей реакций жидкофазной гидрогенизации, протекающих по механизмам Ридиела–Или и Лэнгмюра–Хиншельвуда с участием молекулярных и атомарных форм адсорбированного водорода. Примеры кинетических уравнений реакции гидрогенизации 4–нитротолуола, полученные с использованием квазистационарного приближения, приведены в табл.4.

Проведенные расчеты показали, что предложенные модели качественно описывают всю совокупность полученных зависимостей скоростей реакций от давления водорода. В то же время модели, основанные на механизме Ридиела–Или, не могут быть использованы для описания кинетики гидрогенизации 4–нитротолуола: независимо от того, молекулярная или атомарная формы водорода принимают участие в реакции, вид зависимостей скорости гидрогенизации от давления практически не зависит от термодинамических характеристик адсорбции водорода, что в целом не согласуется с результатами эксперимента. Для реакций, протекающих по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда, характер изменения скоростей гидрогенизации 4–нитротолуола зависит от механизма адсорбции реагирующих веществ. При конкурентной адсорбции скорости реакции в области нулевого порядка зависят от давления водорода. Однако, при высоких давлениях скорости реакции могут оставаться постоянными только в случае независимой адсорбции водорода и гидрируемого соединения.

Кинетические уравнения табл.4 для моделей с независимой адсорбцией реагирующих веществ могут в случае преимущественного участия в реакции молекулярного водорода быть представлены в линейном виде (2):

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{r} = \frac{1}{k_{\text{xai}} b_{\text{H}_2}} + P_{\text{H}_2} \times \frac{k_{\text{xai}} + k_{\text{aRH}_2}}{k_{\text{xai}} k_{\text{aRH}_2}} \quad (2)$$

а в случае преимущественного участия в реакции атомарных форм – в виде (3):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{xai}} b_{\text{H}}} \times \frac{(1 + \sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}})^2}{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{k_{\text{aRH}_2}} \quad (3)$$

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что независимо от состава растворителя кинетические кривые реакции на скелетном никеле с коэффициентами корреляции 0.968÷0.993 линеаризуются в координатах выражения (2). Уравнения, предусматривающие высокую активность молекулярных форм водорода, не могут быть использованы для описания кинетики процесса. Значения адсорбционных коэффициентов атомарных форм водорода, оцененные из результатов эксперимента, с погрешностью не более 20 % совпадают с данными литературы. Очевидно, что в реакции гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2–пропанола наиболее активны атомарные формы водорода с теплотами –(80÷90) кДж/моль.

Таблица 4.

Кинетические уравнения реакции жидкофазной гидрогенизации, протекающих по механизмам Ридиела–Или и Лэнгмюра–Хиншельвуда

| Механизм адсорбции и химических взаимодействий                                             | Кинетическое уравнение реакции жидкофазной гидрогенизации для механизма:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Независимая адсорбция водорода и обратимая конкурентная адсорбция гидрируемого соединения: | $r = \frac{1}{k_{\text{aRH}_2}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \frac{1}{k_{\text{dR}}} + \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \frac{1}{k_{\text{dR}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}}^{-1}$                                                                                                                                       | (1) |
|                                                                                            | $r = k_{\text{xai}} \frac{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}{1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + \frac{k_{\text{xai}} b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} \cdot \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | (2) |
|                                                                                            | $r = k_{\text{xai}} \frac{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}{1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} + \frac{k_{\text{xai}} \sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{k_{\text{dR}}}} \cdot \frac{\sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}} \frac{1}{k_{\text{dR}}}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | (3) |
| Конкурентная адсорбция водорода и обратимая адсорбция гидрируемого соединения:             | $r = \frac{1}{k_{\text{aRH}_2}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} + \frac{1}{k_{\text{dR}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} + \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} \left( 1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}} \right)^{-1}$                    | (4) |
|                                                                                            | $r = \frac{1}{k_{\text{aRH}_2}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} + \frac{1}{k_{\text{dR}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} + \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}} \frac{1}{k_{\text{dR}}} \frac{1}{1 + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{dR}}}}^{-1}$ | (5) |
|                                                                                            | $r = k_{\text{xai}} \frac{1}{1 + \frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} + k_{\text{xai}} \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}}} \cdot \frac{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2}}$                                                                                                                                                                                                                                             | (6) |
|                                                                                            | $r = k_{\text{xai}} \frac{1}{\frac{1}{b_{\text{R}} c_{\text{R}}} \left( 1 + \sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} \right) + \frac{k_{\text{xai}} b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}}{k_{\text{aRH}_2} b_{\text{R}} c_{\text{R}} \left( 1 + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} \right) \left( 1 + \sqrt{b_{\text{H}} P_{\text{H}_2}} + b_{\text{R}} c_{\text{R}} + b_{\text{RH}_2} c_{\text{RH}_2} \right)}}$                                                                                                                                                                                             | (7) |

Уравнения (1), (4), (5) соответствуют механизму Ридиела–Или, а (2), (3), (6), (7) – Лэнгмюра–Хиншельвуда для молекулярных – (1), (2), (4), (6) и атомарных – (1), (3), (5), (7) форм адсорбированного водорода, в т.ч. при условии равновесия на стадиях адсорбции водорода.

Напротив, кинетические кривые гидрогенизации 4-нитротолуола на палладиевых катализаторах с коэффициентами корреляции  $0.994\div 0.998$  линеаризуются в координатах уравнения (3), что возможно в случае, если в химическом акте на поверхности катализатора преимущественное участие принимают молекулярные формы водорода. Очевидно, это связано с особенностями адсорбции и активации водорода на активных центрах палладия. Вероятно, разной реакционной способностью молекулярных и атомарных форм водорода вызваны различия энергий активации реакции на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах, приведенные в табл.3.

Результаты моделирования позволяют утверждать, что высокие порядки реакции в воде и разбавленных растворах 2-пропанола связаны с тем, что лимитирующей стадией гидрогенизации на равнодоступной поверхности является адсорбция атомарного водорода. С ростом давления или концентрации 2-пропанола лимитирующей стадией становится химическое взаимодействие, и скорости приближаются к постоянным значениям. Именно с изменением скоростей стадий адсорбции связано образование экстремумов на кинетических кривых рис.3.

На рис.4 представлены зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле  $r_s^0$  от состава бинарного растворителя 2-пропанол-вода.

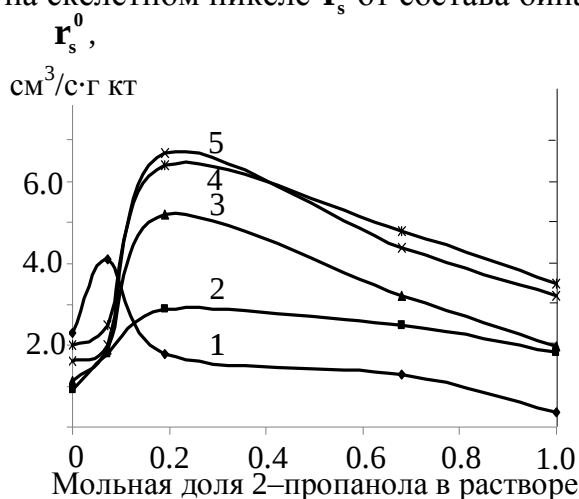


Рис.4. Зависимости скоростей гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле на равнодоступной поверхности катализатора  $r_s^0$  — в области высоких концентраций гидрируемого соединения от состава бинарного растворителя 2-пропанол-вода при относительных давлениях водорода:  $0.93\div 0.95$  — 1,  $4.0$  — 2,  $6.0$  — 3,  $8.0$  — 4 и  $11.0$  — 5 при  $303\text{ К}$ . Условия эксперимента:  $r_k = 4.8\text{ мкм}$ ;  $m_k = 0.625\div 0.627\text{ г}$ ;  $V_p = 100\text{ см}^3$ .

Как следует из данных рис.4 и результатов других исследований, скорости гидрогенизации на равнодоступной поверхности при атмосферном давлении водорода с ростом содержанием 2-пропанола изменяются экстремально. Максимум скоростей реакции отвечает системе, содержащей 0.073 м.д. спирта. В более концентрированных растворах скорости реакции падают до минимальных значений в 2-пропаноле. При повышенных давлениях водорода зависимости рис.4 носят однотипный вид, а максимум  $r_s^0$  смещается в растворители, содержащие  $0.17\div 0.20$  м.д. 2-пропанола, а падение скоростей после максимума становится менее значительным, чем при атмосферном давлении. Так как величины адсорбции атомарных форм водорода, адсорбированного на поверхности никеля, в водных растворах алифатических спиртов мало зависят от состава растворителя и несколько понижаются в чистых спиртах, то характер изменения скоростей гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола обусловлен главным образом особенностями хемсорбции гидрируемого соединения. Основная причина влияния растворителя на кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола заключается в сольватационных свойствах и особенностях структуры и сольватационных свойств реакционной среды. Сольватация растворенных веществ определяет численные зна-

чения величин адсорбции гидрируемого соединения в условиях реакции, в результате чего изменяются кинетические параметры реакции гидрогенизации 4–нитротолуола.

Результаты эксперимента позволили предложить подход к построению гибкой модульной технологической схемы получения 4–аминотолуола методом жидкофазной гидрогенизации и выбрать режимы проведения технологических операций. В оптимальных режимах выхода 4–аминотолуола на стадии гидрогенизации были близки к количественным, а общий выход по всем технологическим операциям составил 95–97 % от теоретического. Основные потери продукта происходили на стадии выделения и фильтрации. Определены расходные нормы технологии получения 4–аминотолуола каталитическим способом по сырью, материалам и энергоресурсам. Проведенные расчеты показали, что технология получения 4–аминотолуола методом жидкофазной гидрогенизации имеет достаточно высокую экономическую эффективность. При объеме выпуска данного вида продукции до 600 т/год срок окупаемости капитальных затрат на организацию производства по сравнению с рыночной ценой продукта составит 8–10 месяцев.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Впервые проведено систематическое исследование кинетики реакции гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в бинарных растворителях 2–пропанол–вода при различных давлениях водорода и температурах. Определены кинетические параметры реакции в растворителях различных составов.
2. Доказано, что гидрогенизация 4–нитротолуола в водных растворах 2–пропанола протекает в области диффузионного торможения. Для учета вклада эффектов внутреннего массопереноса на кинетические параметры гидрогенизации при повышенных давлениях водорода следует использовать скорости на равнодоступной поверхности.
3. Установлено, что при относительных давлениях водорода выше 8.0 и высоких концентрациях 4–нитротолуола во всех растворителях скорости реакции остаются постоянными. При более низких давлениях в растворах с содержанием 2–пропанола выше 0.190 м.д. порядок реакции по водороду равен 1.0, а при концентрациях ниже 0.073 м.д. – возрастает до 1.6–2.0. Изменение порядка вызвано изменением лимитирующей стадии реакции на равнодоступной поверхности катализатора.
4. Разработаны кинетические модели реакции жидкофазной гидрогенизации 4–нитротолуола. Предложенные модели основаны на представлениях классических механизмов Лэнгмюра–Хиншельвуда и Ридиела–Или и предусматривают возможность участия в реакции молекулярных и атомарных форм водорода, адсорбированных на поверхности катализатора. Показано, что для описания результатов эксперимента следует использовать модель с независимой адсорбцией водорода и гидрируемого соединения и конкурентной адсорбцией 4–нитротолуола и продуктов реакции.
5. Доказано, что независимо от состава растворителя наибольший вклад в скорости гидрогенизации 4–нитротолуола на скелетном никеле вносят атомарные формы водорода, связанные поверхностью катализатора. Напротив, на нанесенных палладиевых катализаторах преимущественное участие в каталитических взаимодействиях принимает молекулярно адсорбированный водород.
6. Основная причина влияния состава растворителя 2–пропанол–вода на скорости и константы скорости гидрогенизации 4–нитротолуола заключается в том, что соль-

ватационные взаимодействия изменяют величины адсорбции гидрируемого соединения на поверхности катализаторов в условиях протекания реакции.

- Полученные данные составляют научную основу разработки каталитической технологии получения 4-аминотолуола. Определены расходные нормы технологии по реагирующим веществам, катализатору и растворителю. Подтверждены высокая экономическая эффективность и экологическая безопасность предлагаемого способа получения 4-аминотолуола.

#### **Список публикаций:**

- Лефедова, О.В. Модульная технологическая схема получения ароматических аминов методом жидкофазной гидрогенизации / О.В. Лефедова, Р.М. Нуреев, О.В. Захаров, А.А. Меркин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53. – № 8. – С. 125-130.
- Захаров, О.В. Кинетика реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. I. Экспериментальное определение кинетических параметров реакции / О.В. Захаров, А.А. Комаров, М.В. Улитин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 85–89.
- Захаров, О.В. Закономерности адсорбции и гидрогенизации 4-НА из водных растворов 1,4-ФДА. / Ажигалиев К.Г., Лефедова, О.В. Захаров, О.В. // Сб.: Труды X Всероссийского семинара " Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции". – Плес – Иваново, 2006. – С. 80-85.
- Захаров, О.В. Влияние давления водорода на скорость и селективность реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / О.В. Захаров, А.В. Барбов // Сб.: Фунд. науки – специалисту нового века.– Иваново, 2007. – С. 378.
- Захаров, О.В. Научно-прикладные основы методов получения ароматических аминов жидкофазной гидрогенизацией замещенных нитробензолов. / О.В. Захаров, М.В. Улитин // Сб. тезисов докладов Материалы VII Региональной студенческой научной конференции с международным участием "Фундаментальные науки – специалисту нового века" / ГО-УВПО Иван. гос. хим.–технол. ун.–т – Иваново, 2008. – С. 421–422.
- Захаров, О.В. Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле при повышенных давлениях водорода / О.В. Захаров, А.А. Комаров // Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90». – Москва, 2008. – С. 110–111.
- Захаров, О.В. Влияние давления водорода на скорость жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе / О.В. Захаров, М.В. Улитин // Сб.: Тезисов докладов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям "НИФХИ-90".– Москва, 2009. – С. 106.
- Захаров, О.В. Описание стадий адсорбции реагирующих веществ в кинетической модели реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола / О.В. Захаров, М.В. Улитин, А.А. Комаров // Сб. трудов Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». – Плес, 2010. – С. 83–86.