УДК 66.01.11;66.094.35

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

© 2010 г. **Г.Н. Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова, И.Д. Екимова, Н.В. Лебедева, С.Г. Кошель, В.В. Плахтинский**

Ярославский государственный технический университет

Среди крупнотоннажных нефтехимических производств особое место занимает кумольный метод получения фенола и ацетона. Мировое производство фенола составляет около 8 млн т, в России этого продукта в год производят около 350 тыс. т [1]. Процесс получения фенола включает три стадии: алкилирование бензола пропиленом, жидкофазное окисление изопропилбензола до гидропероксида и кислотное разложение последнего до фенола и ацетона.

Центральная стадия процесса получения фенола — жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола до гидропероксида. От того, насколько эффективно она окажется, в значительной степени зависит экономическая эффективность всего процесса. В промышленности при осуществлении этой стадии процесса не удается достичь конверсии углеводорода более 20—25 % [2] при сохранении высокой (более 90 %) селективности образования гидропероксида.

В этой связи актуальны исследования, направленные на повышение скорости окисления изопропилбензола и селективности образования его гидропероксида. Известны разные методы интенсификации процесса окисления изопропилбензола, в частности использование в качестве катализатора катионных ПАВ, стеаратов меди, кадмия или серебра, ацетил-ацетоната ванадила, окисление озонированным кислородом, соединений непереходных металлов [3].

Однако многочисленные попытки применения указанных каталитических систем не дали положительного результата, и проблема повышения скорости окисления при одновременном сохранении высокой селективности образования гидропероксидов до сих пор не решена.

Основными побочными продуктами, образующимися на стадии окисления изопропилбензола (ИПБ) за счет распада его гидропероксида (ГП ИПБ), являются диметилфенилкарбинол, ацетон, метиловый спирт, дальнейшее превращение которых приводит к образованию смолистых веществ. Образование большого количества побочных продуктов окисления, высокая температура, низкая конверсия углеводорода существенно снижают эффективность процесса.

В данной работе предпринята попытка примерно в два—три раза повысить конверсию ИПБ в процессе его окисления при одновременном сохранении высокой (≥ 90 %) селективности ее образования.

Для решения этой задачи мы предлагаем осуществить процесс жидкофазного окисления ИПБ, задействуя только несложные по составу азотсодержащие катализаторы (АСК), в качестве которых целесообразно использовать N-гидроксифталимид (NHPI), а также ряд его производных.

Основные кинетические характеристики процесса: скорости окисления (W_o), инициирования (W_i), показатель реакционной способности третичной С—Н связи ($k_2 / \sqrt{k_6}$) изучали газометрическим методом на волюмометрической установке. Этот метод

Кошель Г.Н. *– докт. хим. наук, проф. кафедры «Общая и физическая химия». Тел.: (4852) 44-13-69. E-mail: koshelgn@ystu.ru.*

Смирнова Е.В. *– аспирантка, мл. науч. сотр. кафедры «Общая и физическая химия».*

Курганова Е.А. *– аспирант, мл. науч. сотр. кафедры «Общая и физическая химия».*

Екимова И.Д. *– студентка группы ХТХ-59 кафедры «Общая и физическая химия».*

Лебедева Н.В. *– канд. хим. наук, доцент кафедры «Общая и физическая химия».*

Кошель С.Г. *– докт. хим. наук, зав. кафедрой «Общая химическая технология и электрохимическое производство». Тел.: (4852) 44-08-10.*

Плахтинский В.В. *– докт. хим. наук, проф. кафедры «Органическая химия».*

позволяет измерять скорость окисления с большой степенью точности при малых глубинах превращения, когда влиянием продуктов окисления на кинетику реакции можно пренебречь. Окисление ИПБ проводили при 70 °С. В этих условиях образующиеся гидропероксиды термически устойчивы, инициирование цепей происходит только за счет распада инициатора — азо-бис-изобутилонитрила (АИБН). Скорость реакции окисления W_o рассчитывали по формуле:

$$W_o = k_{уст} W / V_р,$$

где W — скорость поглощения кислорода, мл/мин; $k_{уст}$ — константа установки, определяется экспериментально ($k_{уст} = 1{,}69 \cdot 10^{-7}$); $V_р$ — объем реактора, мл.

Показатель реакционной способности третичной С—Н связи ИПБ определяли по уравнению:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = \frac{W_o}{[RH]\sqrt{W_i}},$$

где [RH] — концентрация ИПБ, моль/л; W_i — скорость инициирования АИБН:

$$W_i = k_i\,[\text{АИБН}],$$

[АИБН] — концентрация инициатора, моль/л; k_i — константа инициирования для АИБН (справочное значение $k_i = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ при 70 °С).

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что использование NHPI и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов повышает реакционную способность третичной С — Н связи по сравнению с АИБН примерно в 1,6—2 раза. В этих же пределах изменяется и начальная скорость окисления W_o. Катализаторы, имеющие электронноакцепторные заместители в ядре NHPI в процессе окисления, проявляют бóльшую активность, чем инициатор АИБН, однако по сравнению с NHPI и его метильными аналогами малоэффективны.

Для определения условий, обеспечивающих высокие конверсию ИПБ и селективность образования ГП ИПБ, были проведены исследования процесса окисления ИПБ в присутствии как ГП ИПБ, так и АСК в интервале 110—130 °С.

Окисление осуществляли на установке проточно-замкнутого типа, за ходом реакции следили по поглощению кислорода. По окончании реакции продукты окисления анализировали на содержание гидропероксида йодометрическим методом и затем рассчитывали селективность процесса образования ГП ИПБ.

Таблица 1

Зависимость скорости окисления (W_o), и показателя реакционной способности ($k_2 / \sqrt{k_6}$) изопропилбензола от природы азотсодержащих катализаторов

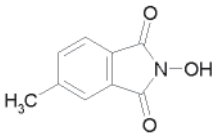
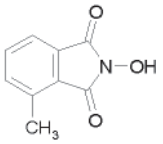
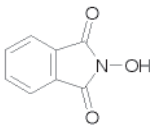
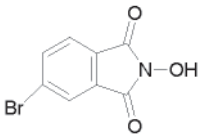
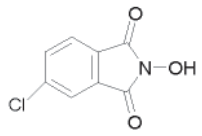
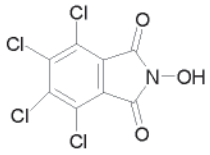
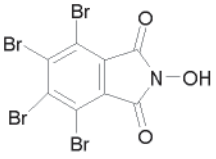
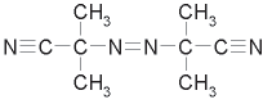
Катализатор/инициатор	$W_o \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$(k_2 / \sqrt{k_6}) \cdot 10^3$, л/(моль·с)$^{1/2}$
 4-метил-*N*-гидроксифталимид	15,99	10,1
 3-метил-*N*-гидроксифталимид	15,39	9,72
 *N*-гидроксифталимид	12,58	8,15
 4-бром-*N*-гидроксифталимид	9,76	6,16
 4-хлор-*N*-гидроксифталимид	8,34	5,27
 тетрахлор-*N*-гидроксифталимид	7,65	4,83
 тетрабром-*N*-гидроксифталимид	8,18	5,17
 Азо-*бис*-изобутиронитрил	7,92	5,07

Таблица 2

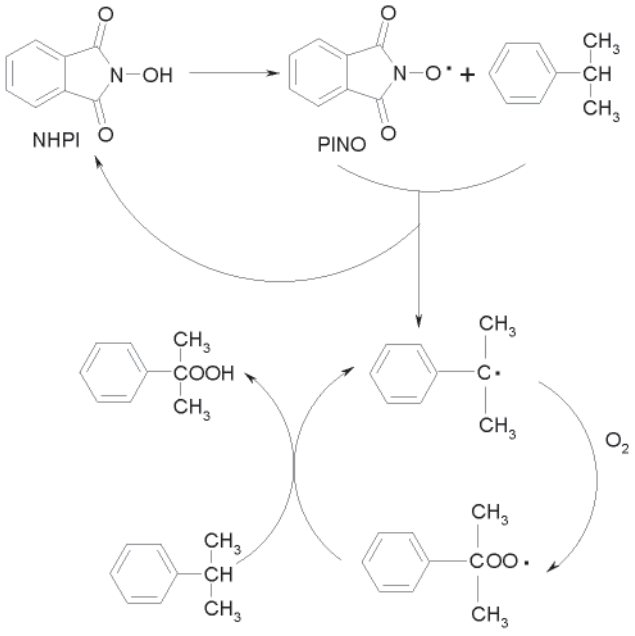
Влияние температуры и природы инициатора и азотсодержащего катализатора на процесс жидкофазного окисления изопропилбензола

№ опыта	*t*, °C	$\tau_р$, ч	Инициатор/ катализатор	Концентрация ГП ИПБ в продуктах окисления, мас.%	Селективность образования ГП ИПБ, %	Средняя скорость образования ГП ИПБ, мас.%/ч
1	110	3	ГП ИПБ	12,3	93,0	4,10
2	120	3	ГП ИПБ	20,9	92,0	6,97
3	130	3	ГП ИПБ	21,9	90,0	7,30
4	110	3	NHPI	37,2	92,0	12,40
*5**	110	3	NHPI	35,0	91,7	11,67
6	120	2,5	NHPI	47,9	95,0	19,16
7	120	2,5	АИБН	24,6	91,0	9,84
8	120	2,0	4-Me- NHPI	48,6	94,0	24,30

* Повторное использование катализатора NHPI без дополнительной его регенерации.

Как видно из схемы и табл. 2, использование NHPI и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов (Me-NHPI) позволяет при сохранении высокой селективности образования ГП ИПБ (90—95 % и выше) накопить за 2—3 ч до 50 % гидропероксида. При этом скорость образования ГП ИПБ достигает 19—24 мас.%. Согласно из табл. 2 (опыт *5*), повторное использование N-гидроксифталимида не приводит к существенному снижению показателей процесса и косвенно доказывает, что N-гидроксифталимид является катализатором процесса. На роль N-гидроксифталимида в качестве катализатора указывают японские [4] и отечественные [5, 6] авторы.

Рассматривая механизм действия NHPI можно предположить, что NHPI — источник фталимидо-N-оксильного радикала (PINO), который отщепляет атом водорода от третичной С—Н связи ИПБ с образованием изопропильного радикала. Последний взаимодействует с молекулярным кислородом, с образованием пероксидного радикала, который ведет далее цепь реакции по схеме, приведенной ниже.



Указанные каталитические системы с успехом были использованы при окислении этилбензола, циклогексилбензола и его алкильных производных (циклогексилтолуола, изопропилциклогексилбензола, циклогексил-*о*-, *п*-, *м*-ксилолов) до соответствующих гидропероксидов. При кислотном разложении гидроперксидов циклогексилбензола и его алкильных производных могут быть получены разнообразные (алкил)фенолы совместно с циклогексаноном. Новизна данного технологического решения подтверждена патентами РФ [7—11].

Заключение

Изучено жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии N-гидроксифталимида. Установлено, что его использование в количестве 2—3 мас.% повышает скорость окисления изопропилбензола в два раза по сравнению со стандартными условиями процесса. При 120—130 °С за 2—3 ч реак-

ции конверсия изопропилбензола составляет 40—50 % при селективности образования гидропероксида 90—95 %. Учитывая масштабы производства фенола, решение проблемы интенсификации процесса окисления ИПБ с использованием N-гидроксифталимида за счет повышения скорости реакции и конверсии углеводорода при сохранении высокой селективности образования гидропероксида, может существенно повлиять на экономические показатели процесса.

Литература

1. *Брагинский О.Б.* // Мировая нефтехимическая промышленность / М.: Наука, 2003.
2. *Ананьева Е.А., Егорова Е.В., Ларин Л.В.* // Вестник МИТХТ. 2007. Т.2. № 2.
3. *Ларин Л.В., Егорова Е.В., Ананьева Е.А.* // Вестник МИТХТ. 2008. Т.3. № 3.
4. *Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T.* // Adv. Synth. Catal. 2001. Vol. 343. P. 393—427.
5. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* // Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology // by Taylor & Francis Group. 2005. P. 207—211.
6. *Опейда И.А., Компанец М.А., Кущ О.В.* // Нефтехимия, 2009. Т 49. № 5. С. 409—412.
7. Пат. 2365581 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексилтолуола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
8. Пат. 2366649 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексилизопропилбензола / Г.Н.Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова. 2009.
9. Пат. 2366650 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексил-о-ксилола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
10. Пат. 2370487 (РФ). Способ получения гидропероксида циклогексил-п-ксилола / Г.Н.Кошель, Е.А. Курганова, Е.В. Смирнова. 2009.
11. Пат. 2378253 (РФ). Способ получения гидропероксида этилбензола / Г.Н.Кошель, Е.В. Смирнова, Е.А. Курганова. 2009.

УДК 542.943-92

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НА СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{10}–C_{13} ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ (TS-1)

© 2010 г. **С.М. Данов, А.Е. Федосов, А.В. Лунин**

Дзержинский политехнический институт Нижегородского государственного технического университета им Р.Е. Алексеева

Введение

Известно достаточно способов каталитического окисления углеводородов с использованием энзимов [1], металлокомплексных катализаторов [2]. Процессы окисления углеводородов и других органических соединений с использованием в качестве окислителя пероксида водорода приобретают в последнее время все более широкое распространение в качестве основного пути прямого синтеза ценных кислородсодержащих соединений. Наиболее перспективными катализаторами окисления углеводородов служат микро- и макропористые материалы — синтетические или природные титансодержащие цеолиты [3]. Одним из важнейших преимуществ использования H_2O_2 в качестве

Данов С.М. *– докт. техн. наук, зав. кафедрой ТОВ. Тел.: (8313) 34-71-66.*

Федосов А.Е. *– канд. хим. наук, ст. преподаватель. Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169. E-mail: fedosov_alex@rambler.ru.*

Лунин А.В. *– аспирант кафедры ТОВ. Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169.*