

А. А. Петухов, И. Р. Таймасов, Р. З. Шайхутдинов

**ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТОФЕНОНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

*Ключевые слова:* ацетофенон (АЦФ), ацетофенон содержащая фракция (АЦФФ), окисление, бензойная кислота (БК), ацетофенон содержащие углеводородные отходы, огневое обезвреживание отходов.

*Изучено влияние добавок БК в АЦФФ, используемую в качестве сырья, при окислении с целью получения кислоты. Показано, что введение кислоты в шихту, активирует процесс окисления АЦФФ и увеличивает скорость накопления бензойной кислоты в оксидате. Установлена зависимость прироста содержания БК в оксидате от ее количества в шихте, подаваемой в реактор окисления. Сделан вывод о перспективности использования разработки в промышленности.*

*Keywords:* acetophenone (ACF), acetophenone soderzhashih fraction (ACFF), oxidation, benzoic acid (BA), acetophenone containing hydrocarbon waste, fire disposal.

*The effect of additives BA ACFF used as raw materials in the oxidation to produce acids. It is shown that the introduction of acid into the charge, activates ACFF oxidation and increases the rate of accumulation of benzoic acid in the oxidative ones. The dependence of the rate of detention BA oxidative on the quantity in the mixture fed to the reactor oxidation. The conclusion about the prospects of the development of the industry.*

**Введение**

Бензойная кислота широко используется в народном хозяйстве в качестве консервирующего и антисептического средства, в производстве различных красителей, лекарств и душистых веществ. Промышленные способы получения бензойной кислоты основаны на каталитическом окислении алкилароматических углеводородов, в основном толуола, кислородом воздуха при температурах 150-170°C в присутствии органических соединений кобальта в качестве катализаторов [1]. Выход целевого продукта составляет 93-94% от теоретического при расходе 0,8 кг толуола на 1 кг получаемой бензойной кислоты.

ОАО "НКНХ" совместно с кафедрой ТО-ОНХС РХТУ им. Д.И.Менделеева и НИИМСК («Ярсинтез» г. Ярославль) были проведены исследовательские работы, в результате которых была показана возможность получения бензойной: кислоты жидкофазным каталитическим окислением ацетофенона, промежуточного продукта в процессе производства окиси пропилена и стирола гидропероксидным методом [2].

В последующих работах [3] была показана возможность получения бензойной кислоты окислением АЦФФ, содержание АЦФ в которой колеблется в количестве 60 - 85% масс. [4]. Этот вариант является одним из наиболее перспективных и экономически выгодных путей получения БК.

В процессе совместного производства оксида пропилена со стиролом образуется несколько АЦФФ, различающихся по своему составу, в том числе и по содержанию в них АЦФ [4]. В табл.1 представлены составы АЦФФ, образующихся в наибольшем количестве.

Установлено [3], что оптимальными условиями процесса являются: температура окисления 130-150°C, давление - атмосферное, дозировка катализатора - бензоата марганца -0,005-0,007 моль/моль АЦФ, окислитель -воздух.. При этом выход бензойной кислоты составляет ≈75% масс. В реакционной массе кроме бензойной кислоты и ацетофенона оп-

ределяются дифенил, формальдегид, муравьиная кислота и вода.

**Таблица 1 – Хроматографический состав фракций, используемых для окисления, % мас.**

№	Компонент	АЦФ	АЦФФ	БА	АЦФФ*
1	Легкие	0,0	0,1-03	0,1	0,1
2	Бензол	0,0	0,0 -0,1	0,0	0,0
3	Толуол	0,0	0 -0,5	0,0	0,0
4	ЭБ	0,0	0,2-2,6	52,6	62,0
5	ИПБ	0,0	0 - 0,1	0,0	0,0
6	Стирол	0,0	0,1 -7,0	0,1	0,3
7	α-МС	0,0	0,1 -0,5	0,0	0,0
8	БА	0,0	0,0- 0,6	5,5	0,0
9	МФК	0,1	8,0-17,9	13,2	6,8
10	АЦФ	99,9	60,0-85,0	12,0	30,0
11	Тяжелые	0,0	2,0-10,0	16,5	0,8
	Итого	100,0	100,0	100,0	100,0

Примечание: ЭБ – этилбензол; ИПБ – изопропилбензол; α-МС – альфа-метилстирол; БА – бензальдегид; МФК – метилфенилкарбинол

В настоящей работе представлены результаты исследований, проведенных на кафедре ТСК КНИТУ, по повышению эффективности использования шихты на основе АЦФФ, подаваемой на окисление, путем введения в нее дополнительного количества бензойной кислоты.

**Экспериментальная часть**

Лабораторные испытания по окислению АЦФФ проводились в стеклянном реакторе барботажного типа, оборудованного электрообогревом, обратным водяным холодильником, насадкой Дина-Старка, стеклянной пористой пластинкой для подачи воздуха на окисление, контактными и контрольными термометрами и электронным регулятором для контроля температуры и поддержания её постоянной в реакторе. Опыты проводили в периодических условиях в течение 3 ч. С интервалом 0,5 ч из реактора с помощью специального пробоборника отбирали пробы для анализа. Перед нача-

лом реакции расчетное количество катализатора растворяли при перемешивании и нагревании в АЦФФ и загружали в реактор окисления. Затем включался обогрев реактора и подавался азот. После достижения требуемой температуры азот переключался на воздух или газ-окислитель. Этот момент принимался за начало процесса окисления.

Состав шихты и реакционной массы анализировался методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 2000» [3]. Идентификацию компонентов оксидатов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра фирмы Fisons.. Содержание кислот анализировали титрованием с использованием в качестве титранта спиртового раствора КОН с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. Дополнительно пробы оксидата обследовали методом ИК-спектроскопии с использованием ИК Фурье-спектрометра «ИнфраЛЮМ ФТ-02» [5].

### Обсуждение результатов исследования

Предварительно было проведено сравнительное изучение влияния температуры на окисление в бензойную кислоту АЦФ и АЦФФ, характеризующихся составами, приведенными в таблице 1.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты окисления АЦФ и АЦФФ\* в интервалах температур 110-150 оС. Как видно из результатов проведенного эксперимента (см. рис.1) наибольшее количество образовавшейся при окислении БК наблюдается в случае использования в качестве исходного соединения АЦФ квалификации «хч», а наименьшее – АЦФФ\* (см. рис.2).



**Рис. 1 - Влияние температуры на накопления бензойной кислоты при окислении АЦФ (см. табл.1) при подаче воздуха 200 л/л\*час, дозировке катализатора бензоата Mn - 0,1% масс. Температура опыта, °C: 1 – 110, 2 -130, 3 – 150**

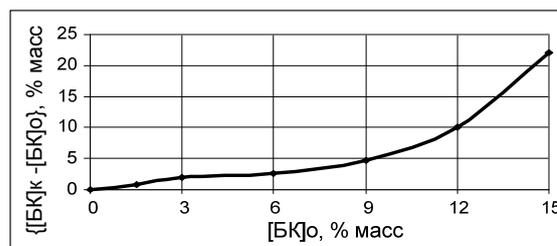
Как видно из результатов исследований представленных на рисунке 2 снижение содержания АЦФ в шихте до 30% масс приводит к резкому снижению скорости накопления БК в оксидате. Как видно из сравнения результатов проведенного эксперимента содержание БК в реакционной массе, полученной на основе АЦФ практически в семь раз выше, чем в реакционной массе, полученной на основе АЦФФ\*, содержащей 30 % масс АЦФ, 6,8 % масс МФК и 62 % масс ЭБ.

Таким образом, на основании результатов проведенного исследования нами сделан вывод, что снижение скорости накопления кислоты во фракции АЦФФ\* при окислении её кислородом воздуха в присутствии в качестве катализатора карбоксилата Mn связано с присутствием в ней значительных количеств МФК и ЭБ.



**Рис. 2 - Влияние температуры на накопления бензойной кислоты при окислении АЦФФ\* (см. табл.1), содержащей 30 % масс АЦФ, при подаче воздуха 200 л/л\*час, дозировке катализатора бензоата Mn - 0,1% масс. Температура опыта, °C: 1 – 110, 2 -120, 3 – 130**

Для интенсификации процесса накопления кислоты в процессе окисления фракции АЦФ, содержащей 79% масс основного вещества и 17,9 % масс МФК было предложено вводить в состав шихты на окисление до 3 % масс БК [2], что позволяло повысить скорость окисления АЦФ и увеличить выход синтезируемой бензойной кислоты.



**Рис. 3- Влияние количества БК введенной на стадии приготовления шихты в АЦФФ\*на накопление её в реакционной массе в процессе окисления. (см. табл.1) при подаче воздуха 200 ч<sup>-1</sup>, дозировке катализатора бензоата Mn - 0,1% масс. Температура опыта 130 °C**

На основании этого нами было проведено исследование влияния количества вводимой в состав шихты БК на накопление её в процессе окисления АЦФФ\*. Результаты проведенного эксперимента представлены на рис.3.

Изучение влияния начального содержания БК в шихте, подаваемой в реактор, на процесс жидкофазного окисления АЦФФ было проведено в условиях температур 130°С в присутствии в качестве катализатора бензоата двухвалентного Mn, взятого, в количестве 0,1 % масс в расчете на шихту.

В ходе проведенного изучения было установлено положительное влияние кислоты, введенной в состав шихты, на основе АЦФФ\*, на активацию процесса накопления бензойной кислоты в реакционной массе окисления. Результаты проведенного в течение 3-х ч. исследования представлены на рис. 3 и 4.

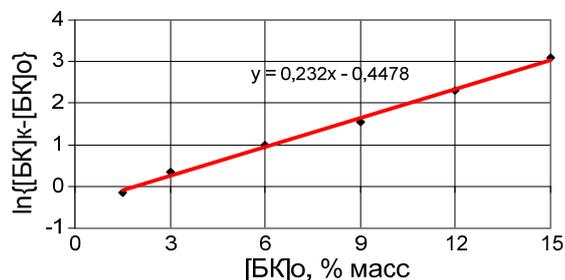
Обработка результатов эксперимента, представленная в полулогарифмических координатах, позволяет предположить, что количество полу-

ченной при окислении  $\Delta B_k$  может быть определено по следующей формуле:

$$\ln [\Delta B_k] = 0,232 [B_k]_0 - 0,45,$$

где  $[\Delta B_k] = \{[B_k]_k - [B_k]_0\}$ , % масс.

или 
$$\Delta B_k = e^{(0,232 [B_k]_0 - 0,45)}$$



**Рис. 4 – Обработка результатов эксперимента (рис.3) в полулогарифмических координатах**

Проведенные исследования по окислению в непрерывном режиме показали, что концентрации веществ на выходе из реактора принимают стационарные значения и не изменяются со временем.

На основании этого был сделан вывод о том, что предложенный процесс окисления является устойчивым и может быть рекомендован для промышленной реализации.

Таким образом, показана технологическая возможность переработки АЦФФ во фракцию содержащую БК.

## Литература

1. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии. По материалам VII мирового нефтяного конгресса в Мексике. Под ред д.т.н. И.В.Калечица, М., Химия, 1970, С.226-228.
2. Галиев Р.Г., Шакиров Ф.Х., Милько С.Б., Петухов А.А., Дигуров Н.Г., Беляев С.П. Росс. Хим. ж.. РХО им. Д.И.Менделеева, т. XLII, Научно-технические химические технологии, №6, с.34-37 (1998).
3. Таймасов И.Р., Шайхутдинов Р.З., Калимуллин Р.И., Петухов А.А., Кирпичников А.П. Вестник КНИТУ, **15**, 23, 61-63 (2012).
4. Кирпичников, П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Уч. для ВУ-Зов: Издательство: Химия, 1986
5. Петухова Л.А., Попова В.С., Петухов А.А. Вестник КНИТУ, **15**, 23, 58-60 (2012).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант Г21-94-12.*