

УДК 66.01.11;66.094.35

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА

© 2017 г. Е. А. Курганова¹, Э. М. Дахнави², Г. Н. Кошель^{1, *}

¹Ярославский государственный технический университет, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

*E-mail: koshelgn@ystu.ru

Поступила в редакцию 05.07.2016 г.

Исследованы закономерности процесса аэробного окисления изопропилбензола до гидропероксида с использованием в качестве катализатора *N*-гидроксифталимида на различных установках: проточно-замкнутой, барботажной и модельной, с использованием как чистого, так и технического изопропилбензола. Составлена компьютерная модель узлов окисления изопропилбензола и выделения гидропероксида применительно для совместного производства фенола и ацетона. Проведен расчет технологических параметров при окислении изопропилбензола без катализатора (промышленный процесс) и в присутствии *N*-гидроксифталимида.

Ключевые слова: изопропилбензол, гидропероксид, аэробное окисление, *N*-гидроксифталимид.

DOI: 10.7868/S0028242117020113

Аэробное окисление изопропилбензола (ИПБ) до гидропероксида (ГП) – основополагающая стадия в “Кумольном” процессе получения фенола и ацетона [1]. Существенным недостатком этой стадии является низкая селективность получения ГП ИПБ, едва превышающая 90%. В результате образуется большое количество побочных продуктов – диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетофенон (АЦФ), пероксид дикумила и др., а также смолы, что существенно сказывается на экологических и экономических показателях процесса. Большое количество исследований, направленных на повышение селективности образования ГП, не дали положительных результатов. В последнее время появилась серия публикаций по высокоселективному (более 90–95%) окислению ИПБ до ГП в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) [2–5]. Характерной особенностью этих работ является то, что они в подавляющем большинстве направлены на объяснение механизма и кинетики данного процесса, и не рассматривают вопросы окисления в условиях приближенных к промышленным.

В этой связи целью работы являлось проведение исследований в условиях максимально приближенных к существующим в промышленности: окисление воздухом, использование технического ИПБ, с добавкой продуктов окисления (ДМФК, АЦФ, ГП ИПБ) и оценка их влияния на процесс аэробного окисления ИПБ в присутствии *N*-ГФИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных веществ. Изопропилбензол марки extra pure с содержанием основного вещества 99.9%; технический изопропилбензол (шихта) с начальной концентрацией ГП ИПБ 1.67 мас. % и содержанием 0.24 мас. % ДМФК и 0.01 мас. % АЦФ. *N*-Гидроксифталимид был синтезирован по методике, описанной ниже, его температура плавления составила 231.5°C. Структура *N*-ГФИ была подтверждена методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре *N*-ГФИ видны полосы валентных колебаний C–H- и C=C-связей бензольного кольца в области частот 3030, 1606 и 1080 см⁻¹. Наибольшей интенсивностью обладают полосы поглощения в области 1789, 1736 и 1710 см⁻¹, что характерно для C=O-групп в имидах. Наличие гидроксогруппы подтверждается полосой на частоте 3134 см⁻¹, а частота 975 см⁻¹ указывает на присутствие связи N–O–H.

Методики проведения эксперимента. Окисление углеводородов на установке проточно-замкнутого типа. Окисление изопропилбензола проводили кислородом в стеклянном реакторе емкостью 10 см³ типа (рис. 1) при постоянном интенсивном перемешивании в присутствии катализатора *N*-ГФИ в количестве 2–2.7 мас. % от загрузки углеводорода. За ходом реакции следили по поглощению кислорода; окисление проводили в кинетическом режиме, когда скорость реакции не зависела от интенсивности перемешивания.

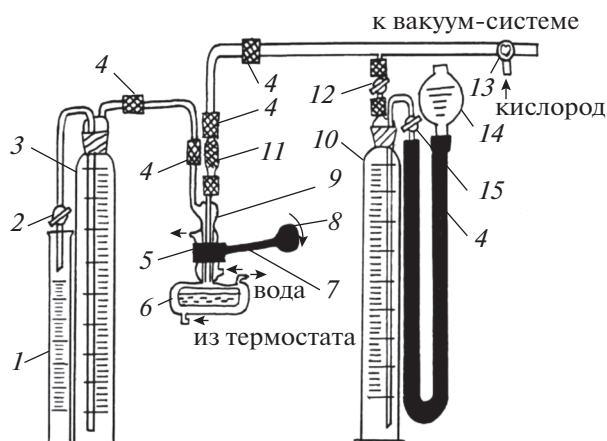


Рис. 1. Схема кинетической установки для жидкофазного окисления изопропилбензола: 1 – мерный цилиндр, 2, 12, 15 – краны, 3, 10 – газобюретки, 4 – соединительный вакуумный шланг, 5 – держатель для реактора, 6 – реактор, 7 – шкив электродвигателя, 8 – шатун, 9 – холодильник, 11 – хлоркальциевая трубка, 13 – трехходовой кран, 14 – напорная склянка.

После каждого опыта оксидат анализировали на содержание гидропероксида иодометрическим титрованием, а также рассчитывали селективность процесса, как отношение количества кислорода, необходимого для получения установленного количества ГП, к общему количеству поглощенного кислорода.

Окисление в реакторе барботажного типа. Окисление осуществляли в стеклянном реакторе с фильтром Шотта, снабженном обратным холодильником, автоматическим поддержанием температуры в реакторе с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$, при постоянной подаче воздуха без избыточного давления. Объем реакционной массы составлял 70 мл.

Окисление на модельной установке. Реактор (рис. 2) представляет собой трубу ($D = 40$ мм, $L = 50$ мм). Материал реактора – сталь марки 12Х18Н9Т. Регулирование температуры осуществляли за счет подачи электрического тока в нагревательные элементы, вмонтированные с наружной стороны реактора. Окисление осуществляли кислородом воздуха. Газ подавали в реактор через штуцер 1, представляющий собой сетчатую прокладку. Углеводород и катализатор загружали через штуцер 4. Отбор проб осуществляли через штуцер 10 с интервалом в 30 мин. Для предотвращения уноса углеводородов реактор был последовательно соединен с обратным холодильником 5, который позволял избежать возврата воды в окисляемый углеводород. Давление и расход воздуха варьировали при помощи регулятора 6 и реометра 8. Сконденсированные углеводороды и воду после окончания эксперимента удаляли через штуцер 9.

Анализ продуктов окисления. Хроматографический анализ продуктов окисления осуществляли

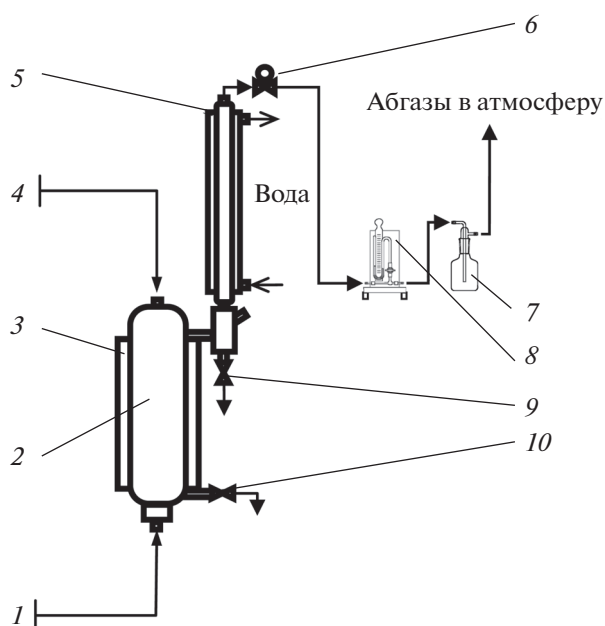


Рис. 2. Экспериментальная установка для окисления углеводородов: 1 – штуцер подачи воздуха, 2 – реактор, 3 – рубашка нагревательных элементов, 4 – штуцер ввода реагентов и катализатора, 5 – холодильник, 6 – регулятор расхода воздуха, 7 – ловушка, 8 – реометр, 9 – штуцер слива конденсата, 10 – пробоботборник.

с использованием хроматографа Agilent 7890А с ПИД, колонка НР-1 (30 м, 0.25 мм, 0.25 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс окисления на установке проточно-замкнутого типа. Исследования по окислению ИПБ (марка extra pure) показали, что использование *N*-ГФИ и его производных в качестве катализаторов процесса окисления ИПБ позволяет примерно в 2–3 раза повысить скорость окисления ИПБ при селективности образования ГП на уровне не менее 92% (табл. 1). В определенных условиях, например, при температуре 120°C и содержании катализатора 2.7 мас. % от загрузки углеводорода за 2.5 ч реакции удается достичь 40 мас. % ГП в продуктах окисления, а селективность его образования составила 95.0% [6–9].

Установлено, что *N*-ГФИ при температуре выше 90°C полностью растворяется в ИПБ и процесс протекает в гомогенной фазе. По окончании реакции катализатор выделяли из реакционной массы путем ее охлаждения до комнатной температуры, после чего *N*-ГФИ выпадал в осадок, который затем отфильтровывали. Потери *N*-ГФИ при таком выделении составляют ок. 1%.

Из табл. 1 видно, что при повторном применении *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления ИПБ его каталитическая активность не снижается в течение, как минимум, 4-х циклов. Концентрация *N*-ГФИ во всех исследованиях сохранялась

Таблица 1. Повторное использование катализатора в процессе окисления ИПБ. Температура 120°C; содержание катализатора *N*-ГФИ 2.7 мас. %; время реакции 2.5 ч

Цикл	Содержание ГП ИПБ в продуктах окисления, мас. %	Селективность образования ГП ИПБ, %	Конверсия ИПБ, %
1	47.9	95.0	50.4
2	47.2	95.1	49.6
3	48.0	94.5	50.8
4	47.7	95.0	50.2

неизменной – 2.7 мас. % от загрузки углеводорода. Аналогичные результаты по повторному использованию *N*-ГФИ были получены в работе [4].

Как известно, в промышленных условиях процесс окисления ИПБ сопровождается образованием побочных продуктов, которые всегда будут содержаться в рециркулируемом потоке ИПБ. В этой связи изучение влияния этих продуктов на процесс окисления ИПБ в присутствии *N*-ГФИ имеет важное техническое значение.

Из табл. 2 видно, что в присутствии указанных выше соединений в исходном углеводороде наблюдается снижение содержания ГП и конверсии ИПБ. Более значительное понижение показателей процесса окисления вызывает наличие в ИПБ бензойной кислоты и бензальдегида. При окислении ИПБ в присутствии *N*-ГФИ и суммарном содержании примесей на уровне 1.0 мас. % селективность образования ГП ИПБ составляет 90.0%, а содержание ГП в реакционной массе – 30.3 мас. %.

Окисление на установке барботажного типа. Окисление ИПБ, содержащего продукты окисления (шихта), в реакторе барботажного типа в значительной степени позволяет приблизить характер осуществления процесса к существующим промышленным условиям. Исследования показали, что с повышением концентрации *N*-ГФИ наблюдается увеличение содержания ГП в продуктах окисления. Как видно из табл. 3, использование барботажного реактора и наличие в исходной шихте ГП ИПБ позволяет на порядок снизить концентрацию катализатора при сохранении высокой селективности образования ГП и скорости окисления ИПБ. Наибольшего содержания ГП ИПБ – 39.75% удается достичь при концентрации *N*-ГФИ равной 0.48 мас. %.

Установлено, что использование катализатора значительно увеличивает конверсию ИПБ, при этом удается сохранить высокую селективность его расходования, что очень важно для промышленного процесса.

Окисление на модельной установке. Наряду с представленными выше исследованиями были изучены закономерности процесса окисления ИПБ на модельной установке при различных

концентрациях *N*-ГФИ (табл. 4). Результаты согласуются с данными, полученными при проведении исследований на установке проточно-замкнутого типа и барботажном реакторе. Установлено, что увеличение концентрации катализатора примерно до 0.25 мас. % приводит к повышению содержания ГП в продуктах окисления. В то же время, дальнейшее повышение содержания *N*-ГФИ не дает положительных результатов, что связано с ограниченной его растворимостью в окисляемом углеводороде.

Результаты компьютерного моделирования промышленного процесса. Во всех Российских предприятиях фенол производится кумольным способом. Аппаратурное оформление узла окисления ИПБ и выделения ГП практически одинаковы. Поэтому за основу модели принята принципиальная технологическая схема существующего производства на одном из них.

Кинетические параметры окисления ИПБ в присутствии *N*-ГФИ были определены в работах [3, 6, 8, 10, 11]. После соответствующей обработки и обобщения, полученные данные были положены в основу расчета материального баланса, создание компьютерной модели узла окисления ИПБ и выделения ГП, и проведения сравнительного анализа данных по узлу окисления технического кумола в присутствии *N*-ГФИ и без него. Цель компьютерного моделирования заключалась в сравнении каталитического и некаталитического (базовый процесс) окисления ИПБ с точки зрения эффективности предлагаемого нами способа получения ГП в промышленном масштабе. Разработанная модель позволяет произвести расчет материальных и энергетических затрат в различных режимах функционирования работы узла окисления ИПБ и выделения ГП, с учетом геометрических параметров основного оборудования по сравнению с базовым вариантом. Сравнительные данные были получены в условии сохранения в постоянстве подачи окислительной шихты (70 т/ч), концентрации O_2 в отработанном воздухе на уровне 2 об. % и температурного режима ректификационных колонн, что характеризуют безопасность проведения процесса.

Таблица 2. Влияние побочных продуктов на процесс окисления ИПБ. Температура 120°C; содержание *N*-ГФИ 2.7 мас. %; время реакции 2.5 ч

Содержание примеси, мас. %	Концентрация примеси, моль/л	Содержание ГП ИПБ в продуктах окисления, мас. %	Селективность образования ГП ИПБ, %	Конверсия ИПБ, %
0	0	47.9	95.0	50.4
Бензойная кислота				
0.5	0.035	19.9	89.7	22.2
1.0	0.071	18.3	87.0	21.0
2.0	0.141	14.0	85.0	16.5
3.0	0.212	10.0	82.0	12.2
Бензальдегид				
0.5	0.041	17.9	86.8	20.6
1.0	0.082	14.0	83.9	16.7
2.0	0.163	9.8	80.5	12.2
3.0	0.244	7.8	79.0	9.8
Ацетофенон				
0.5	0.036	26.0	89.8	29.0
1.0	0.072	22.1	88.5	24.9
2.0	0.143	20.6	85.9	24.0
3.0	0.215	14.9	84.4	17.7
Диметилфенилкарбинол				
0.5	0.032	29.4	90.2	32.6
1.0	0.064	26.6	89.1	29.9
2.0	0.127	24.8	88.4	28.1
3.0	0.190	21.4	87.7	24.4

На рис. 3 видны очевидные преимущества использования *N*-ГФИ в качестве катализатора процесса аэробного окисления кумола до ГП. При использовании каталитического окисления на 47% увеличивается концентрация ГП в оксидате и количество укрепленной реакционной

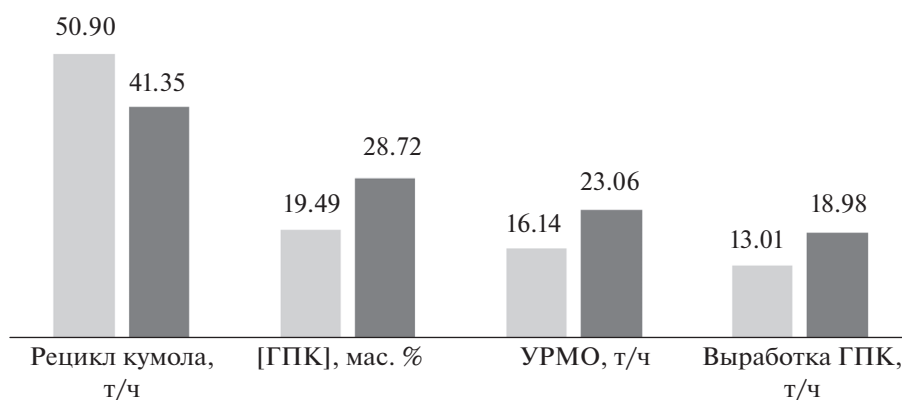
массы окисления (УРМО), т.е. кубовой жидкости первой ректификационной колонны узла выделения ГПК, что приводит к снижению количества рецикла и, таким образом, к снижению тепловой нагрузки на колонны выделения ГП (ок. 20%). Энергоемкость выделения и возврата

Таблица 3. Влияние концентрации *N*-ГФИ на кинетику накопления гидропероксида. Температура 120°C, скорость подачи воздуха 0.3 л/мин

Время, мин	Содержание ГП ИПБ, мас. %		
	без <i>N</i> -ГФИ	[<i>N</i> -ГФИ] = 0.21	[<i>N</i> -ГФИ] = 0.48
0	1.66	1.66	1.66
30	2.63	9.05	10.10
60	5.62	17.21	22.70
90	8.00	18.01	28.56
120	10.92	20.00	32.99
150	12.98	24.62	37.14
180	17.51	27.34	39.75
Конверсия, %	17.97	29.86	44.61
Селективность, %	89.15	94.15	87.36

Таблица 4. Влияние концентрации *N*-ГФИ на процесс аэробного окисления ИПБ на пилотной установке. Температура 119°C, расход воздуха 0.5 л/мин, время реакции – 2 ч

Компонент	Концентрация катализатора, мас. %					
	0	0.121	0.232	0.347	0.463	0.578
	Содержание продуктов окисления в оксидате, мас. %					
Кумол	98.09	82.55	76.38	78.28	79.07	79.39
АФ	–	0.08	0.04	0.06	0.06	0.08
ДМФК	–	0.74	0.81	0.59	0.59	1.27
ГПК	1.91	16.63	22.77	21.06	20.28	19.26
Селективность, %	100	94.97	96.17	96.79	96.69	93.06

**Рис. 3.** Сравнительные данные каталитического и некаталитического окисления кумола. □ – без катализатора; ■ – в присутствии *N*-ГФИ.

непревращенного ИПБ в данном производстве составляет более половины энергозатрат всего производства фенола. Поэтому ее снижение может значительно отражаться на эффективности производства. В итоге, выработка ГП увеличится на 46%, что позволит снизить удельный расход энергии производства гидропероксида на 42% (рис. 3). Расчеты показывают, что если фиксировать расход свежего (технического) ИПБ, выработку ГП и концентрацию O_2 в отработанном воздухе, то величину удельного расхода энергии можно снизить более чем на 60%.

Целесообразность внедрения предлагаемого технического решения в промышленность может быть оценена после отработки на пилотной установке с определением технико-экономических показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 199 с.
2. Melone L., Gambarotti C., Prosperini S., Pastori N., Recupero F. and Punta C. // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. P. 147.
3. Melone L., Prosperini S., Ercole G., Pastori. and Punta C. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. V. 89. № 9. P. 1370.
4. Orlinska B., Zawadiak J. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2013. V. 110. № 1. P. 15.
5. Kasperczyk K., Orlinska B, Zawadiak J. // *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. № 11. P. 1176.
6. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В. // *Катализ в промышленности.* 2010. № 3. С. 26.
7. Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н. // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 21.
8. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. // *Катализ в промышленности.* 2012. № 1. С. 7.
9. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Кукушкина Н.Д., Лозинская О.В. Пат. РФ № 2404161 от 20.11. 2010.
10. Дахнави Э.М. Дис. ... докт. хим. наук. Казанский государственный технологический университет. 2011. С. 298.
11. Саунов В.Н., Кошель Г.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Кукушкина Н.Д. // *Нефтехимия.* 2013. Т. 53. № 3. С. 193 // *Petrol. Chemistry.* 2013. V. 53. № 3. P. 171.