УДК 542.943.2 + 547.268.1

КАТАЛИЗАТОР «СИЛИКАЛИТ ТИТАНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ» ДЛЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОКАТЕХИНА И ГИДРОХИНОНА

© 2014 г. **С.М. Данов**[1], **С.В. Орехов**[1], **А.Е. Федосов**[1], **М.Е. Федосова**[1], **А.И. Шишкин**[2]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

[2] ОАО «Авиабор», г. Дзержинск, Нижегородская обл.

Введение

Титансодержащий цеолит — силикалит титана TS-1 — проявляет высокую каталитическую активность во многих процессах окисления органических веществ с участием пероксида водорода: в окислении *н*-углеводородов, гидроксилировании аренов, эпоксидировании олефинов, окислении тиоэфиров, аммоксимировании кетонов и ряде других важных процессов органического синтеза [1—3].

Использование силикалита титана в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления в настоящее время не получило широкого распространения вследствие малого размера частиц силикалита титана (200—400 нм) [4] и необходимости введения дополнительных трудоемких и энергоемких стадий выделения катализатора из реакционной массы и его регенерации. Кроме того, отсутствуют простые малозатратные способы получения укрупненных каталитических частиц (гранулы, кольца, сферы) для использования в высокопроизводительных реакторах со стационарным слоем катализатора, обладающих одновременно высокой каталитической активностью и удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, не меняющимися в процессе синтеза.

Описанные в литературе немногочисленные способы получения укрупненных каталитических частиц можно разделить на несколько групп: прессование порошка силикалита титана, нанесение порошка силикалита титана на различные носители, экструдирование смесей силикалита титана с органическими и неорганическими связующими, капсулирование в полимерных матрицах.

Основным недостатком катализаторов, полученных прессованием порошка силикалита титана, является относительно низкая механическая прочность, поскольку отсутствуют какие-либо взаимодействия между частицами прессуемого материала, что приводит к быстрому разрушению (размыванию) каталитической системы в условиях процесса при использовании в реакторах со стационарным слоем катализатора [5].

Получение укрупненных каталитических частиц силикалита титана методом нанесения на носители сопряжено с рядом трудностей, среди которых следует отметить сложность выбора подходящего носителя: с одной стороны, он должен быть химически инертным к компонентам реакционной системы, а с другой стороны, образовывать систему, стойкую к вымыванию силикалита титана. Нанесение силикалита титана на различные поверхности может осуществляться за счет взаимодействия гидроксиль-

Данов С.М. *– д-р техн. наук, зав. кафедрой ТОВ Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. Тел.: (8313) 34-71-66*

Орехов С.В. *– аспирант той же кафедры того же университета. Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169. E-mail: orekhov807@gmail.com*

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

Федосова М.Е. *– аспирант той же кафедры того же университета. Тел.: (8313) 34-71-66, доб. 169. E-mail: mfedosova@mail.ru*

Шишкин А.И. *– ведущий специалист новых производств и установок ОАО «Авиабор». Тел.: (8313) 24-97-45. E-mail: alex_sh86@inbox.ru*

ных групп кристаллов цеолита с поверхностными гидроксильными группами подложки (кремнезема) с образованием связей Si—O—Si [6].

В работе [7] предлагается способ нанесения слоя наночастиц силикалита титана на сферические гранулы SiO_2 с использованием вспомогательных органических компонентов с получением структуры наподобие «скорлупы куриного яйца». Такая каталитическая система была испытана в процессе окисления стирола водным раствором пероксида водорода. В ходе процесса наблюдалась низкая конверсия пероксида водорода и быстрая дезактивация катализатора продуктами реакции. Авторами [8] предложен идентичный способ нанесения пленки силикалита титана на пористые гранулы α-Al_2O_3. При каталитических испытаниях в процессе гидроксилирования фенола также наблюдалась низкая конверсия пероксида водорода и быстрая дезактивация каталитической системы. Следует отметить, что гранулы силикалита титана, полученные нанесением на подложки из оксидов кремния и алюминия, непригодны для процессов окисления фенола пероксидом водорода, поскольку в большей степени способствуют протеканию побочного процесса разложения пероксида водорода и осмолению исходных веществ и продуктов реакции.

В работе [9] предлагается получать гранулы катализатора, содержащего силикалит титана, смешением силикалита титана, основы (оксид алюминия, силикагель), связующего вещества (метилгидроксицеллюлоза, полиспирты, фруктоза, пентаэритрит) с последующими формованием, сушкой и обжигом при 500—750 °С. При использовании оксида алюминия в качестве основы катализатора для процесса получения оксида пропилена в среде спирта наблюдается значительное снижение селективности по сравнению с порошковым катализатором, так как, обладая кислотными свойствами, оксид алюминия катализирует реакцию образования пропиленгликоля и алкоксипропанолов. Другой метод нанесения силикалита титана на носители включает многократную обработку подложки, обладающей «сотовой» структурой, суспензией силикалита титана (50—90 г TS-1 на 100 г воды) с последующими сушкой и прокаливанием [10]. Как показывает практика, подобные структуры склонны к быстрому вымыванию активного компонента в условиях процесса и обладают низкой механической прочностью. Метод нанесения силикалита титана на полиуретановую основу, предложенный в [11], заключается в пропитке носителя реакционной массой, полученной гидролизом тетраэтилортосиликата в водном растворе тетрапропиламмоний гидроксида с добавлением спиртового раствора тетрабутилортотитаната и гидротермальным синтезом. После промывки и выжигания полиуретановой основы при 550 °С получают каркасный катализатор, который показывает высокую активность в процессе получения оксида пропилена, однако в ходе процесса наблюдается быстрое разрушение каркаса катализатора.

Наиболее перспективным является способ экструдирования смесей силикалита титана с различными органическими и неорганическими связующими. В большинстве случаев формовочная смесь состоит из порошка силикалита титана (активного компонента), неорганического связующего (матрицы), обеспечивающего механическую прочность получаемых частиц, и органических добавок, облегчающих процесс экструзии и являющихся порообразователями. В качестве неорганических связующих могут использоваться различные модификации оксидов алюминия и кремния, гидроксид алюминия, а также их смеси, цеолиты и минералы природного и искусственного происхождения [12].

Неорганические связующие могут применяться как в твердой или жидкой форме, так и в виде суспензии [13]. Основным требованием, предъявляемым к связующим, является их химическая инертность в процессах окисления фенола пероксидом водорода. Однако большинство применяемых в настоящее время неорганических связующих (оксид кремния, оксид алюминия и др.) обладают кислотными центрами, на которых протекают реакции неэффективного разложения пероксида водорода и осмоления [14].

Наиболее перспективным среди способов формования силикалита титана, на наш взгляд, является капсулирование активного компонента в полимерных матрицах, поскольку многообразие полимерных матриц позволяет выбрать те, которые будут абсолютно инертны в условиях конкретного процесса. Кроме того, капсулирование в полимерных матрицах может быть осуществлено различными способами, приводящими к образованию материала с необходимыми свойствами.

В настоящее время известен целый ряд способов капсулирования дисперсного компонента в

полимерной матрице: распылительная сушка, распылительное охлаждение, напыление на носитель, распределение фаз и коацервация, осаждение из жидкой фазы, инъекционное внедрение в поры в качестве покрытия, капсулирование в псевдоожиженном слое, осаждение из паровой фазы, полимеризация *in-situ*, межфазная полимеризация *in-situ* и др.

Недостатком вышеописанных способов является использование большого количества вспомогательных реагентов, что удорожает процесс получения укрупненных частиц силикалита титана. Кроме того, ограничены возможности варьирования размера получаемых гранул.

Исходя из литературных и экспериментальных данных, с учетом перспективы развития способов формования силикалита титана нами был разработан способ капсулирования TS-1 катализатора с использованием полимерных матриц на основе полипропилена, полиэтилена, полистирола и их сополимеров.

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы, представляющей собой полимерный композиционный материал, в котором в качестве дисперсной фазы используется порошок силикалита титана, отдано предпочтение методу экструзии, способному обеспечивать достаточно равномерное распределение катализатора в объеме каталитической системы.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора

Порошкообразный силикалит титана получали согласно методике, описанной в [15]. Капсулирование силикалита титана в полимерной матрице проводили следующим образом: силикалит титана смешивали с гранулами соответствующего полимера в массовом соотношении (0,7÷1)/1, добавляли толуол в массовом соотношении полимер : толуол, равном 1 : 2, и выдерживали при перемешивании в течение 30 мин при температуре 90 °С для набухания полимера. Полученную массу экструдировали, сушили при температуре 120—130 °С в течение 3 ч и измельчали (диаметр гранул 1,5 мм).

Методы исследования

Структурные характеристики TS-1, исходного и капсулированного в полимерные матрицы, исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре Perkin-Elmer 221. ИК-спектры образцов в таблетках KBr записывали в области 400—4000 $см^{-1}$.

Изучение морфологии образцов катализатора и распределения частиц силикалита титана в полимерной матрице проводилось на оптическом микроскопе Axioskop 40A Pol.

Прочность гранул капсулированного силикалита титана определяли с помощью Testometric WinTest analysis M350-10AT.

Методика каталитических испытаний

Эксперименты по определению каталитической активности в реакции окисления фенола пероксидом водорода (ПВ) проводили в условиях непрерывности на лабораторной установке в интегральном реакторе, близком к модели идеального вытеснения, со стационарным слоем капсулированного силикалита титана. Реактор представлял собой стеклянную термостатируемую трубку (внутренний диаметр — 10 мм, длина —160 мм), условно разделенную на три зоны: центральная часть трубки заполнена гранулами катализатора (объем загрузки катализатора 9,4 $см^3$), а нижняя и верхняя части — кольцами Фенске. Объемная скорость подачи реакционной смеси (мольное соотношение фенол/ПВ равно 4,0) составляла 0,4 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Согласно предварительным исследованиям связующих свойств полипропилена, полиэтилена, полистирола и их сополимеров, для капсулирования силикалита титана лучшими из изученных материалов являются полистирол (ГОСТ 20262—86) и полипропилен 22015-16 (ГОСТ 26996—86), обладающие высокой химической стойкостью по отношению к реакционной массе и высокими прочностными свойствами. Кроме того, эти полимеры обладают высокой устойчивостью к водяному пару, что особенно важно для процесса регенерации катализатора с целью удаления продуктов осмоления. Используя различные типы полимеров, можно изменять тип и распределение пор, а следовательно, изменять доступность активных центров для реагентов, что подтверждают полученные с помощью оптической микроскопии изображения (рис. 1).

При использовании методики приготовления катализаторов, основанной на экструдировании смеси полимера и силикалита титана, особое внимание необходимо уделять соотношению дисперсной фа-

Таблица 1
Механическая прочность образцов

Образец		Полимерная матрица	Содержание силикалита титана, мас.%	Механическая прочность, МПа
1	А	Полистирол ГОСТ 20262–86	30	38,0
	Б		50	36,4
	С		60	20,0
2	А	Полипропилен 22015-16 ГОСТ 26996–86	30	36,3
	Б		50	33,3
	С		60	25,0

зы и наполнителя. Наши предыдущие исследования показали, что высокое содержание силикалита титана в полимерной матрице (более 50 мас.%) способствует образованию неоднородных областей, что негативно сказывается на механической прочности образцов [16]. В табл. 1 представлены результаты исследования механической прочности образцов с различным содержанием силикалита титана на основе полистирола (ГОСТ 20262—86) и полипропилена 22015-16 (ГОСТ 26996—86).

Каталитические свойства систем TS-1/полистирол и TS-1/полипропилен были исследованы в реакции окисления фенола пероксидом водорода в проточном реакторе. Для испытаний были выбраны образцы с высокой механической прочностью и высоким содержанием активного компонента — силикалита титана (1Б, 2Б). Результаты каталити-

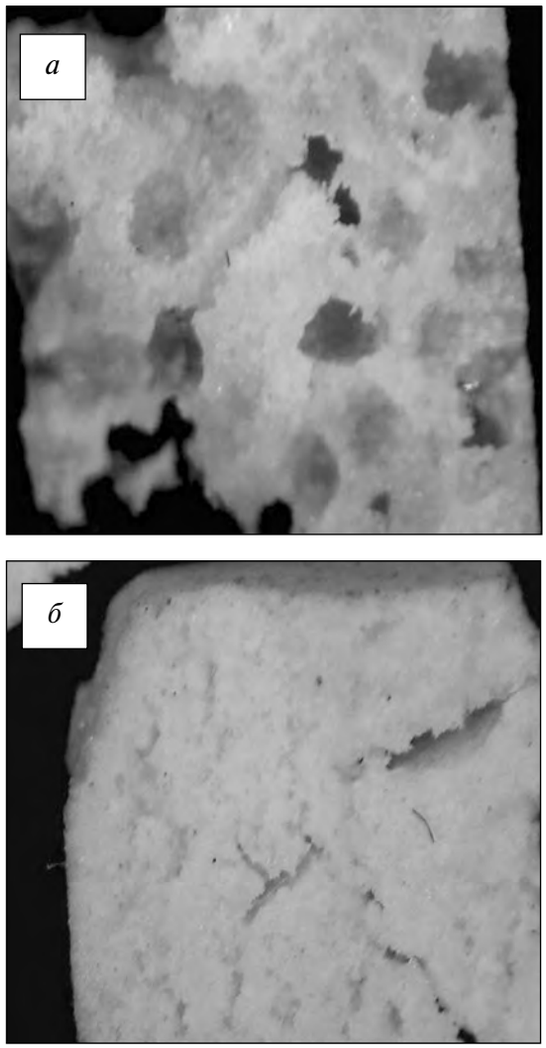

Рис. 1. Электронные снимки образцов 50%TS-1/полистирол (*а*) и 50%TS-1/полипропилен (*б*) (200-кратное увеличение)

Таблица 2
Результаты окисления фенола пероксидом водорода в присутствии TS-1/полистирол и TS-1/полипропилен*

Образец	Селективность**, мол.%			Степень превращения H_2O_2, мол.%	Содержание продуктов осмоления, мол.%
	Пирокатехин	Гидрохинон	Бензохинон (смесь изомеров)		
1Б	30,4	33,9	5,3	88,5	20,5
2Б	37,3	53,1	1,5	100,0	13,0

* Условия проведения реакции: мольное соотношение фенол/ПВ – 4,0, объемная скорость подачи реакционной смеси – 0,4 мл/мин, 80 °С.
** Селективность рассчитана на общее количество прореагировавшего H_2O_2.

Таблица 3

Сравнение показателей каталитических процессов окисления фенола пероксидом водорода: промышленного (с использованием порошкового TS-1) и разработанного (на основе TS-1, иммобилизованного в полипропиленовой матрице)

Показатель процесса	Катализатор	
	Порошковый TS-1 (EniChem)	TS-1/полипропилен (2Б)
Степень превращения H_2O_2, мол.%	100	100
Степень превращения фенола, мол.%	20–30	25,9
Селективность по H_2O_2, мол.%	80–90	92
Содержание продуктов осмоления, мол.%	12	13
Пирокатехин/гидрохинон, (масс./масс.)	1,1–1,2	0,7

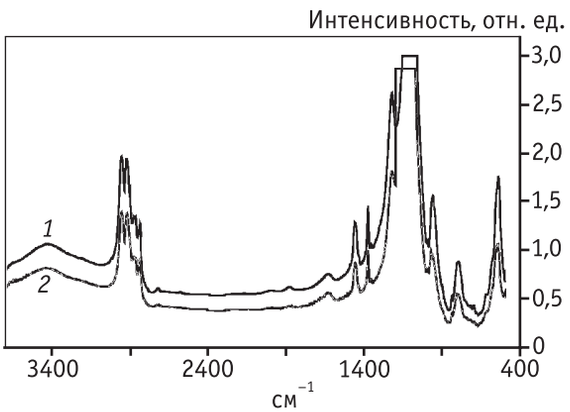

Рис. 2. ИК-спектры образцов 2Б: свежего (*1*) и после 200 ч работы (*2*) в реакции окисления фенола пероксидом водорода

ческих испытаний представлены в табл. 2. Хорошо видно, что селективность реакции по пирокатехину и гидрохинону зависит от природы полимерной матрицы. Так, продуктов смолообразования в присутствии образца 1Б, полученного на основе полистирола, образуется примерно в 1,5 раза больше, чем в присутствии образца 2Б, полученного на основе полипропилена. В то же время селективность по гидрохинону в 1,5 раза выше в присутствии образца 2Б по сравнению с образцом 1Б. Можно предположить, что это связано с различием текстурных свойств материалов (главным образом, диаметр пор), способных существенно влиять как на доступность активного компонента для реагентов, так и на стерические ограничения для образующихся продуктов реакции.

Устойчивость систем «TS-1/полимерная матрица» к воздействию реакционной среды была изучена на примере катализатора 2Б. ИК-спектры образцов — свежего и проработавшего в течение 200 ч в реакции окисления фенола пероксидом водорода — приведены на рис. 2. Хорошо видно, что спектр образца после длительного каталитического эксперимента не изменился, что может указывать на высокую стабильность катализатора в условиях агрессивной реакционной среды.

В настоящее время промышленная технология получения гидрохинона и пирокатехина базируется на применении в качестве катализатора порошкообразного катализатора — силикалита титана TS-1 — в периодических условиях [17]. Результаты сравнения разработанного и промышленно эксплуатируемого процессов (промышленная установка совместного получения пирокатехина и гидрохинона, EniChem, Милан) представлены в табл. 3. Согласно полученным данным, образец 2Б, полученный на основе полипропилена, с содержанием активного компонента 50 % можно рассматривать как перспективный катализатор для использования в промышленности. Неоспоримым достоинством полученного катализатора является возможность промышленной организации непрерывного процесса, что значительно снизит эксплуатационные затраты за счет исключения энергоемкой стадии выделения катализатора из реакционной массы.

Заключение

В работе продемонстрирован метод синтеза новых каталитических систем на основе силикалита титана (TS-1), иммобилизованного в полимерной матрице (полипропилене, полиэтилене, полисти-

роле и их сополимерах), для жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода. Установлено, что лучшими связующими свойствами обладают полипропилен и полистирол. Изучены каталитические свойства систем TS-1/полипропилен и TS-1/полистирол: показано, что природа полимерной матрицы влияет на смолообразование и на селективность реакции по гидрохинону и пирокатехину. Сравнение каталитических свойств TS-1/полипропилен с промышленным аналогом указывает на возможность его промышленного использования в непрерывном производстве гидрохинона и пирокатехина со значительным улучшением технико-экономических показателей.

Литература

1. *Grieneisen J.L., Kessler H., Fache E., Le Govic A.M.* // Microp. Mesopor. Mater., 2000. Vol. 37. № 3. P. 379—386.
2. *Liang X., Mi Z., Wang Y., Wang L., Zhang X., Wu W., Min E., Fu S.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol., 2004. № 79. P. 658—662.
3. *Halasz I., Mukesh A., Senderov E., Marcus B.* // Catal. Today, 2003. Vol. 81. P. 227—245.
4. *Huybrechts D.R.C., Buskens P.L., Jacobs P.A.* // J. Mol. Catal, 1992. Vol. 71. P. 129—147.
5. *Liu H., Lu G., Guo Y., Guo Y., Wang J.* // Chem. Eng. J., 2006. Vol. 116. P. 179—186.
6. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: пат. 4859785 US 07/075688: заявл. 20.07.1987, опубл. 22.08.1989.
7. *Wang X., Zhang X., Wang Y., Liu H., Wang J., Qiu J., Ho H., Han W., Yeung K.* // Chem. Eng. J., 2011. № 175. P. 408—416.
8. *Wang X., Zhang X., Liu H., Yeung K., Wang J.* // Chem. Eng. J., 2010. Vol. 156. P. 562—570.
9. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: пат. 6849570 США US 10/204305: заявл. 21.03.2001, опубл. 01.02.2005.
10. Catalyst based on zelolite, use and epoxidation method in the presence of this catalyst: пат. 6603027 США US 09/555454: заявл. 23.11.1998, опубл. 05.08.2003.
11. *Kim W.J., Kim T.J., Ahn W.S., Lee Y.J., Yoon K.B.* // Catal. Lett., 2003. Vol. 91. № 1—2. P. 123—127.
12. *Li G., Wang X., Yan H., Liu Y., Liu X.* // Appl. Catal. A: Gen., 2002. Vol. 236. P. 1—7.
13. Process for the production of a titanium silicalite shaped body: пат. 6849570 США US 10/204305: заявл. 21.03.2001, опубл. 01.02.2005.
14. *Serrano D.P., Sanz R., Pizarro P., Moreno I., de Frutos P., Blazquez S.* // Catal. Today, 2009. Vol. 143. P. 151—157.
15. US 4410501, B01J 29/00 (20060101), 18.10.83.
16. *Данов С.М., Федосова М.Е., Федосов А.Е.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 2. С. 235—242.
17. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications, eds. M.G. Clerici and O.A. Kholdeeva, JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013. P. 526.