



(19) **UA** (11) **44 891** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **С 07С 37/60 А, С 07С 39/04 В**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 96114345, 12.04.1995  
(24) Дата начала действия патента: 15.03.2002  
(30) Приоритет: 12.04.1994 RU 94013070  
(46) Дата публикации: 15.03.2002  
(86) Заявка РСТ:  
РСТ/RU95/00066, 19950412

(72) Изобретатель:  
Панов Геннадий Иванович, RU,  
Харитонов Александр Сергеевич, RU,  
Шевелева Галина Анатольевна, RU  
(73) Патентовладелец:  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ  
Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, RU

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКИСИ АЗОТА

(57) Реферат:

Способ получения ароматического соединения путем парциального каталитического окисления бензола или его производных закисью азота. Процесс ведут при температуре 250-600°C в избытке окисляемого вещества, которое одновременно играет роль компонента, повышающего теплоемкость реакционной смеси. Высокая концентрация ароматического соединения способствует снижению адиабатического разогрева, повышению селективности реакции и увеличению

производительности катализатора. Это позволяет также обеспечить полное превращение закиси азота, исключая, таким образом, стадию ее выделения.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A  
4 4 8 9 1  
C 2

U A  
4 4 8 9 1  
C 2



(19) **UA** (11) **44 891** (13) **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07C 37/60 A, C 07C 39/04 B**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 96114345, 12.04.1995

(24) Effective date for property rights: 15.03.2002

(30) Priority: 12.04.1994 RU 94013070

(46) Publication date: 15.03.2002

(86) PCT application:  
PCT/RU95/00066, 19950412

(72) Inventor:

Panov Hennadii Ivanovych, RU,  
Kharitonov Oleksandr Serhiiovych, RU,  
Sheveleva Halyna Anatoliivna, RU

(73) Proprietor:

G.K.BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS OF  
SIBERIAN DIVISION OF RUSSIAN ACADEMY OF  
SCIENCES, RU

(54) **METHOD FOR OXIDATION OF AROMATIC COMPOUND BY NITROUS OXIDE**

(57) Abstract:

The method for obtaining the aromatic compound by the partial catalytic oxidation of benzene or its derivative by the nitrous oxide. The process runs at 250-600°C at the presence of the excess of the substance being oxidized. The latter also serves as the component increasing heat capacity of the reaction mixture. High concentration of the aromatic compound facilitates the decrease in the adiabatic

heating, increase in selectivity of the reaction and increase in the catalyst output enabling the complete conversion of the nitrous oxide thus avoiding its release.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 3, 15.03.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U  
A  
4  
4  
8  
9  
1  
C  
2

U  
A  
4  
4  
8  
9  
1  
C  
2



(19) **UA** (11) **44 891** (13) **C2**  
(51)МПК<sup>7</sup> **C 07C 37/60 A, C 07C 39/04 B**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
96114345, 12.04.1995

(24) Дата набуття чинності: 15.03.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 12.04.1994 RU 94013070

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.03.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
PCT/RU95/00066, 19950412

(72) Винахідник(и):

Панов Геннадій Іванович, RU,  
Харітонов Александр Сергєєвич, RU,  
Шевелева Галіна Анатольєвна, RU

(73) Власник(и):

ІНСТІТУТ КАТАЛІЗА ІМЕНІ Г.К.БОРЕСКОВА  
СІБІРСЬКОГО ОТДЕЛЕННЯ РОССІЙСКОЙ  
АКАДЕМІИ НАУК, RU

(54) СПОСІБ ОКИСНЕННЯ АРОМАТИЧНОЇ СПОЛУКИ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКИСУ АЗОТУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання ароматичної сполуки шляхом парціального каталітичного окислення бензолу або його похідних закисом азоту. Процес проводять при температурі 250-600°C в надлишку речовини, що окислюється, остання одночасно виконує роль компонента, що знижує теплоємність

реакційної суміші. Висока концентрація ароматичної сполуки сприяє зменшенню адіабатичного розігрівання, підвищенню селективності реакції та збільшенню продуктивності каталізатора. Це дозволяє забезпечити повне перетворення закису азоту, обминаючи, таким чином, стадію його виділення.

U A 4 4 8 9 1 C 2

U A 4 4 8 9 1 C 2

## Опис винаходу

Предложен способ получения фенола и его производных путем частичного окисления бензола или производной бензола с помощью закиси азота.

Раскрыто получение фенола путем частичного окисления бензола с использованием закиси азота над множеством катализаторов: от пятиокси ванадия на диоксиде кремния до цеолитов, например, цеолитных катализаторов ZS M-5 и ZS M-11, при повышенной температуре, например, от 300 до 450°C. В этой реакции бензол частично окисляется избыточным количеством закиси азота, при этом получают фенол и побочный продукт, который является азот. Смотри, например Suzuki et al, 1988 Chemistry Letters of the Chemistry Society of Japan на страницах 953-956. В патенте США №5001280, Губельманна и др. раскрыты преимущества окисления бензола закисью азота при 400°C при использовании цеолитного катализатора, имеющего отношение диоксида кремния к оксиду алюминия, более, чем 90.

В патенте США №5110995 Харитоновна и др. указывается, что изменения в молярном отношении бензола к закиси азота не оказывает существенного воздействия на выходы фенола, но при этом отдается предпочтение использованию реакционной смеси стехиометрического состава. Хотя с помощью закиси азота могут быть также окислены производные бензола с получением соответствующей производной фенола, наиболее важным товарным химическим продуктом этого класса является фенол, который находит применение при производстве феноло-альдегидных полимеров и синтезе химических веществ, таких как капролактамы и адипиновая кислота. Частичное окисление бензола или производной бензола с помощью закиси азота в фенол или производную фенола представляет собой экзотермическую реакцию. Освобождение значительных количеств тепла, т.е. примерно 62ккал/моль полученного фенола, приводит к перегреву катализатора, в результате чего происходит снижение избирательности реакции вследствие интенсификации побочных реакций. Перегрев может также сократить срок службы катализатора.

Для избежания перегрева были предприняты различные попытки, которые только усложнили процесс. Реакцию можно осуществлять, например, в трубчатом реакторе, при этом тепло посредством циркулирующего реактоносителя извлекается в межтрубное пространство. Альтернативно, реакцию можно проводить в реакторе с псевдооживленным слоем, снабженным внутренними теплообменниками. По мере того, как реакция становится все более экзотермической, например, вследствие высокой степени превращения, для удаления генерированного тепла реакции необходимо все более сложное оборудование. В некоторых случаях, например, теплоемкость реакционной смеси возрастает при введении компонента с высокой теплоемкостью для уменьшения возрастания уровня адиабатической температуры.

Несмотря на простоту, компоненты с высокой теплоемкостью применяют редко, потому что требования к такому дополнительному компоненту являются очень строгими. Кроме наличия высокой теплоемкости, компонент должен быть также инертным в условиях реакции, не должен отравлять катализатор и должен легко отделяться от продуктов реакции. В случае окисления метанола в формальдегид Боресков в патенте России №804628 предложил добавлять к реакционной смеси для поглощения тепла насыщенные углеводороды, такие как этан и пропан.

Для избежания перегрева в лабораторной практике катализатор обычно помещают в трубчатый реактор маленького диаметра или разбавляют толченым кварцем. Сообщалось также, что реакцию часто осуществляют с использованием небольшой концентрации исходных материалов. Например, Burch et al в источнике "Applied Catalysts A General 86(1992) 139-146" указывают, что оптимальная реакционная смесь содержит около 4мол.% бензола и большой избыток закиси азота. И Губельманн и др. в патенте США №5055623 описывают реакцию с использованием избытка закиси азота, где реакционная смесь имеет молярное отношение закиси азота к бензолу в диапазоне от 1 до 10. Недостатками реакционных систем предшествующей области являются перегрев катализатора, низкая производительность реактора, невысокая степень превращения закиси азота и генерация нежелательных количеств окисленных побочных продуктов, например, гидрохинона, что является результатом менее, чем оптимальной селективности в отношении желательного фенольного продукта.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение обеспечивает упрощенный способ каталитического частичного окисления бензола или замещенного бензола в соответствующее фенольное соединение, и обладает множеством преимуществ, в котором используют поток поступающего бензола и закиси азота, который обогащен избытком реагента бензола, т.е. имеет молярный недостаток закиси азота. Способ этого изобретения может, например, обеспечить возможность возрастания пониженной температуры реакционной смеси благодаря адиабатическому процессу.

Способ этого изобретения может обеспечить повышенную селективность желательного продукта, например, фенола. В способе этого изобретения можно получить поток реакционного газа, имеющий повышенную концентрацию фенола. Способ этого изобретения может обеспечить более высокую степень превращения закиси азота. Способ этого изобретения может также обеспечить в значительной степени повышенную эффективность использования катализатора. Способ этого изобретения может обеспечить также процесс, в котором применяют невзрывчатую газовую смесь.

В способе каталитического окисления согласно этого изобретения ароматические соединения, например, бензол или замещенный бензол, частично соответственно окисляют в фенол или замещенный фенол путем реакции с закисью азота над катализатором. Способ можно осуществлять при повышенной температуре, например, от 250 до 500°C или выше, например, до, по крайней мере, 600°C с использованием молярного избытка ароматического соединения, подвергаемого окислению. Вопреки практике предшествующей области,

исходная реакционная смесь в соответствии с этим изобретением будет иметь молярный недостаток закиси азота, т.е. молярное отношение закиси азота к ароматическому соединению менее 1, например, в диапазоне от 0,95 до 0,01 или меньше. В предпочтительных вариантах этого изобретения молярное отношение закиси азота к ароматическому соединению составляет менее, чем 0,5. В случае окисления бензола в фенол предпочтительное молярное отношение закиси азота к бензолу находится в диапазоне от 0,9 до 0,01, часто более предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,01.

В предшествующей области установлено множество катализаторов, которые являются пригодными при частичном окислении бензола, например, пентаокись ванадия на диоксиде кремния и подкисленные цеолиты. Для многих применений значительные преимущества над другими катализаторами имеют цеолитные катализаторы ZS M-5 и ZS M-11, содержащие каталитически эффективное количество железа. Предпочтительными катализаторами являются подкисленные цеолиты ZS M-5 и ZS M-11, содержащие железо. Производительность способа может быть увеличена путем использования гидротермически обработанного цеолита, например, обработанного 100% водяным паром в воздухе при температуре от около 500 до около 900°C в течение примерно 2-х часов.

Основное отличие способа согласно этого изобретения состоит в том, что реакцию осуществляют при молярном недостатке закиси азота. Кроме парообразного ароматического соединения и закиси азота исходная реакционная газовая смесь, подаваемая на катализатор, может содержать в качестве разбавителей или загрязняющих примесей множество других газов. Разбавители обычно не оказывают неблагоприятное воздействие на желательную реакцию получения окисленного ароматического продукта, например, фенола, и обычно включают гелий, аргон, азот, диоксид углерода или другие подобные газы или их смеси. Загрязняющие примеси характеризуются как разновидности, которые оказывают неблагоприятное воздействие на желательную реакцию получения окисленного ароматического продукта или путем участия в параллельно протекающей реакции или путем отравления катализатора. Количество загрязняющих примесей предпочтительно является очень низким, но ввиду практических трудностей, возникающих при обеспечении чистых газов в промышленных применениях, могут быть допущены определенные низкие уровни загрязняющих примесей. Загрязняющие примеси, обычно обнаруживаемые в промышленных газовых потоках, которые являются допустимыми при низких содержаниях, включают водяной пар, кислород, окись углерода, оксид азота (У), диоксид азота и другие органические разновидности.

Кроме бензола ароматическим соединением может быть множество замещенных бензолов, таких как фенол, фторбензол, хлорбензол, толуол, этилбензол и подобные соединения, имеющие ароматическое кольцо с замещаемым атомом водорода в кольце. Способ может быть использован для получения полиолов, например, гидрохинона, резорцина и катехина, путем окисления фенола. Таким образом, когда фенол получают при окислении бензола, полученный фенол затем можно окислить путем контактирования с катализатором. Нежелательного получения полиолов можно избежать при использовании низкого отношения закиси азота к ароматическому соединению, например, около 0,5 или ниже, или путем сведения к минимуму времени пребывания катализатора в установке. Подобно смеси полиолов можно получить путем увеличения времени пребывания катализатора в установке. Обычно предпочтительно поддерживать время контактирования катализатора при низких уровнях, чтобы предотвратить получение нежелательных полиолов. Такое время пребывания может быть легко определено специалистами в данной области посредством установившейся практики при принятии во внимание условий реакции, активности катализатора, состава исходного сырья, размера слоя катализатора и т.п.

Выгода и преимущество способа этого изобретения иллюстрированы посредством ссылки на последующие примеры, осуществляемые при различных условиях окисления бензола в фенол в проточном реакторе, имеющем цеолитный катализатор ZS M-5, содержащий железо. Катализатор, характеризующийся отношением диоксида кремния к оксиду алюминия ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), равным 100, и содержанием 0,45 вес. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  синтезировали с использованием методик, раскрытых Jones et al, в источнике: U.S. Zhimie (Russian Chemical Review), 1987, Vol 56, №3, p. 393; для обеспечения фракции 0,5-1,0мм катализатор подвергли сегрегации. Проточный реактор получили путем загрузки 10 см<sup>3</sup> цеолитного катализатора в кварцевую реакционную трубку, имеющую внутренний диаметр 1,2см. Для определения перегрева "ΔT" катализатора вследствие тепла, генерированного в экзотермической реакции, использовали температуру газовой фазы, определенную термопарой, находящейся в кармане для термопары, расположенном в слое катализатора. Для определения состава исходного сырья и продуктов реакции использовали газовую хроматографию. Результаты анализа селективности реакции получения фенола "S", концентрации фенола на выходе из реактора – "C", степени превращения закиси азота "X" и производительности катализатора – "p". Условия реакции и вычисленные параметры реакции представлены в последующей таблице.

Примеры 1ч3

Газовую смесь, содержащую 4,1 молярных процента (мол.%) бензола, 20,5мол.% закиси азота и 75,4мол.% азота, и имеющую теплоемкость, равную 7,9кал/мол/°C, пропустили через проточный реактор к катализатору со скоростью 12л в час (12л/час) в течение двух часов. Определили продукты окисления в полученном газе на выходе из реактора, содержащие фенол, диоксид углерода, оксид углерода, воду и следовые количества диоксибензола. Следы диоксибензола не принимали во внимание при расчете селективности реакции.

Примеры 4ч6

Следуя по существу методике примеров 1ч3, повторили окисление бензола, за исключением того, что часть азота заменили этаном, чтобы обеспечить реакционную смесь, содержащую 55мол.% этана в качестве

исходного компонента для увеличения теплоемкости реакционной смеси до 11 кал/моль/°С. Ссылка на параметры реакции, представленные в таблице, показывает, что применение этана в качестве разбавителя обеспечивает незначительное преимущество в селективности фенола при повышенной температуре по сравнению с применением в качестве разбавителя азота.

Примеры 7ч9

Следуя по существу методике примеров 4ч6, повторили окисление бензола, за исключением того, что этан заменили избытком бензола. Ссылка на параметры реакции, представленные в таблице, показывает, что применение избытка бензола (т.е. при использовании молярного недостатка закиси азота) обеспечивает удивительное преимущество, состоящее в неожиданно возросшей селективности фенола, повышенной концентрации в полученном газе, более высокой степени превращения закиси азота и более высокой производительности катализатора.

Примеры 10ч12

Следуя по существу методике примеров 1ч3, повторили окисление бензола, за исключением того, что весь азот, используемый для разбавления, заменили избытком бензола, и для обеспечения реакционной смеси с молярным отношением бензола к закиси азота, равным 9:1, и теплоемкостью 18,9 кал/моль/°С уменьшили количество закиси азота. Ссылка на параметры реакции, представленные в таблице, показывает, что повышенные уровни избытка бензола обеспечивают удивительно возросшее преимущество, включающее условия, позволяющие получить 100% селективность фенола и 100% степень превращения закиси азота, что устраняет необходимость в удалении/рециркуляции закиси азота из полученного газа.

Примеры 13ч15

Следуя по существу методике примеров 10ч12, повторили окисление при более низкой скорости потока реакционной смеси, равной бл/час. Ссылка на параметры реакции, представленные в таблице, показывает, что регулирование скорости потока реакционной смеси при избытке бензола может выгодно влиять на производительность реакции.

Несмотря на то, что здесь были описаны конкретные варианты, для специалистов в данной области очевидно, что не отклоняясь от сущности и объема изобретения, могут быть осуществлены его различные модификации. Соответственно последующей формулой изобретения намерены охватить все такие модификации, которые находятся в пределах изобретательского замысла.

Пример	Состав реакционной смеси			C <sub>p</sub> (а) (в)	Ско-рость потока газа	Температура (с)		S %	C %	X %	P %
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>			T	ΔT				
1	4,1	20,5	75	7,9	12,0	300	8	95	0,6	7	0,05
2	4,1	20,5	75	7,9	12,0	350	30	89	1,0	19	0,08
3	4,1	20,5	75	7,9	12,0	400	50	81	1,05	31	0,09
4	4,0	21	20	11,0	12,0	300	5	95	0,6	7	0,05
5	4,0	21	20	11,0	12,0	350	21	92	0,95	14	0,08
6	4,0	21	20	11,0	12,0	400	28	85	1,05	25	0,09
7	61	20	19	15,2	12,0	300	5	100	1,8	11	0,15
8	61	20	19	15,2	12,0	350	27	97	4,1	37	0,35
9	61	20	19	15,2	12,0	400	35	95	5,5	60	0,46
10	90	10	0	18,9	9,0	350	18	100	4,5	58	0,28
11	90	10	0	18,9	9,0	400	23	98	5,3	93	0,33
12	90	10	0	18,9	9,0	430	27	97	5,4	100	0,39
13	90	10	0	18,9	6,0	350	12	100	5,0	70	0,21
14	90	10	0	18,9	6,0	400	15	98	5,4	96	0,22
15	90	10	0	18,9	6,0	430	16	98	5,5	100	0,23

а: теплоемкость (кал/моль/°С)

в: скорость потока газа (л/час)

с: температура (°С)

d: производительность (г фенола/г катализатора в час)

l: газы для разбавления: 20% азота и 55% этана.

### Формула винаходу

1. Способ окисления ароматического соединения с использованием закиси азота, включающий контактирование твердого катализатора с газообразной смесью, состоящей из ароматического соединения и закиси азота, отличающийся тем, что закись азота берут при молярном недостатке.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что молярное отношение закиси азота к ароматическому соединению находится в диапазоне от 0,9 до 0,01.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутым ароматическим соединением является бензол или замещенный бензол.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что упомянутым катализатором является цеолит.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что катализатором является цеолитный катализатор ZSM - 5 или ZSM -11.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что упомянутым ароматическим соединением является бензол.

5 7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что молярное отношение закиси азота к бензолу находится в диапазоне от 0,1 до 0,01.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что газообразная смесь контактирует с катализатором при температуре в диапазоне от 250°C до 600°C.

10 9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что газообразная смесь включает бензол, закись азота и один или несколько газов, выбранных из группы, состоящей из гелия, азота, окиси азота (V), диоксида азота, диоксида углерода и аргона.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что упомянутым катализатором является подкисленный цеолит ZSM - 5 или ZSM -11, содержащий железо.

15 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U  
A  
4  
4  
8  
9  
1  
C  
2

U  
A  
4  
4  
8  
9  
1  
C  
2