

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Орехов Сергей Валерьевич

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

05.17.04 – технология органических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Данов С.М.

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТЕХОЛА И ГИДРОХИНОНА	7
1.1 Процесс получения гидрохинона окислением анилина	8
1.2 Процесс получения катехола щелочным гидролизом о-хлорфенола	9
1.3 Процесс получения гидрохинона разложением дигидропероксида п-диизопропилбензола	9
1.4 Процессы получения катехола и гидрохинона окислением фенола и бензола «зелеными» окислителями	10
1.5 Процесс получения катехола из каменноугольной смолы и продуктов термической переработки твердых топлив	12
1.6 Метод получения катехола и гидрохинона из биосырья	13
1.7 Другие методы получения катехола и гидрохинона	16
1.7.1 Метод получения гидрохинона из ацетилена и монооксида углерода	16
1.7.2 Электрохимический метод получения катехола и гидрохинона	16
1.8 Сырьевая база производства ароматических кислородсодержащих соединений	18
1.9 Постановка задачи	21
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПОРОШКООБРАЗНОМ СИЛИКАЛИТЕ ТИТАНА	24
2.1 Механизм окисления фенола водным раствором пероксида водорода	25
2.2 Исследование процесса окисления фенола на гетерогенном катализаторе в периодических условиях	32
2.2.1 Исследование влияния природы растворителя	32

2.2.2 Исследование влияния соотношения реагентов	34
2.2.3 Исследование влияния температуры	36
2.2.4 Исследование влияния содержания катализатора	40
3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА КАПСУЛИРОВАНИЯ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	43
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ	52
4.1 Экспериментальное исследование закономерностей процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях	55
4.2 Построение кинетической модели, моделирование процесса получения катехола и гидрохинона	60
5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ТОВАРНЫХ КАТЕХОЛА И ГИДРОХИНОНА	68
5.1 Основные аспекты стадий выделения и очистки катехола и гидрохинона	68
5.2 Изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза катехола и гидрохинона	69
6 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОХИНОНА И КАТЕХОЛА	76
6.1 Разработка и оптимизация технологической схемы получения гидрохинона и катехола	76
6.2 Результаты сравнения технико-экономических показателей предлагаемой технологии с используемыми производствами-аналогами	79
7 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ	84

7.1 Исходные вещества	84
7.2 Методика приготовления порошкообразного силикалита титана	84
7.3 Исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов	85
7.4 Исследование процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода	86
7.4.1 Методика проведения экспериментов на лабораторной установке периодического действия	86
7.4.2 Методика проведения экспериментов на лабораторной установке непрерывного действия	88
7.4.3 Методика определения массовой доли пероксида водорода в реакционной массе	90
7.4.4 Методика идентификации и газохроматографического анализа продуктов окисления фенола водным раствором пероксида водорода	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96
ПРИЛОЖЕНИЯ	110

ВВЕДЕНИЕ

1,4-Дигидроксибензол (далее гидрохинон (ГХ)) и его производные используются в фотографической технике, резиновой промышленности, как ингибиторы полимеризации, промежуточные продукты при получении красителей и пигментов, антиоксидантов в пищевой промышленности, сельскохозяйственных химикатов, 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 катехола был освоен синтетический метод получения некоторых разновидностей катехоламина с нейротрансмиттерными и гормональными свойствами, таких как адреналин, эпинефрин, норэпинефрин, допамин. В сельском хозяйстве производные катехола находят применение в виде инсектицидов (Furadan, Baygon (Bayer)). Продукты, полученные путем С-алкилирования катехола применяются в качестве ингибиторов полимеризации при производстве стирола и 1,3-бутадиена.

Ввиду отсутствия производства катехола и гидрохинона в России спрос на эти продукты полностью удовлетворяется за счет импорта.

В настоящее время основными промышленными методами получения гидрохинона и катехола 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).

Наибольший интерес в данной области представляют технологии, основанные на использовании экологически чистых окислителей: молекулярного кислорода или пероксида водорода (ПВ). Кроме того, на наш взгляд, особый интерес в качестве возможного катализатора процессов окисления представляет силикалит титана. О перспективности его использования свидетельствует, в частности, разработка и промышленная реализация в последние годы ряда новых крупнотоннажных процессов органического синтеза (оксида пропилена, катехола и гидрохинона, циклогексаноксима).

Настоящая работа посвящена разработке новой технологии получения гидрохинона и катехола жидкофазным окислением фенола водным раствором пероксида водорода на гетерогенном титансодержащем катализаторе с улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с известными способами получения. При этом были решены следующие задачи: разработана рецептура и технология получения формованного катализатора на основе силикалита титана; изучены основные кинетические и физико-химические закономерности процесса жидкофазного окисления фенола в периодических и непрерывных условиях; найдены оптимальные условия проведения процесса; предложена принципиальная технологическая схема получения гидрохинона и катехола; выданы исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения гидрохинона и катехола.

Разработанный катализатор защищен патентом РФ.

1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТЕХОЛА И ГИДРОХИНОНА

Гидрохинон 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, Fluazifop-butyl), модификаторов полимеров, лекарственных препаратов [1-6].

Катехол в химической промышленности и сопутствующих отраслях используется в качестве исходного сырья: из него производят гваякол, вератрол, ванилин и его производные. При помощи катехола был освоен синтетический метод получения некоторых разновидностей катехоламина с нейротрасмиттерными и гормональными свойствами, таких как адреналин, эпинефрин, норэпинефрин, допамин. В сельском хозяйстве производные катехола находят применение в виде инсектицидов (Furadan, Baygon (Bayer)). Продукты, полученные путем C-алкилирования катехола применяются в качестве ингибиторов полимеризации при производстве стирола и 1,3-бутадиена [7-9].

1,4-Бензохинон (далее бензохинон (БХ)), образующийся в качестве побочного продукта по разрабатываемой технологии, находит применение в качестве ингибитора полимеризации, при аналитическом определении аминокислот и синтезе некоторых лекарственных препаратов.

Ввиду отсутствия производства гидрохинона в странах СНГ спрос на этот продукт полностью удовлетворяется за счет импорта. Россия импортирует гидрохинон в основном из Франции (Rhodia), а Украина – из Японии (Mitsui Chemicals) и Китая (Lockhart Chemical Co. Ltd). Объем потребления в России в настоящее время составляет 250-300 тонн, а в Украине – 10-20 тонн [10]. Мировое производство гидрохинона и катехола оценивается на уровне 75 тыс. тонн в год и

неуклонно растет, так за 2011-2012 г. Mitsui Chemicals и Rhodia увеличили мощности по производству гидрохинона на 20 % [11].

В настоящее время основными промышленными методами получения гидрохинона и катехола являются методы, основанные на окислении диизопропилбензола кислородом воздуха с образованием гидроперекисей с их последующим разложением, окислении фенола водными растворами пероксида водорода на различных катализаторах, окислении анилина диоксидом марганца в присутствии серной кислоты.

1.1 Процесс получения гидрохинона окислением анилина

Метод получения гидрохинона из анилина является первым процессом, внедренным в промышленность. Анилин на первой стадии подвергается окислению в среде серной кислоты, преимущественно двуокисью марганца с образованием 1,4-бензохинона. На второй стадии 1,4-бензохинон подвергается восстановлению различными восстановителями – железными стружками [12] или водородом. Общий выход гидрохинона по анилину составляет 85 %. Преимуществом данного метода является высокая чистота получаемого продукта.

Главными недостатками данного метода являются трудоемкая операция по выделению промежуточного продукта 1,4-бензохинона и образование большого количества отходов. Стадия окисления анилина представляет собой периодический процесс и, следовательно, является относительно трудоемкой. Использование марганцевой руды приводит к абразивному износу оборудования. Реакционная смесь после первой стадии помимо 1,4-бензохинона содержит неорганические соли, продукты вторичных и побочных реакций, а также шлам, содержащий непрореагировавшую двуокись марганца, сульфат марганца.

Количество побочных неорганических продуктов составляет 85 % от общей массы, что создает серьезную экологическую проблему при их утилизации [3].

1.2 Процесс получения катехола щелочным гидролизом о-хлорфенола

Катехол может быть получен гидролизом о-хлорфенола щелочным раствором гидроксида бария и гидроксида натрия. Барий извлекают в виде карбоната и возвращают в процесс путем переработки карбоната в гидроксид, что усложняет процесс. Были разработаны улучшенные процессы, в которых используется только гидроксид натрия. Так при использовании сульфата или гидроксида меди(II), мольного избытка раствора щелочи при 190 °С в медном автоклаве степень превращения о-хлорфенола достигает 96-99 %, а селективность по катехолу составляет 81-86 %. Реакционную смесь нейтрализуют серной кислотой, из которой затем извлекается фенол [13]. Промышленное производство катехола проводилось этим методом до 1973 г. [14].

1.3 Процесс получения гидрохинона разложением дигидропероксида п-диизопропилбензола

п-Диизопропилбензол получают путем алкилирования бензола пропиленом. п-Диизопропилбензол очищают ректификацией и окисляют воздухом в щелочной среде при 80-90 °С, получая дигидропероксид п-диизопропилбензола. Дигидропероксид выделяется из реакционной массы методами экстракции или кристаллизации, а затем разлагается при 60-80 °С в присутствии серной кислоты (0.2-1.0 %) в качестве катализатора. Выход гидрохинона по диизопропилбензолу достигает 80 %.

Существуют различные вариации по проведению стадии процесса разложения дигидропероксида п-диизопропилбензола: в хлорорганических растворителях [15, 16] и спиртах [17], использование в качестве катализатора анионообменных смол [18], серного ангидрида [19].

Анализ патентной информации показывает, что применение различных модификаций метода разложения дигидропероксида п-диизопропилбензола не

решает проблему образования значительных количеств токсичных органических отходов, загрязненных кислотами.

1.4 Процессы получения катехола и гидрохинона окислением фенола и бензола «зелеными» окислителями

Окисление фенола водным раствором пероксида водорода позволяет совместно получать катехол и гидрохинон. Rhone-poluenc процесс включает в себя окисление фенола надмуравьиной кислотой или смесью 70 %-ного водного раствора пероксида водорода с карбоновыми или минеральными кислотами, такими, как H_3PO_4 или HClO_4 при $90\text{ }^\circ\text{C}$ и низкой степени превращения фенола (менее 10 %). В качестве продуктов образуется катехол и гидрохинон в соотношении от 60:40 до 40:60 (% масс.). Суммарная селективность в оба продукта по пероксиду водорода достигает 85 – 90 % [20]. В аналогичном процессе (Brichima) окисление фенола проводится 60 %-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитических количеств солей железа и кобальта. Процесс проводится при $40\text{ }^\circ\text{C}$, суммарная селективность в оба продукта составляет 90 % при степени превращения фенола около 20 %. Соотношение продуктов катехол/гидрохинон может изменяться от 60:40 до 80:20 (% масс.) [21]. Недостатком данных способов является использование гомогенных катализаторов, необходимость введения стадии отмывки реакционной массы от катализатора.

Основанием для использования цеолитов в процессах гидроксирования фенола стало открытие в 1980-х силиката титана (TS-1) - синтетического цеолита из семейства ZSM, в котором некоторые атомы кремния замещены атомами титана в кристаллической решетке [22].

Так при использовании силиката титана в качестве катализатора гидроксирования фенола пероксидом водорода при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в среде ацетона при соотношении катехол/гидрохинон ~ 1.0 достигнут суммарный выход катехола и гидрохинона около 88 % по пероксиду водорода и 96 % по фенолу [23].

Соотношение катехол/гидрохинон может быть увеличено до 3.3 при проведении реакции в среде трет-бутилового спирта [24].

В настоящее время предложена широкая гамма каталитических систем для реализации процессов окисления фенола: германосиликаты [24], титаносиликаты [25], цирконосиликаты [26], оксид титана [27], фосфат циркония в среде уксусной кислоты [28], Cu–MCM-41 [29]. Однако ни один из предложенных катализаторов не обеспечивает высокий выход по гидрохинону.

В значительном количестве работ по получению гидрохинона и катехола предлагается использовать макропористые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами (Cu, Co, Mn и Fe). Szostak и его коллеги [30] установили, что замещением ионами переходных металлов атомов алюминия и фосфора в решетке $AlPO_4$ могут быть получены высокоактивные катализаторы гидроксирования фенола водным раствором пероксида водорода. Введение двухвалентных и трехвалентных катионов металлов, таких как Fe, Co или Mn значительно увеличивает конверсию пероксида водорода и внешнюю поверхность катализатора, что приводит к увеличению каталитической активности.

Среди материалов изученных до настоящего времени, только силикалит титана обеспечивает наилучшие показатели по селективности, соотношению получаемых продуктов и возможности регенерации катализатора [31-34].

Другое направление селективного получения гидрохинона и катехола – окисление бензола пероксидом водорода [35] и N_2O [36] при температуре 300 - 600 °C на цеолитах различного состава со структурой ZSM-5. Как указано авторами, использование в качестве окислителя N_2O позволяет получать гидрохинон и катехол с высокими выходами, но достаточно высокая температура процесса будет приводить к интенсификации процессов осмоления и, как следствие к дезактивации катализатора.

Иное направление прямого окисления бензола описывается в работе [37]. Окисление бензола проводят в присутствии солей меди либо пероксидом водорода, либо кислородом воздуха. В обоих случаях окисление осуществляется

по радикальному механизму и поэтому не может быть высокоселективным. Аналогичная картина наблюдается при окислении фенола реактивом Фентона [20].

1.5 Процесс получения катехола из каменноугольной смолы и продуктов термической переработки твердых топлив

Каменноугольная смола, сточные воды полукоксования углей, смолы пиролиза сланцев, гидрогенизаты, получаемые при переработке угля содержат значительные количества двухатомных фенолов. Поэтому товарными продуктами процесса переработки угля являются не только фенолы, крезолы и ксиленолы, но и двухатомные фенолы. Катехол методом ректификации выделяют в виде технической фракции [38].

Gerd Leston и др. [39] предложили оригинальный метод очистки катехола. Процесс заключается в обработке смеси двухатомных фенолов солями кальция, лития, магния и алифатическими эфирами с образованием комплекса с одним из фенолов. Этот комплекс затем выделяется и разлагается с образованием требуемого фенола.

David H. Duncan [40] разработали метод экстрактивной ректификации с использованием высококипящих многоатомных спиртов для извлечения катехола из высококипящей фракции двухатомных фенолов. На первой стадии катехол-насыщенную фракцию подвергают фракционной перегонке. Дистиллят состоит из смеси катехола и 3-метилкатехола с некоторым количеством примесей, а в кубе остается 4-метилкатехол с примесями. Следует отметить, что 3-метилкатехол имеет температуру кипения чуть выше, чем у катехола, но эта разница температур кипения не позволяет разделить их простой ректификацией. Дистиллят с первой стадии затем подвергается экстрактивной ректификации во второй колонне для отделения смеси 3-метилкатехола и катехола от примесей. Примеси отделяются сверху колонны, а в кубе остается смесь глицерина, 3-метилкатехола и катехола. Куб второй колонны подвергается дальнейшей экстрактивной дистилляции с

добавлением глицерина в третьей колонне. В дистиллят уходит 3-метилкатехол, а в кубе остается смесь глицерина и катехола. Куб из третьей колонны поступает в четвертую колонну, где происходит отделение катехола от глицерина.

Таким образом, процесс получения чистого катехола из продуктов переработки твердых топлив значительно осложняется из-за большого числа примесей. К недостаткам можно отнести сложность аппаратного оформления и использование большого числа вспомогательных веществ.

1.6 Метод получения катехола и гидрохинона из биосырья

Большинство методов получения гидрохинона имеют общую особенность – использование токсичных веществ. В последнее время появляются работы по получению катехола и гидрохинона из возобновляемого сырья.

Так, в работе Li W., Xie D., Frost J.W. [41] исследовали микробиологическую переработку D-глюкозы в катехол. Токсичность катехола значительно ограничивает его выход в микробиологическом синтезе. Например, катехол образуется с выходом 5 % под действием ферментативного катализа с использованием микроорганизмов *Escherichia coli*. При извлечении катехола из культуральной среды в процессе ферментации выход увеличивается до 7 %. Для исключения токсичного влияния катехола на микроорганизмы глюкоза под действием ферментативного катализа переводится в нетоксичные промежуточные продукты - 1,3,4-тригидрокси-6-оксоциклогексановую кислоту, 4,5-дигидрокси-3-оксоциклопент-1-ен-1-карбоновую кислоту и 3,4-дигидроксибензойную кислоту, которые химическим путем перерабатывались в катехол.

Сложность выделения этих полупродуктов из культуральной среды удалось обойти путем высокоэффективной химической дегидратации 1,3,4-тригидрокси-6-оксоциклогексановой кислоты и 4,5-дигидрокси-3-оксоциклопент-1-ен-1-карбоновой кислоты в культуральной среде с извлечением образовавшейся 3,4-дигидроксибензойной кислоты. После нагревания 3,4-дигидроксибензойной кислоты в водном растворе при 290 °C общий выход катехола из глюкозы через

химическую дегидратацию 1,3,4-тригидрокси-6-оксоциклогексановой кислоты и 4,5-дигидрокси-3-оксоциклопент-1-ен-1-карбоновой кислоты составил 25 и 30 %, соответственно. Прямой синтез 3,4-дигидроксибензойной кислоты из глюкозы под действием *E. coli* с последующим извлечением и химическим декарбоксилированием в воде при нагревании позволяет получать катехол с общим выходом по глюкозе 24 %. Извлечение 3,4-дигидроксибензойной кислоты из культуральной среды в процессе ферментативной переработки глюкозы позволяет увеличить выход катехола до 43 %.

T. Suzuki и др. [42] предложили метод получения катехола из (4S,5R,6S)-4,5,6-тригидрокси-2-циклогексен-1-она. В качестве исходного сырья используется 2,3,4,5-тетра-гидроксициклогексанон. 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанон – шестичленный карбоцикл получаемый из D-глюкозо-6-фосфата под действием ферментативного катализа [43].

Предлагаемый способ получения катехола протекает в несколько стадий, проводимых в одном аппарате. 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанон дегидрируется до (4S,5R,6S)-4,5,6-тригидрокси-2-циклогексен-1-она, который далее подвергается гидрированию и дегидратации до катехола. Процесс проводится в две стадии. Первая проводится под давлением водорода, а вторая в атмосфере азота. Так при использовании Pd/C в качестве катализатора гидрирования и цеолита HZSM-5 в качестве катализатора дегидратации, давлении водорода 0.3 МПа катехол образуется с общим выходом 57 %.

Ningqing Ran и др. [44] исследовали способ получения гидрохинона из глюкозы. На первой стадии под действием ферментативного катализа (*Escherichia coli*) глюкоза перерабатывается в хинную кислоту с общим выходом 20 %. На второй стадии хинная кислота подвергается окислительному декарбоксилированию с последующим дегидратированием промежуточного продукта 3(R),5(R)-тригидроксициклогексанона. Использование $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ и V_2O_5 в качестве катализатора окислительного декарбоксилирования хинной кислоты позволяет получать гидрохинон с выходом по хинной кислоте 91 % и 85 % соответственно.

Синтез гидрохинона из глюкозы через хинную кислоту состоит из 18 катализируемых ферментами стадий и одной химической стадии. Для синтеза гидрохинона из глюкозы через 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанон требуется 2 ферментативные стадии и 2 химические [45]. На первой стадии 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанон под действием нагревания в присутствии фосфорной кислоты превращается в 1,2,4-тригидроксибензол. На второй стадии 1,2,4-тригидроксибензол каталитически восстанавливается и дегидратируется в гидрохинон. Выход 1,2,4-тригидроксибензола по 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанону составляет 39 %, а выход гидрохинона по 1,2,4-тригидроксибензолу составляет 53 %.

Hideo Kitagawa и др. [46] запатентовали способ получения гидрохинона из 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанона, включающий в себя 4 стадии. На первой стадии 2,3,4,5-тетрагидроксициклогексанон дегидратируется в (4S,5R,6S)-4,5,6-тригидрокси-2-циклогексен-1-он, на второй стадии образуется 1,2,4-тригидроксибензол дегидрированием (4S,5R,6S)-4,5,6-тригидрокси-2-циклогексен-1-она, который на третьей стадии каталитически гидрируется в 4-гидроксициклогексан-1,3-дион, из которого при нагревании образуется гидрохинон на 4 стадии. Первая и вторая стадия протекают в одном аппарате, в водном растворе, выход 1,2,4-тригидроксибензола при 170 °C составляет 95 %. Выход 4-гидроксициклогексан-1,3-диона при 50 °C и Ni/Al₂O₃ в качестве катализатора гидрирования достигает 99 %. Выход гидрохинона на последней стадии составляет 83 %.

Общими недостатками синтеза гидрохинона и катехола из возобновляемых источников сырья являются необходимость строгого поддержания технологических параметров на стадии микробиологической переработки глюкозы, многостадийность, низкий общий выход продуктов.

1.7 Другие методы получения катехола и гидрохинона

1.7.1 Метод получения гидрохинона из ацетилен и монооксида углерода

Данный метод основан на реакции гидроформилирования ацетилен монооксидом углерода и водородом в присутствии различных катализаторов. Так при использовании дикарбонилхлорида родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, и смеси воды с изопропиловым спиртом в качестве растворителя при температуре 145-200 °С и давлении 690-950 атм. гидрохинон образуется с выходом 33 % по ацетилену [47]. При использовании катализатора тримерного тетракарбонила рутения $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ и 1,4-диоксана в качестве растворителя, температуре 150 °С и давлении 175 атм. гидрохинон образуется с выходом 29 % по ацетилену [48]. При использовании этого же катализатора и растворителя, не имеющего подвижных атомов водорода (тетрагидрофурана) с добавкой небольшого количества воды при температуре 250 °С и давлении 310 атм. гидрохинон образуется с выходом 59 % по ацетилену [49].

Недостатком данного метода является низкий выход гидрохинона и жесткие условия проведения процесса.

1.7.2 Электрохимический метод получения катехола и гидрохинона

Электрохимическое окисление может использоваться для прямого получения катехола и гидрохинона.

Ф. А. Keidel и др. [50] предложили электрохимический способ получения гидрохинона из бензола в одном электролизере, оборудованном ионно-проницаемой мембраной. Процесс протекает в две стадии: анодное окисление бензола до 1,4-бензохинона и катодное восстановление 1,4-бензохинона в гидрохинон. Бензол, диспергированный в водном анолите обогащается 1,4-бензохиноном в анодном пространстве. Далее насыщенный 1,4-бензохиноном

бензол отделяется от водного анолита, диспергируется в водном католите и поступает в катодное пространство. На катоде 1,4-бензохинон восстанавливается до гидрохинона. После этого бензол отделяется от водного католита и диспергируется в водном анолите. Гидрохинон извлекается из водного анолита по мере его накопления. Он также может извлекаться из бензола экстракцией водой и дальнейшей кристаллизацией. Используемые электролиты содержат от 5 до 10 % неорганических кислот (серная или фосфорная). Католит должен содержать ионы металлов переменной валентности для ускорения реакции восстановления 1,4-бензохинона (предпочтительно Cr^{2+} и Cr^{3+}). Средняя эффективность образования бензохинона по току на первой стадии достигает 52 %, а средняя эффективность восстановления бензохинона на второй стадии составляет 15 %. Главным недостатком данного метода является сложность аппаратурного оформления и высокие удельные затраты электроэнергии

Е.Е. Ferg и др. [51] изучали электрохимическое окисление фенола на микропористых PbO_2/Pb электродах в проточном реакторе. Основным продуктом электрохимического окисления фенола в среде воды и ацетонитрила с добавкой серной кислоты на микропористом PbO_2 аноде является 1,4-бензохинон, который восстанавливается на микропористом Pb катоде до гидрохинона. Общая селективность в продукты окисления при малой степени превращения фенола достигает 95 %, побочным продуктом является диоксид углерода. Увеличение степени превращения фенола приводит к повышенному образованию побочных продуктов таких, как малеиновая кислота и диоксид углерода.

Dane T. Cestarolli и др. [52] изучали окисление фенола на $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Pb}_{0.7-x}\text{Ti}_x\text{O}_y$ электроде в кислом водном растворе (HClO_4). В качестве основных промежуточных продуктов были обнаружены 1,4-бензохинон и гидрохинон. Конечными продуктами окисления были бензохинон, диоксид углерода, щавелевая, малеиновая, малоновая, и фумаровая кислоты.

J. Iniesta и др [53] изучали электрохимическое окисление фенола в растворе HClO_4 на алмазном электроде, допированном бором. При объемном электролизе при низкой плотности тока ($5 \text{ mA}/\text{cm}^2$), относительно высокой концентрации

фенола, низкой степени превращения, фенол окисляется в ароматические соединения (главным образом в бензохинон и в меньшей степени в гидрохинон и катехол). При высокой плотности тока количество гидроксильных радикалов, образованных на поверхности электрода возрастает, вследствие чего фенол напрямую окисляется в диоксид углерода.

Во всех случаях электрохимическое окисление осуществляется через образование радикальных частиц на поверхности электрода и по определению не может быть высокоселективным.

1.8 Сырьевая база производства ароматических кислородсодержащих соединений

Анализируя имеющиеся литературные данные о способах получения катехола, гидрохинона, можно сделать следующие выводы: классические технологии получения полифенолов характеризуются высокими энергетическими затратами, обусловленными жесткими условиями синтеза – высокой температурой и давлением, относительно низкой селективностью образования целевых продуктов и прочими существенными недостатками. С этой точки зрения, использование цеолитов в качестве катализаторов процесса окисления органическими и неорганическими пероксидами является перспективным направлением развития технологий получения полифенолов.

Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным катализатором окисления в мягких условиях на данный момент является титансодержащий цеолит – силикалит титана (TS-1). Титансодержащий цеолит силикалит титана TS-1 проявляет высокую каталитическую активность во многих процессах окисления органических веществ с участием пероксида водорода – гидроксिलировании аренов, окислении н-углеводородов, эпоксидировании олефинов, окислении тиоэфиров, аммоксимировании кетонов и ряде других важных процессах органического синтеза [54-57].

Использование силикалита титана в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления с целевым получением полифенолов в настоящее время не получило широкого распространения из-за отсутствия эффективной каталитической системы, позволяющей организовать непрерывный процесс.

В качестве окислителя в процессах получения полифенолов предпочтительно использование «экологически чистого», «зеленого» пероксида водорода, поскольку при его использовании в качестве побочных продуктов образуются только вода и кислород. Кроме того, пероксид водорода может быть получен различными методами с использованием наиболее доступного для каждого производителя сырья.

На данный момент основные объемы пероксида водорода вырабатываются антрахинонным способом. Основными стадиями антрахинонного способа получения пероксида водорода являются: стадия каталитического гидрирования замещенного антрахинона до соответствующего гидрохинона; стадия окисления гидрохинона в антрахинон кислородом с выделением пероксида водорода; стадия экстракции пероксида водорода водой из реакционной массы [58]. Процесс проводится в присутствии растворителей, индивидуальных для каждой ступени. Так, при гидрировании антрахинонов наиболее подходящими являются ароматические неполярные растворители, при окислении гидрохинонов – используются полярные растворители, чаще всего спирты и кетоны. Кроме того, могут использоваться смеси полярных и неполярных растворителей [59-65].

Антрахинонный способ с теми или иными особенностями на каждой из основных стадий реализован компаниями BASF, Degussa, Laporte Chem., Allied Chem. и др.

Стадия гидрирования антрахинонов в соответствующие гидрохиноны отличается для каждого производителя прежде всего типом используемого катализатора гидрирования, а, следовательно, условиями проведения процесса и типом реакционного узла. Так, в процессе BASF, используется суспендированный никель Ренея при 0.2 МПа и 30-36 °С, причем реактор представляет собой

емкостной аппарат, снабженный перемешивающими устройствами и фильтрующими элементами [66-69]. В процессе Degussa используются суспендированные каталитические системы на основе палладия, реакционный узел представляет собой совокупность колонных аппаратов, соединенных трубками разного диаметра. В целом, процесс Degussa обладает рядом преимуществ перед процессом BASF: более высокая конверсия водорода, легкость замены и регенерации катализатора [70-76]. На предприятиях Laporte Chem. процесс гидрирования осуществляется с суспендированным палладиевым катализатором в реакторах, снабженных трубками-эрлифтами и фильтрами [77-80]. Кроме того, наиболее простым способом, облегчающим стадию регенерации катализатора, гидрирования антрахинонов является процесс гидрирования со стационарным палладиевым катализатором, реализованный FMC Corp. [81, 82].

На стадии окисления в процессе BASF в качестве окислителя используется кислородо-азотная смесь, в процессах Degussa и Laporte Chem. – воздух [83-85]. Кроме того, эти процессы различаются типами используемых реакторов. На стадии экстракции пероксида водорода водой принципиальных различий не имеется [86, 87].

Компания Shell для получения пероксида водорода до 1980 года использовала изопропанольный способ, состоящий из трех ступеней: жидкофазное окисление 2-пропанола в ацетон в присутствии 0.5-1.0 % масс. пероксида водорода в качестве инициатора; гидрирование ацетона в 2-пропанол; экстракция пероксида водорода из реакционной массы водой. Выход пероксида водорода составляет 87-98 % [88, 89].

Электрохимические способы получения пероксида водорода имеют меньшее промышленное значение, чем антрахиноновый и изопропанольный способы. Наибольшее распространение получили способы Degussa-Weissenstein, Munchner и Riedel-Loewenstein.

В процессе Degussa пероксодисульфоновая кислота или пероксодисульфат аммония, полученные диафрагменным электролизом серной кислоты или сульфата аммония соответственно, подвергаются гидролизу. В процессе

Munchner электролиз проводится без диафрагмы, а пероксодисульфат аммония перед гидролизом подвергается превращению в пероксодисульфат калия. Все три способа характеризуются высокими энергетическими затратами и относительно низкими выходами пероксида водорода [90].

Наиболее перспективным способом получения пероксида водорода для применения в процессах жидкофазного окисления является прямой каталитический синтез из водорода и кислорода в среде метанола с использованием мембранного электролизера [91].

Сырьевой базой производства гидрохинона и катехола в России являются следующие предприятия производители фенола: ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ООО «Саратоворгсинтез», «Самараоргсинтез», ОАО «Омский каучук».

1.9 Постановка задачи

Исходя из проведенного анализа литературных данных, можно констатировать следующее: гидрохинон и катехол являются крайне ценным сырьем для многих отраслей химической промышленности, в частности, для производства пигментов и красителей, в качестве ингибиторов полимеризации; модификаторов полимеров; исходных веществ для синтеза лекарственных препаратов. На данный момент основными способами производства гидрохинона и катехола являются окисление анилина с последующим восстановлением 1,4-бензохинона, разложение дигиропероксидов диизопропилбензола, окисление фенола пероксидом водорода на различных катализаторах.

Известные способы получения катехола и гидрохинона имеют ряд существенных недостатков, среди которых основными являются: многостадийность процессов, использование дорогостоящих вспомогательных материалов, высокие энергетические затраты, связанные с необходимостью поддержания технологических параметров на стадиях синтеза и выделения, низкая активность и селективность применяемых катализаторов, относительно

низкие показатели процесса (конверсия сырья, выход целевых продуктов), сложность аппаратного оформления, связанная с использованием суспендированных катализаторов, трудность отделения и регенерации гомогенных катализаторов и ряд других, характерных для каждого процесса. В конечном итоге, все эти недостатки приводят к увеличению себестоимости получаемых продуктов.

Действующих производств гидрохинона и катехола в Российской Федерации на данный момент не имеется, весь спрос удовлетворяется за счет импорта.

Исходя из вышесказанного, с учетом постоянно возрастающих потребностей промышленности в данных продуктах, как в Российской Федерации, так и во всем мире, разработка новых способов получения гидрохинона и катехола является актуальной задачей.

Основными требованиями к вновь создаваемой технологии являются: сокращение числа стадий процесса, использование высокоактивного и селективного катализатора, сокращение энергетических и сырьевых затрат на стадии производства, простота аппаратного оформления процесса. Согласно мировым тенденциям в данной области, наиболее перспективным способом получения гидрохинона и катехола является окисление фенола водным раствором пероксида водорода – «экологически чистым» окислителем. Особый интерес в качестве катализатора процесса представляет силикалит титана (TS-1).

Использование порошкообразного силикалита титана TS-1 в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления фенола с целевым получением жирных гидрохинона и катехола в настоящее время не получило широкого распространения вследствие малого размера частиц силикалита титана и необходимости введения дополнительных трудоемких и энергоемких стадий выделения катализатора из реакционной массы и его регенерации.

Основными задачами данной работы являются:

- разработка простого и экономичного способа формования порошкообразного силикалита титана в гранулы подходящей формы и размера, обеспечивающего получение каталитической системы, стойкой к воздействию реакционной среды в течение длительного времени, обладающей высокой активностью и селективностью в непрерывном процессе жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода;

- изучение основных закономерностей процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанном капсулированном силикалите титана на лабораторной установке непрерывного действия, а именно, установление зависимостей основных показателей процесса (конверсия исходного сырья, селективность в целевые продукты, массовое отношение продуктов) от параметров процесса (температура, начальное мольное отношение фенол/пероксид водорода);

- изучение кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана и расчет на основании полученных закономерностей основного оборудования узла синтеза;

- изучение равновесий жидкость-жидкость, жидкость-пар и жидкость-твердое в системе исходных веществ и продуктов реакции и разработка на основе полученных данных энергоэффективной схемы выделения товарных продуктов из реакционной массы;

- разработка принципиальной технологической схемы получения гидрохинона и катехола жидкофазным окислением фенола водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана;

- оценка основных экономических характеристик разработанной технологии получения гидрохинона и катехола и выдача исходных данных на проектирование опытно-промышленной установки.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПОРОШКООБРАЗНОМ СИЛИКАЛИТЕ ТИТАНА

В данном разделе рассмотрены основные закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалите титана в периодических условиях. Изучено влияние природы растворителя, температуры, начального мольного соотношения фенол/пероксид водорода на основные показатели процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода (степень превращения пероксида водорода, степень превращения фенола, выход катехола, гидрохинона и 1,4-бензохинона, соотношение продуктов в реакционной массе, начальные скорости образования продуктов).

При жидкофазном окислении фенола водным раствором пероксида водорода на катализаторе - силикалите титана протекают следующие химические реакции (рисунок 2.1):

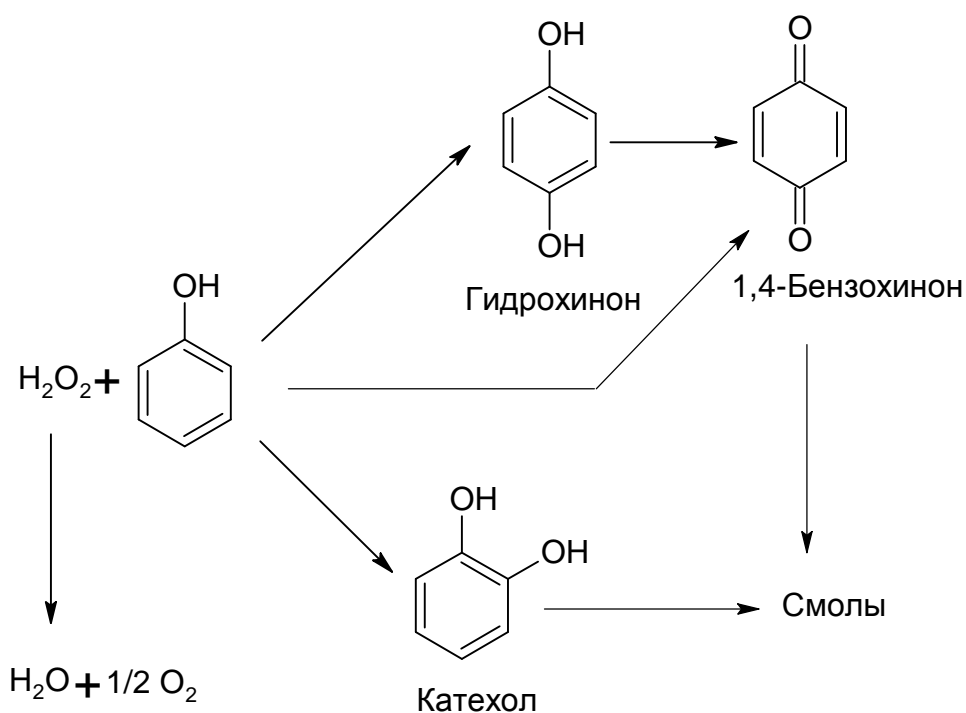


Рис. 2.1 Реакции, протекающие при окислении фенола

Методом хромато-масспектрометрии было показано, что основными продуктами окисления фенола водным раствором пероксида водорода являются гидрохинон, катехол, 1,4-бензохинон и продукты конденсации (смолы), методом газового анализа обнаружен кислород, образующийся побочным разложением пероксида водорода.

2.1 Механизм окисления фенола водным раствором пероксида водорода

В 1983 г. Тарамассо и др. [22] впервые синтезировали силикалит титана. После успешных каталитических экспериментов по окислению различных органических субстратов водными растворами пероксида водорода на катализаторе TS-1 и полученных многообещающих результатов были предложены различные варианты возможного механизма протекания реакций [92-95]. При исследовании механизмов протекания реакций особое внимание уделялось роли титана, находящегося в структуре цеолита [96-98]. Использование различных методов исследования (ИК-, УФ-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)) при изучении структуры силикалита титана позволили выявить наличие двух различных форм (рисунок 2.2): структуры тетракоординированного титана (А) и структуры, содержащие титанильные группы $Ti=O$ (В)

Belussi и др. методами ИК-спектроскопии и изотопного обмена показали, что в основном в кристаллической решетке титан находится в тетракоординированном состоянии. Структуры с группами $Ti=O$ могут образовываться в процессе реакции в результате гидролиза связей $Ti-O-Si$ в присутствии воды [99].



Рис. 2.2 Возможные формы координации в силикалите титана

Восcuti и др. методом УФ-спектроскопии установили, что помимо структур с группами Ti=O и тетракоординированной формы титана, возможно существование титана в виде гексакоординированной формы и TiO₂ (анатаза) [100].

Анализ литературных данных показал, что возможно существование двух вариантов механизма окисления фенола водным раствором пероксида водорода на силикалите титана.

1. *Механизм гетеролитического окисления.* В этом случае считается, что активными центрами протекания реакций являются атомы тетракоординированного титана (рисунок 2.2, структура А). При взаимодействии молекулы пероксида водорода с атомом титана образуется активный пятичленный гидропероксотитановый комплекс (рисунок 2.3, структура (S₁)). Существование комплекса (S₁) было подтверждено данными спектроскопических исследований, которые свидетельствуют о взаимодействии водного пероксида водорода и титановых центров катализатора TS-1: в видимом УФ-спектре появляется полоса поглощения 26000 см⁻¹, характерная для гидропероксогрупп [101, 102]; характеристическая полоса для тетракоординированного титана в ИК-спектре (960 см⁻¹) исчезает и появляется снова когда катализатор нагревают до 330 К [103].

В случае, когда реакция окисления протекает в среде протонного органического растворителя, например спиртов или воды, активный комплекс может стабилизироваться за счет водородной связи (S₂) (рисунок 2.3) [104].

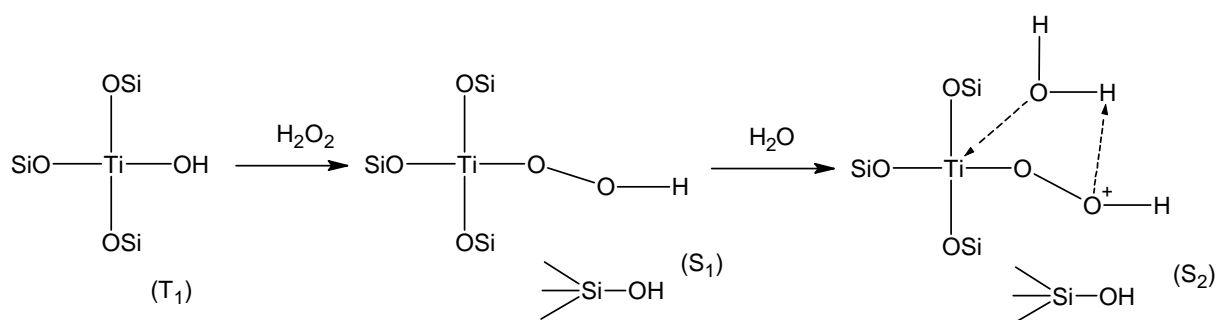


Рис. 2.3 Образование активного гидропероксотитанового комплекса, стабилизированного водой

Этот комплекс (S₂) значительно увеличивает размер активного центра титана, тем самым значительно сужая микропоры TS-1, что приводит к

геометрическим ограничениям приближающейся молекулы фенола. В случае, если ОН-группа молекулы фенола направлена от громоздкого активного центра (S_2), пара-положение в молекуле фенола ближе к активному центру, что приводит к образованию гидрохинона. Эта ориентация может быть дополнительно повышена, если фенольная ОН-группа образует водородные связи с ОН-группами растворителя, тем самым увеличивая молекулу фенола, что затрудняет перемещение молекулы фенола внутри поры, препятствуя окислению в орто-положение. Конкуренция между растворителем и молекулой фенола для координации с активным центром (S_1) является причиной образования катехола в протонном растворителе [105]. Механизм гидроксирования фенола в пара-положение представлен на рисунке 2.4.

Атом титана в активном комплексе (S_1) или (S_2) обладает свойствами кислоты Льюиса [106], в результате происходит поляризация связи О–О в пероксогруппе и на удаленном от атома титана атоме кислорода появляется частичный положительный заряд. Таким образом, в активном комплексе (S_1) или (S_2) на удаленном атоме кислорода появляется реакционный центр, со слабыми электрофильными свойствами, что в свою очередь приводит к поляризации связи С–Н в молекуле адсорбированного фенола (S_3) (рисунок 2.4).

Апротонные растворители, такие как ацетон и ацетонитрил не могут стабилизировать активный комплекс (S_1), что ограничивает образование пероксо-интермедиатов на активных центрах в порах TS-1. Таким образом в апротонных растворителях преобладает образование катехола на активных центрах внешней поверхности. Образование катехола возможно благодаря координации фенола с активным центром с образованием структуры (S'_2) (рисунок 2.5). Механизм окисления фенола в орто-положение представлен на рисунке 2.5. Распределение продуктов катехола и гидрохинона будет напрямую определяться типом используемого растворителя. Так в протонных растворителях преобладающим продуктом будет гидрохинон, протонный растворитель взаимодействует с переходными состояниями, дополнительно увеличивая их объем, тем самым, блокируя орто-гидроксирование.

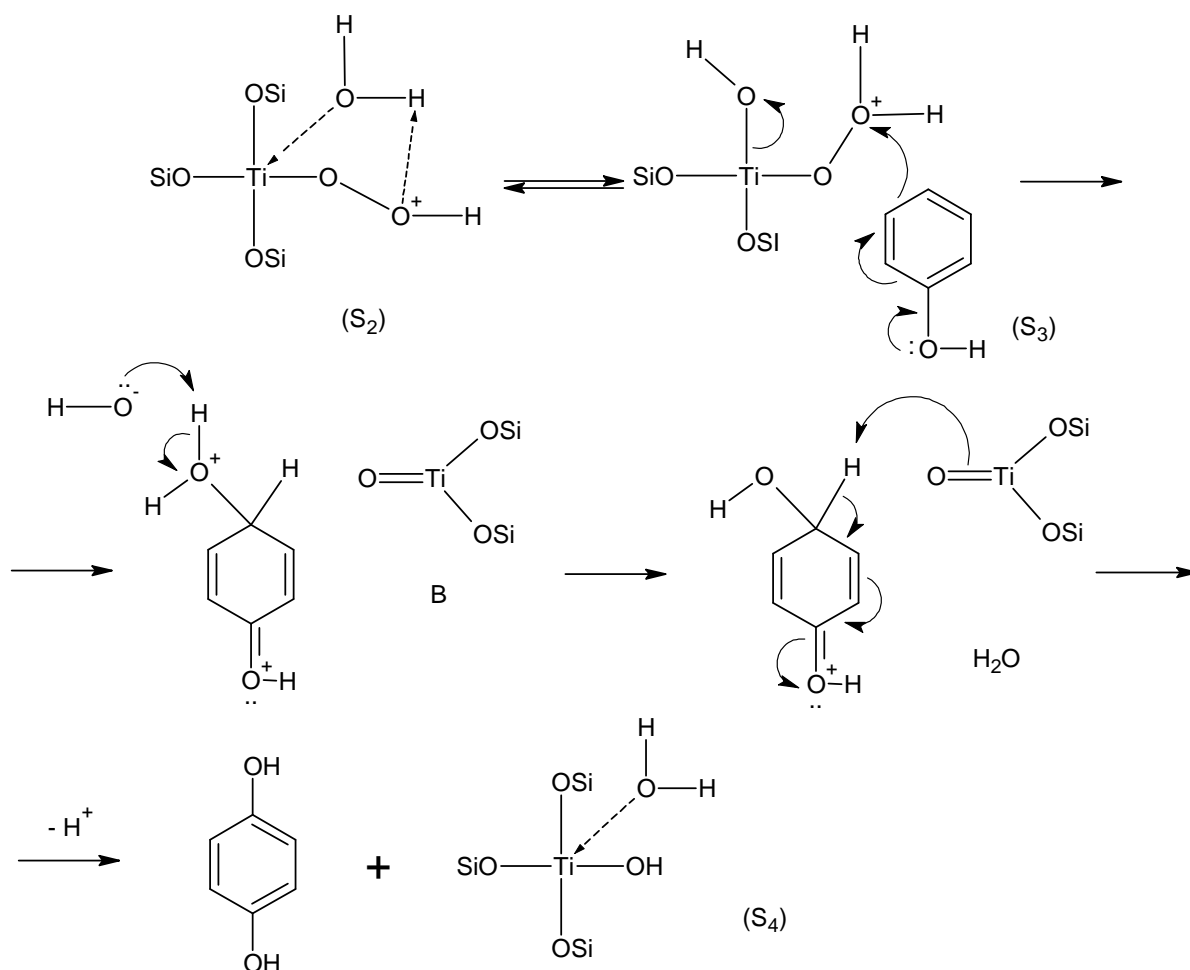


Рис. 2.4 Механизм гидроксилирования фенола в пара-положение

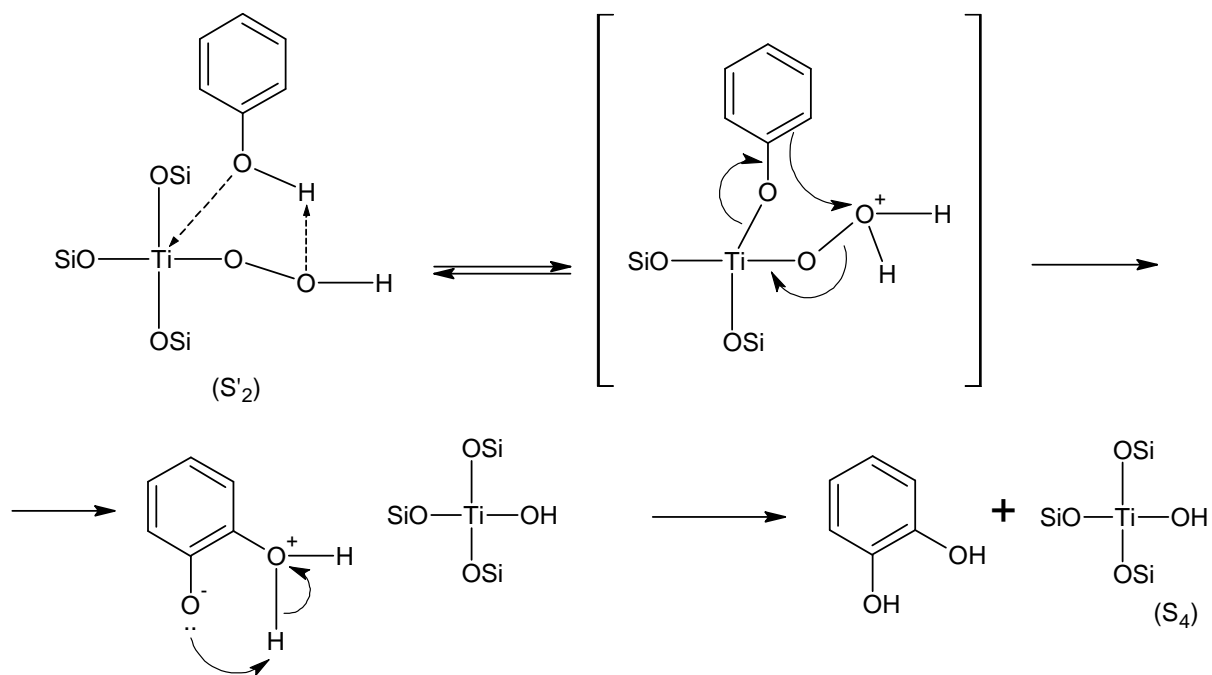


Рис. 2.5 Механизм гидроксилирования фенола в орто-положение

Альтернативный механизм образования катехола протекает через прямую атаку слабоэлектрофильной гидропероксогруппы молекулы фенола с образованием 6-членного промежуточного переходного состояния (рисунок 2.6)

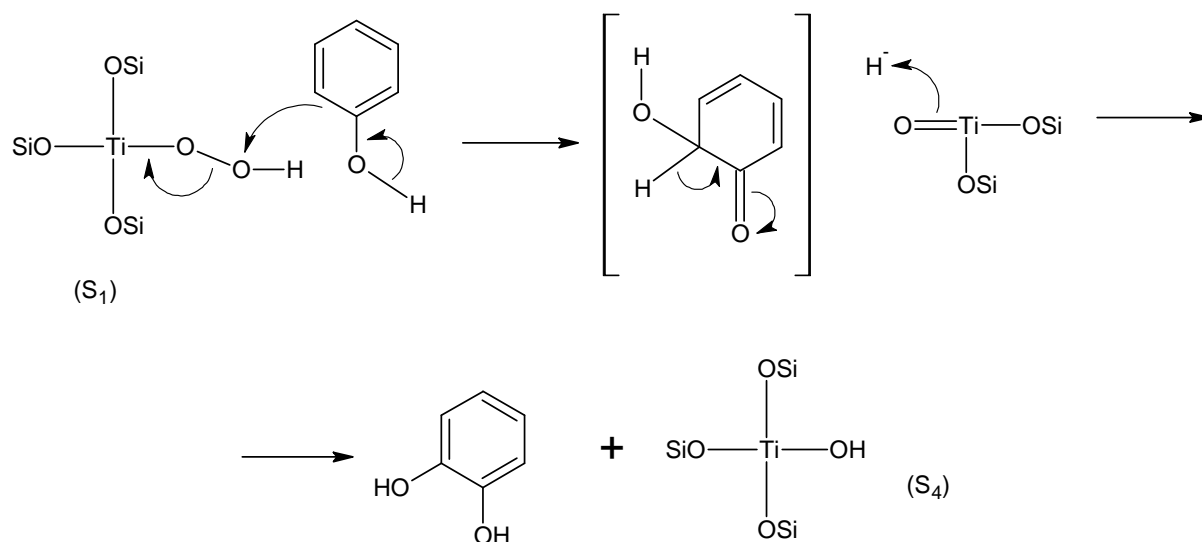


Рис. 2.6 Альтернативный механизм гидроксилирования фенола в орто-положение

Завершение каталитического цикла возможно по двум путям: первый – взаимодействие структуры (S₄) с поверхностными свободными силанольными группами, в результате образуется исходная форма тетракоординированного титана (T₁) и молекула воды (рисунок 2.7).

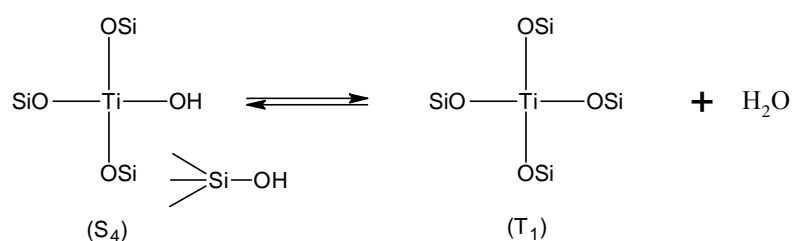


Рис 2.7 Завершение каталитического цикла

Второй путь – взаимодействие гидропероксотитанового комплекса (S₁) с поверхностными свободными силанольными группами. В результате образуется исходная форма тетракоординированного титана (T₁), молекула воды и кислород (рисунок 2.8)

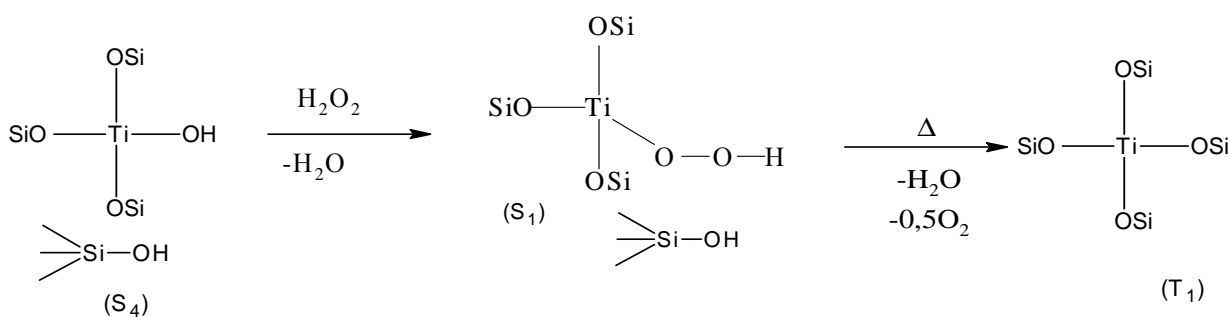


Рис. 2.8 Разложение пероксида водорода

Наличие открытой тетраэдрической структуры титанового центра (S_4) в исходном силикалите титана снижает селективность превращения пероксида водорода в результате его побочного разложения по схеме, показанной на рисунке 2.8. Кроме этого, высокие концентрации поверхностных свободных силанольных групп в окрестности активного гидропероксотитанового комплекса (S_1) препятствуют адсорбции фенола на поверхности комплекса и также ускоряют побочную реакцию разложения пероксида водорода (рисунок 2.8). Поэтому селективность превращения пероксида водорода в целевые продукты может быть увеличена за счет специальных методов подготовки катализатора, уменьшающих число свободных поверхностных силанольных групп.

2. *Механизм гомолитического окисления.* В этом случае считается, что активные центры формируются на основе структуры с титанильными группами $\text{Ti}=\text{O}$ (рисунок 2.2 структура В) [107].

При взаимодействии молекулы пероксида водорода с атомом титана (рисунок 2.9) образуется Ti -пероксокомплекс в гидратированной (B_1) или дегидратированной (B_2) форме, который способен распадаться с образованием бирадикала (B_3), являющегося активной частицей:

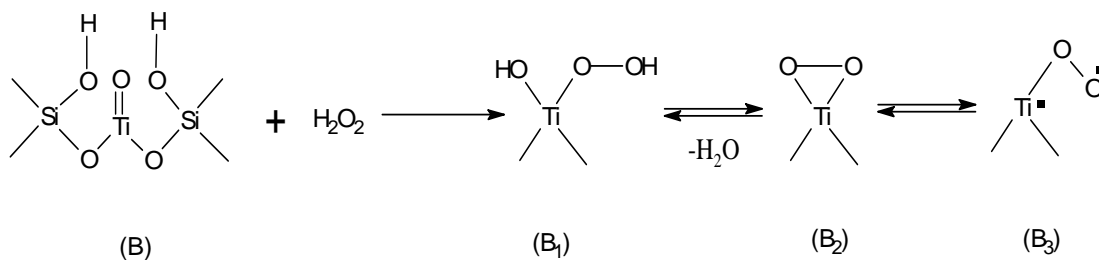


Рис. 2.9 Образование активной частицы по радикальному механизму

Образующийся Ti-пероксобирадикал (B_3) способен оторвать атом водорода от молекулы фенола (рисунок 2.10), в результате чего образуется C-радикалы. C-радикалы отрывают от титанпероксогруппы OH-группу или один из атомов кислорода и быстро рекомбинируют с образованием соответствующих продуктов окисления и исходной Ti=O группы. Схема побочного разложения пероксида водорода приведена на рисунке 2.11.

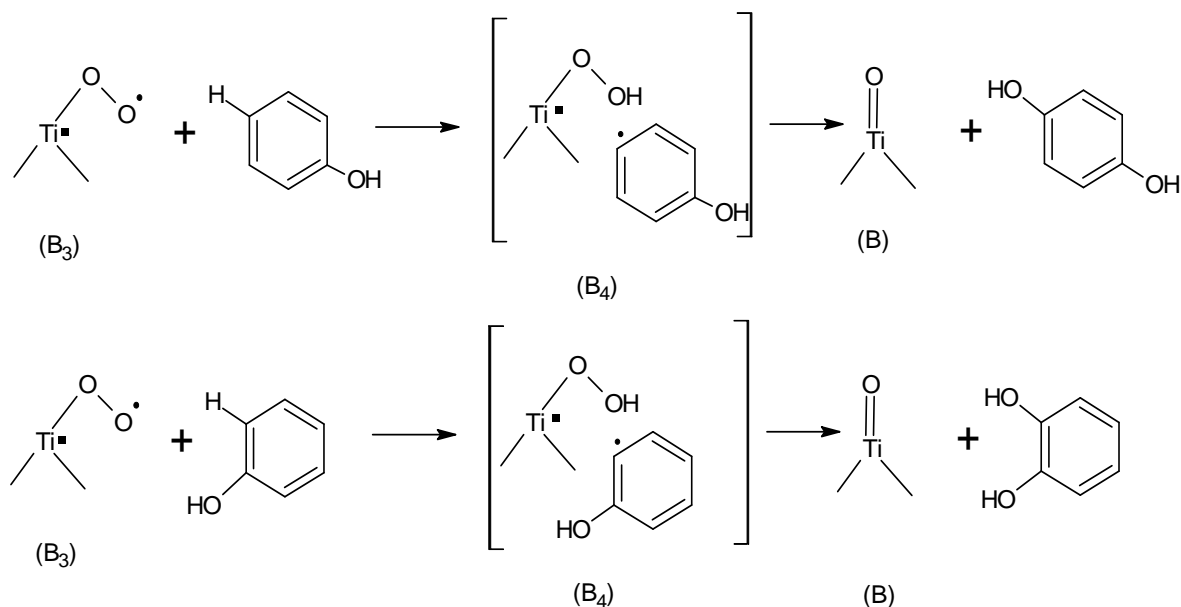


Рис. 2.10 Механизм гидроксирования фенола

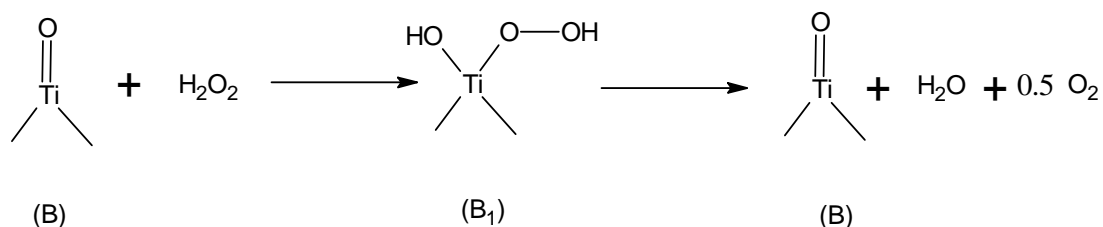


Рис. 2.11 Разложение пероксида водорода

Следует отметить, что в зависимости от способа и условий приготовления катализатора, силикалит титана может содержать в своей структуре группировки обоих типов (структуры А и В, рисунок 2.2). Кроме этого, на механизм протекания процесса сильное влияние оказывают условия окисления, в частности температура. Ряд авторов полагают, что активный гидропероксотитановый комплекс (рисунок 2.3, структура (S_1)) устойчив до определенной температуры 55-60 °С [103], при более высоких температурах комплекс распадается с образованием активных радикальных

частиц, подобных тем, которые приведены на рисунке 2.10, при температуре ниже 60 °С более вероятно развитие механизма гетеролитического окисления.

2.2 Исследование процесса окисления фенола на гетерогенном катализаторе в периодических условиях

2.2.1 Исследование влияния природы растворителя

Природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс жидкофазного окисления водным раствором пероксида водорода на силикалите титана. В изучаемых нами процессах растворитель играет роль гомогенизатора субстрата (фенол) и пероксида водорода, 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 пероксиду водорода), быть инертным в условиях реакции.

Экспериментальные зависимости начальной скорости процессов окисления фенола от природы растворителя в координатах уравнения Лейдлера — Эйринга приведены на рисунке 2.12.

Растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса окисления, но, как было показано выше при рассмотрении механизма гидроксилирования фенола, принимает активное участие в стабилизации Ti-гидропероксокомплекса, образованного молекулой пероксида водорода и тетракоординированным атомом титана. Как пример, такая стабилизация возможна за счет координации молекулы растворителя с титановым центром и образования водородной связи с пероксогруппой (рисунок 2.13)

Следует отметить, что увеличение размеров молекулы растворителя пространственно затрудняет подход молекулы субстрата к активированному комплексу и его 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.

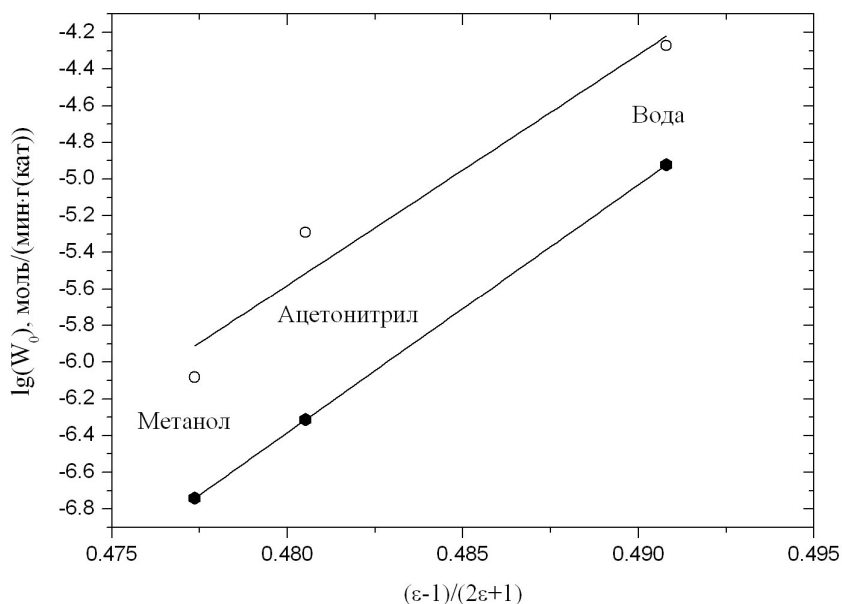


Рис. 2.12. Зависимость начальной скорости образования катехола и гидрохинона от типа растворителя: ● - гидрохинон; ○ - катехол (температура 40 °С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л)

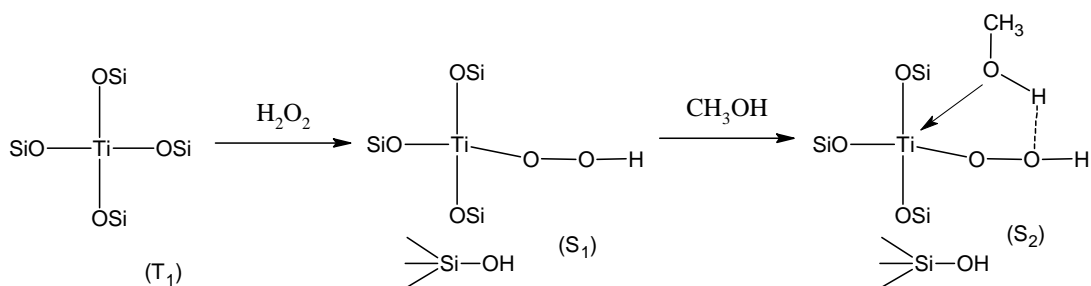


Рис. 2.13 Стабилизация активного Тi-гидропероксокомплекса

Как видно из полученных данных для окисления фенола (рисунок 2.12) наилучшим растворителем является вода, обеспечивающая высокие значения скорости образования целевых продуктов.

Важно отметить, что в условиях синтеза возможно протекание побочных реакций, одной из которых может быть окисление растворителя. Использование воды в качестве растворителя исключает эту возможность.

В ходе исследований было установлено, что растворитель оказывает влияние не только на скорости процессов окисления, но и на распределение продуктов реакции. На рисунке 2.14 представлена зависимость основных параметров процесса окисления фенола от типа растворителя.

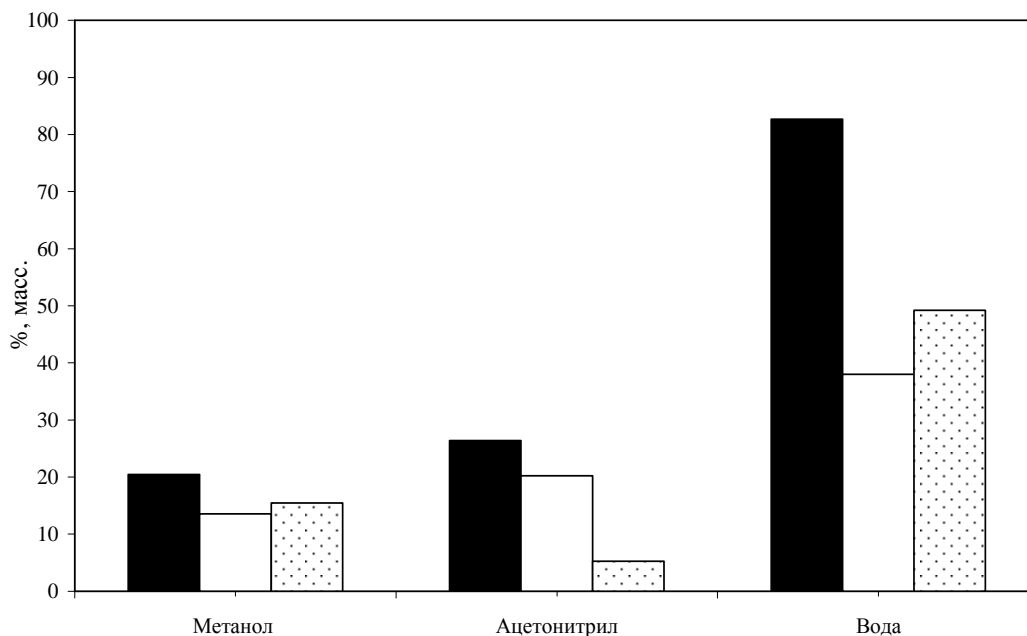


Рис.2.14. Зависимость основных параметров процесса от типа растворителя при окислении фенола: ▨–селективность образования гидрохинона; □–селективность образования катехола; ■–степень превращения ПВ (температура 40 °С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л).

Распределение продуктов при окислении фенола в среде метанола, ацетонитрила и воды зависит от природы растворителя: если в апротонных растворителях будет преобладать катехол, то в протонных – гидрохинон.

2.2.2 Исследование влияния соотношения реагентов

В связи с тем, что фенол ограниченно растворим в водном растворе пероксида водорода и растворитель играет важную роль в процессе окисления, все опыты по окислению проводили в присутствии растворителя для поддержания системы в гомогенной области (по жидкой фазе). Для окисления фенола

использовали воду. Минимальное количество растворителя определяли экспериментальным путем во избежание расслаивания и образования эмульсии. При массовом соотношении фенол/вода, равном 0.55-0.56 реакционная смесь является гомогенной во всей области исследуемых соотношений реагентов и температур.

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 пероксида водорода, начальная концентрация фенола была одинаковой для всех экспериментов.

На рисунке 2.15 представлены построенные по экспериментальным данным графические зависимости параметров процесса окисления фенола от начального мольного отношения фенол/ПВ.

Из представленных данных видно, что при увеличении начального мольного соотношения фенол/ПВ с 0.5 до 4 происходит значительное увеличение степени превращения пероксида водорода.

Селективности образования катехола и гидрохинона возрастают при увеличении начального мольного соотношения фенол/пероксид водорода. В тоже время селективность образования бензохинона снижается. Необходимо отметить, что в условиях относительно высокой начальной концентрации пероксида водорода (начальное мольное соотношение фенол/пероксид водорода меньше 1,0) происходит ускорение побочных реакций разложения пероксида водорода и смолообразования. Снижение содержания пероксида водорода в начальной смеси способствует увеличению селективности в целевые продукты первичного окисления – катехол и гидрохинон. Таким образом окисление фенола водным раствором пероксида водорода целесообразно проводить в избытке фенола, поскольку в этих условиях достигаются максимальные значения выхода целевых продуктов.

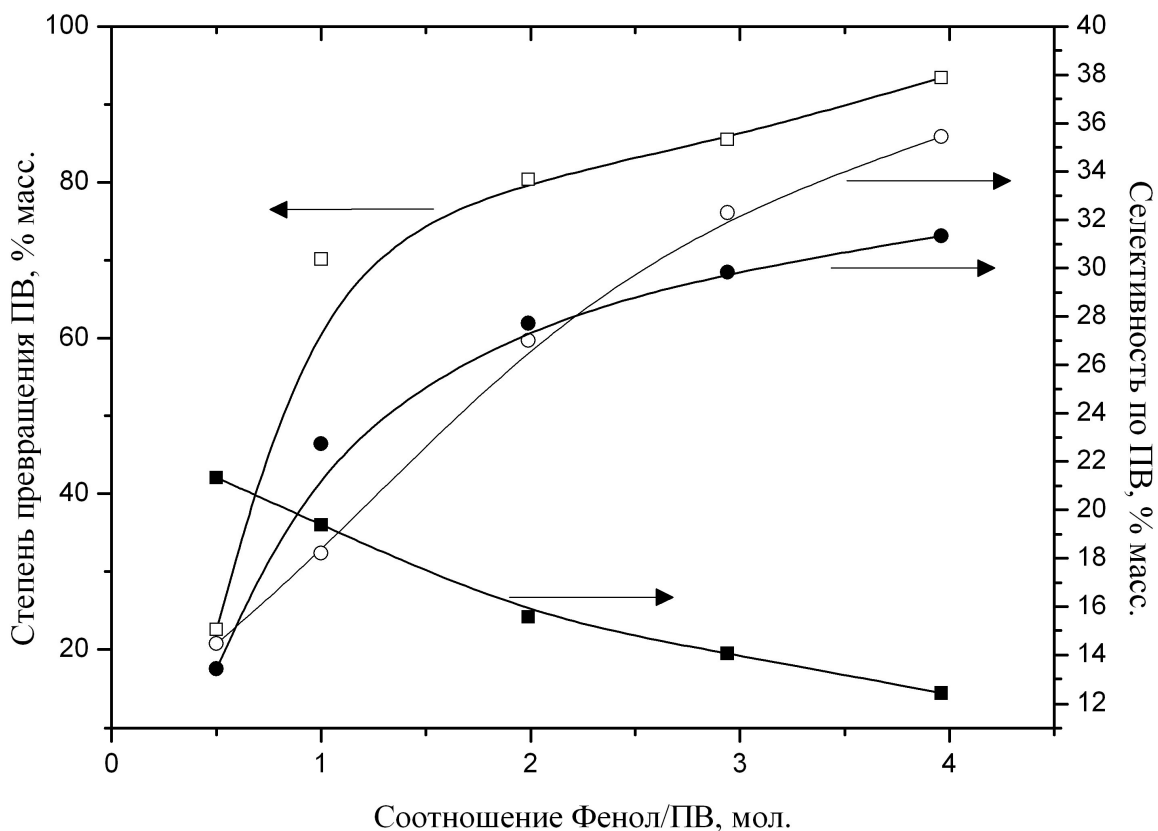


Рис. 2.15 Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от мольного соотношения фенол/ПВ: ■- селективность образования 1,4-бензохинона; ○-селективность образования гидрохинона; ●-селективность образования катехола; □-степень превращения ПВ (температура 50 °С, содержание катализатора 5.0 г/л).

2.2.3 Исследование влияния температуры

Температура реакции окисления фенола водным раствором пероксида водорода оказывает значительное влияние на процесс. Для оценки влияния температуры на основные показатели процессов окисления была проведена серия экспериментов в интервале температур 40-70 °С.

На рисунке 2.16. представлена зависимость начальных скоростей образования гидрохинона, катехола и 1,4-бензохинона от температуры.

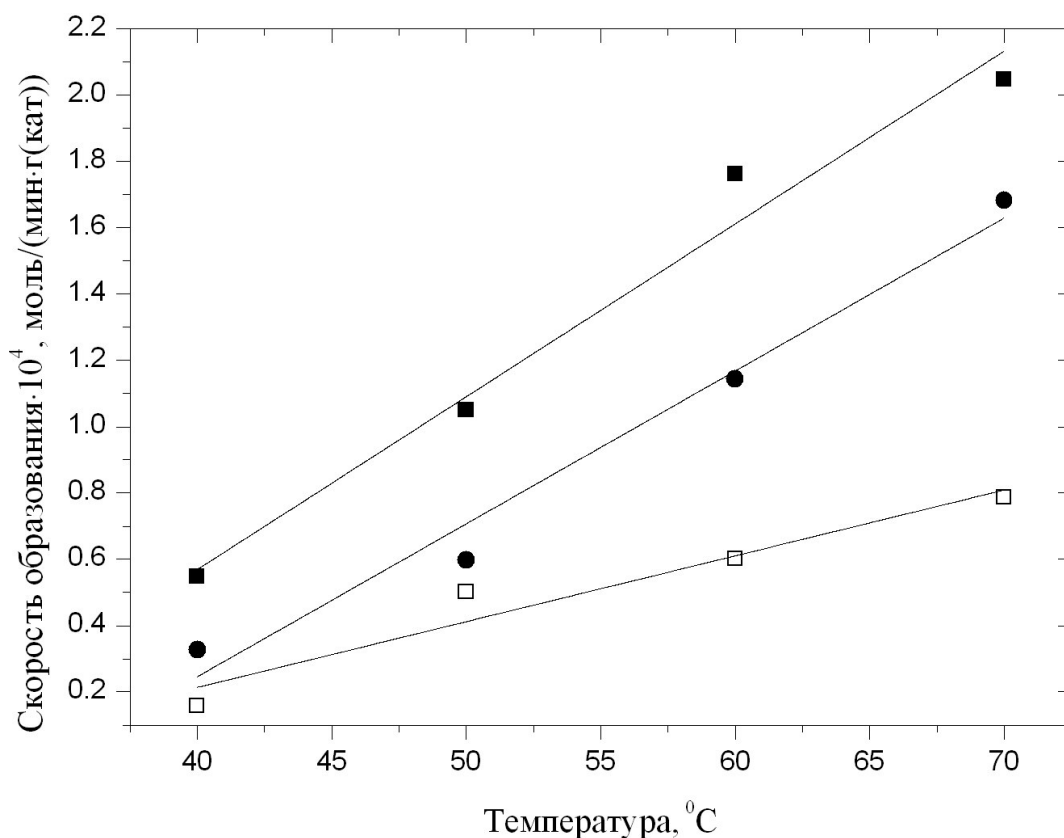


Рис.2.16 Зависимость начальных скоростей образования 1,4-бензохинона (■), катехола (●) и гидрохинона (□) от температуры (соотношение фенол:ПВ=1 (мол.), содержание катализатора 5.0 г/л).

Из представленных на рисунке 2.16 данных видно, что с увеличением температуры синтеза от 40 до 70 °C начальная скорость образования продуктов возрастает в 3 - 7 раз. При этом рост начальной скорости образования 1,4-бензохинона превышает рост начальной скорости образования гидрохинона, что говорит о большем ускорении реакции вторичного окисления при увеличении температуры. Если с увеличением температуры можно наблюдать значительное увеличение скорости процесса, то значения селективностей образования целевых продуктов так же резко уменьшаются (рисунок 2.17). Причиной этого является одновременное ускорение побочных реакций конденсации.

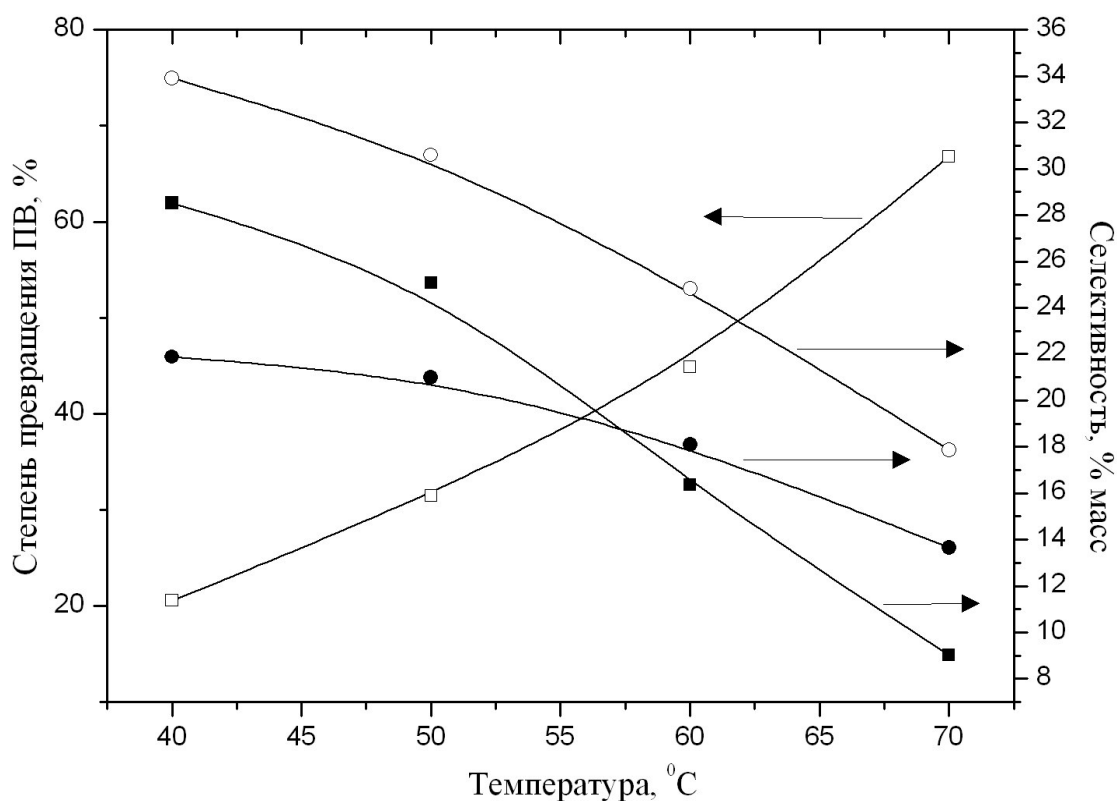


Рис.2.17 Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от температуры: ■- селективность образования 1,4-бензохинона; ○- селективность образования гидрохинона; ●-селективность образования катехола; □-степень превращения ПВ (соотношение фенол:ПВ=1 (мол.), содержание катализатора 5.0 г/л).

С увеличением температуры резко возрастает степень превращения пероксида водорода и фенола за счет ускорения скорости образования как целевых продуктов, так и побочных реакций разложения пероксида водорода и смолообразования. Рост степени превращения приводит к увеличению выхода продуктов, однако с ростом температуры значительно снижается селективность, поскольку скорость протекания побочных реакций увеличивается быстрее, чем скорость окисления фенола.

Для более наглядного представления о влиянии температуры на процесс окисления фенола приведены данные по одной для всех опытов степени превращения пероксида водорода – 21 %. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Влияние температуры реакции на основные показатели процесса окисления фенола*

Температура реакции, °С	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
	КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
40	24.20	33.47	27.84	85.50	18.54	27.71	38.33	15.94	81.99	33.80	46.75	19.45
50	23.47	29.76	29.75	82.98	20.12	23.95	30.36	15.17	69.49	34.46	43.70	21.84
60	21.37	18.88	31.57	71.82	20.78	23.05	20.36	17.02	60.44	38.14	33.69	28.17
70	21.29	14.29	30.50	66.08	21.04	21.69	14.56	15.53	51.78	41.89	28.12	30.00

*– начальное мольное соотношение фенол/ПВ – 1:1, содержание катализатора – 5,0 г/л, степень превращения пероксида водорода 21 %

При повышении температуры с 40 до 70 °С происходит снижение селективности в продукты первичного окисления – катехола и гидрохинона, в тоже время селективность в бензохинон проходит через максимум в точке 60 °С. Общая селективность закономерно падает, что связано с ускорением побочных реакций образования продуктов осмоления и разложения пероксида водорода. При изменении температуры происходит изменение мольного соотношения продуктов в реакционной массе. С повышением температуры от 40 до 70 °С несколько возрастает доля катехола с 34 до 42 %. Доля гидрохинона значительно снижается с 47 до 28 %, а доля бензохинона растет с 19 до 30 %, что связано с высокой реакционной способностью гидрохинона к дальнейшему окислению.

2.2.4 Исследование влияния содержания катализатора

С целью изучения потенциальных возможностей повышения эффективности окисления фенола при катализе силикалитом титана было изучено влияние содержания катализатора в реакционной массе. Воздействие катализатора на реакцию окисления проявляется тем отчетливее, чем ниже температура. На рисунке 2.18 представлена зависимость основных параметров окисления фенола водным раствором пероксида водорода от содержания катализатора в реакционной массе. Увеличение содержания катализатора с 5 до 20 г/л позволяет повысить степень превращения пероксида водорода и фенола до 66 и 59 %, соответственно.

Для получения сравнительной оценки о влиянии содержания катализатора в реакционной массе на процесс окисления фенола данные приведены по одной для всех опытов степени превращения пероксида водорода – 21 %. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.2.

Увеличение концентрации катализатора с 5 до 15 г/л позволяет повысить общую селективность образования продуктов по пероксиду водорода 85 до 91 %. При дальнейшем увеличении содержания катализатора до 20 г/л общая селективность снижается до 88 %. Такая форма зависимости связана с адсорбцией

продуктов на поверхности катализатора при его высоком содержании в реакционной массе. При увеличении содержания катализатора доля катехола в реакционной массе увеличивается с 34 до 41 %. Однако с ростом содержания катализатора мольная доля гидрохинона в реакционной массе, вопреки ожиданиям, снижается с 47 до 35 %, а доля 1,4-бензохинона растет с 19 до 24 %. Наблюдаемая зависимость связана с ростом числа активных центров, на которых гидрохинон вторично окисляется по мере его накопления в реакционной массе.

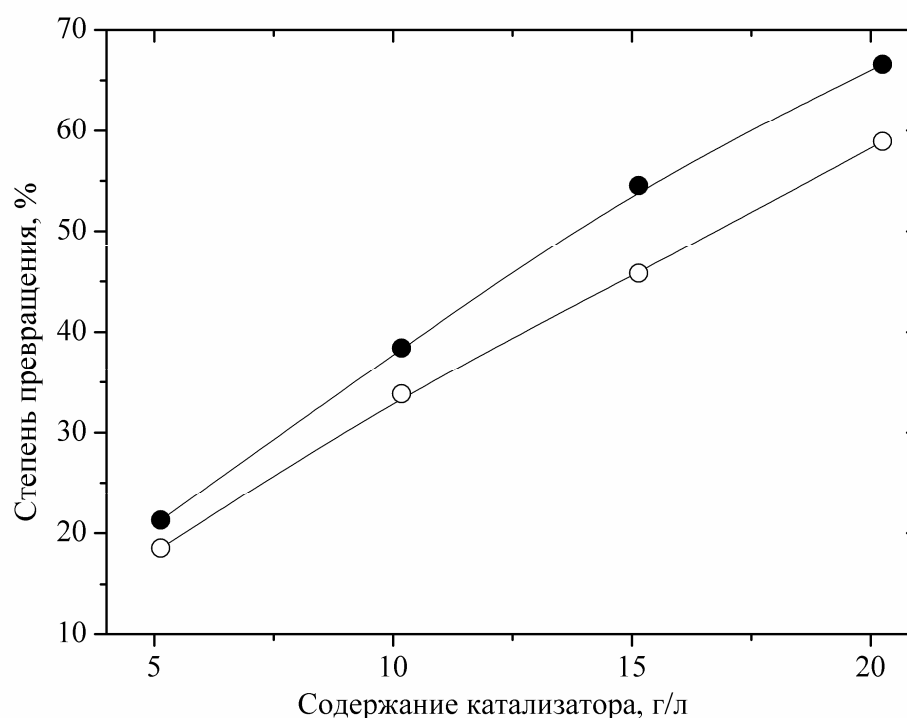


Рис.2.18 Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от содержания катализатора: ○-степень превращения фенола; ●-степень превращения ПВ (температура 40 °С, соотношение фенол:ПВ=1 (мол.))

Таким образом, проведенные исследования позволяют оценить влияние параметров (растворитель, начальное мольное соотношение реагентов, температура) на процесс окисления фенола водным раствором пероксида водорода. В дальнейшем область окисления была ограничена следующими параметрами:

1. Растворитель – вода
2. Начальное мольное соотношение фенол/ПВ = 2-4
3. Температура 40-80 °С

Таблица 2.2.

Влияние содержания катализатора в реакционной массе на основные показатели процесса окисления фенола*

Содержание катализатора в реакционной массе, г/л	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
	КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
5.14	24.20	33.47	27.84	85.50	18.54	27.71	38.33	15.94	81.99	33.80	46.75	19.45
10.17	28.26	28.97	33.27	90.51	17.25	33.73	34.52	19.89	88.14	38.26	39.21	22.53
15.14	29.12	26.77	35.77	91.66	17.42	36.45	33.50	22.40	92.35	39.48	36.31	24.21
20.25	28.93	24.58	34.72	88.22	16.04	36.51	31.01	21.90	89.42	40.83	34.68	24.49

* - соотношение фенол/ПВ– 1.0 (мол.), температура 40 °С, степень превращения пероксида водорода 21 %

3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА КАПСУЛИРОВАНИЯ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Титансодержащий цеолит – силикалит титана TS-1 проявляет высокую каталитическую активность во многих процессах окисления органических веществ с участием пероксида водорода – окислении н-углеводородов, гидроксировании аренов, эпоксидировании олефинов, окислении тиоэфиров, аммоксимировании кетонов и ряде других важных процессах органического синтеза [54-57]. Впервые силикалит титана был синтезирован в 1983 году сотрудниками фирмы EniChem (Италия) [22].

Использование порошкообразного силикалита титана в качестве катализатора окисления фенола водным раствором пероксида водорода не позволяет организовать эффективный промышленный процесс вследствие малого размера частиц силикалита титана (200-400 нм) [96] и значительных трудностей, возникающих на стадии выделения катализатора из реакционной массы при его регенерации. В литературе предложен ряд способов получения укрупненных частиц катализатора, которые 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 [108-119].

Наиболее перспективным способом получения укрупненных каталитических частиц является капсулирование силикалита титана в полимерной матрице. Данный способ имеет существенное преимущество – инертность носителя к компонентам реакционной среды.

На данный момент известно несколько способов капсулирования дисперсного компонента в полимерной матрице: распылительная сушка, распылительное охлаждение, напыление на носитель, распределение фаз, осаждение из жидкой фазы, инъекционное внедрение в поры покрытия,

капсулирование в псевдооживленном слое, осаждение из паровой фазы, полимеризация *in-situ*, межфазная полимеризация *in-situ* и др.

Метод распределения фаз описан Kobayashi и др. [120-123]. Способ коацервации заключается в растворении полимерной матрицы (например, полистирола), в растворителе при повышенной температуре (например, в теплом циклогексане). Дисперсную фазу – силикалит титана суспендируют в полученном растворе полимера. Затем смесь медленно охлаждают до 0 °С, при этом наблюдается фазовое распределение и образование капсул силикалита титана в полистирольной матрице. Для укрепления структуры капсул добавляют гексан, затем капсулы отделяют, промывают, сушат.

В качестве полимеров, наиболее часто используемых в этом методе, следует отметить полимеры на основе фторсодержащих мономеров, полученных взаимодействием фторированных спиртов с акриловыми эфирами [124-126].

Метод полимеризации *in situ* основан на суспензионной, эмульсионной, межфазной или «в объеме» полимеризации смеси, состоящей из взвешенных частиц силикалита титана в растворе мономера, инициатора и других компонентов. Мономер может быть как гидрофильным, так и гидрофобным.

Метод межфазной полимеризации, являющийся частным случаем полимеризации *in situ*, описан в [127-130]. Полимеризуемый мономер по этому способу содержится в органической фазе, а частицы активного компонента диспергированы в водной фазе, содержащей эмульгаторы и/или стабилизаторы. Полимеризация происходит на границе раздела фаз с образованием стенок микрокапсулы.

Часто для капсулирования активного компонента применяются сшитые полимеры, поскольку при использовании сшитого полимера возникает ковалентное взаимодействие матрицы и активного компонента. Кроме того, за счет высокой пористости и удельной поверхности сшитых полимерных компонентов диффузия реагентов к активным центрам и продуктов процесса в поток значительно облегчается [131-136].

Недостатком для каждого из вышеописанных способов является использование большого количества вспомогательных реагентов, что удорожает процесс получения укрупненных частиц силикалита титана. Кроме того, имеется недостаточно возможностей для варьирования размера получаемых гранул.

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.

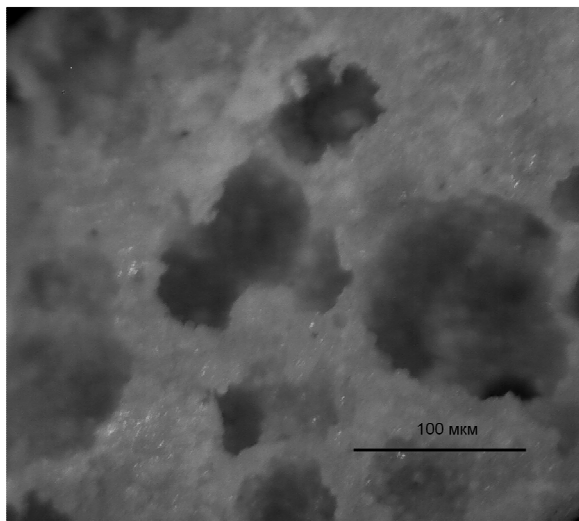
Наибольший интерес с точки зрения экономичности и эффективности способа формования катализатора представляют полимеры и сополимеры: полистирола, полиолефинов и полифторолефинов, полимеров (мет)акрилового ряда, полиэфиров, полиамидов и др.

Из всего многообразия связующих для капсуляции силикалита титана наилучшие результаты по окислению фенола в катехол и гидрохинон 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). Используемые полимеры обладают высокой стойкостью по отношению реакционной массе, обладают высокими физико-механическими свойствами и позволяют организовать процесс регенерации для удаления продуктов осмоления. Для увеличения поверхности катализатора был использован метод «физического» порообразования, за счет вытеснения летучего растворителя под действием повышенной температуры.

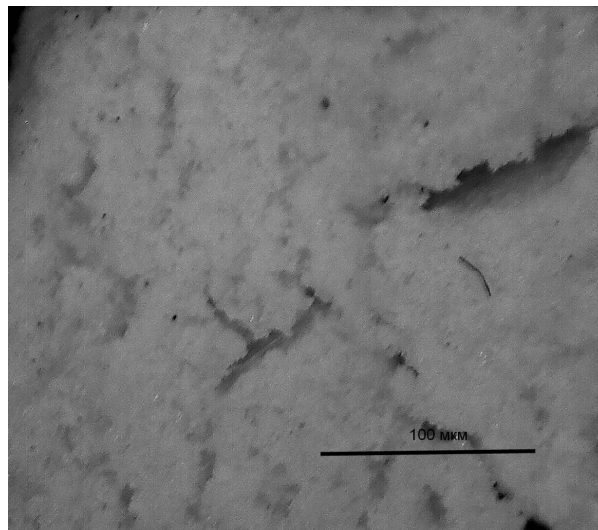
Капсулирование силикалита титана в полимерной матрице полистирола проводили по следующей методике: порошок силикалита титана смешивали с гранулами полистирола ГОСТ 20262-86 (массовое соотношение=1:1), добавляли толуол (массовое соотношение полистирол:толуол=1:2), нагревали до 90 °С, давая

полистиролу набухнуть, перемешивали в течение не менее 30 минут и экструдировали полученную пасту с получением стержней различной длины и диаметра. Полученный образец сушили при температуре 120-130 °С в течение 3 часов. Затем стержни подвергали измельчению с получением гранул катализатора заданного размера.

Капсулирование силикалита титана в полимерной матрице полипропилена проводили по измененной методике: порошок силикалита титана смешивали с гранулами полипропилена 22015-16 по ГОСТ 26996-86 (массовое соотношение=1:1), добавляли н-декан (массовое соотношение полимер:декан=1:2), нагревали до 150 °С, давая полимеру набухнуть, перемешивали в течение не менее 30 минут и экструдировали полученную пасту с получением стержней различной длины и диаметра. Полученный образец сушили при температуре 160-170 °С в течение 3 часов. Затем стержни подвергали измельчению с получением гранул катализатора заданного размера. Внешний вид пор представлен на рисунке 3.1.



Образец катализатор на основе полистирола (увеличение x200)



Образец катализатор на основе полипропилена (увеличение x200)

Рис. 3.1. Микрофотографии катализатора окисления фенола

При использовании данной методики приготовления катализатора особое внимание необходимо уделять соотношению дисперсной фазы и наполнителя. Наши исследования показали, что увеличение содержания силикалита титана в

полимерной матрице выше 50 % негативно сказывается на механической прочности образцов за счет образования неоднородных областей и соответственно дефектов по которым и начинается разрушение образцов [137].

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 3.1.

Таблица 3.1.

Механическая прочность образцов

№	Полимерная матрица	Содержание силикалита титана, % масс.	Механическая прочность, кгс/см ²	Адсорбция аммиака, ммоль/г
1	А	Полистирол ГОСТ 20262-86	30	
	Б		50	2.2
	С		60	
2	А	Полипропилен 22015-16 по ГОСТ 26996-86	30	
	Б		50	1.4
	С		60	

Для каталитических испытаний были выбраны образцы, обеспечивающие высокую прочность и максимальное содержание активного компонента – силикалита титана (1Б, 2Б). Результаты каталитических испытаний образцов, условно обозначенных как ДП-3-1Б и ДП-3-2Б, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Результаты каталитических испытаний

Образец	Показатели процесса				
	Селективность по пероксиду водорода, %			Степень превращения пероксида водорода, %	Содержание продуктов осмоления, %
	Катехол	Гидрохинон	Бензохинон		
ДП-3-1Б	30.4	33.9	5.3	88.5	20.5
ДП-3-2Б	37.3	53.1	1.5	99.9	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 3.1). 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 длительные испытания полученной каталитической системы, в условиях воздействия реакционной массы, показали полное сохранение тетракоординированной структуры титана в структуре силикалита титана. Отсутствует смещение и уменьшение относительной интенсивности для полосы в области 960 см^{-1} . На рисунке 3.2 приведены ИК-спектры образцов катализатора свежеприготовленного и отработавшего в условиях синтеза 200 часов.

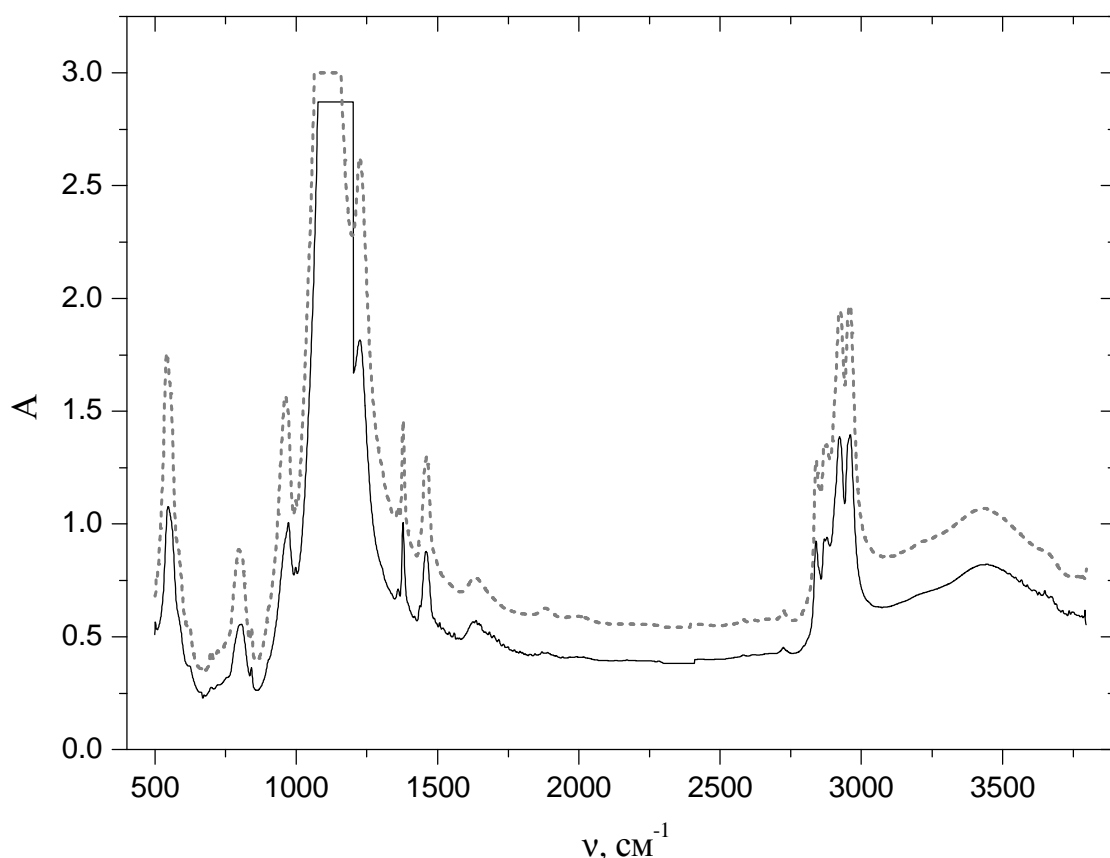


Рис. 3.2. ИК-спектры образцов катализатора ДП-3-2Б на основе полипропилена (свежеприготовленного – сплошная линия и после 200 часов работы – пунктирная линия)

В настоящее время промышленная технология получения гидрохинона и катехола базируется на порошкообразном катализаторе – силикалите титана TS-1 в периодических условиях [138]. Результаты сравнения разработанного и промышленно эксплуатируемого процессов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Результаты сравнения промышленного катализатора и иммобилизованного в полипропиленовой матрице силикалита титана

Показатели процесса	Образец	
	Порошковый катализатор TS-1 (EniChem)	Иммобилизованный в полипропиленовой матрице силикалит титана (ДП-3-2Б)
Степень превращения ПВ, %	99.9	99.9
Степень превращения фенола, %	20-30	25.9
Селективность по ПВ, %	80-90	92
Содержание продуктов осмоления, %	12	13
Соотношение катехол/гидрохинон, масс.	1.1-1.2	0.7

Анализируя данные по эксплуатации промышленной установки EniChem (Италия) по производству гидрохинона и катехола и данные по испытаниям полученных нами каталитических систем можно рекомендовать катализатор ДП-3-2Б для практического применения. 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.

На основании полученных данных разработана принципиальная технологическая схема формования катализатора окисления фенола (катализатор

ДП-3). Принципиальная технологическая схема формования катализатора ДП-3 представлена на рисунке 3.3. Гранулы полимера смешиваются с растворителем в бункере поз. Б1, нагреваются до температуры набухания полимера, перемешиваются в течение 30 минут и подаются на экструдер поз. Э1. Порошкообразный силикалит титана из бункера поз. Б2 через дозатор для порошков подается в зону смешения экструдера поз. Э1. После экструдера поз. Э1 гранулы ДП-3 подвергаются сушке в сушильной камере поз. С1 при температуре 80-90 °С или 160-170 °С, в зависимости от выбранного полимера и растворителя, в течение 5-6 часов.

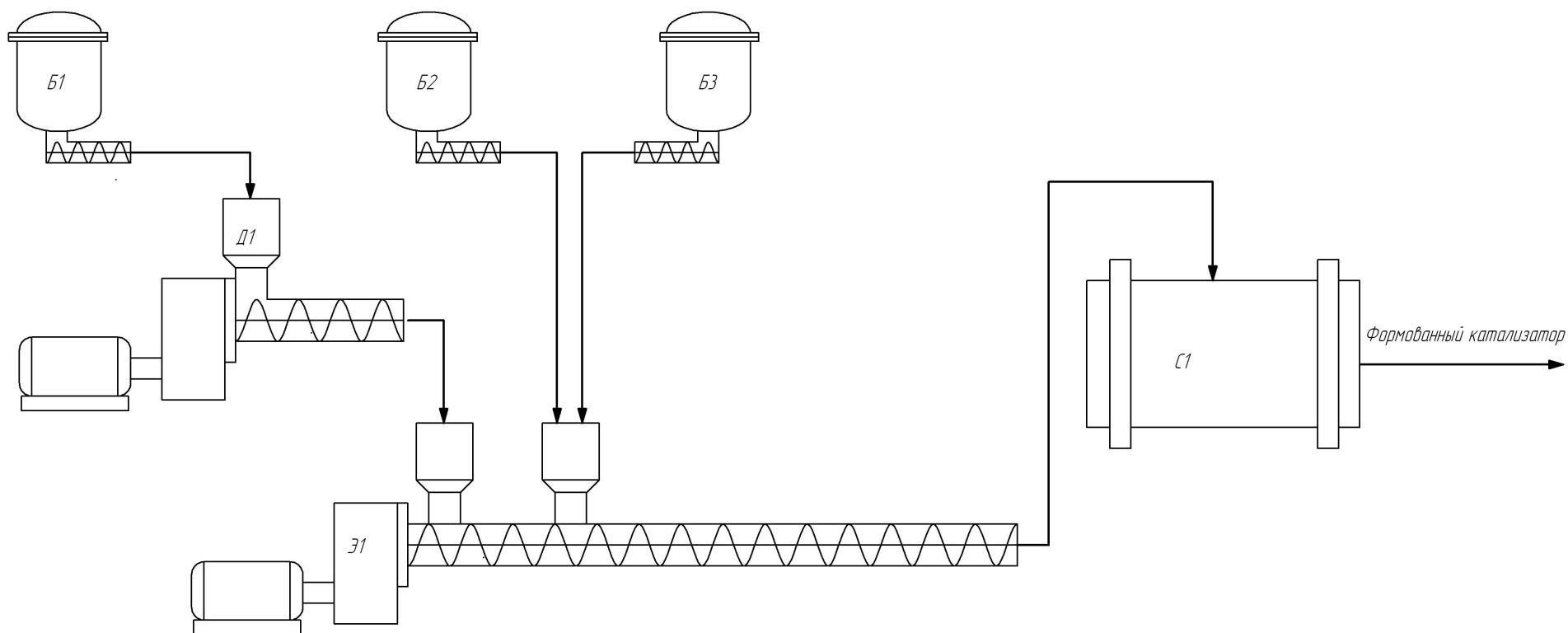


Рис. 3.3 Принципиальная технологическая схема стадии формования

Б1,Б2,Б3 – бункера полимера, силиката титана, порообразователя, Д1-дозатор полимера, Э1-экструдер, С1-сушильная камера

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ

В данной главе представлены результаты исследования процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-3-1Б и ДП-3-2Б в непрерывных условиях. Для каждого катализатора было изучено влияние начального мольного соотношения фенол/ПВ и температуры на основные параметры процесса (степень превращения исходных веществ, селективность образования продуктов). Эксперименты проводили в проточном интегральном реакторе со стационарным слоем катализатора на лабораторной установке непрерывного действия. Подробное описание установки, методик эксперимента и анализа представлено в главе 7.

Окисление фенола водным раствором пероксида водорода в среде воды на формованных катализаторах ДП-3-1Б и ДП-3-2Б является гетерогенно-каталитическим процессом. При исследовании гетерогенно-каталитических процессов необходимо знать область, в которой протекает реакция. Принято различать кинетические и диффузионно-контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов [139-143].

Определение области протекания процесса окисления проводили на лабораторной установке непрерывного действия (см. главу 7), согласно методикам, приведенным в литературе [108].

Во избежание нарушения гидродинамического режима потока реагентов кинетические эксперименты проводили с соблюдением условия $d_p \geq 6 \div 7 d_{кат}$, где d_p - диаметр трубки реактора, $d_{кат}$ - диаметр зерна катализатора [139].

Все кинетические и балансовые эксперименты проводили в стационарных условиях работы катализатора после 20-часового холостого пробег.

При проведении кинетических и балансовых экспериментов по окислению фенола были использованы различные партии катализаторов ДП-3-1Б и ДП-3-2Б,

приготовленных независимо друг от друга. Для оценки каталитических свойств приготовленных партий катализатора и воспроизводимости полученных данных проводился контрольный базовый опыт. Контрольный опыт со всеми партиями катализаторов, показал близкие значения степени превращения исходных веществ, а также селективности в целевые продукты. Отклонение между партиями находилось в пределах 5-7 %.

Для определения возможности протекания процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода во внутридиффузионной области были проведены эксперименты с фракциями зерен катализатора различного размера. Использовали четыре размерных фракции зерна катализатора: 3.0×1.5-3.0 мм, 3.0×1.5-1.5 мм, 1.5×1.5-1.5 мм, 1.5×1.5-0.7 мм. В ходе процесса отслеживали степень превращения фенола. Экспериментальные данные представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Влияние размера зерен катализатора на степень превращения фенола*

Размер зерен катализатора	Степень превращения фенола, %	
	ДП-3-1Б	ДП-3-2Б
3.0×1.5-3.0 мм	2.25	6.02
3.0×1.5-1.5 мм	2.42	6.20
1.5×1.5-1.5 мм	2.41	6.25
1.5×1.5-0.7 мм	2.42	6.23

*Температура – 40 °С, соотношение фенол/ПВ - 3.0 (мол.), условное время контакта - 10000 Г_(кат)·мин/л

Исходя из данных экспериментов по изменению размера зерен катализаторов можно сделать следующий вывод: при увеличении размера зерна свыше 3.0 × 1.5-1.5 мм происходит падение степени превращения фенола для обоих используемых носителей. Таким образом для любого катализатора с размером зерен 3.0 × 1.5-1.5 мм влияние внутренней диффузии исключается. В дальнейших исследованиях балансовых и кинетических закономерностей применялись катализаторы с фракцией зерен 1.5×1.5-1.5 мм.

При внешнедиффузионной области гетерогенного катализа определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, a , следовательно, и диффузионное сопротивление зависит от линейной скорости исходной смеси [139-143]. Линейную скорость варьировали изменением объемной подачи исходной смеси и соответствующим изменением массы катализатора, чтобы сохранить постоянным отношение массы катализатора к объемной подаче исходной смеси (условное время контакта) - $m_{\text{кат}}/F_0, \Gamma_{(\text{кат})} \cdot \text{мин}/\text{л}$. Изменение или постоянство степени конверсии фенола в таких опытах свидетельствовало о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

Экспериментальные данные по определению возможности протекания процессов окисления во внешнедиффузионной области представлены на рисунке 4.1.

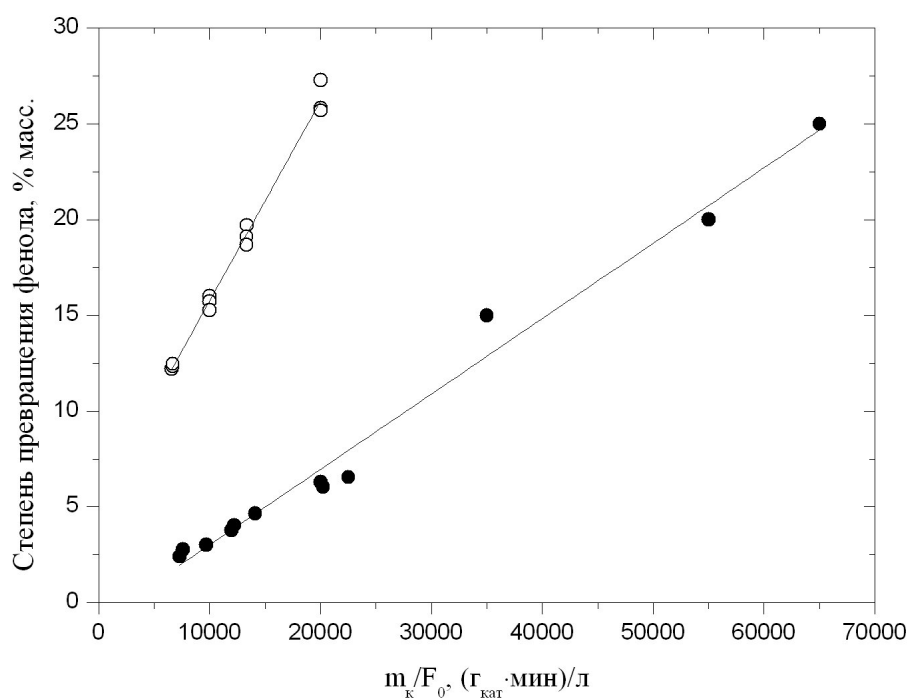


Рис. 4.1 Зависимость степени превращения фенола от условного времени контакта: катализатор ●- ДП-3-1Б; ○- ДП-3-2Б (температура – 50 °С, соотношение фенол/ПВ - 3 (мол.))

Из данных на рисунке 4.1 наглядно видно, что даже в широкой области условного времени контакта и при высоких степенях превращения внешнедиффузионное торможение отсутствует.

4.1 Экспериментальное исследование закономерностей процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях

В данном разделе обобщены результаты исследования процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-3-1Б и ДП-3-2Б с целью определения влияния основных технологических параметров на показатели процесса.

На рисунках 4.2 и 4.3 представлены зависимости основных параметров процесса окисления фенола от начального мольного соотношения фенол/ПВ для катализаторов ДП-3-2Б и ДП-3-1Б соответственно.

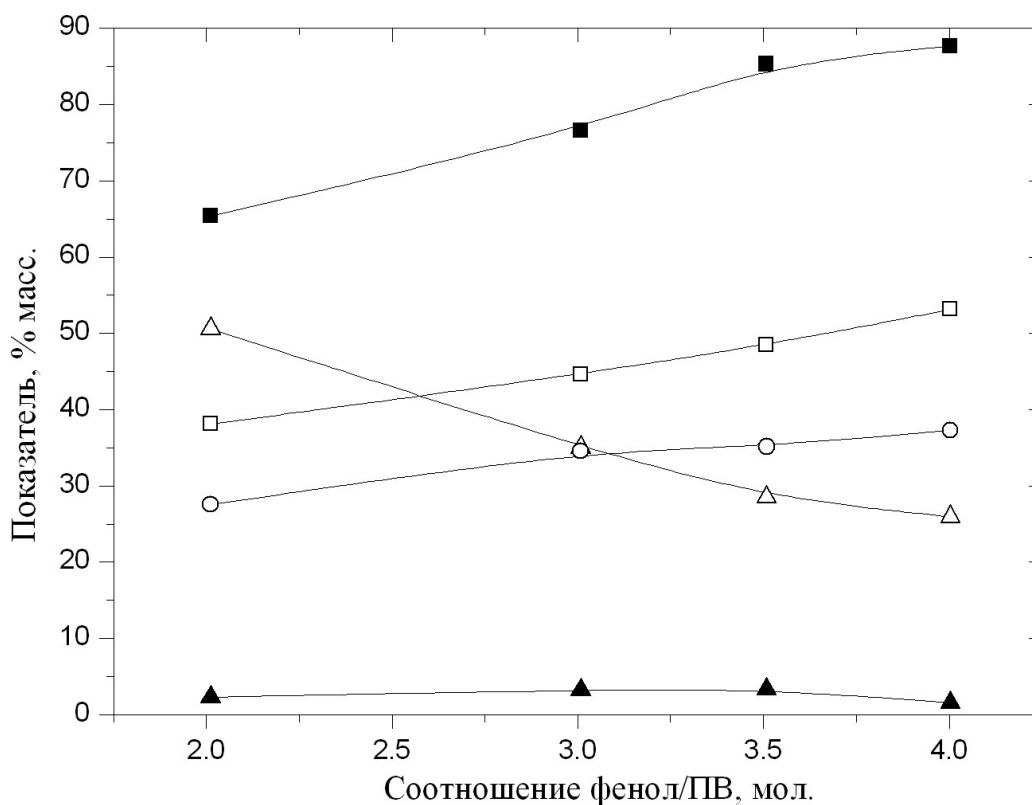


Рис.4.2 Зависимость основных показателей процесса от начального мольного отношения фенол/ПВ: ■- общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲- селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; (катализатор ДП-3-2Б, температура 80 °С, условное время контакта – 10000 Г_(кат)·мин/л)

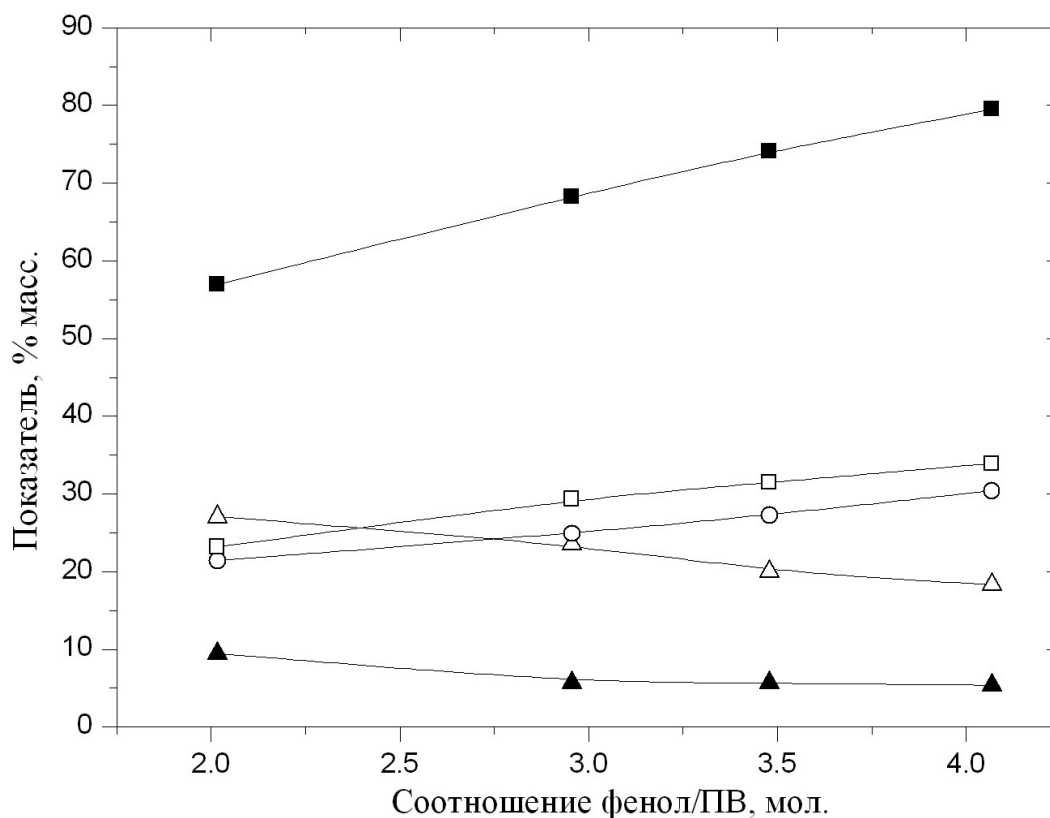


Рис.4.3 Зависимость основных показателей процесса от начального мольного отношения фенол/ПВ: ■- общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲- селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; (катализатор ДП-3-1Б, температура 80 °С, условное время контакта – 10000 Г_(кат)·мин/л)

На рисунках 4.4 и 4.5 представлена построенная по экспериментальным данным графическая зависимость основных параметров процесса окисления фенола от температуры для катализаторов ДП-3-1Б и ДП-3-2Б.

При увеличении температуры реакции с 40 до 80 °С степень превращения пероксида водорода и фенола значительно возрастает, что связано с увеличением скоростей как целевой реакции окисления фенола, так и побочных реакций разложения пероксида водорода и смолообразования.

Зависимость селективности в продукты реакции имеет одинаковый характер для обоих носителей. Так с увеличением температуры селективность в продукты первичного окисления катехол и гидрохинон возрастает, а селективность в 1,4-бензохинон значительно снижается, что связано с резким

ростом степени превращения пероксида водорода. Суммарная селективность с увеличением температуры снижается за счет ускорения реакций смолообразования. Экспериментальные данные по влиянию температуры на процесс окисления фенола водным раствором пероксида водорода представлены в таблице 4.2.

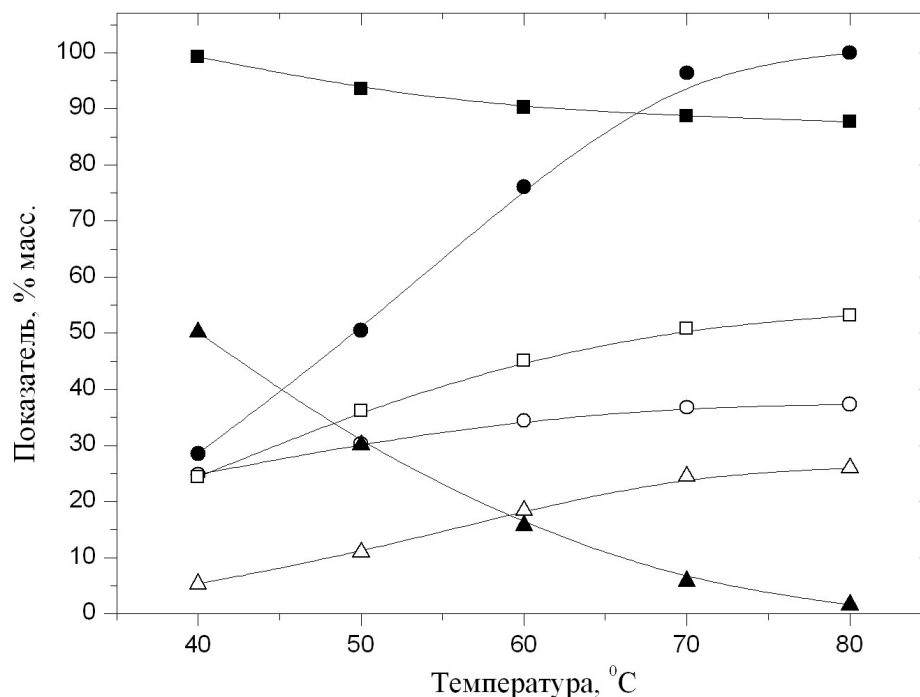
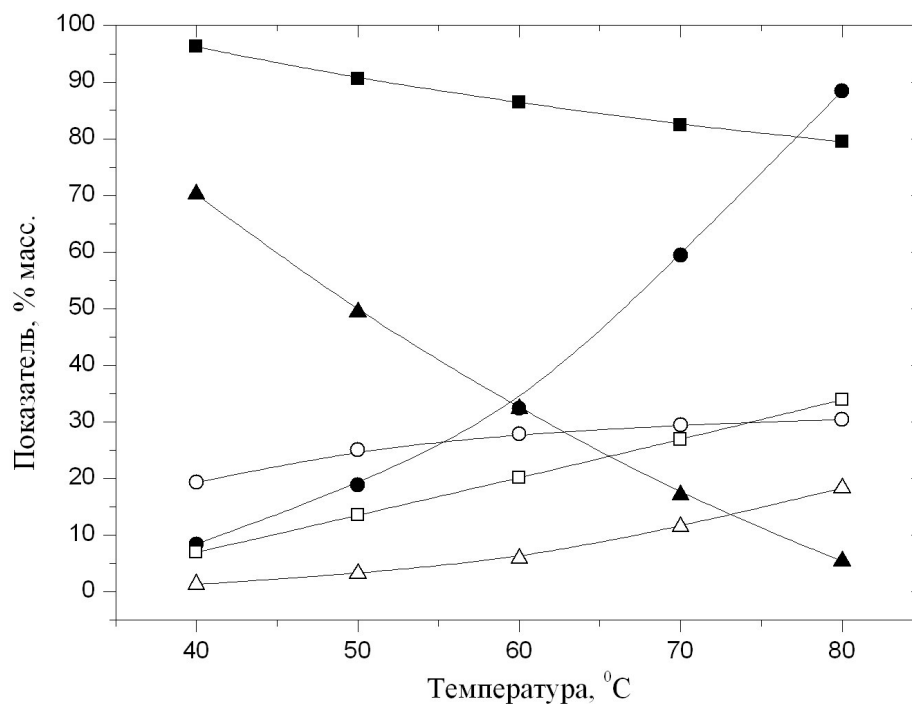


Рис. 4.4 Зависимость основных показателей процесса от температуры: ■-общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲-селективность по 1,4-бензохинону; Δ-степень превращения фенола; ●-степень превращения пероксида водорода (катализатор ДП-3-2Б, соотношение фенол/ПВ - 4.0 (мол.), условное время контакта – $10000 \Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$)



б ()

Рис. 4.5 Зависимость основных показателей процесса от температуры: ■-общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲-селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; ●-степень превращения пероксида водорода (катализатор ДП-3-1Б, соотношение фенол/ПВ - 4.0 (мол.), условное время контакта – $10000 \Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$)

Сравнивая результаты зависимости основных параметров процесса от температуры и соотношения фенол/пероксид водорода следует отметить, что температура позволяет регулировать в широких пределах состав продуктов реакции. Варьируя температуру процесса с 40 до 80 °C, можно получать или смесь с преобладанием гидрохинона и катехола, или с преобладанием 1,4-бензохинона.

Таблица 4.2

Влияние температуры реакции на основные показатели процесса окисления фенола*

Катализатор	Температура, °С	Степень превращения пероксида водорода, %	Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
				КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
ДП-3-2Б	40	28.54	5.29	33.40	32.74	33.14	99.28	33.64	32.98	33.38
	50	50.53	10.94	34.90	41.67	16.97	93.54	37.30	44.56	18.14
	60	76.07	18.37	35.61	46.65	7.97	90.22	39.45	51.71	8.84
	70	96.36	24.52	36.05	49.86	2.78	88.70	40.64	56.22	3.14
	80	99.9	25.97	35.86	51.07	0.75	87.68	40.90	58.25	0.85
ДП-3-1Б	40	8.41	1.30	30.62	10.96	54.68	96.27	31.79	11.39	56.82
	50	18.84	3.22	36.15	19.47	34.95	90.57	39.91	21.50	38.58
	60	32.32	5.86	37.71	27.21	21.47	86.39	43.65	31.50	24.85
	70	59.46	11.47	37.53	34.23	10.68	82.43	45.52	41.52	12.96
	80	88.46	18.31	36.13	40.26	3.13	79.51	45.42	50.65	3.93

*– начальное мольное соотношение фенол/ПВ - 4.0 (мол.), условное время контакта - 10000 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л

4.2 Построение кинетической модели, моделирование процесса получения катехола и гидрохинона

Для моделирования реакционного узла для процесса окисления фенола необходимо иметь надежные математические модели, учитывающие все протекающие в системе реакции. В литературе эта информация освещена в недостаточном объеме. Причем, приведенные данные весьма противоречивы и не могут быть использованы в инженерных расчетах.

Как было показано ранее (глава 2) основными продуктами реакций окисления фенола являются катехол, гидрохинон, 1,4-бензохинон и продукты осмоления, которые определяются по балансу.

Кинетические эксперименты проводили при начальном мольном отношении фенол/ПВ от 1.5 до 4 в интервале варьирования температур от 30 °С до 90 °С при различных нагрузках на катализатор 3000 до 60000 Г_(кат)·мин/л. На основании экспериментальных данных полученных в безградиентных условиях можно констатировать, что искусственные введенные добавки продуктов реакции не оказывают влияние на кинетику процесса.

При выводе математического описания кинетики окисления фенола с учетом особенностей реакции, нами были приняты следующие допущения [144]:

- поверхность катализатора квазиоднородна;
- адсорбцией фенола и воды на поверхности можно пренебречь;
- целевая реакция протекает между ПВ, адсорбированном на поверхности катализатора, и субстратом, находящимся в растворенном состоянии;
- лимитирующей стадией является реакция на поверхности;
- побочные реакции протекают на поверхности катализатора.

На рисунке 4.6 представлена зависимость скорости образования продуктов от концентрации пероксида водорода.

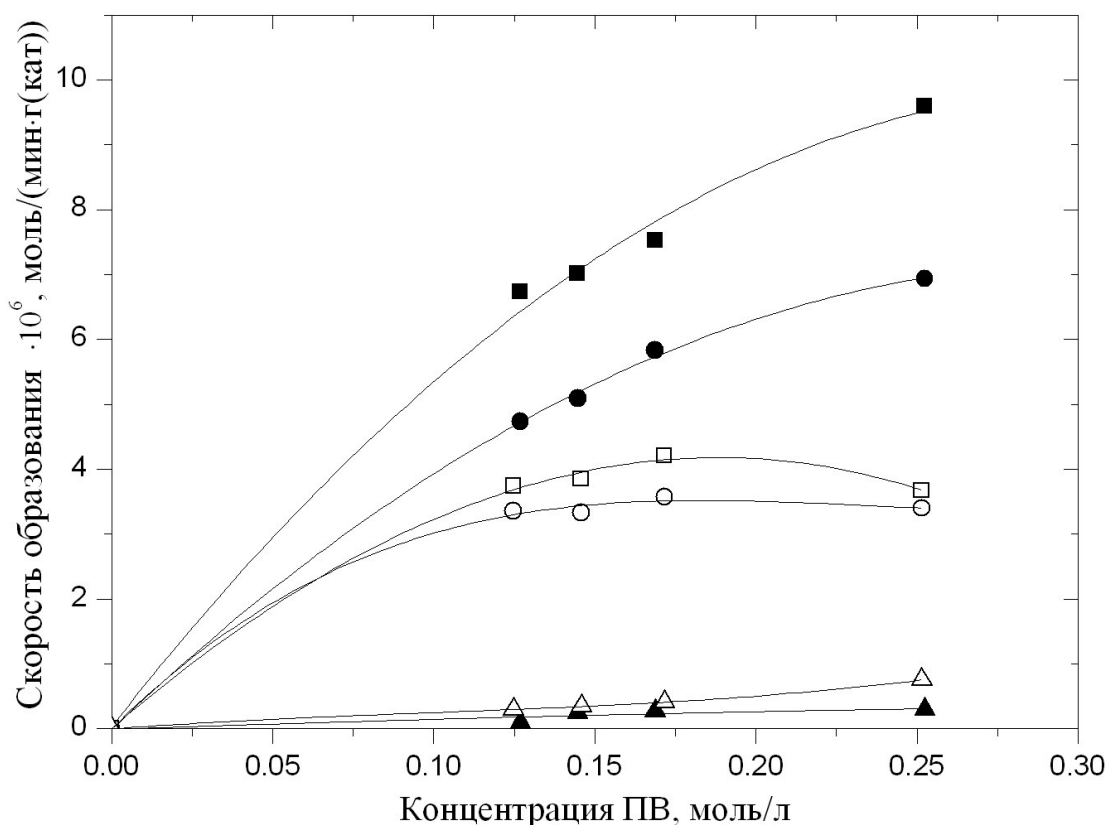


Рис. 4.6 Влияние концентрации ПВ на скорость образования катехола, гидрохинона и 1,4-бензохинона: катализатор ДП-3-1Б (скорость образования: ■-гидрохинона; ●-катехола; ▲-1,4-бензохинона); катализатор ДП-3-2Б (скорость образования: □-гидрохинона; ○-катехола; △-1,4-бензохинона). (температура 80 °С, условное время контакта - 10000 г_(кат)·мин/л)

При описании температурных зависимостей констант скорости реакций и адсорбционных коэффициентов использовали уравнения Аррениуса (4.1) и Вант-Гоффа (4.2), соответственно.

$$k_i = k_i^0 \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (4.1)$$

$$b_{H_2O_2} = b_{H_2O_2}^0 \cdot e^{\frac{Q_{H_2O_2}}{RT}} \quad (4.2)$$

Для анализа предполагаемых кинетических моделей исследуемых процессов использовали модель так называемого «дифференциального реактора». «Дифференциальный реактор» в данном случае является проточным трубным реактором, в котором концентрации реагирующих веществ и температура по длине слоя катализатора практически не изменяются, поскольку степень

превращения исходных веществ относительно невелика (не превышает 5-10 %). «Дифференциальный реактор» позволяет с достаточной точностью проводить исследования кинетических закономерностей без изучения влияния продуктов реакции на ее скорость [145, 146]. Основным достоинством данного метода является отсутствие сложных математических операций, связанных с интегрированием кинетических уравнений и дифференцированием опытных данных.

«Дифференциальный реактор» крайне удобен для получения кинетических данных гетерогенно-каталитических процессов, поскольку дифференциальная скорость реакции может быть вычислена в нем непосредственно по объемной скорости потока, массе или длине слоя катализатора, начальным и конечным концентрациям вещества. Формулы для вычисления скорости расходования исходных веществ $r_{расх}$, моль/(мин·г_(кат)) и образования продуктов реакции $r_{обр}$, моль/(мин·г_(кат)), в данном случае будут иметь вид:

$$r_{расх} = F_0 \cdot C_{0,i} \cdot \frac{X_i}{m_{кат}} \quad (4.3)$$

$$r_{обр} = \frac{F_0 \cdot C_i}{m_{кат}} \quad (4.4)$$

где $C_{0,i}, C_i$ – начальная и конечная концентрации i -ого компонента, соответственно, моль/л;

F_0 – объемная скорость подачи реакционной массы, л/мин;

$m_{кат}$ – масса катализатора, г.

X_i – степень превращения i -ого компонента

Для оценки кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики окисления, были использован метод «дифференциальной эволюции» (differential evolution) [147], 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 отклонений и удовлетворяющие полулогарифмической зависимости от обратной температуры.

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

Кинетическая модель процесса окисления фенола на катализаторах ДП-3-1Б и ДП-3-2Б

На основании предполагаемого механизма реакции (Глава 2), сделанных допущений и литературных данных [108] были получены следующие кинетические уравнения для процесса окисления фенола на катализаторе ДП-3-1Б:

Скорость образования гидрохинона

$$r_{ГХ} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.5)$$

Скорость образования катехола

$$r_{КТ} = \frac{k_2 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.6)$$

Скорость образования 1,4-бензохинона

$$r_{БХ} = \frac{k_3 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.7)$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.8)$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{ПВ} = \frac{k_5 \cdot C_{H_2O_2}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.9)$$

на катализаторе ДП-3-2Б:

Скорость образования гидрохинона

$$r_{ГХ} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.10)$$

Скорость образования катехола

$$r_{КТ} = \frac{k_2 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.11)$$

Скорость образования 1,4-бензохинона

$$r_{БХ} = \frac{k_3 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.12)$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.13)$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{ПВ} = \frac{k_5 \cdot C_{H_2O_2}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.14)$$

где $r_{КТ}$ – скорость образования КТ, (моль/мин·г);

$r_{ГХ}$ – скорость образования ГХ, (моль/мин·г);

$r_{БХ}$ – скорость образования БХ, (моль/мин·г);

$r_{ПВ}$ – 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, (л²/(мин·г·моль));

k_4 – константа скорости расходования фенола, (л²/(мин·г·моль));

k_5 – константа скорости расходования ПВ, (л/(мин·г));

$b_{H_2O_2}$ – адсорбционный коэффициент ПВ, л/моль.

С учетом приведенных выше кинетических уравнений и стехиометрии отдельных реакций, скорости изменения концентраций компонентов реакционной массы будут следующими, моль/(мин·г_(кат)):

$$dC_{ГХ} / d\tau = r_{ГХ} \quad (4.15)$$

$$dC_{КТ} / d\tau = r_{КТ} \quad (4.16)$$

$$dC_{БХ} / d\tau = r_{БХ} \quad (4.17)$$

$$dC_{\text{фенол}} / d\tau = -r_{\text{фенол}} \quad (4.18)$$

$$dC_{ПВ} / d\tau = -r_{ПВ} \quad (4.19)$$

$$dC_{\text{смол}} / d\tau = r_{\text{фенол}} \cdot (r_{ГХ} + r_{КТ} + r_{БХ}) \quad (4.20)$$

Результаты математической обработки по предлагаемой модели представлены в таблице 4.3. Сравнение результатов расчетов по полученной кинетической модели вместе с исходной экспериментальной информацией представлены на рисунке 4.7.

Таблица 4.3.

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	ДП-3-1Б	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
$СКО$	$2.03 \cdot 10^{-11}$	$1.50 \cdot 10^{-11}$

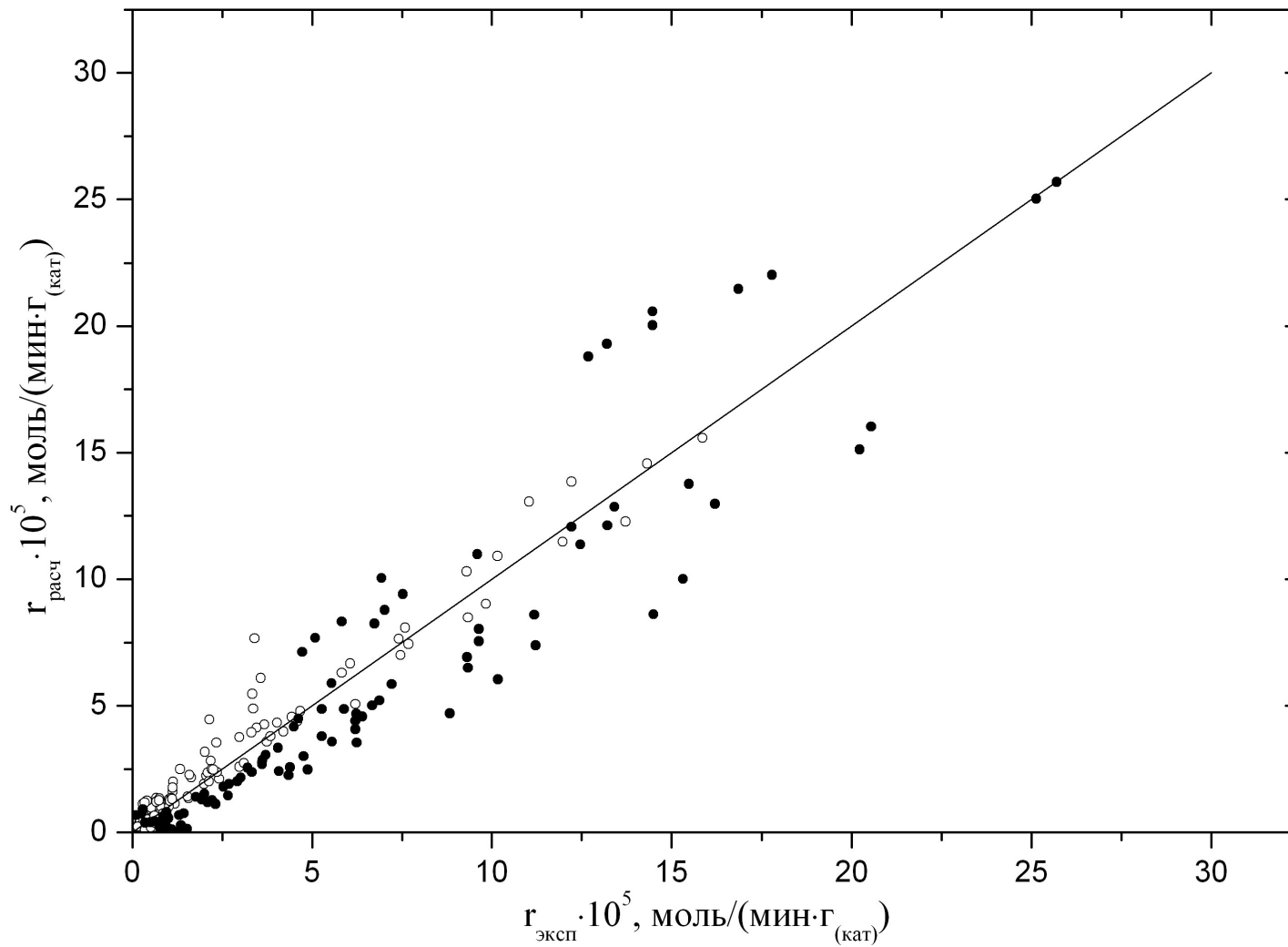


Рис. 4.7 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей окисления фенола (● – ДП-3-2Б; ○-ДП-3-1Б)

На базе предложенных кинетических моделей было проведено моделирование режимов работы реакционных узлов процесса совместного получения катехола, гидрохинона. Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления стадий окисления, обеспечивающие наилучшие выходы товарных продуктов при степени превращения пероксида водорода близкой к 100 %. Результаты оптимизации технологических параметров процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Технологические параметры процессов окисления

Показатель	Процесс синтеза гидрохинона и катехола
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

5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ТОВАРНЫХ КАТЕХОЛА И ГИДРОХИНОНА

5.1 Основные аспекты стадий выделения и очистки катехола и гидрохинона

Разработка эффективной технологии получения различных органических соединений определяется не только рациональным осуществлением стадии синтеза, но и во многом зависит от организации узла разделения реакционной смеси и выделения целевого продукта.

Гидрохинон и катехол представляют собой продукты, широко используемые в различных областях в качестве ингибиторов полимеризации, антиоксидантов при производстве эластомеров или в качестве промежуточных продуктов при синтезе медицинских препаратов. Другой областью применения является фотография. Соответственно различным областям применения катехола и гидрохинона требуется разная степень их чистоты.

В самом деле, если некоторые области применения удовлетворяются техническим гидрохиноном с содержанием основного вещества 99% [148], то другие, в частности, фотография или производство медицинских препаратов, требуют более высокой степени очистки (содержание основного вещества минимум 99.4 %) [149].

Реакционная смесь, поступающая на стадию разделения и очистки катехола и гидрохинона, содержит воду, непрореагировавший фенол, катехол, гидрохинон и смесь изомерных бензохинонов.

Согласно имеющимся литературным данным, а также результатам проведенных нами экспериментов по разделению реакционных смесей основная проблема выделения заключается в том, что гидрохинон и катехол представляют собой продукты, чувствительные к окислению и конденсации с образованием интенсивно окрашенных веществ. Проведенные исследования показали, что

скорость этих процессов возрастает с увеличением температуры. Данные по термической стабильности катехола и гидрохинона представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Термическая стабильность гидрохинона и катехола

Температура, °С	Время, мин	Цветность по бихроматной шкале, ед.		Содержание основного вещества, %	
		Гидрохинон	Катехол	Гидрохинон	Катехол
100	30	1	1	99.99	99.99
	60	1	1	99.98	99.99
	90	1	1	99.98	99.98
150	30	3	3	99.82	99.86
	60	9	10	99.79	99.79
	90	13	15	99.64	99.58
200	30	9	10	99.11	98.81
	60	16	18	98.75	98.21
	90	20	22	98.22	96.42

Международными стандартами накладываются жесткие ограничения по оптическим характеристикам гидрохинона и катехола как технического, так и фотографического назначения. Именно поэтому к стадии выделения и очистки товарных продуктов предъявляются жесткие требования. Как видно из таблицы 5.1 при выделении и очистке товарных продуктов (катехола и гидрохинона) увеличение температуры и времени пребывания в кубе колонны приводит к значительному увеличению показателя цветности, что определяет необходимость использования методов очистки, в которых процесс разделения осуществляется при пониженных температурах и давлениях.

5.2 Изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза катехола и гидрохинона

Для выбора оптимального способа выделения товарных продуктов из реакционной массы необходимо знать некоторые физические свойства ее чистых компонентов.

Реакционная масса процесса жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода содержит в своем составе фенол, воду, катехол, гидрохинон, бензохинон и продукты осмоления. Основные физические свойства чистых компонентов реакционной массы окисления представлены в таблице 5.2 [150].

Таблица 5.2

Физические свойства компонентов реакционной массы

Соединение	Плотность, t=20 °С, г/см ³	Температура кипения (P=760 мм.рт.ст), °С	Температура плавления, °С
Вода	0.998	100.0	0.0
Фенол	1.0545	182.0	41.0, 43.0
Гидрохинон	1.358	285.0-287.0	169.0-171.0
Катехол	1.344	240.0-245.0	105.0
1,4-бензохинон	1.318	возг.	115.7

Зависимость давления насыщенных паров от температуры для исходных веществ и продуктов реакции описывается уравнением (5.1):

$$P = \exp(A + B/T + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E), \quad (5.1)$$

где P - давление насыщенных паров, Па;

T - температура, К.

A, B, C, D, E – константы уравнения.

Константы уравнения A, B, C, D, E , представленные в таблице 5.2 находили с использованием базы данных ChemCad 6.2.

Таблица 5.2

Константы уравнений зависимости давления насыщенных паров от температуры

Соединение	A	B	C	D	E
Вода	72.55	-7206.7	-7.1385	$4.046 \cdot 10^{-6}$	2.0
Фенол	59.08	-8050.0	-4.8990	$2.800 \cdot 10^{-4}$	1.0
Гидрохинон	91.94	-12411	-9.3054	$2.100 \cdot 10^{-6}$	2.0
Катехол	56.03	-8806.1	-4.4140	$3.144 \cdot 10^{-18}$	6.0
1,4-бензохинон	48.65	-7289.5	-3.4453	$1.007 \cdot 10^{-18}$	6.0

Основной проблемой при очистке и выделении товарных продуктов является наличие в реакционной массе продуктов осмоления, количество которых в процессе разделения смеси будет только увеличиваться.

Можно было ожидать, что наиболее приемлемым методом разделения этих веществ будет метод экстракции. Нами были проведены опыты по экстракции гидрохинона, катехола и бензохинона из водных растворов, с использованием ряда растворителей. В таблице 5.3 приведены коэффициенты распределения продуктов реакции между органической и водной фазами.

Таблица 5.3

Коэффициенты распределения между водной и органической фазами гидрохинона, катехола и 1,4-бензохинона

Экстрагент	Коэффициент распределения между водной и органической фазами*		
	Катехол	Гидрохинон	1,4-Бензохинон
2-этилгексанол	4.902	5.597	0.918
Хлороформ	0.285	0.054	0.286
Толуол	0.057	0.022	0.063
Диэтиловый эфир	10.296	6.355	2.485
Четыреххлористый углерод	0.031	0.016	0.086
Бензол	0.159	0.034	0.202
н-Гексан	0.033	0.020	0.048
м-Ксилол	0.033	0.005	0.060
Бутилацетат	11.696	10.488	1.657
Изопропилбензол	0.046	0.014	0.064
Гексанон-2	13.846	31.848	1.696
Ацетофенон	29.229	29.791	3.994

* - соотношение органическая фаза/водная фаза =1, объем/объем

Как видно из таблицы 5.3, некоторые растворители (диэтиловый эфир, бутилацетат, гексанон-2, ацетофенон) позволяют почти количественно извлекать катехол и гидрохинон из водной фазы, но при этом образуется устойчивая эмульсия, что делает процесс экстракции не применимым для промышленной реализации способом.

Для реализации классического ректификационного метода выделения и очистки гидрохинона и катехола нами предложена схема, основанная на

применении вакуумных колон с последовательным выделением каждого продукта.

На основании литературных данных было установлено, что в системе продуктов реакции имеется только азеотроп фенол-вода [151-153], существующий в широком диапазоне давлений, что не препятствует выделению товарных продуктов - катехола и гидрохинона.

Для получения количественной информации по равновесиям жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции, необходимой для инженерного расчета оборудования схемы выделения товарных продуктов (катехола и гидрохинона) из сложной системы исходных веществ и продуктов реакции, использовали уравнение NRTL [154].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right), \quad (5.2)$$

где $A_{ji}, B_{ji}, C_{ji}, D_{ji}$ – коэффициенты в уравнении зависимости энергетических параметров от температуры,

α_{ji} – параметр, характеризующий степень упорядоченности распределения молекул в растворе;

τ_{ji} – энергетические параметры бинарного взаимодействия,

$$\tau_{ji} = A_{ji} + B_{ji}/T + C_{ji} \cdot \ln(T) + D_{ji} \cdot T, \quad (5.3)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (5.4)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}. \quad (5.5)$$

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL были получены минимизацией целевой функции (S):

$$S = \sum_{K=L} (X_K^{расч} - X_K^{эксн})^2$$

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL определяли с помощью встроенных процедур системы компьютерного моделирования

ChemCad 6.2. При помощи уравнения NRTL можно достаточно верно определить равновесие жидкость - жидкость и жидкость - пар в многокомпонентных системах с высокой степенью неидеальности и для частично несмешивающихся систем. Результирующее уравнение NRTL позволяет рассчитать коэффициент активности компонента для каждой бинарной пары.

Поиск неизвестных параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL проводился двумя путями: с использованием литературных данных [151-153], а также с помощью полученных методом UNIFAC (Aspen Plus 7.1) псевдоэкспериментальных данных.

В таблице 5.4 приведены расчетные параметры бинарного взаимодействия для равновесий жидкость-пар и жидкость-твердое для системы образованной исходными веществами и продуктами реакции.

Таблица 5.4

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL

$i-j$	Параметры уравнения *		
	V_{ij}	V_{ji}	α
Вода – фенол (Ж-П)	1144.03	-26.21	0.259
Вода – катехол (Ж-П)	-109.07	2218.88	0.367
Вода – гидрохинон (Ж-Т)	-449.52	1338.26	0.348
Гидрохинон-вода (Ж-П)	-581.16	1032.9	0.200
1,4-Бензохинон-вода (Ж-П)	1044.5	-1526.1	0.577
Гидрохинон-фенол (Ж-П)	-137.69	241.01	0.283
Катехол-фенол (Ж-П)	-158.65	271.68	0.287
1,4-Бензохинон-фенол (Ж-П)	-2495.5	-462.54	0.396

*-единицы измерения ChemCad 6.2

Экспериментальные и расчетные значения для равновесий жидкость-пар катехол-вода, фенол-вода и жидкость-твердое для системы гидрохинон-вода представлены на рисунках 5.1-5.3.

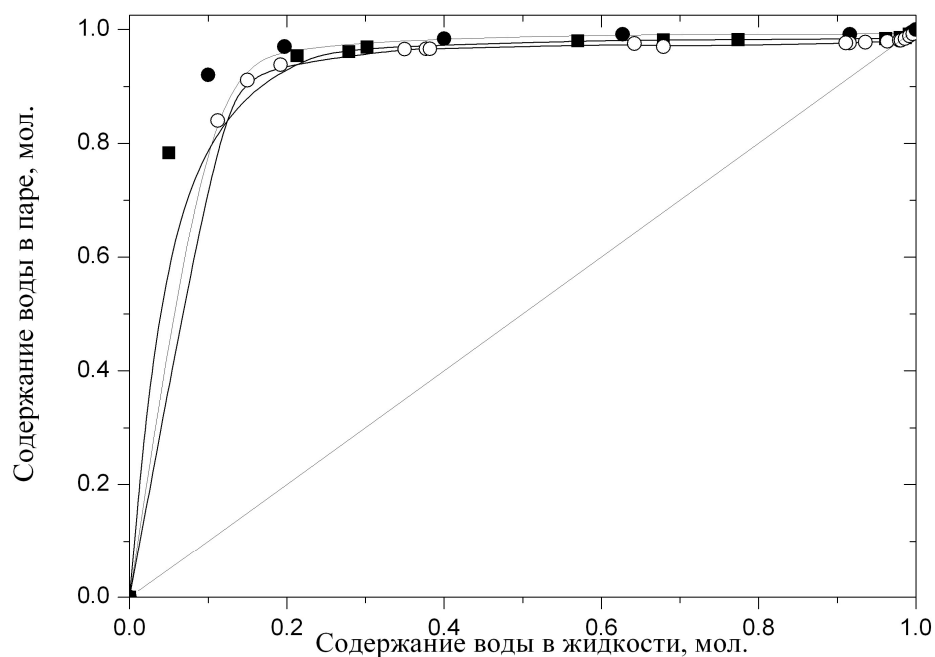


Рис.5.1 Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость-пар для системы фенол-вода при давления от 10 до 760 мм.рт.ст. (■-давление 40 мм.рт.ст; ● – давление 260 мм.рт.ст; ○-давление 760 мм.рт.ст). [151-153]

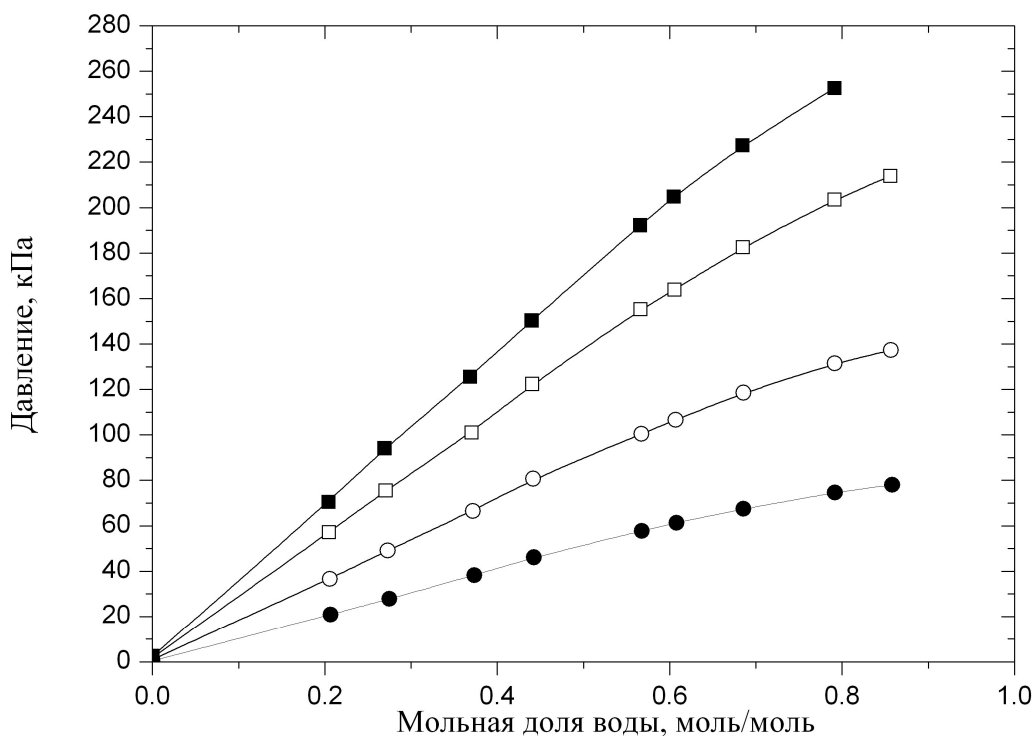


Рис.5.2 Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость пар для системы катехол-вода (■-405K; □-397.7K; ○-384K; ●-367.8K) [155]

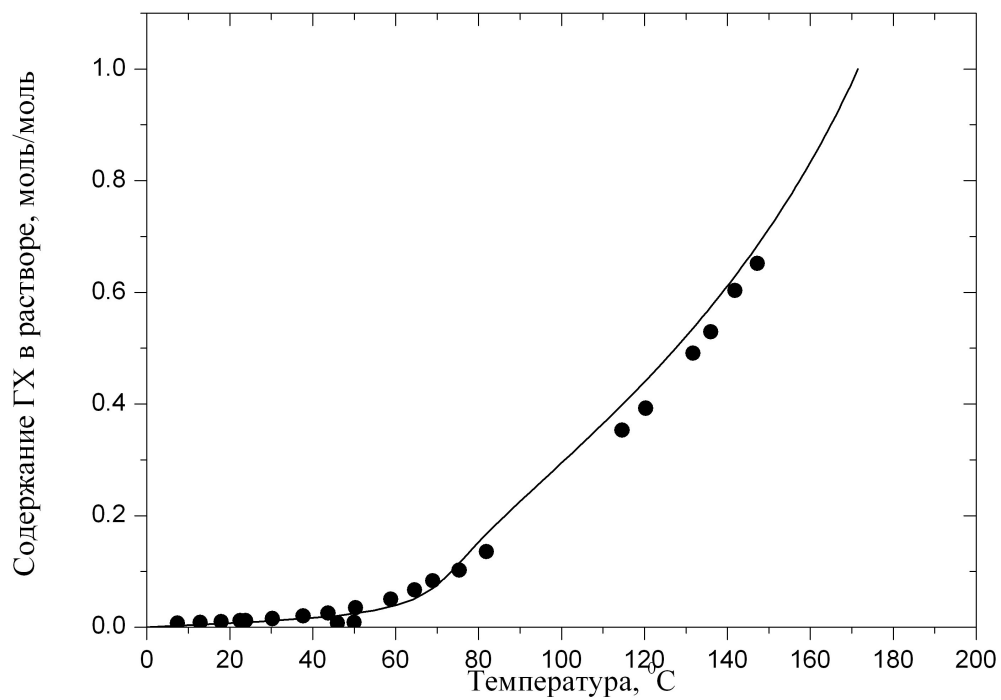


Рис.5.3 Расчетные (линия) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость-твердое для системы гидрохинон-вода. [156, 157]

6 РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОХИНОНА И КАТЕХОЛА

6.1 Разработка и оптимизация технологической схемы получения гидрохинона и катехола

На основании полученных данных по закономерностям окисления фенола водным раствором пероксида водорода, кинетических закономерностей и данных по равновесию жидкость-твердое, жидкость-жидкость, жидкость-пар была разработана принципиальная технологическая схема получения гидрохинона и катехола окислением фенола водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-3.

При расчетах режимов работы промышленных реакторов были использованы кинетические уравнения для скоростей образования целевых и побочных продуктов, а также уравнения связи между реагентами и продуктами реакции с учетом селективности процесса и мольного соотношения продуктов реакции.

Для всех расчетов были приняты следующие условия и показатели процесса: производительность опытно-промышленной установки – 10 тонн/год; число рабочих часов в году – 8000 ч.

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 спецификаций аналогов. Основные характеристики продуктов аналогов по содержанию примесей представлены в таблице 6.1.

Принципиальная технологическая схема получения гидрохинона и катехола представлена на рисунке 6.1.

Вода, фенол, 30 %-ный водный раствор пероксида водорода вместе с рециркулирующими потоками поступают в смеситель Е1. Далее смесь исходных веществ подогрывается в теплообменнике Т1 до температуры синтеза и поступает в трубное пространство кожухотрубного реактора Р1, в трубках которого находится катализатор. В межтрубное пространство реактора Р1 подается охлаждающая вода для снятия тепла экзотермической реакции окисления.

Реакционная масса после реактора Р1, состоящая из катехола, гидрохинона, воды, непрореагировавшего фенола, 1,4-бензохинона и продуктов осмоления, отделенная от побочного продукта разложения пероксида водорода – кислорода в газовом сепараторе С1 поступает в колонну отгонки воды, фенола и 1,4-бензохинона КР1. В дистилляте колонны КР1 отбирают воду, фенол и 1,4-бензохинон, которые затем поступают на разделение в колонну отгонки азеотропа фенол-вода КР2, а из куба колонны КР1 отводится смесь катехола, гидрохинона и смол. В дистилляте колонны КР2 отгоняется азеотроп фенол-вода, поступающий на смешение с исходным сырьем в смеситель Е1, в кубе колонны КР2 отбирается водный раствор 1,4-бензохинона, направляемый на кристаллизацию для очистки до товарного продукта. Смесь катехола и гидрохинона отделяется от смол в ректификационной колонне КР3, в дистилляте которой отбирается смесь катехола и гидрохинона, а в кубе – смолы, поступающие на термическое обезвреживание.

Дистиллят колонны КР3 направляется на разделение товарных гидрохинона и катехола в колонну КР4. В дистилляте отбирается катехол, а из куба колонны КР4 - гидрохинон.

В результате оптимизации технологической схемы получения гидрохинона и катехола были определены оптимальные параметры работы оборудования опытной установки (10т/год) и расходные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок (10000т/год), представленные в таблицах 6.2, 6.3.

Оптимальные параметры работы оборудования

Позиция по схеме	Наименование оборудования	Давление, атм	Температура, °С		Примечание
			верх	низ	
P1	Реактор	1	80		Кожухотрубный аппарат; Диаметр кожуха - 273 мм; диаметр труб - 25×2 ; высота труб – 2.0 м; число труб - 37 шт.; площадь поверхности - 6.0 м ² .
KP1	Колонна отгонки азеотропа фенол-вода	0.8	93	186	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 0.5.
KP2	Колонна выделения 1,4-бензохинона	1	78	209	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 0.1; паровое число – 21.
KP3	Колонна очистки от смол	0.001	104	145	Число теоретических тарелок - 4; тарелка питания - 1; паровое число – 23.
KP4	Колонна выделения товарных продуктов	0.015	110	180	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 3;

Таблица 6.3

Таблица расходных коэффициентов для производства гидрохинона и катехола

(10т/год)

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну смеси гидрохинона и катехола*
1. Фенол	кг	939
2. Пероксид водорода, (30 %-ный водный раствор)	кг	1131

* - соотношение катехол/гидрохинон=0.7

6.2 Результаты сравнения технико-экономических показателей предлагаемой технологии с используемыми производствами-аналогами

Для сопоставления технико-экономических показателей производства катехола и гидрохинона, получаемых по различным технологиям, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну товарного продукта (или 1 тонну смеси для катехола и гидрохинона).

Для определения расходных коэффициентов по сырью и энергетике действующих технологий использовали литературные данные [12, 20, 21, 138]. При расчете себестоимости товарных продуктов, производимой по действующим технологиям и по разработанной технологии, учитывались только затраты на сырье и энергетiku, поскольку они вносят основной вклад в итоговую себестоимость. Стоимость исходного сырья, электроэнергии, пара, технологической и оборотной воды, природного газа, азота и сжатого воздуха оценивалась по рыночным ценам и тарифам для промышленных предприятий на 2013 год (Восточный промузел, г.Дзержинск).

Результаты сравнения энерго-сырьевой себестоимости приведены в сводной таблице 6.4.

Таким образом, исходя из приведенных в таблице 6.4 данных энергосырьевых издержек на производство, можно сделать вывод о том, что себестоимость продукции по разработанной технологии на 5-50 % ниже, чем для аналогичных продуктов, произведенных по имеющимся на данный момент технологиям.

Предложенная технологическая схема была апробирована на лабораторной ректификационной колонне периодического действия. Экспериментальная проверка работоспособности схемы выделения позволила получить товарные катехол и гидрохинон с содержанием основного вещества 99.5 %, по качеству не уступающих мировым аналогам. Лабораторные исследования образцов катехола проведенные ЦЛ ОАО «Авиабор», показали возможность их применения для

производства полупродуктов биологически-активных веществ и фармацевтических препаратов (приложение П1).

Таблица 6.1

Спецификации продуктов аналогов

№	Параметр	Гидрохинон (Eastman)		Катехол (IRO)		1,4-Бензохинон (Parchem)
		Фотографическое качество	Технический	1 сорт	Очищенный	
1	Основное вещество, % не менее	99.4	99.0	99.0	99.9	99.0
2	Содержание воды, % не более	0.6	1.0	-	0.03	-
3	Температура плавления, °С	171	169	104-106	104	112-116
4	Содержание железа, ppm	10	-	-	-	-
5	Содержание катехола, ppm	50	-	-	-	-
6	Содержание фенола, ppm	-	-	-	0.03	-
7	Содержание гидрохинона, ppm	-	-	-	150	-

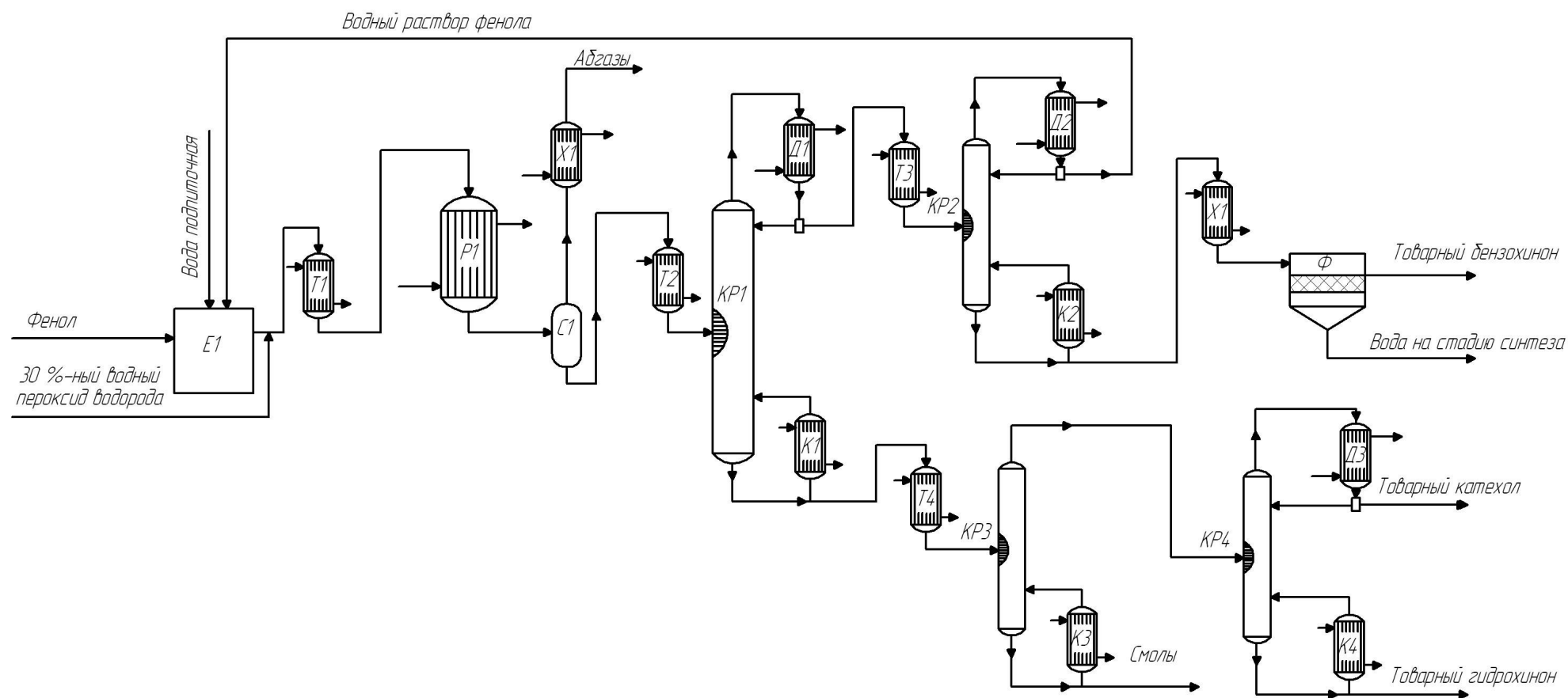


Рис.6.1 Принципиальная технологическая схема получения гидрохинона, катехола

Е1 – смеситель; Д1-3 – дефлегматоры; КР1 – колонна отгонки азеотропа фенол-вода; КР2 – колонна выделения бензохинона; КР3 – колонна очистки от смол; КР4 – колонна выделения товарных продуктов; К1-4 – кипятильники; П1-3 – теплообменники-подогреватели; С1 – сепаратор; Х1,2 – теплообменники-холодильники; Ф – фильтр.

Таблица 6.4.

Результаты сравнения энерго-сырьевой себестоимости

Производитель	Затраты на сырье, руб/т	Затраты на энергетику, руб/т	Общая себестоимость, руб/т	Литературный источник
Разработанная технология гидрохинона, катехола	64077	13890	77967	Расчетные данные (соотношение КТ/ГХ=0.7)
EniChem	65547	15585	81132	[138], (соотношение КТ/ГХ=1.15)
Brichima	78360	15695	94055	[21], (соотношение КТ/ГХ=2.3)
Rhodia	67545	16040	83545	[20], (соотношение КТ/ГХ=1.4)
Yancheng Fengyang chemical industry co.,LTD	93235	16340	109575	[12], (Гидрохинон)

7 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

7.1 Исходные вещества

Для проведения лабораторных экспериментов по исследованию процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода были использованы следующие вещества: метанол марки «ч.»; этанол марки «ч.»; ацетон марки «ч.»; ацетонитрил марки «ч.»; пероксид водорода марки «о.с.ч.»; уксусная кислота марки «ч.»; толуол марки «х.ч.»; н-ундекан марки «ч.»; фенол марки «ч.»; гидрохинон марки «о.с.ч.»; катехол марки «ч.»; азот марки «о.с.ч.».

Тетрабутоксититан марки «х.ч.», тетраэтоксисилан марки «х.ч.», тетра-н-пропиламмоний гидроксид марки «х.ч.» использовали без дополнительной обработки.

Аммиак водный марки «техн.», с содержанием основного вещества не менее 25 %; бензол марки «х.ч.»;

Деионизированная вода соответствует требованиям ГОСТ 6709-72

7.2 Методика приготовления порошкообразного силикалита титана

Порошок силикалита титана готовили согласно методике. Описанной в [22]. Расчетное количество ТЭОС помещали в стеклянный реактор емкостью 300 мл, в котором с помощью азота создавали инертную атмосферу, добавляли при перемешивании необходимое количество ТБОТ и образовавшуюся смесь охлаждали до 1.0 °С. Далее при интенсивном перемешивании при этой же температуре добавляли расчетные количества 20-25 % раствора ТПАГ и деионизированной воды.

С целью завершения гидролиза и для отгонки образовавшегося этанола реакционную смесь нагревали вначале до 80 °С, а затем выдерживали в течение 1 часа при 95 °С. Отогнанный водно-этанольный азеотроп замещали таким же

объемом деионизированной воды. Содержание этанола в реакционной массе после отгонки контролировали хроматографическим методом.

Далее синтезированный золь переносили в 600 мл автоклав и в течение 120 мин нагревали до температуры 170 °С, а затем выдерживали при этой температуре в течение заданного опытом времени. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, содержащего примеси ТПАГ, промывали до нейтральной реакции, сушили в течение 12 ч при 120 °С под вакуумом, после чего прокаливали на воздухе в течение 6 ч в муфельной печи при заданной температуре.

7.3 Исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов

Для характеристики структуры и морфологии образцов порошкообразного и формованного силикалита титана использовали ИК-спектроскопию, порошковую рентгенографию и сканирующую электронную микроскопию

ИК-спектры образцов порошкообразного силикалита титана и формованного были записаны на воздухе при комнатной температуре на спектрометре Perkin-Elmer 221 в таблетках KBr в области 400-4000 см⁻¹.

Рентгенограммы образцов порошкообразного силикалита титана снимали на дифрактометре Shimadzu LAB XRD-6000 (Cu-K_α, Ni-фильтр, напряжение 30кВ, ток 30мА) при непрерывном вращении кюветы с образцом. Скорость движения счетчика 2 град⁻¹, съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ=5-80⁰. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке PDF-4.

Изучение внешней поверхности и химического состава образцов порошкообразного силикалита титана и формованных катализаторов выполнено на электронном микроскопе Hitachi S-2500 с системой микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments). На исследуемые частицы предварительно с помощью вакуумной установки напылялся слой золота для устранения возникновения

поверхностного заряда и предохранения от теплового разрушения в процессе сканирования. Диапазон исследуемых увеличений 2000-15000 раз. Статические исследования проводились с использованием программы OriginPro 7.0, исходя из снимков не менее, чем в 250 частиц.

Оценка однородности распределения частиц силикалита титана в полимерной матрице проводилась методом тонких пленок на оптическом микроскопе Axioskop 40A Pol (Carl Zeiss).

Концентрацию кислотных центров на поверхности формованного силикалита титана определяли методом хемосорбции аммиака образцом катализатора. Перед испытанием образцы катализатора предварительно просушивались при температуре 80 °С и помещались в вакуумный эксикатор. Эксикатор вакуумировали до остаточного давления 10 мм.рт.ст, а затем подавали газообразный аммиак. Образцы катализатора выдерживали в течение 24 часов при постоянной температуре 20 °С. Концентрацию кислотных центров определяли по увеличению массы испытуемого образца.

Определение удельной поверхности образцов формованного силикалита титана ДП-3 проводили согласно методике, приведенной в [158, 159], по адсорбции бензола динамическим методом.

7.4 Исследование процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода

7.4.1 Методика проведения экспериментов на лабораторной установке периодического действия

Исследование процессов окисления проводили на лабораторной установке периодического действия - стеклянном реакторе с рубашкой, обратным холодильником и термометром (рисунок 7.1) Перемешивание реакционной массы осуществлялось магнитной мешалкой, число оборотов которой оставалось

постоянным во всех экспериментах (850 об/мин) и соответствовало протеканию реакций в кинетической области.

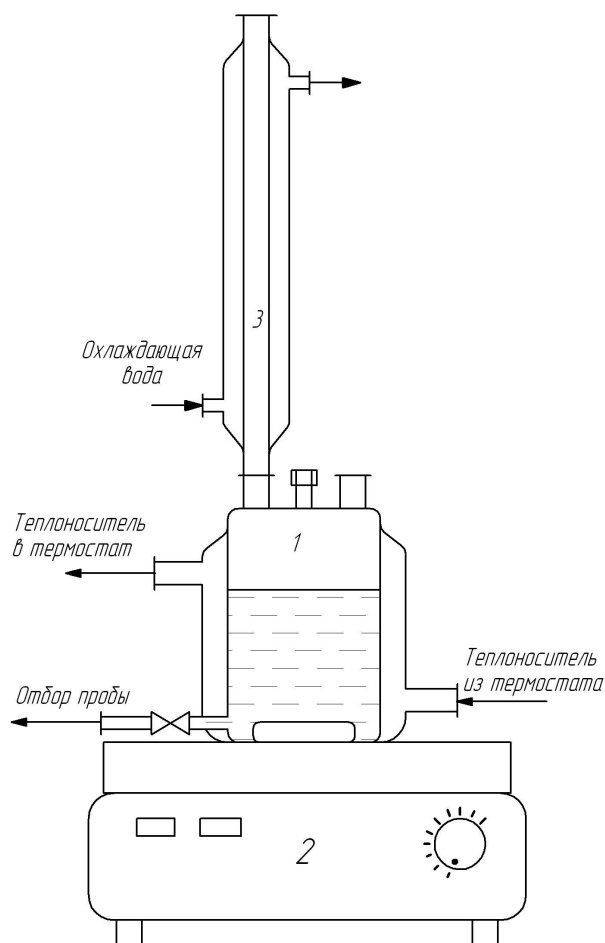


Рис. 7.1. Лабораторная установка для изучения процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода (1 – реактор; 2-магнитная мешалка; 3 – обратный холодильник)

Расчетные количества катализатора – порошкообразного силикалита титана, растворителя, фенола помещали в реактор, после этого включали магнитную мешалку и термостатировали реактор до заданной температуры. В момент введения в реактор расчетного количества водного раствора пероксида водорода фиксировали время начала реакции.

Через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание органических компонентов и пероксида водорода в реакционной смеси.

7.4.2 Методика проведения экспериментов на лабораторной установке непрерывного действия

Исследование процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях на лабораторной установке, приведенной на рисунке 7.2.

Эксперименты проводили в изотермическом режиме в реакторе, работающем в условиях, близких к идеальному вытеснению. Реактор представляет собой стеклянную трубку, условно разделенную на три зоны, центральная часть трубки заполнена гранулами катализатора, а нижняя и верхняя части – кольцами Фенске. Температурный режим в реакторе поддерживался за счет подачи в рубашку теплоносителя – воды с заданной температурой.

Расчетные количества растворителя, фенола и водного раствора пероксида водорода помещали в исходную емкость, и термостатировали до заданной температуры. Далее начинали подачу исходной смеси в реактор с постоянной объемной скоростью. После прокачки через слой катализатора смеси в объеме 4-5 объемов реактора начинали отбор проб на анализ. Отбирали 3-4 пробы реакционной смеси.

Эксперименты для разработки кинетической модели процесса окисления фенола водным раствором пероксида проводили в реакторе, представленном на рисунке 7.2 с меньшей массой (слоем) катализатора, обеспечивающим степень превращения фенола не более 5-12 %.

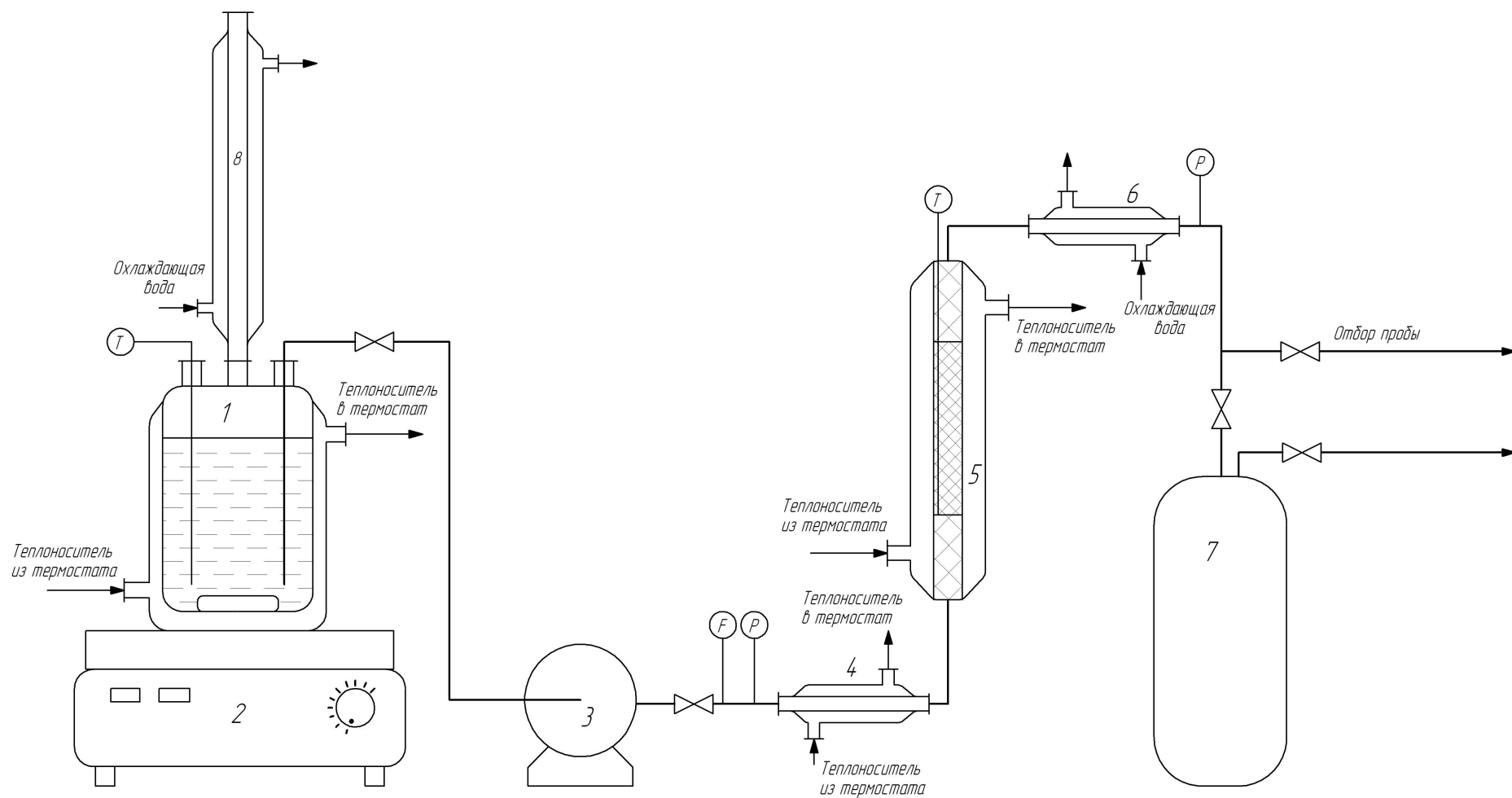
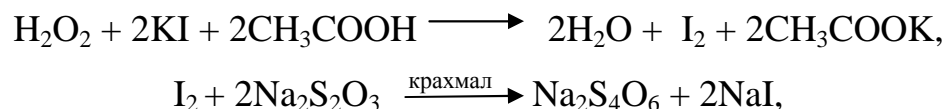


Рис. 7.2. Лабораторная установка непрерывного действия (1 – емкость с исходной смесью, 2 – магнитная мешалка, 3 – насос, 4 – теплообменник-подогреватель, 5 – реактор, 6- холодильник, 7 – приемная емкость)

7.4.3 Методика определения массовой доли пероксида водорода в реакционной массе

Определение пероксида водорода проводили йодометрическим титрованием, используя крахмал в качестве индикатора:



В две колбы емкостью 250 мл помещали пробу анализируемого вещества. Массу пробы определяли по разности весов колбы с пробой и пустой. Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью 0.0002 г. К навескам приливали по 10 мл «ледяной» уксусной кислоты и по 2 мл 50 % водного раствора йодида калия. Пробы выдерживали в темноте в течение 20 мин и титровали стандартным водным раствором тиосульфата натрия (0.1 н) с использованием свежеприготовленного раствора крахмала. Параллельно проводили холостой опыт.

Содержание H_2O_2 (масс. %) вычисляли по формуле:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1.70 \cdot (V - V_x) \cdot K \cdot C}{g},$$

где $1.70 = \frac{34.0 \cdot 100}{2 \cdot 1000}$ – комплекс констант, включающий молекулярную массу H_2O_2

(34.0), фактор эквивалентности (2), коэффициент приведения навески анализируемого вещества к 100 г и коэффициент перевода см^3 в литры (1000)

V – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование навески исследуемой смеси, мл.;

V_x – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, мл.;

C – нормальность стандартного раствора тиосульфата натрия, г-экв/л.;

K – поправка к нормальности раствора тиосульфата натрия;

g – масса анализируемого вещества, г.

Из двух параллельных определений находили среднее содержание H_2O_2 . Расхождение между результатами параллельных определений не превышает 0.5 % при доверительной вероятности 0.95.

7.4.4 Методика идентификации и газохроматографического анализа продуктов окисления фенола водным раствором пероксида водорода

Продукты окисления идентифицировали на хроматомасспектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 с колонкой BP1.

Анализ компонентов реакционной смеси окисления фенола проводили методом ГЖХ на хроматографе “Хромос ГХ-1000” с капиллярной колонкой VB-5 (30 м, $d = 0.32$ мм, $d_f = 0.5$ мкм). Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель – гелий. Давление газа носителя 0.8 атм. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживались $250\text{ }^\circ\text{C}$ и $150\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Показано, что основными продуктами жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода являются соответствующие вторичные гидроксиды (1,2- и 1,4-дидидроксибензолы) или оксозамещенные (1,4-бензохинон) соединения. В качестве побочного продукта обнаружен кислород, образующийся в результате разложения пероксида водорода.

Типичная хроматограмма реакционной смеси при окислении фенола представлена на рисунке 7.3.

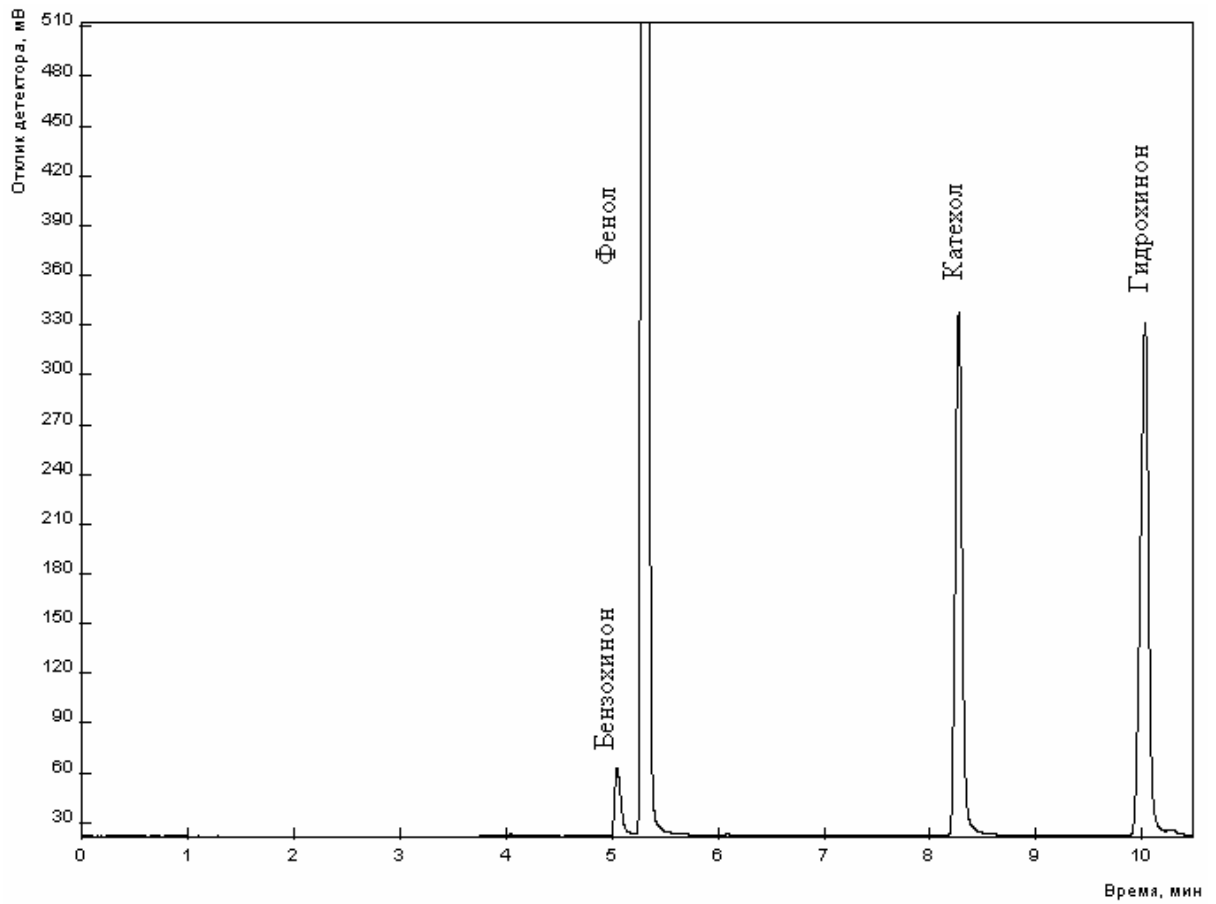


Рис. 7.3. Хроматограмма реакционной смеси после окисления фенола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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/пероксид водорода 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 матрице, 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 катехола и гидрохинона, окислением фенола экологически чистым окислителем водным раствором пероксида водорода 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 катехола и гидрохинона мощностью 10т/год.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БХ – 1,4-бензохинон

ГХ – гидрохинон

КТ – катехол

ПВ – пероксид водорода

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C-alkylation of hydroquinone or monoethers thereof: пат. 5132468 US. № US 07/643,181; заявл. 19.01.90; опубл. 21.07.92.
2. Redox-active therapeutics for treatment of mitochondrial diseases and other conditions and modulation of energy biomarkers: пат. 2564843 EP. № EP20120195108 20060601; заявл. 01.06.06; опубл. 06.03.13.
3. Herbizide zusammensetzung: пат. 217694 DD. № DD19830257404 19831201; заявл. 01.12.83; опубл. 23.01.85.
4. Pyridyl(oxy/thio)phenoxy compounds, herbicidal compositions and methods: пат. 0097460 EP. № EP19830303353 19830609; заявл. 09.06.83; опубл. 04.01.84.
5. Phenoxypropionic-acid derivatives, processes for their preparation and their use as herbicides: пат. 3219789 A1 DE. № DE19823219789 19820526; заявл. 26.05.82; опубл. 01.12.83.
6. Howe-Grant M. (ed.). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. John Wiley & Sons, 1995. P. 996.
7. Fiegel H., Voges H.W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.J., Garbe D., Paulus W. Phenol Derivatives // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2005.
8. Fahlbusch K.G., Hammerschmidt F.J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Garbe D., Surburg H. Flavors and Fragrances // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2005.
9. Weinheim. Published online: 15 January 2003; Barner B. A. Catechol // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (Ed: L. Paquette). New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
10. Рынок гидрохинона в СНГ [Электронный ресурс] // Международный деловой журнал. Евразийский химический рынок. [сайт]. [2012]. URL: <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/2712/> (дата обращения 12.05. 2012).
11. Chemical Economics Handbook. Hydroquinone [Электронный ресурс] // Chemical Insight & Forecasting: IHS Chemical: [сайт]. [2011]. URL:

<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/hydroquinone.aspx> (дата обращения 12.05. 2012).

12. Shearon W.H., Davy L.G., Von Bramer H. Hydroquinone manufacture // Ind. Eng. Chem. 1952. № 44. P. 1730-1735.

13. Manufacture of pyrocatechol: пат. 3536767 US. № USD3536767 19670406; заявл. 06.04.67; опубл. 27.10.70.

14. Fiegel H., Voges H.W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.J., Garbe D., Paulus W. Phenol Derivatives // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2005.

15. Process for the preparation of hydroquinone: пат. 3798277 US. № USD3798277 19710618; заявл. 18.06.71; опубл. 19.03.74.

16. Production of hydroquinone from nonaqueous solvent systems: пат. 4112243 US. № US19770833203 19770914; заявл. 14.09.77; опубл.05.09.78.

17. Process for the cleavage of hydroperoxides: пат. 3928469 US. № US19730362212 19730521; заявл. 21.05.73; опубл. 23.12.75.

18. Process for producing hydroquinone: пат. 0271623 EP. № EP19860309978 19861219; заявл. 19.12.86; опубл. 22.06.88.

19. Process for the preparation of hydroquinone and/or resorcinol by the leavage of dihydroperoxides: пат. 3923908 US. № US19730411362 19731031; заявл. 31.10.73; опубл. 02.12.75.

20. Varagnat J. Hydroquinone and Pyrocatechol Production by Direct Oxidation of Phenol // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1976. V. 15. № 3. p. 212–215.

21. Minosci F., Maggioni P. Catalytic Hydroxylation of Phenol by Hydrogen Peroxide // Chim. Ind. 1977. № 59. P. 239-242.

22. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: пат. 4410501 US. № US19820393379 19820629; заявл. 29.06.82; опубл. 18.10.83.

23. Oxidation of aromatics to hydroxyaromatics using aluminosilicates containing framework titanium: пат. 5233097 US. № US19920961300 19921015; заявл. 15.10.92; опубл. 03.08.93.

24. Process for the hydroxylation of phenols and phenol ethers: пат. 0346250 EP. № EP19890420188 19890531; заявл. 13.05.89; опубл. 13.12.89.
25. Process for the hydroxylation of aromatic hydrocarbons: пат. 861688 EP. № EP19980102068 19980206; заявл. 06.02.98; опубл. 02.09.98.
26. Selective hydroxylation of phenol or phenolic ethers: пат. 5675042 US. № US19950448530 19950803; заявл. 03.08.95; опубл. 07.10.97.
27. Process for the preparation of polyphenols optionally substituted by an aldehyde group: пат. 2486523 FR. № FR19800015753 19800711; заявл. 11.07.80; опубл. 15.01.82.
28. Production of 4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-diene-1-one: пат. 62167740 JP. № JP1986000008879; заявл. 21.01.86; опубл. 24.07.87.
29. Norena-Franco L., Hernandez-Perez I., Aguilar-Pliego J., Maubert-Franco A. Selective hydroxylation of phenol employing Cu-MCM-41 catalysts // *Catalysis Today*. 2002. № 75. p. 189–195.
30. Dai P.E., Petty R.H., Ingram C.W., Szostak R. Metal substituted aluminophosphate molecular sieves as phenol hydroxylation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1996. № 143. p. 101-110.
31. Using peroxide as oxidant and titanium silicate molecular sieve catalyst: пат. 5493061 US. № US19940353819 19941209; заявл. 09.12.94, опубл. 20.02.96.
32. Yube K., Furuta M., Aoki N., Mae K. Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors // *Applied Catalysis A: General* 2007. № 327. p. 278-286.
33. Bianachi D., D'Aloisio R., Bortolo R., Ricci M. Oxidation of mono- and bicyclic aromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalites TS-1 and TS-1B // *Applied Catalysis A: General*. 2007. № 327. p. 295-299.
34. Chao P., Tsai S., Tsai T., Mao J., Guo X. Phenol Hydroxylation over Alkaline Treated TS-1 Catalysts // *Top. Catal.* 2009. № 52. p. 185-192.
35. Hydroxylating aromatic hydrocarbons: пат. 4396783 US. № US19810299546 19810904; заявл. 04.09.81; опубл. 02.08.83.

36. Preparation of phenol or phenol derivatives: пат. 5110995 US. № US19910668085 19910312; заявл. 12.03.91; опубл. 05.05.92.
37. Ito S., Kunai A., Okada H., Sasaki K. Direct Conversion of Benzene to Hydroquinone. Cooperative Action of Cu(1) Ion and Dioxygen // J. Org. Chem. 1988. № 53. p. 296-300.
38. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: ХИМИЯ, 1974. 101 с.
39. Process for separating dihydric phenols: пат. 4424381 US. № 06/372062; заявл. 26.04.82; опубл. 03.01.84.
40. Method for separating and purifying catechol mixtures: пат. 5679223 US. № 08/490780; заявл. 15.06.95; опубл. 21.10.97.
41. Li W., Xie D., Frost J.W. Benzene-free synthesis of catechol: interfacing microbial and chemical catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2005. № 127(9). p. 2874–2882.
42. Method for producing catechol: пат. 8378146 US. № 12/936269; заявл. 07.04.09; опубл. 19.02.13.
43. Kogure T., Wakisaka N., Takaku H., Takagi M. Efficient production of 2-deoxy-scyllo-inosose from d-glucose by metabolically engineered recombinant Escherichia coli // J Biotechnol. 2007. № 129(3). p. 502-509.
44. Ran N., Knop D.R., Draths K. M., Frost J.W. Benzene-Free Synthesis of Hydroquinone // J. Am. Chem. Soc. 2001. № 123. p. 10927 – 10934.
45. Hansen C.A., Frost J.W. Deoxygenation of polyhydroxybenzenes: an alternative strategy for the benzene-free synthesis of aromatic chemicals // J Am Chem Soc. 2002. № 124(21). p. 5926-5927.
46. Method for producing polyhydric phenol: пат. 8604253 US. № 13/266393; заявл. 27.04.10; опубл. 10.12.13.
47. Preparation of hydroquinone and quinhydrone from acetylene and carbon monoxide: пат. 3055949 US. № USD3055949; заявл. 14.08.58; опубл. 25.09.62.
48. Preparation of hydroquinone: пат. 3355503 US. № US19640389478 19640813; заявл. 13.08.64; опубл. 28.11.67.
49. Preparation of hydroquinone: пат. 3459812 US. № USD3459812 19670808; заявл. 08.08.1967; опубл. 05.08.1969.

50. Preparation of hydroquinone: пат. 3884776 US. № US19730360427 19730515; заявл. 15.05.1973; опубл. 20.05.1975.
51. Ferg E.E., Gouws S., Pongoma B. Electrochemical Oxidation of Phenol using a Flow-through Micro-porous Lead Dioxide/Lead Cell // S. Afr. J. Chem. 2012. № 65. p. 165–173.
52. Cestarolli D.T., De Andrade A.R. Electrochemical Oxidation of Phenol at Ti/Ru_{0.3}Pb_{0.7-x}Ti_xO_y Electrodes in Aqueous Media // Journal of The Electrochemical Society. 2007. № 154(2). p. 25-30.
53. Iniesta J., Michaud P.A., Panizza M., Cerisola G., Aldaz A., Comninellis Ch. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode // Electrochimica Acta. 2001. № 46. p. 3573–3578.
54. Khomane R.B., Kulkarni B.D., Paraskar A., Sainkar S.R. Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in micellar media // Materials Chemistry and Physics. 2002. № 76. p. 99-103.
55. Grieneisen J.L., Kessler H., Fache E., Govic A.M. Synthesis of TS-1 in fluoride medium. A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 37. № 3. p. 379-386.
56. Liang X., Mi Z., Wang Y., Wang L., Zhang X., Wu W., Min E., Fu S. Process integration of H₂O₂ generation and the ammoximation of cyclohexanone // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2004. № 79. p. 658-662.
57. Istvan H., Mukesh A., Eric S., Bonnie M. Efficient oxyfunctionalization of n-hexane by aqueous H₂O₂ over a new TS-PQTM catalyst // Catalysis Today. 2003. № 81. p. 227-245.
58. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 1039500 DE. № DE1956D024351 19561124; заявл. 24.11.56; опубл. 25.09.58.
59. Improvements in the manufacture and production of peroxides: пат. 508081 GB. № GB19370035647 19371223; заявл. 23.12.37; опубл. 23.06.39.
60. Production of hydrogen peroxide: пат. 2215883 US. № US19380200122 19380405; заявл. 05.04.38; опубл. 24.09.40.

61. A process for the manufacture of hydrogen peroxide: пат. 747190 GB. № GB19530018251 19530701; заявл. 01.07.53; опубл. 28.03.56.
62. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid: пат. 1945750 DE. № DE19691945750 19690910; заявл. 10.09.69; опубл. 28.01.71.
63. Auto-oxidation of alkylated anthraquinones: пат. 2537655 US. № US19500148732 19500309; заявл. 09.03.50; опубл. 09.01.51.
64. Kreislaufverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 933088 DE. № DE1953L015820 19530618; заявл. 18.06.53; опубл. 15.09.55.
65. Production of hydrogen peroxide: пат. 2215883 US. № US19380200122 19380405; заявл. 05.04.38; опубл. 24.09.40.
66. Verfahren zur Herstellung selektiv wirkender Nickelkatalysatoren: пат. 801840 DE. № DE1949B000322 19491028; заявл. 28.10.49; опубл. 25.01.51.
67. Nitrile treatment of nickel catalyst to prevent nuclear hydrogenation in reduction of anthraquinones: пат. 2720532 US. № US19520305712 19520821; заявл. 21.08.52; опубл. 11.10.55.
68. Treatment of porous nickel catalysts with amines to prevent nuclear hydrogenation in reduction of quinines: пат. 2730533 US. № US19520278739 19520326; заявл. 26.03.52; опубл. 10.01.56.
69. Process for preparing raney-nickel hydrogenation catalysts of selective activity: пат. 1137719 DE. № DE1960K041825 19601005; заявл. 05.10.60; опубл. 11.10.62.
70. Verfahren zur Durchfuehrung von katalytischen Hydrierungsreaktionen in Gegenwart von Suspensionskatalysatoren: пат. 1542089 DE. № DE1965D048829 19651204; заявл. 04.12.65; опубл. 26.03.70.
71. Continuous process for the production of hydrogen peroxide according to the anthraquinone process: пат. 4428923 US. № US 06/440,347; заявл. 09.11.82; опубл. 31.01.84.
72. Method for carrying out gas-liquid reactions and corresponding flow reactor: пат. 2000015550 WO. № WO1999EP06366 19990828; заявл. 28.08.99; опубл. 23.03.00.
73. Continuous method of hydrogenation: пат. 1334062 EP. № EP20010969632 20010823; заявл. 23.08.01; опубл. 04.04.12.

74. The separation of suspended, unsupported noble-metal catalysts: пат. 1096260 GB. № GB19660054087 19661202; заявл. 02.12.66; опубл. 20.12.67.
75. Process for the separation of a catalyst-free work solution from the hydrogenation cycle of the anthrachinone process for the preparation of hydrogen peroxide: пат. 0687649 EP. № EP19950107071 19950510; заявл. 10.05.95; опубл. 14.01.98.
76. Process for the separation of a catalyst free work solution from a hydrogenation circulation of the anthraquinone process for the preparation of hydrogen peroxyde: пат. 0571762 EP. № EP19930106611 19930423; заявл. 23.04.93; опубл. 01.12.93.
77. Improvements in or relating to the manufacture of catalysts: пат.718306 GB. № GB19520010687 19520428; заявл. 28.04.52; опубл. 10.11.54.
78. Improvements in or relating to catalytic hydrogenation: пат. 746385 GB. № GB19530018822 19530707; заявл. 07.07.53; опубл. 14.03.56.
79. Improvements in or relating to the manufacture of palladium catalysts: пат. 922022 GB. № GB19590002433 19590122; заявл. 22.01.59; опубл. 27.03.63.
80. Improvements in or relating to hydrogenation: пат. 718307 GB. № GB19520010688 19520428; заявл. 28.04.52; опубл. 10.11.54.
81. Production of hydrogen peroxide by anthraquinone process in the presence of a fixed bed catalyst: пат. 3009782 US. № US19580737126 19580522; заявл. 22.05.58; опубл. 21.11.61.
82. Process for manufacturing hydrogen peroxide: пат. 4428922 US. № US19820378146 19820514; заявл. 14.05.82; опубл. 31.01.84.
83. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid: пат. 2003268 DE. № DE19702003268 19700126; заявл. 26.01.70; опубл. 29.07.71.
84. Oxidation method and device by means of an anthraquinone process for producing hydrogen peroxyde: пат. 8606710 WO. № WO1986AT00039 19860506; заявл. 06.05.86; опубл. 20.11.86.
85. Wasserstoffperoxid-Herstellungsverfahren: пат. 4029784 DE. № DE19904029784 19900920; заявл. 20.09.90; опубл. 04.04.91.
86. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 977130 DE. № DE1955C011117 19550424; заявл. 24.04.55; опубл. 11.03.65.

87. Process for the preparation of hydrogen peroxide: пат. 0726227 EP. № EP19960300920 19960212; заявл. 12.02.96; опубл. 14.08.96.
88. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 1002295 DE. № DE1954N009955 19541221; заявл. 21.12.54; опубл. 14.02.57.
89. Method for obtaining hydrogen peroxide aqueous solution: пат. 1685865 SU. № SU19894717460 19890711; заявл. 11.07.89; опубл. 23.10.91.
90. Goor G., Glenneberg J., Jacobi S. Hydrogen peroxide // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, 2005.
91. Chanchal S. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process // Applied Catalysis A: General. 2008. № 350. p.133-149.
92. Khouw C.B., Dartt C.B., Labinger J.A., Davis M.E. Studies on the catalytic oxidation of alkanes and alkenes by titanium silicalite // J. Catal. 1994. № 149. p. 195-205.
93. Isabel W. C. E. A., Sheldon R.A., Wallau M., Schuchardt U. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. № 36. p. 1144-1163.
94. Perego G., Millini R., Belussi G. Molecular Sieves // Berlin.-Springer. 1998. p. 188.
95. Saxton R.J. Crystalline microporous titanium silicates // Topics Catal. 1999. № 9. p. 43-57.
96. Huybrechts D.R.C., Buskens P.L., Jacobs P.A. Physicochemical and catalytic properties of titanium silicalites // J. Mol. Catal. 1992. № 71. p. 129-147.
97. Clerici M.G., Belussi G., Romano U. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite // Journal of Catalysis. 1991. № 121. p.159 –167.
98. Grobet P.J., Mortier W.J. Innovation in zeolite materials Science // Vasant. SSSC. 1988. № 37. p. 413.
99. Bellussi G., Carati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R. Reactions of titanium silicalite with protic molecules and hydrogen peroxide // J. Catal. 1992. № 133. p. 220-230.

100. Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A., Leofanti G., Petrini G. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989. № 48. p. 133 – 144.
101. Zecchina A.G., Spoto S., Bordigas A., Ferrero G., Petrini G. Framework and extraframework Ti in titanium-silicalite: investigation by means of physical method // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. № 69. p. 251-258.
102. Geobaldo F., Bordiga S., Zecchina A., Giamello A. DRS UV-vis. and EPR Spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalites // *Catal. Letters.* 1992. № 16. p. 109-115.
103. Huybrechts D. R. C., Vaesen I., Li H. X., Jacobs P. A. Factors influencing the catalytic activity of titanium silicalites in selective oxidation // *Catal. Letters.* 1991. № 8. p. 237-244.
104. Clerici. M. G. Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite // *Applied Catalysis.* 1991. № 68. p. 249-261.
105. Burton R.M. Oxidant concentration effect in the hydroxylation of phenol over titanium-based zeolites Al-free Ti-beta and TS-1. Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2006. p. 224.
106. Gallot J. E., Fu H., Kapoor M. P., Kaliaguine S. Kinetic modeling of n-hexane oxyfunctionalization by hydrogen peroxide over titanium silicalites of MEL structure (TS-2) // *J. Catal.* 1996. № 161. p. 798-809.
107. Huybrechts D. R. C., De Bruyker L., Jacobs P. A. Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalites // *Nature.* 1990. № 345. p. 240-242.
108. Liu H., Lu G., Guo Y., Guo Y, Wang J. Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor // *Chemical Engineering Journal.* 2006. № 116. p. 179-186.
109. 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.
110. Catalyst of silicon and titanium having high mechanical strength and a process for its preparation: пат. 4701428 US. № 06/854890; заявл. 23.04.1986; опубл. 20.10.1987.

111. Granulates which contain titanium silicalite-1: пат. 6106803 US. № 09/121309; заявл. 23.07.1998; опубл. 22.08.2000.
112. Wang X., Zhang X., Wang Y., Liu H., Wang J., Qiu J., Ho H.L., Han W., Yeung K.L. Preparation and performance of TS-1/SiO₂ egg-shell catalysts // Chemical Engineering Journal. 2011. № 175. p. 408-416.
113. Wang X., Zhang X., Liu H., Yeung K.L., Wang J. Preparation of titanium silicalite-1 catalytic films and application as catalytic membrane reactors // Chemical Engineering Journal. 2010. № 156. p. 562-570.
114. Process for production of a titanium silicalite shaped body: пат. 6849570 US. № 6849570; заявл. 21.03.2011; опубл. 01.02.2005.
115. Kim W.J., Kim T.J., Ahn W.S., Lee Y.J., Yoon K.B. Synthesis, characterization and catalytic properties of TS-1 monoliths // Catalysis Letters. 2003. № 1-2 (91). p. 123-127.
116. Epoxidation catalyst, its use and epoxidation process in the presence of this catalyst: пат. 6699812 US. № 10/054859; заявл. 25.01.2002; опубл. 02.03.2004.
117. Process for production of a zeolite-containing molding: пат. 6491861 US. № 09/424857; заявл. 06.12.1999; опубл. 10.12.2002.
118. Li G., Wang X., Yan H., Liu Y., Liu X. Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts // Applied Catalysis A: General. 2002. № 236. p. 1-7.
119. Serrano D.P., Sanz R., Pizarro P., Moreno I., De Frutos P., Blazquez S. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation // Catalysis Today. 2009. № 143. p. 151-157.
120. Kobayashi S., Akiyama R. Renaissance of immobilized catalysts. New types of polymer-supported catalysts, 'microencapsulated catalysts', which enable environmentally benign and powerful high-throughput organic synthesis. Chem. Commun. 2003. p. 449-460.
121. Akiyama R., Kobayashi S. Microencapsulated Palladium Catalysts. Allylic Substitution and Suzuki Coupling Using a Recoverable and Reusable Polymer-supported Palladium Catalyst. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. № 40. p. 3469-3471.

122. Kobayashi S., Nagayama S. A Microencapsulated Lewis Acid. A New Type of Polymer-Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. № 120. p. 2985-2986.
123. Yoshida M., Mardiyati E., Tenokuchi D., Uemura Y., Kawano Y., Hatate Y. Structural control of core/shell polystyrene microcapsule-immobilized microbial cells and their application to polymeric microbioreactors // *Journal of Applied Polymer Science.* 2003. № 89(7). P. 1966–1975.
124. Hu Y., Chen W., Banet Osuna A.M., Iggo J.A., Xiao J. Fast and unprecedented chemoselective hydroformylation of acrylates with a fluoropolymer ligand in supercritical CO₂ // *Chem. Commun.* 2002. № 7. p. 788-789.
125. Chen W., Xu L., Hu Y., Banet Osuna A.M., Xiao J. New approaches to fluorinated ligands and their application in catalysis // *Tetrahedron.* 2002. № 58. P. 3889-3899.
126. Chen W., Xu L., Xiao J. Fluorous soluble polymer catalysts for the fluorous biphasic hydroformylation of olefins // *Chem. Commun.* 2000. № 10. P. 839-840.
127. Ramarao C., Ley S.V., Smith S.C., Shirley I.M., DeAlmeida N. Encapsulation of palladium in polyurea microcapsules // *Chem. Commun.* 2002. P. 1132-1133.
128. Ley S.V., Ramarao C., Gordon R.S., Holmes A.B., Morrison A.J., McConvey I.F., Shirley I.M., Smith S.C., Smith M.D. Polyurea-encapsulated palladium(II) acetate: a robust and recyclable catalyst for use in conventional and supercritical media // *Chem. Commun.* 2002. p. 1134-1135.
129. Yu J.Q., Wu H.C., Ramarao C., Spencer J.B., Ley S.V. Transfer hydrogenation using recyclable polyurea-encapsulated palladium: efficient and chemoselective reduction of aryl ketones // *Chem. Commun.* 2003. p. 678-679.
130. Hiroyuki K., Hideaki K., Naomichi H., Tsutomu K., Hironao O. Operating conditions and microcapsules generated by in situ polymerization // *Advanced Powder Technology.* 2002. V. 13. № 3. p. 265-285.
131. Deratani A., Darling G.D., Frechet J.M.J. Synthesis of new dialkylaminopyridine acylation catalysts and their attachment to insoluble polymer supports // *Polymer.* 1987. № 28. P. 825-830.

132. Selkala S.A., Tois J., Pihko P.M., Koskinen A.M.P. Asymmetric Organocatalytic Diels-Alder Reactions on Solid Support // *Adv. Synth Catal.* 2002. № 344. P. 941-945.
133. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polystyrene-supported proline and prolinamide. Versatile heterogeneous organocatalysts both for asymmetrical aldol reaction in water and α -selenenylation of aldehydes // *Chem. Rev.* 2003. № 103. P. 3401-3429.
134. Reger T.S., Janda K.D. Polymer-Supported (Salen)Mn Catalysts for Asymmetric Epoxidation: A Comparison between Soluble and Insoluble Matrices // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. № 122(29). P. 6929-6934.
135. Parrish C.A., Buchwald S.L. Use of Polymer-Supported Dialkylphosphinobiphenyl Ligands for Palladium-Catalyzed Amination and Suzuki Reactions // *J. Org. Chem.* 2001. № 66. P. 3820-3827.
136. Leadbeater N.E., Marco M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis // *Chem. Rev.* 2002. № 102. P. 3217-3273.
137. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Способ иммобилизации катализатора окисления углеводов силикалита титана в полимерной матрице. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2013. т. 3. № 2. С. 235-242.
138. Clerici M.G., Kholdeeva O.A. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications. Hoboken, New Jersey: JohnWiley & Sons, Inc., 2013. P. 526.
139. Лебедев Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец; под ред. Н.Н. Лебедева // 2-е изд. перераб. М.: Химия. 1984. С. 376.
140. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / М.: Наука. 1964. С. 608.
141. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / М.: Химия. 1979. С. 352.
142. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Пер. с англ. // М.: Мир. 1984. С. 520.

143. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев // Учебное пособие для вузов - 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия. 1985. С. 592.
144. Liang X., Mi Z., Wu Y., Wang L., Xing E. Kinetics of epoxidation of propylene over TS-1 in isopropanol // *React.Kinet.Catal.Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 207-215.
145. Темкин М. И. Кинетика и катализ, т. 3, в. 4, с. 509.
146. Корнейчук Г. П., в кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа, под ред. В. А. Ройтера К. 1973. с. 203.
147. Storn R., Price K. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces // *Journal of Global Optimization.* 1997. № 11. P. 341–359.
148. Hydroquinone, Technical Grade, Sales Specification no. 3503–9 [Электронный ресурс] // Tennessee Eastman Company: [сайт]. [2012]. URL: http://ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatasheet_PC.aspx?Product=71001431 (дата обращения 22.06. 2013).
149. Hydroquinone, Photographic Grade, Sales Specification no. 4305–1, [Электронный ресурс] // Tennessee Eastman Company: [сайт]. [2001]. URL:http://ws.eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatasheet_PC.aspx?Product=71001349 (дата обращения 22.06. 2013).
150. Справочник Химика. Том II. Основные свойства неорганических и органических соединений / Б.П.Никольский(ред) [и др.]. Изд. 3-е испр. Л.: Химия, 1971. С. 1168.
151. Колючкина Г.А., Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. // *Тр. Моск. Инст. Тонкой Хим. Технол.* 1972. № 2(1). С. 78-87.
152. Rhodes F.H., Wells J.H., Murray G.W. Vapor Composition Relationships in the Systems Phenol–Water and Phenol–Cresol // *Ind.Eng.Chem.* 1925. № 17(11). P. 1199-1201.
153. Tabai S., Rogalski M., Solimando R., Malanowski S.K. Activity Coefficients of Chlorophenols in Water at Infinite Dilution // *J.Chem.Eng.Data.* 1997. № 42(6). P. 1147-1150.

154. H. Renon, J.M. Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* 1968. № 1(14). P. 135-144.
155. Shi X., Qi M., Zhang Q., Zhou W., LU M. Measurement and Prediction of VLE of Catechol System // *Journal of East China University of Science and Technology.* 2000. № 26. P. 236-239.
156. Walker W.H., Collett A.R., Lazzell C.L. The Solubility Relations of the Isomeric Dihydroxybenzenes // *J.Phys.Chem.*1931. № 35. P. 3259-3271.
157. Li X., Yin Q., Chen W., Wang J. Solubility of Hydroquinone in Different Solvents from 276.65 K to 345.10 K // *J.Chem.Eng.Data.* 2006. № 51(1). P. 127-129.
158. Рубинштейн А.М., Афанасьев В.А. Использование динамического метода измерения адсорбции паров для определения величины поверхности катализаторов // *Известия АН СССР, ОХН.* 1956. № 11. с. 1294-1311.
159. Бабкин И.Ю., Киселев А.В. Адсорбция и теплота адсорбции на триметилсилированной поверхности аэросила // *Журн.физ.химии.* 1962. Т.36. №12. с. 2448-2456.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П. 1

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор ОАО «Авиабор»

Осипов Н.В.

« 20 » ноября 2013 г.**АКТ
ИСПЫТАНИЙ**

Комиссия в составе:

Зам. технического директора ОАО «Авиабор» Поляков Д. С.

Начальник ЦЛ ОАО «Авиабор» Сучкова О. В.

Ведущий специалист новых производств и установок ОАО «Авиабор» Шишкин
А. И.

Зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева, д.т.н. Данов С. М.;

Ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, к.х.н. Федосов А. Е.;

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева Орехов С. В.;

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева Федосова М. Е.

составили настоящий акт о нижеследующем:

В центральной лаборатории ОАО «Авиабор» были проведены испытания образца катехола, полученного на кафедре «Технология органических веществ» ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева методом жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе - капсулированном силикалите титана (ДП-3) (далее – «образец катехола»).

В ходе испытаний установлено:

Показатели образца катехола (содержание основного вещества, температура плавления, оптическая плотность раствора, массовая доля воды) соответствуют требованиям – ТУ 6-09-4025-83;

Показатели продукта 1,3,2-бензодиоксаборола (катехолборана), полученного на основе образца катехола, а также основные показатели процесса получения (селективность в целевой продукт) соответствуют качественным показателям на готовый продукт (массовая доля основного вещества).

бензодиоксаборола (катехолборана) (CAS № 274-07-7) – прекурсора для синтеза биологически-активных веществ.

Зам. технического директора ОАО «Авиабор»  Поляков Д. С.

Начальник ЦЛ ОАО «Авиабор»  Сучкова О. В.

Ведущий специалист
новых производств и установок ОАО «Авиабор»  Шишкин А. И.

Зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Данов С. М.

Ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Федосов А. Е.

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Орехов С. В.

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Федосова М. Е.

Исследование процесса окисления фенола на порошкообразном силикалите
титана

П. 2.1 Исследование влияния природы растворителя на основные
параметры процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода

Растворитель	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %				Распределение продуктов, % мол		
		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
Ацетонитрил	26.39	20.23	5.29	28.38	53.90	50.93	13.32	35.74
Метанол	20.45	13.56	15.47	21.86	50.89	33.93	38.72	27.35
Вода	82.71	38.00	49.23	10.43	97.67	41.10	53.25	5.64

начальное мольное соотношение фенол/пероксид водорода – 3:1, содержание катализатора – 15.0 г/л

П. 2.2 Влияние начального мольного соотношения фенол/пероксид водорода на основные показатели процесса окисления фенола

Начальное соотношение фенол/ПВ, мол	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
		КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
3.96	85.87	31.33	37.88	12.43	81.65	19.14	35.55	42.97	7.05	85.57	41.54	50.22	8.24
2.94	76.08	29.84	35.32	14.06	79.23	23.38	33.03	39.10	7.78	79.91	41.34	48.93	9.74
1.99	59.66	27.72	33.68	15.57	76.97	27.49	30.24	36.75	8.50	75.49	40.06	48.68	11.26
1.00	32.39	22.74	30.38	19.38	72.50	29.72	24.73	33.04	10.54	68.31	36.21	48.37	15.43
0.50	20.74	13.43	15.05	21.34	49.81	32.25	17.28	19.36	13.73	50.37	19.36	13.73	50.37

температура 50 °С, содержание катализатора – 5.0 г/л, время реакции 3 ч.

II. 2.3 Влияние температуры реакции на основные показатели процесса окисления фенола

Температура реакции, °С	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение Продуктов, % мол		
		КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
40	21.29	24.20	33.47	27.84	85.50	18.54	27.71	38.33	15.94	81.99	33.80	46.75	19.45
50	32.39	22.74	30.38	19.38	72.50	29.72	24.73	33.04	10.54	68.31	36.21	48.37	15.43
60	45.29	20.51	25.12	14.80	60.43	39.75	23.33	28.57	8.42	60.32	38.68	47.37	13.96
70	66.76	15.63	18.26	9.01	42.91	53.23	19.51	22.79	5.62	47.92	40.71	47.56	11.73

начальное мольное соотношение фенол/пероксид водорода – 1:1, содержание катализатора – 5.0 г/л, время реакции

3 ч.

П. 2.4 Влияние содержания катализатора на основные параметры процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода

Содержание катализатора в реакционной массе, г/л	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
		КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
5.14	21.29	24.20	33.47	27.84	85.50	18.54	27.71	38.33	15.94	81.99	33.80	46.75	19.45
10.17	38.43	27.62	32.02	23.28	82.92	33.83	31.34	36.33	13.21	80.87	38.75	44.92	16.33
15.14	54.52	26.75	30.18	20.20	77.13	45.81	31.82	35.89	12.01	79.72	39.91	45.02	15.07
20.25	66.59	24.85	31.81	15.47	72.13	58.91	28.02	35.86	8.72	72.59	38.60	49.39	12.01

температура 40 °С, соотношение фенол:ПВ=1 (мол.), время реакции 3 ч.

Исследование процесса окисления фенола на капсулированном
силикалите титана

П. 3.1 Длительный каталитический эксперимент по окислению фенола
пероксидом водорода на образце катализатора ДП-3-1Б

Время непрерывной работы катализатора, ч	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %			
		Катехол	Гидрохинон	Бензохинон	Сумма
3	10.5	5.69	5.52	22.7	33.9
5	53.6	22.4	24.7	13.8	60.9
10	87.9	29.3	32.5	5.3	67.1
20	88.1	30.2	32.9	4.8	67.9
30	88.6	29.4	34.1	5.4	68.9
40	87.4	31.4	32.8	6.2	70.4
50	89.5	32.4	32.6	5.1	70.1
60	87.3	29.1	32.5	5.6	67.2
70	88.1	31.4	32.8	5.2	69.4
80	88.6	30.2	32.9	5.4	68.5
90	87.9	30.3	33.5	5.3	69.1
100	88.1	30.5	33.6	5.2	69.3
110	87.5	29.4	32.5	5.6	67.5
120	88.5	30.3	33.2	5.4	68.9
130	88.7	30.8	33.6	5.1	69.5
140	88.4	30.3	33.7	5.4	69.4
150	88.3	30.9	33.2	5.2	69.3
160	87.9	30.1	32.9	5.6	68.6
170	88.2	29.6	33.2	5.1	67.9
180	88.4	30.5	33.7	5.2	69.4
190	88.6	29.8	32.8	5.4	68.0
200	88.5	30.4	33.9	5.3	69.6

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

П. 3.2 Длительный каталитический эксперимент по окислению фенола пероксидом водорода на образце катализатора ДП-3-2Б

Время непрерывной работы катализатора, ч	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность по пероксиду водорода, %			
		Катехол	Гидрохинон	Бензохинон	Сумма
3	22.5	15.8	18.5	11.1	45.4
5	83.6	32.4	44.9	5.8	83.1
10	99.9	37.6	53.8	1.3	92.7
20	99.9	36.9	54.3	1.4	92.6
30	99.9	37.2	52.9	1.6	91.7
40	99.9	36.3	52.8	1.5	90.6
50	99.9	37.1	53.2	1.4	91.7
60	99.9	37.2	52.9	1.4	91.5
70	99.9	37.6	53.2	1.3	92.1
80	99.9	37.2	53.3	1.5	92.0
90	99.9	36.8	52.9	1.6	91.3
100	99.9	37.1	53.2	1.5	91.8
110	99.9	36.9	53.3	1.4	91.6
120	99.9	37.2	53.4	1.3	91.9
130	99.9	37.6	54.2	1.2	93.0
140	99.9	37.4	53.6	1.3	92.3
150	99.9	37.6	53.4	1.5	92.5
160	99.9	37.1	53.3	1.6	92.0
170	99.9	37.2	53.0	1.6	91.8
180	99.9	37.4	53.2	1.6	92.2
190	99.9	37.2	53.3	1.5	92.0
200	99.9	37.3	53.1	1.5	91.9

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

П. 3.3 Зависимость степени превращения фенола от условного времени контакта на катализаторе ДП-3-1Б

Масса катализатора, г	Объемная скорость подачи смеси, л/мин	Степень превращения фенола, % масс
2.00	0.00021	3.01
2.00	0.00009	6.55
2.00	0.00014	4.64
2.00	0.00028	2.41
3.01	0.00015	6.29
3.01	0.00025	4.05
3.01	0.00040	2.78
3.99	0.00020	6.05
3.99	0.00033	3.78

температура – 50 °С, соотношение фенол/ПВ - 3 (мол.)

П.3.4 Зависимость степени превращения фенола от условного времени контакта на катализаторе ДП-3-2Б

Масса катализатора, г	Объемная скорость подачи смеси, л/мин	Степень превращения фенола, % масс
4.01	0.00020	27.29
4.01	0.00030	19.71
4.01	0.00040	16.00
4.01	0.00061	12.21
3.00	0.00015	25.81
3.00	0.00023	19.12
3.00	0.00030	15.73
3.00	0.00045	12.34
2.00	0.00010	25.70
2.00	0.00015	18.68
2.00	0.00020	15.28
2.00	0.00030	12.47

температура – 50 °С, соотношение фенол/ПВ - 3 (мол.)

П. 3.5 Влияние начального мольного соотношения фенол/ПВ на основные показатели процесса окисления фенола

Катализатор	Температура, °С	Степень превращения пероксида водорода, %	Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
				КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
ДП-3-2Б	2.011	99.6	50.61	26.98	37.29	1.13	65.40	41.26	57.02	1.72
	3.008	99.9	35.04	32.77	42.30	1.52	76.59	42.79	55.23	1.98
	3.509	99.9	28.48	35.17	48.46	1.66	85.29	41.23	56.83	1.94
	4.003	99.9	25.97	35.86	51.07	0.75	87.68	40.90	58.25	0.85
ДП-3-1Б	2.017	63.1	27.03	24.80	26.80	5.39	56.98	43.53	47.02	9.45
	2.956	83.49	23.57	29.83	35.10	3.35	68.28	43.69	51.40	4.91
	3.479	83.79	20.01	32.45	37.91	3.36	73.71	44.03	51.41	4.56
	4.068	88.46	18.31	36.13	40.26	3.13	79.51	45.42	50.65	3.93

температура – 80 °С, условное время контакта - 10000 Г_(кат)·мин/л