

На правах рукописи

Орехов Сергей Валерьевич

**Разработка научных основ
совместного производства катехола и
гидрохинона**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре «Технология органических веществ» ФГБОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Данов Сергей Михайлович
заведующий кафедрой «Технология органических веществ»
ФГБОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт
(филиал) Нижегородского государственного технического
университета им. Р.Е. Алексеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кошель Георгий Николаевич
Профессор кафедры общей и физической химии ФГБОУ
ВПО «Ярославский государственный технический
университет»

кандидат химических наук

Рыбин Александр Геннадьевич

Директор ООО «Лаборатория метакриловых мономеров»
г. Дзержинск Нижегородской обл.

Ведущая организация: Государственный научный центр РФ Открытое акционерное общество «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова», г.Москва

Защита состоится «__» _____ 2014 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д212.204.02

Д.В.Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 1,4-Дигидроксибензол (далее гидрохинон (ГХ)) и его производные используются в фотографической технике (литография, рентгеновские пленки), резиновой промышленности (N-алкил-п-аминофенолы, диалкил-п-фенилендиамины), как ингибиторы полимеризации (метоксигидрохинон), промежуточные продукты при получении красителей и пигментов (диметиловый эфир гидрохинона), антиоксидантов в пищевой промышленности (2-трет-бутил-гидрохинон, 2-трет-бутил-2-метоксифенол), сельскохозяйственных химикатов (Chloroneb, Fluazifor-butyl), модификаторов полимеров, лекарственных препаратов.

1,2-Дигидроксибензол (далее катехол (КТ)) в химической промышленности и сопутствующих отраслях используется в качестве исходного сырья: из него производят гваякол, вератрол, ванилин и его производные. При помощи КТ был освоен синтетический метод получения некоторых разновидностей катехоламина с нейротрасмиттерными и гормональными свойствами, таких как адреналин, эпинефрин, норэпинефрин, допамин. В сельском хозяйстве производные КТ находят применение в виде инсектицидов (Furadan, Baygon (Bayer)). Продукты, полученные путем C-алкилирования КТ, применяются в качестве ингибиторов полимеризации при производстве стирола и 1,3-бутадиена. Ввиду отсутствия производства КТ и ГХ в России спрос на эти продукты полностью удовлетворяется за счет импорта.

В настоящее время основными промышленными методами получения КТ и ГХ являются методы, основанные на окислении диизопропилбензола кислородом воздуха с образованием гидроперекисей с их последующим разложением, окислении фенола водными растворами пероксида водорода (ПВ) на различных катализаторах, окислении анилина диоксидом марганца в присутствии серной кислоты. Анализ литературных данных показал, что все вышеуказанные способы имеют ряд существенных недостатков: многостадийность, сложность аппаратного оформления, использование дорогостоящих и токсичных вспомогательных материалов, большое количество образующихся отходов, относительно низкие показатели процесса (конверсия исходного сырья, выход продуктов).

Цель работы состояла в разработке новой эффективной технологии получения КТ и ГХ жидкофазным окислением фенола водным раствором ПВ на капсулирован-

ном силикалите титана, позволяющей получать продукты высокого качества с малыми затратами. При этом были решены следующие задачи: разработана рецептура и технология получения формованного катализатора ДП-3 и его модификаций на основе силикалита титана, изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления фенола в периодических и непрерывных условиях, построена кинетическая модель получения КТ и ГХ в непрерывных условиях на разработанном катализаторе, найдены оптимальные условия проведения процесса, разработана принципиальная технологическая схема получения КТ и ГХ.

Научная новизна. Разработана новая каталитическая система для процесса окисления фенола водным раствором ПВ, обладающая высокой активностью и селективностью. Способ формования порошкообразного силикалита титана в укрупненные гранулы защищен патентом РФ.

Изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором ПВ на капсулированном силикалите титана в непрерывных условиях. Определены оптимальные условия синтеза КТ и ГХ.

Изучены кинетические закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором ПВ на капсулированном силикалите титана. Получена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Практическая значимость. Разработан новый способ и предложено аппаратурное оформление процесса формования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера.

На основании полученных данных по кинетике и закономерностям реакций окисления фенола 30%-ным водным раствором ПВ с использованием воды в качестве растворителя на формованном силикалите титана, данных по равновесию жидкость-жидкость, жидкость-пар и жидкость-твердое в исследуемых системах исходных веществ и продуктов реакции разработана новая технология совместного получения КТ и ГХ жидкофазным окислением фенола водным раствором ПВ на гетерогенном катализаторе – формованном силикалите титана.

Предложена принципиальная технологическая схема получения КТ и ГХ. На основе проведенных исследований разработаны исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения КТ и ГХ, мощностью 10 тонн в год. По-

казано, что себестоимость продуктов, получаемых по разработанной технологии на 5-50% ниже, чем по действующим технологиям.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: «Нижегородская сессия молодых ученых», Технические дисциплины (2013г.), «Международный год химии» (Казань, 2011г.).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 5 работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст изложен на 120 страницах, включает 35 рисунков, 18 таблиц. Список литературы содержит 159 источников.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведено обоснование цели работы, сформулированы основные задачи работы.

В первой главе диссертации приведен обзор литературных данных по способам получения КТ и ГХ, рассмотрена сырьевая база получения исходных реагентов – объектов данной работы, сделаны выводы о существующих проблемах, сформулированы задачи исследования, позволяющие решить указанные проблемы.

Во второй главе обобщены результаты исследования процесса жидкофазного окисления фенола 30%-ным водным раствором ПВ на порошкообразном силикалите

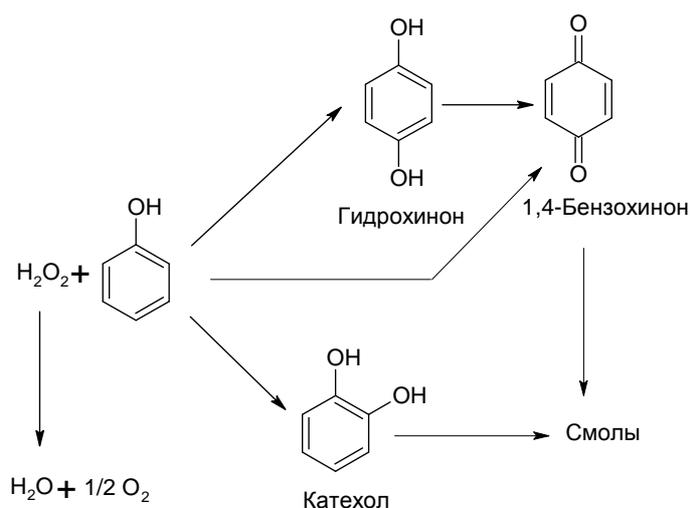


Рис.1. Реакции, протекающие при окислении фенола

титана с целью определения влияния природы растворителя, содержания катализатора в реакционной смеси, начального мольного соотношения фенол/ПВ, температуры на основные параметры процесса. Опыты проводили на лабораторной установке периодического действия.

Методом хромато-масс-спектрометрии было показано,

что основными продуктами окисления фенола водным раствором ПВ являются КТ, ГХ, 1,4-бензохинон (БХ) и продукты конденсации (смолы) (рис.1). Абсорбционным методом газового анализа обнаружен кислород, образующийся при разложении ПВ.

Природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс жидкофазного окисления водным раствором ПВ на силикалите титана. В изучаемых нами процессах растворитель играет роль гомогенизатора фенола и ПВ, обеспечивая их взаимодействие на поверхности твердого катализатора. Поэтому к выбору растворителя предъявляются определенные требования: он должен обладать хорошей растворяющей способностью (по отношению как субстрату, так и к ПВ), быть инертным в условиях реакции.

Экспериментальные зависимости начальной скорости процессов окисления от природы растворителя в координатах уравнения Лейдлера-Эйринга приведены на рис. 2. Следует отметить, что увеличение размеров молекулы растворителя пространственно затрудняет подход молекулы субстрата к активированному комплексу и его

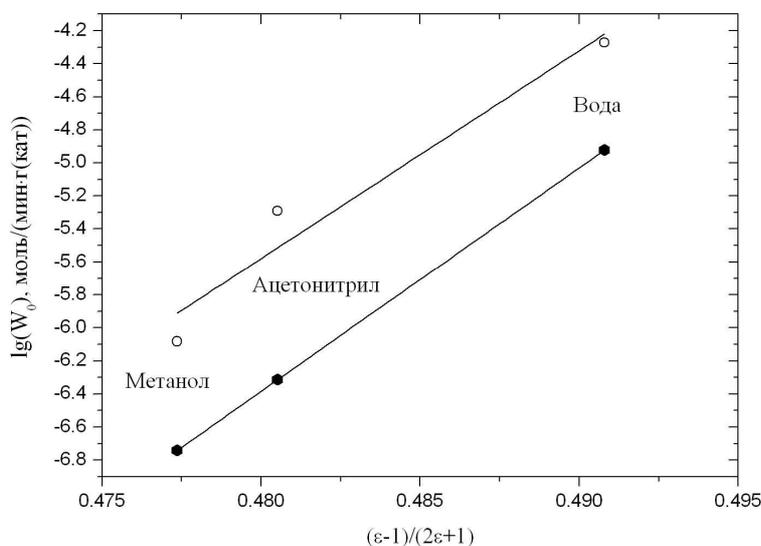


Рис.2. Зависимость начальной скорости процесса от типа растворителя при окислении фенола: ● - ГХ; ○ - КТ (температура 40⁰С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л)

обеспечивающая высокие значения скоростей образования целевых продуктов.

адсорбцию на поверхности и как следствие дальнейшие химические превращения с образованием продуктов реакции. Кроме того, ввиду повышения объема молекулы растворителя снижается скорость диффузии растворителя в порах катализатора, что приводит к снижению скорости и селективности процесса окисления.

Как видно из полученных данных для окисления фенола (рис. 2) наилучшим растворителем является вода,

Окисление фенола ПВ осуществляется на атомах титана, находящихся в тетракоординированном состоянии и протекает через образование активного пятичленного циклического Ti-гидропероксокомплекса. Растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса окисления, но и принимает активное участие в стабилизации Ti-гидропероксокомплекса, образованного молекулой ПВ и тетракоординированным атомом титана. В случае, когда реакция окисления протекает в среде протонного органического растворителя, например спиртов или воды, активный комплекс может стабилизироваться за счет водородной связи.

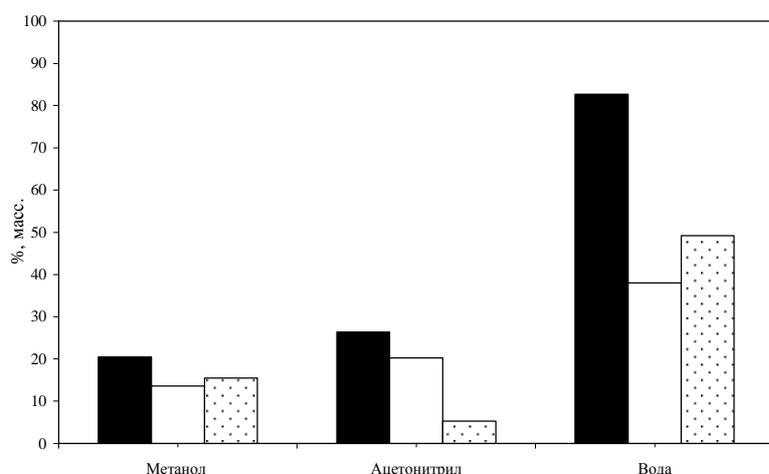


Рис. 3. Зависимость основных параметров процесса от типа растворителя при окислении фенола:  – селективность образования ГХ;  - селективность образования КТ; - степень превращения ПВ (температура 40⁰С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л).

природы растворителя: если в апротонных растворителях будет преобладать КТ, то в протонных – ГХ.

Для оценки влияния начального мольного отношения фенол/ПВ на основные показатели процессов окисления была проведена серия экспериментов, в которых начальное мольное отношение фенол/ПВ варьировали в широком диапазоне. Изменение начального мольного соотношения фенол/ПВ достигалось путем варьирования начальной концентрации ПВ, начальная концентрация фенола была одинаковой для

В ходе исследований было установлено, что растворитель оказывает влияние не только на скорость процессов окисления, но и на распределение продуктов реакции. На рис. 3 представлена зависимость основных параметров процесса окисления фенола от типа растворителя.

Распределение продуктов при окислении фенола в среде метанола, ацетонитрила и воды зависит от

всех экспериментов. Зависимость основных параметров окисления фенола водным раствором ПВ от начального мольного соотношения фенол/ПВ представлена на рис.4.

Из представленных данных видно, что при увеличении начального мольного соотношения фенол/ПВ с 0.5 до 4 происходит значительное увеличение степени превращения ПВ. Селективность образования КТ и ГХ возрастает при увеличении начального мольного соотношения фенол/ПВ. В тоже время селективность образования БХ снижается.

Необходимо отметить, что в условиях относительно высокой начальной концентрации ПВ (начальное мольное соотношение фенол/ПВ меньше 1.0) происходит ускорение побочных реакций разложения ПВ и смолообразования.

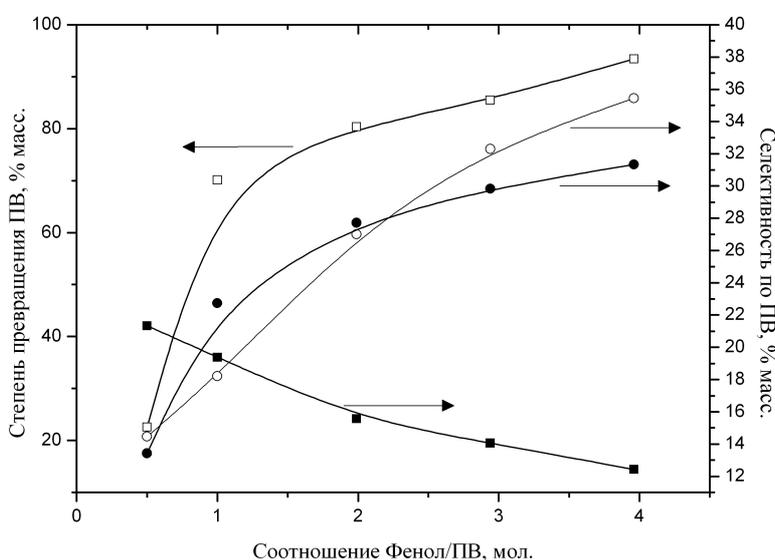


Рис. 4. Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от мольного соотношения фенол/ПВ : ■- селективность образования БХ; ○-селективность образования ГХ; ●-селективность образования КТ; □-степень превращения ПВ (температура 50⁰С, содержание катализатора 5.0 г/л).

Для оценки влияния температуры на основные показатели процессов окисления была проведена серия экспериментов в интервале температур 40-70 °С. С увеличением температуры резко возрастает степень превращения ПВ и фенола как за счет увеличения скоростей образования целевых продуктов, так и побочных реакций разложения ПВ и смолообразования. Рост степени превращения при-

Снижение содержания ПВ в начальной смеси способствует увеличению селективности в целевые продукты первичного окисления – КТ и ГХ. Таким образом, окисление фенола водным раствором ПВ целесообразно проводить в избытке фенола, поскольку в этих условиях достигаются максимальные значения выхода целевых продуктов.

Температура реакции окисления фенола водным раствором ПВ оказывает значительное влияние на процесс.

водит к увеличению выхода продуктов, однако с ростом температуры значительно снижается селективность, поскольку скорость протекания побочных реакций увеличивается быстрее, чем скорость окисления фенола.

Третья глава диссертации посвящена разработке способа капсулирования порошкообразного силикалита титана и оптимизации его состава для процесса окисления фенола водным раствором ПВ.

Использование порошкообразного силикалита титана в качестве катализатора окисления фенола водным раствором ПВ не позволяет организовать эффективный промышленный процесс, вследствие малого размера частиц силикалита титана (200-400 нм).

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 процессу экструзии, способному обеспечивать достаточно равномерное распределение дисперсной фазы в непрерывной фазе каталитической системы за счет смешения «в расплаве» и получение гранул необходимого размера и формы за счет различных конструкций формующей головки.

Наибольший интерес с точки зрения экономичности и эффективности способа формования катализатора представляют полимеры и сополимеры: полистирола, полиолефинов и полифторолефинов, полимеров (мет)акрилового ряда, полиэфиров и др.

Из всего многообразия связующих для капсуляции силикалита титана наилучшие результаты по окислению фенола в КТ и ГХ были получены при использовании полистирола по ГОСТ 20262-86 и полипропилена 22015-16 по ГОСТ 26996-86 (разработанные каталитические системы получили название ДП-3-1 и ДП-3-2, соответственно). Для увеличения поверхности катализатора был использован метод «физического» порообразования, за счет вытеснения летучего растворителя под действием повышенной температуры.

Механическая прочность образцов полученных при различном содержании силикалита титана на основе полистирола по ГОСТ 20262-86 и полипропилена 22015-16 по ГОСТ 26996-86 представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Механическая прочность образцов

№	Полимерная матрица	Содержание силиката титана, % масс.	Механическая прочность, кгс/см ²	Адсорбция аммиака, ммоль/г
1	А	Полистирол ГОСТ 20262-86	30	380
	Б		50	364
	С		60	200
2	А	Полипропилен 22015-16 по ГОСТ 26996-86	30	363
	Б		50	333
	С		60	250

Для каталитических испытаний были выбраны образцы, обеспечивающие высокую прочность и максимальное содержание активного компонента – силиката титана (1Б, 2Б). Испытания проводились на лабораторной установке непрерывного действия. Результаты каталитических испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты каталитических испытаний

№	Образец	Показатели процесса				
		Селективность по ПВ, %			Степень превращения ПВ, %	Содержание продуктов осмоления, %
		КТ	ГХ	БХ (смесь изомеров)		
1	1Б	30.4	33.9	5.3	88.5	20.5
2	2Б	37.3	53.1	1.5	100.0	13

* - Температура 80 °С, соотношение фенол/ПВ – 4.0 (мол.), нагрузка на катализатор – 10000 г(кат)·мин/л.

Данные каталитических испытаний хорошо коррелируются с данными по содержанию кислотных центров на поверхности катализатора (по адсорбции аммиака) (Таблица 1). Так, образцы на основе полистирола показывают увеличенное смолообразование – 20.5% против 13% у полипропилена.

Основным требованием для промышленного катализатора является устойчивость к реакционной массе. Проведенные исследования полученной каталитической системы в условиях воздействия реакционной массы в течение 200 часов показали полное сохранение тетракоординированной структуры титана в структуре силиката титана.

Реализованная в промышленности технология получения КТ и ГХ базируется на использовании порошкообразного катализатора силикалита титана (TS-1). При этом процесс осуществляется в периодических условиях. Результаты сравнения разработанного нами непрерывного и промышленно эксплуатируемого процессов представлены в таблице 3.

Анализируя данные по эксплуатации промышленной установки EniChem (Италия) по производству КТ и ГХ и данные по испытаниям полученных нами каталитических систем можно рекомендовать для практического применения. Неоспоримым достоинством новых катализаторов является возможность промышленной организации непрерывного процесса, что значительно снизит эксплуатационные затраты за счет исключения энергоемкой стадии выделения катализатора из реакционной массы и его регенерации.

Таблица 3.

Результаты сравнения промышленного катализатора и иммобилизованного в полипропиленовой матрице силикалита титана

№	Показатели процесса	Образец	
		Катализатор TS-1 (порошок) (EniChem)	Катализатор ДП-3-2Б
1	Степень превращения ПВ, %	99.9	99.9
2	Степень превращения фенола, %	20-30	25.9
3	Селективность по ПВ, %	80-90	92
4	Содержание продуктов осмоления, %	12	13
5	Соотношение КТ/ГХ, масс.	1.1-1.2	0.7

На основании проведенных исследований была предложена принципиальная технологическая схема получения гранулированного силикалита титана.

В четвертой главе представлены результаты исследования процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором ПВ на разработанных катализаторах – ДП-3-1Б и ДП-3-2Б в непрерывных условиях.

При исследовании области протекания процессов в интегральном реакторе было установлено, что в рассматриваемых системах степень превращения фенола не зависит от размера зерен катализатора и от объемной скорости подачи реакционной смеси при постоянном времени контакта.

Изучение влияния начального мольного соотношения фенол/ПВ на основные показатели процесса проводили при температуре 80°C. условное времени контакта - 10000 $\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$. Начальное мольное соотношение фенол/ПВ варьировалось в интервале 2-4. Изменение начального мольного соотношения фенол/ПВ достигалось путем варьирования начальной концентрации ПВ. Изучение влияния температуры на основные показатели процесса проводили при мольном отношении фенол/ПВ 4:1, варьируя температуру от 40 до 80 °C. Нагрузка на катализатор в экспериментах по изучению влияния температуры и начального мольного отношения реагентов на основные показатели процесса составляла 10000 $\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$

Анализ полученных данных показал, что общий вид кинетического уравнения совпадает для обоих типов катализаторов. Различные величины констант определяются характером влияния полимерной матрицы.

Кинетические эксперименты проводили при начальном мольном отношении фенол/ПВ от 0.5 до 4 в интервале варьирования температур от 30 °C до 90 °C при различных нагрузках на катализатор 3000 до 60000 $\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$. На основании экспериментальных данных полученных в безградиентных условиях можно констатировать, что введение добавок продуктов реакции в исходную смесь не оказывают влияние на кинетику процесса.

При выборе математической модели описания кинетики окисления фенола с учетом особенностей реакции, нами были приняты следующие допущения: поверхность катализатора квазиоднородна; адсорбцией фенола и воды на поверхности можно пренебречь; целевая реакция протекает между ПВ, адсорбированном на поверхности катализатора и фенолом, находящимся в растворенном состоянии; лимитирующей стадией является реакция на поверхности; побочные реакции протекают на поверхности катализатора.

При описании температурных зависимостей констант скорости реакций и адсорбционных коэффициентов использовали уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа, соответственно.

С учетом допущений кинетическая модель процесса окисления фенола будет иметь следующий вид:

Скорость образования ГХ

катализатор ДП-3-1Б

$$r_{\text{ГХ}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

катализатор ДП-3-2Б

$$r_{\text{ГХ}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Скорость образования КТ

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Скорость образования БХ

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

где $r_{\text{КТ}}$ – скорость образования КТ, (моль/мин·г); $r_{\text{ГХ}}$ – скорость образования ГХ, (моль/мин·г); $r_{\text{БХ}}$ – скорость образования БХ, (моль/мин·г); $r_{\text{ПВ}}$ – скорость расходования ПВ, (моль/мин·г); $r_{\text{Фенол}}$ – скорость расходования фенола, (моль/мин·г); k_1, k_2, k_3 – константы скорости образования ГХ, КТ, БХ, соответственно, ($\text{л}^2/(\text{мин} \cdot \text{г} \cdot \text{моль})$); k_4 – константа скорости расходования фенола, ($\text{л}^2/(\text{мин} \cdot \text{г} \cdot \text{моль})$); k_5 – константа скорости расходования ПВ, ($\text{л}/(\text{мин} \cdot \text{г})$); $b_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – адсорбционный коэффициент ПВ, л/моль.

Для оценки кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики окисления, были использован метод «дифференциальной эволюции» (differential evolution), реализованный в программном продукте Mathematica 5.0. В качестве критерия минимизации была выбрана относительная сумма квадратов невязок между экспериментальными и расчетными значениями концентраций компонентов реакционной смеси по всем экспериментальным точкам. Искомыми считались оценки констант, реализующие минимум суммы квадратов отклонений и удовлетворяющие полулогарифмической зависимости от обратной температуры.

Результаты математической обработки представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	Катализатор ДП-3-1Б	Катализатор ДП-3-2Б
k_1^0 , л ² /(мин·г·моль)	$1.26 \cdot 10^4$	$2.63 \cdot 10^4$
k_2^0 , л ² /(мин·г·моль)	$1.63 \cdot 10^5$	$7.55 \cdot 10^5$
k_3^0 , л ² /(мин·г·моль)	$4.51 \cdot 10^3$	$1.00 \cdot 10^4$
k_4^0 , л ² /(мин·г·моль)	$3.60 \cdot 10^3$	$3.79 \cdot 10^4$
k_5^0 , л/(мин·г)	$1.11 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
$b_{ПВ}^0$, л/моль	1.21	5.60
E_1 , кДж/моль	54.7	53.8
E_2 , кДж/моль	61.9	62.8
E_3 , кДж/моль	54.8	58.6
E_4 , кДж/моль	47.6	52.7
E_5 , кДж/моль	52.2	44.1
$Q_{ПВ}$, кДж/моль	3.0	1.0
$СКО$	$2.03 \cdot 10^{-11}$	$1.50 \cdot 10^{-11}$

Адекватность кинетической модели экспериментальным данным в каждом изотермическом эксперименте проверялась по статическому критерию Фишера.

На базе предложенных кинетических уравнений было проведено моделирование режимов работы реакционных узлов процессов получения КТ и ГХ. Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления стадий окисления, обеспечивающие наилучшие выходы товарных продуктов при степени превращения ПВ близкой к 100%, представленные в таблице 5.

Таблица 5

Технологические параметры процессов окисления

Показатель	Процесс синтеза ГХ и КТ
Катализатор	ДП-3-2Б
Растворитель	Вода
Содержание растворителя, % масс.	94
Соотношение реагентов, мол.	4
Температура, °С	80
Степень превращения ПВ, %	99.9
Выход товарного продукта, %	91
Нагрузка на катализатор, ч ⁻¹	0.3

В пятой главе рассмотрены вопросы выделения товарных КТ и ГХ из реакционной смеси.

Реакционная масса процесса жидкофазного окисления фенола ПВ содержит в своем составе фенол, воду, КТ, ГХ, БХ и продукты осмоления. На основании литературных данных было установлено, что в системе продуктов реакции имеется только один азеотроп фенол-вода, существующий в широком диапазоне давлений, что не препятствует выделению товарных продуктов - КТ и ГХ.

Для реализации классического метода выделения и очистки ГХ и КТ была использована схема, основанная на применении вакуумных ректификационных колонн с последовательным выделением каждого продукта. Предварительно был проанализирован обширный литературный материал по равновесиям жидкость-пар, жидкость-жидкое и жидкость-твердое для основных компонентов системы и определены недостающие параметры бинарного взаимодействия для уравнений NRTL (КТ-вода, ГХ-вода).

В шестой главе представлено описание принципиальной технологической схемы совместного получения КТ и ГХ жидкофазным окислением фенола водным раствором ПВ на гетерогенном катализаторе ДП-3-2Б в среде воды (рис. 5).

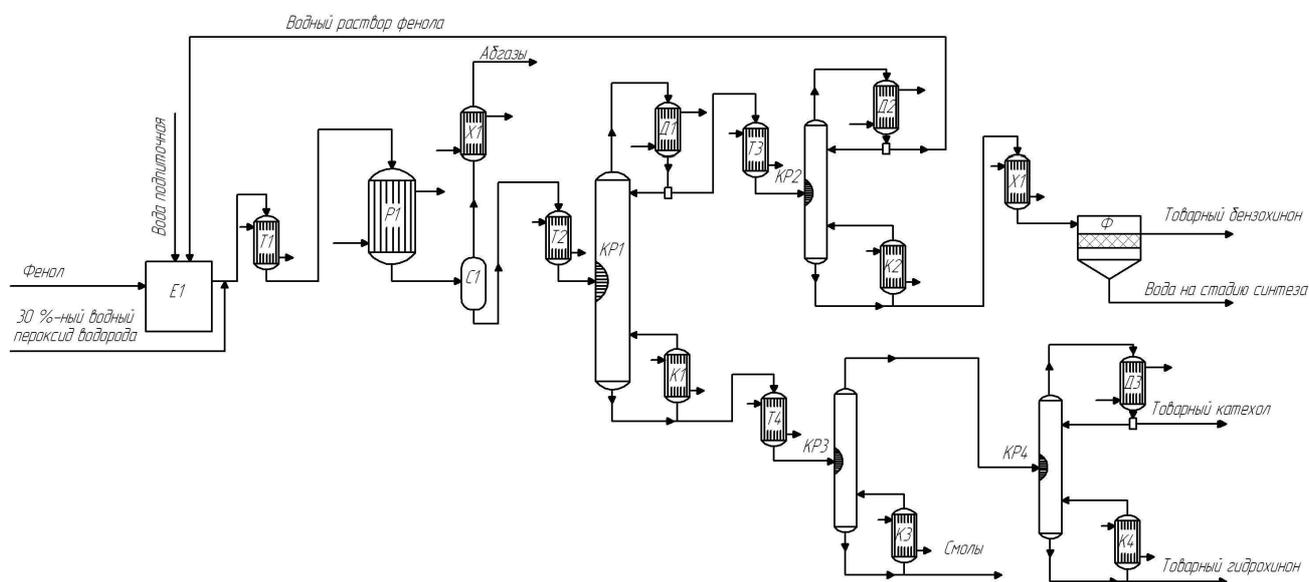


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения ГХ и КТ

E1 – смеситель; *Д1-3* – дефлегматоры; *КР1* – колонна отгонки азеотропа фенол-вода; *КР2* – колонна выделения БХ; *КР3* – колонна очистки от смол; *КР4* – колонна выделения товарных продуктов; *К1-4* – кипятильники; *П1-3* – теплообменники-подогреватели; *С1* – сепаратор; *Х1,2* – теплообменники-холодильники; Φ – фильтр.

Определение оптимальных режимов работы оборудования, материальных и энергетических балансов разработанных схем проводили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2. Было проведено несколько расчетов для различных вариантов технологических схем с различными параметрами работы оборудования с целью минимизации эксплуатационных затрат (прежде всего, энергетических), и соответствие получаемых продуктов требованиям мировых стандартов.

При оптимизации технологических схем были определены параметры работы оборудования опытно-промышленных установок мощностью 10т/год. Для сопоставления технико-экономических показателей производства КТ и ГХ, получаемых по различным технологиям, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну смеси КТ и ГХ. Анализ данных энергосырьевых издержек на производство показывает, что себестоимость продукции по разрабатываемой технологии на 5-50% ниже, чем для аналогичных продуктов, произведенных по имеющимся на данный момент технологиям.

В седьмой главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализа.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором ПВ в периодических условиях на порошкообразном катализаторе силикалите титана. Показано, что растворитель, содержание катализатора в реакционной массе, температура реакции и начальное мольное соотношение фенол/ПВ влияют как на скорость и суммарную селективность образования продуктов, так и на распределение продуктов в реакционной массе.

2. Разработана принципиальная технологическая схема получения капсулированного силикалита титана с использованием различных высокопористых полимерных носителей. Способ капсулирования силикалита титана защищен патентом РФ.

3. С использованием порошкообразного силикалита титана и полимерных носителей разработаны новые каталитические системы на основе полистирола и полипропилена применительно к процессу окисления фенола (ДП-3-1Б, ДП-3-2Б). Показано, что тип носителя позволяет регулировать как качественный, так и количественный состав продуктов окисления. Показано, что показатели, достигнутые при окислении фенола на катализаторе ДП-3-2Б, капсулированном в полипропиленовой матри-

це, превосходят показатели, полученные с использованием катализатора ДП-3-1Б.

4. Исследована кинетика процесса окисления фенола на разработанных катализаторах в непрерывных условиях. Найдены константы обобщенных кинетических моделей окисления фенола. Полученные кинетические уравнения для скоростей образования продуктов реакции и расходования исходных веществ адекватно описывают экспериментальные данные.

5. На основании проведенных экспериментов и анализа литературных источников определены необходимые для расчета технологического оборудования на стадии разделения реакционной массы данные по равновесию жидкость-твердое, жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах, образованных продуктами реакции.

6. Разработана высокоэффективная технология совместного производства КТ и ГХ, окислением фенола экологически чистым окислителем водным раствором ПВ на катализаторе ДП-3-2Б.

7. Проведена оценка основных экономических характеристик разработанной технологии и сравнение ее с существующими технологиями. Показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энерго-сырьевых затрат от 5 до 50%.

8. Разработаны исходные данные на проектирование укрупненной опытно-промышленной установки получения КТ и ГХ мощностью 10т/год.

Обозначения и сокращения

ГХ – гидрохинон; КТ – катехол; БХ – 1,4-бензохинон; ПВ – пероксид водорода; СКО – сумма квадратов отклонений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Данов С.М., Федосова М.Е., Федосов А.Е., Орехов С. В. Способ получения субстратов для синтеза важных фармацевтических препаратов // Международный год химии: Тез. докл. Международной конференции. Казань, 2011. – с.209.

2. Данов С.М., Федосова М.Е., Федосов А.Е., Орехов С. В. Разработка способа получения новой каталитической системы для высокоэкологичных процессов окисле-

ния // Тез. докл. XVIII Нижегородской сессии молодых ученых (технические науки) 2013. С. 223-225.

3. Способ капсулирования силикалита титана в полимерной матрице: пат. 2523547 Рос. Федерация. № 2013122521/04; заявл. 15.05.2013; опубл. 20.07.2014; Бюл. № 20.

4. Данов С. М., Орехов С. В., Федосов А. Е., Федосова М. Е. Исследование процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода на порошковом силикалите титана (TS-1) // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 4. С. 7-14.

5. Данов С.М., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В., Шишкин А.И. Катализатор «силикалит титана в полимерной матрице» для процесса совместного получения пирокатехина и гидрохинона // Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 39-44.