

*Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Е. А. Первалова
С. В. Лапшина, В. С. Дьяченко, Г. М. Бутов*

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ
1,3,5 –ТРИНИТРОБЕНЗОЛА НА 1%Pt/La₂O₃**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия**

✉ Галина Михайловна Курунина, gmkurunina@yandex.ru

Аннотация. В работе изучена кинетика реакции каталитического гидрирования водородом 1,3,5 – тринитробензола (ТНБ), в реакторе периодического действия типа «утка» потенциометрическим методом при давлении водорода 1 атм и температуре $22 \pm 0,5$ °С. В качестве катализатора был использован оксид лантана La₂O₃ с нанесенной платиной, а катализатором сравнения – 1%Pt/Al₂O₃. Установлено, что при гидрировании ТНБ на катализаторе 1%Pt/La₂O₃ начальная скорость реакции увеличивается в 2,4 раза относительно катализатора сравнения, при этом степень превращения ТНБ составила 80. При введении в реакционную массу эквимольного количества соляной кислоты на три аминогруппы начальная скорость реакции увеличилась в 3 раза, а степень превращения ТНБ составила 98,1. Обнаружен факт увеличения времени гидрирования каждой нитрогруппы по мере образования аминогрупп.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, гидрирование, оксиды редкоземельных элементов, платина, 1,3,5-тринитробензол, 1,3,5-триаминобензол

Для цитирования: Курунина Г. М., Иванкина О. М., Первалова Е. А., Лапшина С. В., Дьяченко В. С., Бутов Г. М. Изучение кинетики каталитического гидрирования 1,3,5 –тринитробензола на 1%Pt/La₂O₃. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 25–33. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-25-33.

Информация об авторах:

Галина Михайловна Курунина – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0006-1634-0941>.

e-mail: gmkurunina@yandex.ru

Ольга Михайловна Иванкина – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0001-4655-9964>.

e-mail: ivankin63@mail.ru

Елена Анатольевна Перевалова – канд. техн. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0001-6232-6215>.

e-mail: vlz18@yandex.ru

Светлана Владимировна Лапшина – канд. техн. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0009-0006-9314-3079>.

e-mail: tt134t@gmail.com

Владимир Сергеевич Дьяченко – канд. хим. наук, доцент ВХТО, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-6209-7106>.

e-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Геннадий Михайлович Бутов – д-р. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой ВХТО, зам. директора по НИР, Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-0839-4513>.

e-mail: butov@post.volpi.ru

Вклад авторов:

Г. М. Курунина – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

О. М. Иванкина – разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи.

Е. А. Перевалова – научное редактирование работы подготовка полученных данных к публикации.

С. В. Лапшина – научное редактирование работы подготовка полученных данных к публикации.

В. С. Дьяченко – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

Г. М. Бутов – разработка концепции исследования, обсуждение и анализ результатов.

Введение

Реакции гидрирования водородом широко применяются в процессах органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки. Эффективность этих процессов в значительной мере обусловлена природой применяемых катализаторов [1–6].

Ароматические аминосоединения – это ценные химические продукты, находящие применение в качестве промежуточных веществ для синтеза полимеров, пигментов, пестицидов, красителей, лекарственных препаратов. 1,3,5-Триаминобензол, являющийся продуктом полного восстановления всех нитрогрупп, используется в составе фотоэмульсий как вулканизирующий реагент для каучуков, в синтезе лекарственных препаратов [7].

Особенностью гидрирования ароматических полинитросоединений является то, что реакция протекает через последовательное восстановление нитрогрупп, при этом скорость гидрирования каждой последующей нитрогруппы снижается [4]. Этим обусловлена сложность достижения высокой степени превращения всех нитрогрупп.

Анализ опубликованных работ, посвященных гидрированию различных нитросоединений, показывает, что поиск ведется в направле-

нии каталитических систем, обеспечивающих гидрирование полинитросоединений в мягких условиях, при этом обеспечивающих высокую степень превращения исходных веществ.

В работе [8] описан способ получения 1,3,5-триаминобензола восстановлением гидразингидратом в присутствии треххлорного железа и активированного угля в среде растворителя. Метод является препаративным.

Авторы патента [9] предлагают восстановление соответствующих ароматических ди- или тринитросоединений в присутствии оксида алюминия, с использованием изопропилового спирта как растворителя. Процесс проводят при температуре 180–360 °С и давлении 150–220 атм.

В статье [10] нитрогруппы селективно восстанавливали на катализаторе 9%Cu/SiO₂, при температуре 170 °С и давлении водорода 13 атм.

Работа авторов [11] содержит исследование катализатора Pd/C в жидкофазном гидрировании ТНБ и других полинитросоединений водородом. Показано, что полное гидрирование обеспечивается при температуре 50–70 °С и давлении водорода 5 атм.

Ранее нами были исследованы катализаторы, содержащие платину, палладий и оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) в реакциях гидрирования мононитробензолов: нитробен-

зола, *o*-нитроанизола, *n*-нитротолуола, *n*-нитрофенола [12; 13]. Было установлено, что использование ОРЗЭ в составе катализаторов позволяет увеличить скорость реакции в 2,5–5,5 раза относительно 1%Pt/Al₂O₃ или 1%Pd/Al₂O₃, при этом гидрирование протекает при температуре 22 ± 0,5 °С и давлении водорода 1 атм.

Цель настоящей работы – изучение кинетики процесса гидрирования водородом ТНБ на каталитической системе, содержащей платину и оксид лантана в реакторе периодического действия.

Экспериментальная часть

Для гидрирования использовали ТНБ (ф. MERCK, номер CAS 99-35-4). Каталитические системы готовили методом осаждения платины на оксиды лантана. Анализ РФА показал, что степень окисления лантана в оксиде +3. Катализатор сравнения 1%Pt/Al₂O₃ получали аналогичным образом.

Для гидрирования использовали лабораторную установку с реактором типа «утка», в котором перемешивание реакционной массы осуществлялось за счет возвратно-поступательных движений. Предварительно было определено число качаний, при котором процесс гидрирования идет в кинетической области ~ 500–550 кач/мин [13].

Водород подавали в реактор из генератора водорода Спектр-6 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Контроль за процессом осуществляли потенциометрическим методом, о скорости реакции судили по количеству поглощенного водорода в единицу времени. Включали перемешивание с установленной скоростью и в бюретке фиксировали объем поглощенного водорода в единицу времени. О завершении процесса восстановления судили по прекращению поглощения водорода.

Теоретический объем поглощенного водорода на загруженное количество ТНБ составляет 189 мл.

Загрузки реагентов осуществляли согласно способам 1 и 2.

Способ 1.

В реактор к предварительно восстановленному катализатору по методике [14] загружали раствор ТНБ (0,2 г, 0,9 ммоль) в 25 мл безводного этанола.

Способ 2.

В реактор к предварительно восстановленному катализатору по методике [14] загружали раствор ТНБ (0,2 г, 0,9 ммоль) в 25 мл безводного этанола и 0,3 г 36 %-ного раствора соля-

ной кислоты (2,9 ммоль HCl). Далее реакционную массу отделяли от катализатора декантацией, растворитель частично удаляли перегонкой. Суспензию соли отфильтровывали и высушивали под вакуумом. Температура плавления соли соответствовала литературным данным [8].

Начальную скорость гидрирования ($W_{нач}$) по способам 1 и 2 определяли как отношение разницы начального и последующего объемов водорода в бюретке к промежутку времени между измерениями объема.

$$W_{нач} = \frac{V_0 - V_\tau}{\Delta\tau}$$

где V_0 – начальный объем водорода в бюретке, приведенный к н. у., мл, V_τ – объем водорода в бюретке приведенный к н. у., мл, через промежуток времени $\Delta\tau$.

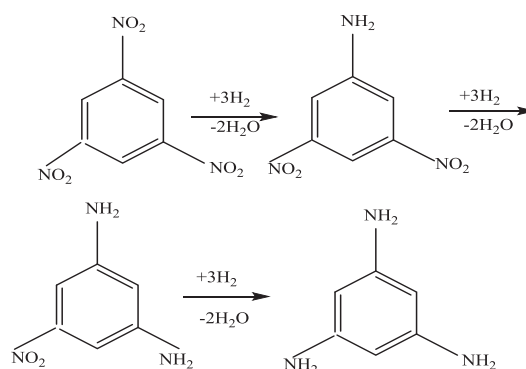
Результаты и их обсуждение

Работа является продолжением изучения закономерностей гидрирования нитросоединений на каталитических системах, содержащих в своем составе платину и оксиды редкоземельных элементов. Ранее проведенные исследования показали, что каталитические системы, содержащие оксиды РЗЭ, проявляют большую активность относительно катализатора сравнения (1%Pt/Al₂O₃) в реакциях в восстановлении нитрогруппы.

Гидрирование ТНБ проводили в реакторе периодического действия, в мягких условиях (давление водорода – 1 атм, температура 22 ± 0,5 °С) при скорости перемешивания, обеспечивающей протекание реакции в кинетической области.

Реакция представляет собой последовательное восстановление нитрогрупп (схема 1):

Схема 1



На рис. 1 представлена зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции

гидрирования на 1%Pt/La₂O₃ (1) и 1%Pt/Al₂O₃ (2) катализаторах по *способу 1*.

На кривых 1 и 2 (рис. 1) наблюдается два явных перегиба, соответствующих восстановлению первой и второй нитрогрупп, гидрирование третьей нитрогруппы затруднено.

Начальная скорость гидрирования на катализаторе 1 (рис. 3), составляет 17 мл H₂/мин.

Максимумы на кривых соответствуют началу гидрирования каждой следующей нитрогруппы. На катализаторе 1 первая нитрогруппа гидрируется полностью за 9 мин, вторая – за 52 мин. На 84 мин процесса гидрирования поглощение водорода прекратилось, степень превращения третьей нитрогруппы составила 48 %, а общая конверсия ТНБ – 80 %.

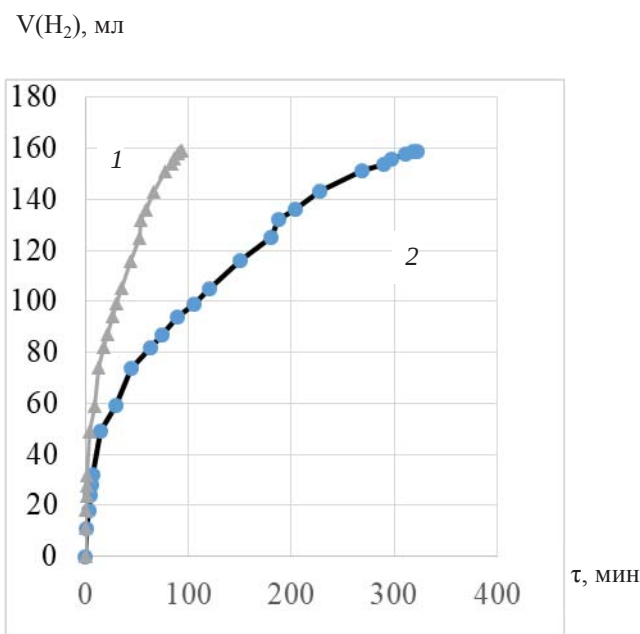


Рис. 1. Зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2)

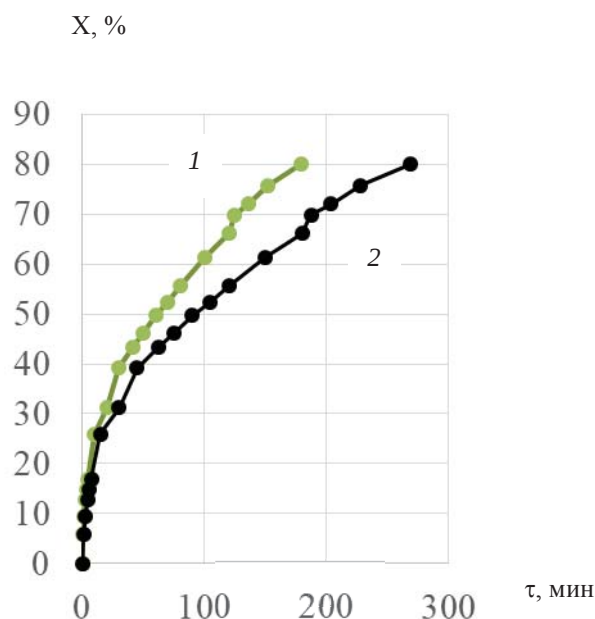


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2)

На рис. 2 представлена зависимость степени превращения от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторах 1%Pt/La₂O₃ (1), 1%Pt/Al₂O₃ (2) по *способу 1*.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости скорости поглощения водорода от времени реакции на катализаторах 1 и 2.

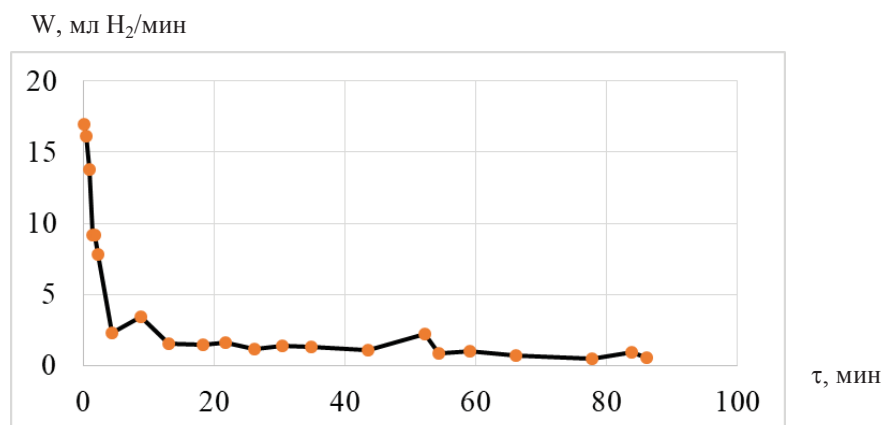


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе 1

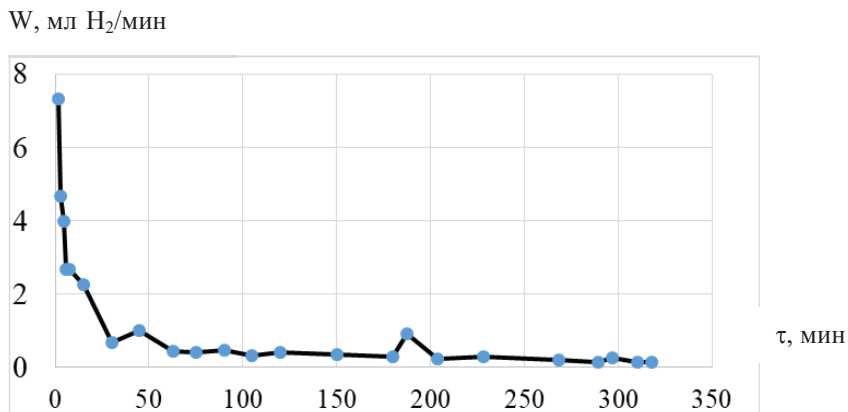


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе 2

На графике (рис. 4) приведена зависимость скорости поглощения водорода от времени на катализаторе сравнения 2. Начальная скорость – 7 мл H₂/мин. Первая нитрогруппа гидрируется полностью за 45 мин, вторая – за 188 мин. На 297 мин реакции поглощение водорода также прекратилось, степень превращения третьей нитрогруппы составила 48 %, а общая конверсия ТНБ – 80 %.

Таким образом, скорость гидрирования первой нитрогруппы на катализаторе 1 увеличилась в 5 раз, а второй нитрогруппы – в 3,6 раза, по сравнению с катализатором сравнения 2. Гидрирование третьей нитрогруппы значительно затруднено на обоих катализаторах, однако на катализаторе 1 при степени превращения ТНБ 80 % она выше в 3,5 раза. Полученные результаты представлены в табл. 1

Таблица 1

Кинетические характеристики реакции гидрирования ТНБ

№	Катализатор	Начальная скорость гидрирования, мл H ₂ /мин	Степень превращения ТНБ, χ _{is} , %	Время гидрирования нитрогрупп, мин		
				1-я	2-я	3-я*
1	1%Pt/La ₂ O ₃	17	80	9	52	84
2	1% Pt/Al ₂ O ₃	7	80	45	188	297

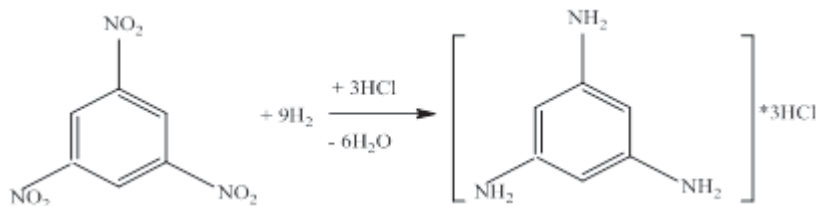
* конверсия группы 48 %

Известно [15], что введение в каталитическую систему ионов водорода активирует нитрогруппу и облегчает ее гидрирование. Для увеличения скорости гидрирования ТНБ, нами было предложено провести реакцию при введении эквимольного количества соляной кислоты в реакционную массу (*способ 2*). Кроме то-

го, 1,3,5-триаминобензол является нестабильным на воздухе соединением, а в присутствии соляной кислоты образуется в виде более устойчивого тригидрохлорида [8].

Реакция представляет собой последовательное восстановление нитрогрупп с последующим образованием гидрохлорида (схема 2):

Схема 2



На рис. 5 представлена зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции

на катализаторе 1 в присутствии соляной кислоты (*способ 2*).

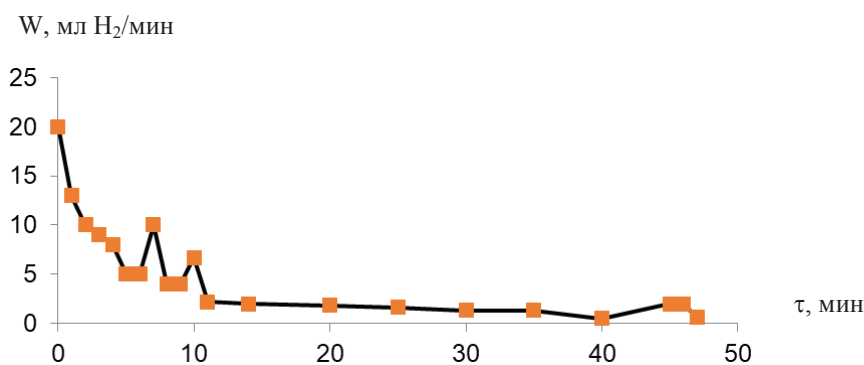


Рис. 5. Зависимость скорости поглощения водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе (1) в присутствии HCl

Начальная скорость гидрирования на катализаторе **1** в присутствии HCl составляет 20 мл H₂/мин. Максимумы на кривых соответствуют началу гидрирования каждой нитрогруппы. Первая нитрогруппа гидрируется полностью за

7 мин, вторая за 10 мин и третья нитрогруппа за 45 мин. Степень превращения третьей нитрогруппы на момент прекращения поглощения водорода составила 98,1 %. Выход тригидрохлорида 1,3,5-триаминобензола составил 95 %.

Таблица 2

Кинетические характеристики реакции гидрирования 1,3,5-тринитробензола в присутствии HCl

	Катализатор	Начальная скорость гидрирования, мл H ₂ /мин	Степень превращения ТНБ, χ , %	Время гидрирования нитрогрупп, мин		
				1-я	2-я	3-я
1	1%Pt/La ₂ O ₃ + HCl	20	98,1	7	10	45
2	1%Pt/La ₂ O ₃	17	80,0	9	52	84*

* конверсия группы 48 %

Начальная скорость гидрирования и скорость гидрирования первой нитрогруппы сопоставима по двум способам, хотя и немного выше в присутствии HCl. Наибольший эффект от введения HCl достигается при гидрировании второй и третьей нитрогрупп. Скорость реакции по второй нитрогруппе увеличилась

в ~5 раз. Третью группу, как видно из полученных данных, без введения HCl в этих условиях восстановить невозможно.

На рис. 6 дана зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции гидрирования ТНБ на катализаторе (1) для двух способов: гидрирование без введения HCl (2) и с введением HCl вместе с навеской гидрируемого ТНБ (1).

Из рисунка видно, что при введении соляной кислоты объем поглощенного водорода соответствует теоретическому количеству. Благодаря введению HCl достигнуто гидрирование третьей нитрогруппы со степенью превращения 96,4 %.

Выводы

Исследована реакция гидрирования водородом ТНБ на катализаторе 1%Pt/La₂O₃ в мягких условиях ($22 \pm 0,5$ °C и давлении водорода 1 атм). Установлено, что данная каталитическая система позволяет проводить полное гидрирование первой и второй нитрогруппы. Гидрирование третьей нитрогруппы неполное, степень

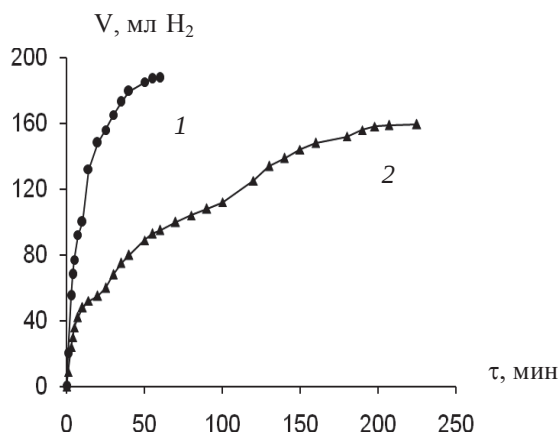


Рис. 6. Зависимость объема поглощенного водорода реакции гидрирования ТНБ от времени на катализаторе **1**: 1 – с введением HCl; 2 – без HCl

превращения 48 % с общей конверсией 80,0 %. Скорость гидрирования первой нитрогруппы относительно катализатора сравнения (1%Pt/Al₂O₃) возрастает в 5 раз, второй нитрогруппы – в 3,6 раза.

Получено, что полное гидрирование водородом третьей нитрогруппы в ТНБ возможно при введении эквимольного количества HCl в реакционную массу. При этом степень превращения третьей нитрогруппы составила 96,4 %, с общей конверсией ТНБ – 98,1 %. Также установлено увеличение скорости гидрирования первой и второй нитрогрупп. Данный способ может быть использован, как для частичного, так и полного гидрирования нитрогрупп.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Савченко, В. И. Каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тезисов / В. И. Савченко, В. Г. Дорохов. – Новосибирск. – 2011. – Т. 1. – С. 38.
2. Патент 2293079 РФ Способ каталитического жидкофазного гидрирования 2',4',4-тринитробензанилида в изопропанол на высокопористом ячеистом палладийсодержащем катализаторе (ВПЯПК) / А. И. Козлов и др. – № 2005136798/04; заявл. 28.11.05; опубл. 10.02.07. – Бюл. № 4.
3. Писаренко, Е. В. Исследование реакции селективного гидрирования метилацетилена в метилацетиленпропиленовых смесях на модифицированных палладий-оксидных нанокатализаторах. / Е. В. Писаренко, А. Б. Пономарев, В. Н. Писаренко // Теоретические основы химической технологии – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 309–318. doi: 10.31857/S0040357121030179.
4. Савченко, В. И. Жидкофазное каталитическое гидрирование полифункциональных органических соединений / В. И. Савченко, В. Г. Дорохов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 12. – Т. 116. – С. 77–85.
5. Разваляева, А. В. Применение нанесенных металлических катализаторов в процессах гидрирования / А. В. Разваляева, А. О. Панов, Д. С. Косьяненко, В. В. Шемет, М. А. Лагутин, А. А. Шурак, Д. Н. Небыков, В. М. Мохов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 271 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; т. 12). – С. 9–22. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-12-271-7-22>.
6. Афинеевский, А. В. Влияние адсорбционно-каталитической деформации и частичной дезактивации на определение абсолютной активности катализатора жидкофазного гидрирования / А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, Н. Е. Гордина // Тонкие химические технологии, 2023. – Т. 18. – № 4. – С. 341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>.
7. Нуждин, А. Л. Сравнительное исследование гидрирования 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитротолуола на медно-алюминиевом оксидном катализаторе в проточном реакторе / А. Л. Нуждин, И. А. Щурова, М. В. Бухтиярова, П. Е. Плюснин, Н. А. Алексеева, С. В. Сысолятин, Г. А. Бухтиярова // Кинетика и катализ 2023. – Т. 64. – № 3. – С. 31–38.
8. Шахнес, А. Х. Селективное восстановление одной, двух или трех нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле гидразингидратом / А. Х. Шахнес, С. С. Воробьев, С. А. Шевелев // Изв. АН. Сер. хим, 2006. – Т. 5. – С. 904.
9. Патент 2549618 РФ Способ получения ароматических диаминов, триаминов из ароматических нитросоединений / В. П. Сивцев и др. – № 2013156419/04; заявл. 18.12.2013; опубл. 27.04.2015. – Бюл. № 12.
10. Shuvalova, E. V. Hydrogenation of nitroarenes on silica-supported copper catalyst / E. V. Shuvalova, O. A. Kirichenko // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 875–877. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.036>.
11. Belskaya, O. B. A study of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrobenzoic acid. Selection of hydrogenation conditions for selective production of 1,3,5-triaminobenzene/ O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. P. Talsi, V. A. Rodionov, S. V. Sysolyatin, V. A. Likhonobov // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 110–115. – DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.640.
12. Курунина, Г. М. Особенности гидрирования 4-нитрофенола на катализаторах, содержащих оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Е. А. Перевалова, Г. М. Бутов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – С. 1929–1932.
13. Бутов, Г. М. Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования *n*-нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курунина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 6). – С. 87–90.
14. Курунина, Г. М. Novel Catalytic Systems Based on Platinum Catalysts / Г. М. Курунина, О. М. Иванкина, Г. М. Бутов // Solid State Phenomena. Vol. 299: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V / ed. by A. A. Radionov. – Switzerland: Trans Tech Publications Ltd (Scientific.Net), 2020. – P. 1033–1037. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1033.
15. Toshio Satoh, Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Sodium Borohydride-Stannous Chloride / Toshio Satoh, Naoki Mitsuo, Mayumi Nishiki, Yasuyuki Inoue, Yasuhiro Ooi // Chem. Pharm. Bull, 1981. – Т. 29. – № 5. – P. 1443–1445. doi:10.1016/s0040-4039(01)80041-1.

REFERENCES

1. Savchenko, V. I., Dorohov V. G. Kataliticheskoe gidrirovanie polifunkcional'nyh organicheskikh soedinenij Rossijskij kongress po katalizu «Roskataliz»: Sbornik tezisov. – Novosibirsk. – 2011. – T. 1. – S. 38.
2. Patent 2293079 RF Sposob kataliticheskogo zhidkofaznogo gidrirovaniya 2',4',4-trinitrobenzanilida v izopropanole na vysokoporiistom yacheistom paladijsoderzhashchem katalizatore (VPYaPK). / A. I. Kozlov i dr. – № 2005136798/04; zayavl. 28.11.05; opubl. 10.02.07. – Byul. № 4.
3. Studying the selective methylacetylene hydrogenation reaction in methylacetylene-propylene mixtures on palladium oxide nanocatalysts E. V. Pisarenko, A. B. Ponomarev, V. N. Pisarenko Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2021. – Vol. 55. – № 3. – C. 380–389. doi: 10.31857/S0040357121030179
4. Savchenko, V. I. Zhidkofaznoe kataliticheskoe gidrirovanie polifunkcional'nyh organicheskikh soedinenij / V. I. Savchenko, V. G. Dorohov // Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal Al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2012. – № 12. – T. 116. – S. 77–85.
5. Razvalyaeva, A. V. Liquid-phase catalytic hydrogenation of polyfunctional organic compounds A. V. Razvalyaeva, A. O. Panov, D. S. Kosyanko, V. V. Shemet, M. A. Lagutin, A. A. Shurak, D. N. Nebykov, V. M. Mokhov // Bulletin of VolGTU Series "Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials", 2022. – Vol. 12. – No. 271. – P. 9–22. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-12-271-7-22>.
6. Afineevsky, A. V. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid-phase hydrogenation catalyst / A. V. Afineevsky, D. A. Prozorov, T. Yu. Osadchaya, N. E. Gordina // Fine chemical technologies, 2023. – Vol. 18. – No. 4. – P. 341–354. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-351>.
7. Nuzhdin, A. L. Comparative study of hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrotoluene on a copper-aluminum oxide catalyst in a flow reactor / A. L. Nuzhdin, I. A. Shchurova, M. V. Bukhtiyarova, P. E. Plyusnin, N. A. Alekseeva, S. V. Sysolyatin, G. A. Bukhtiyarova // Kinetics and Catalysis 2023. – V. 64. – No. 3. – P. 31–38.
8. Shakhnes, A. Kh. Selective reduction of one, two, or three nitro groups in 1,3,5-trinitrobenzene with hydrazine hydrate / A. Kh. Shakhnes, S. S. Vorobyov, S. A. Shevelev // Izvestiya AN. Ser. chem., 2006. – Vol. 5. – P. 904.
9. Patent 2549618 RF Sposob polucheniya aromaticeskikh diaminov, triaminov iz aromaticeskikh nitrosoedinenij / V. P. Sivcev i dr. – № 2013156419/04; zayavl. 18.12.2013; opubl. 27.04.2015. – Byul. № 12.
10. Shuvalova, E. V. Hydrogenation of nitroarenes on silica-supported copper catalyst / E. V. Shuvalova, O. A. Kirichenko // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31. – P. 875–877. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.11.036>.
11. Belskaya, O. B. A study of Pd/C catalysts in the liquid-phase hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene and 2,4,6-trinitrobenzoic acid. Selection of hydrogenation conditions for selective production of 1,3,5-triaminobenzene / O. B. Belskaya, R. M. Mironenko, V. P. Talsi, V. A. Rodionov, S. V. Sysolyatin, V. A. Likholobov // Procedia Engineering. – 2016. – V. 152. – P. 110–115. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.640
12. Kurunina, G. M. Hydrogenation of 4-nitrophenol on the catalysts containing oxides of rare-earth elements / G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, E. A. Perevalova, G. M. Butov // Russian Chemical Bulletin. – 2023. – T. 72. – P. 1929–1932. DOI: 10.1007/s11172-023-3978-8.
13. Butov, G. M. Izuchenie vliyaniya koncentracii etilovogo spirta na skorost' gidrirovaniya n-nitrotoluola na platinovykh katalizatorah, nanesyonnykh na oksid gadoliniya / G. M. Butov, G. I. Zorina, G. M. Kurunina // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero i polimernykh materialov): Mezhdvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2009. – Vyp. 6. – № 2 (50). – S. 87–90.
14. Kurunina, G. M. Novel Catalytic Systems Based on Platinum Catalysts / G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, G. M. Butov // Solid State Phenomena. Vol. 299: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V/ed. by A. A. Radionov. – Switzerland: Trans Tech Publications Ltd (Scientific.Net), 2020. – P. 1033–1037. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.1033
15. Toshio Satoh, Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Sodium Borohydride-Stannous Chloride / Toshio Satoh, Naoki Mitsuo, Mayumi Nishiki, Yasuyuki Inoue, Yasuhiro Ooi // Chem. Pharm. Bull. 1981. – T. 29. – No. 5. – P. 1443–1445. doi:10.1016/s0040-4039(01)80041-1.

G. M. Kurunina, O. M. Ivankina, E. A. Perevalova
S. V. Lapshina, V. S. Dyachenko, G. M. Butov

STUDY OF THE KINETICS OF CATALYTIC HYDROGENATION OF 1,3,5-TRINITROBENZENE ON 1%Pt/La₂O₃

Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
of Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia

✉ Galina M. Kurunina, gmkurunina@yandex.ru

Abstract. The kinetics of the catalytic hydrogenation reaction of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) with hydrogen was studied in a duck-type batch reactor using the potentiometric method at a hydrogen pressure of 1 atm and a temperature of 22 ± 0,5 °C. Lanthanum oxide La₂O₃ with deposited platinum was used as a catalyst, and 1%Pt/Al₂O₃ was used as a reference catalyst. It was found that during the hydrogenation of TNB on a 1%Pt/La₂O₃ catalyst, the reaction rate increased by 2.4 times relative to the comparison catalyst, while the degree of TNB conversion was 80 %. When an equimolar amount of hydrochloric acid per three amino groups was added to the reaction mixture, the reaction rate increased by 3 times, and the conversion of TNB was 98,1 %. An increase in the hydrogenation time of each nitro group was observed as the amino groups formed.

Keywords: heterogeneous catalysis, hydrogenation, oxides of rare earth elements, platinum, 1,3,5-trinitrobenzene, 1,3,5-triaminobenzene

For citation: Kurunina G. M., Ivankina O. M., Perevalova E. A., Lapshina S. V., Dyachenko V. S., Butov G. M. Study of the kinetics of catalytic hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene on 1%Pt/La₂O₃. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 25–33. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-25-33.

Information about the authors:

Galina M. Kurunina – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0006-1634-0941>.

e-mail: gmkurunina@yandex.ru

Olga M. Ivankina – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0001-4655-9964>.

e-mail: ivankin63@mail.ru

Elena A. Perevalova – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0001-6232-6215>.

e-mail: vlz18@yandex.ru

Svetlana V. Lapshina – Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0009-0006-9314-3079>.

e-mail: tt134t@gmail.com

Vladimir S. Dyachenko – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0002-6209-7106>.

e-mail: v.s.dyachenko@mail.ru

Gennady M. Butov – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of the Higher School of Economics, Deputy. Director of Research, Volzhsky Polytechnic Institute (branch) Volgograd State Technical University (VPI (branch) VSTU).

<https://orcid.org/0000-0002-0839-4513>.

e-mail: butov@post.volpi.ru

Contribution of the authors:

Galina M. Kurunina – development of the research concept, setting up the experiment, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

Olga M. Ivankina – development of the research concept, discussion and analysis of the results, writing the text of the article.

Elena A. Perevalova – scientific editing of the work, preparation of the obtained data for publication.

Svetlana V. Lapshina – scientific editing of the work, preparation of the obtained data for publication.

Vladimir S. Dyachenko – consultation during the individual stages of the research, scientific editing of the work.

Gennady M. Butov – development of the research concept, discussion and analysis of the results.

Статья поступила в редакцию – 27.10.2025, доработана – 12.11.2025,

подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 27.10.2025, revised – 12.11.2025,

accepted for publication – 03.12.2025