

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<sup>о</sup>С 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 ТООНХС 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<sup>о</sup>С, 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 определяются дифенил, формальдегид, муравьиная кислота и вода. Таблица 1 - Хроматографический состав фракций, используемых для окисления, % мас. №

| Компонент | АЦФ   | АЦФФ  | БА    | АЦФФ* | 1                                                                                                                        | Легкие    | 0,0    | 0,1-0,3 | 0,1     | 0,1     | 2    | Бензол   | 0,0  | 0,0  | -0,1    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|---------|---------|---------|------|----------|------|------|---------|
| 0,0       | 0,0   | 0,3   | 0,0   | 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   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0                                                                                                                      | 6         | Стирол | 0,0     | 0,1     | -7,0    | 0,1  | 0,3      | 7    | а-МС | 0,0     |
| 0,0       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 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 | 100,0 | Примечание:ЭБ - этилбензол; ИПБ - изопропилбензол; а-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, контактным

и контрольным 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 пробоотборника отбирали пробы для анализа. Перед началом 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 Мп - 0,1% масс. Температура опыта, оС: 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 Мп 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 Мп - 0,1% масс. Температура опыта, оС: 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-1, дозировке катализатора бензоата Мп - 0,1% масс. Температура опыта 130 оС. На основании этого нами было проведено исследование влияние количества вводимой в состава 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 130оС в присутствии в качестве катализатора бензоата двухвалентного Мп, 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 полученной при окислении ДБК может быть определено по следующей формуле:  $\ln [ДБК] = 0,232 [БК]_0 - 0,45$ , где  $[ДБК] = \{[БК]_k - [БК]_0\}$  , % масс. или  $ДБК = e (0,232 [БК]_0 - 0,45)$  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.