



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 205 688** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁷ **B 01 J 23/89, 27/199, 27/18, C 07 C 37/60, 39/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002108933/04, 08.04.2002
(24) Дата начала действия патента: 08.04.2002
(46) Дата публикации: 10.06.2003
(56) Ссылки: T.Kitano et al. Gas phase oxidation of beuzene to phenol under the simultaneous feeding of hydrogen and oxygen. Catalyst prepared from Cu (II) phosphate. Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, 1994, 285 с. RU 2074164 C1, 27.03.1997. WO 00/59852 A1, 12.10.2000.
(98) Адрес для переписки:
630090, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.Борескова, патентный отдел, Т.Д.Юдиной

(71) Заявитель:
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (RU)
(72) Изобретатель: Кузнецова Н.И. (RU), Кузнецова Л.И. (RU), Лихолобов В.А. (RU), ПЕЗ Гвидо (US)
(73) Патентообладатель:
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА ИЗ БЕНЗОЛА

(57) Реферат:
Изобретение относится к области получения фенола, а также получения катализаторов для этого процесса. Способ производства фенола состоит в том, что пары бензола вместе с газом, содержащим водород и кислород, пропускают через слой твердого нанесенного катализатора. Катализатор содержит два активных компонента:

переходный металл VIII группы и гетерополисоединения, производные от гетерополикислот состава $H_nPM^I_mM^{II}_{12-m}O_{40}$, где M^I - W, Mo, M^{II} - V, Zr, Ti, Fe, $n = 3-6$, $m = 0-6$, и/или продукты деструкции этих гетерополисоединений. Технический результат: увеличение производительности процесса. 2 с. и 7 з.п.ф-лы, 5 табл.

RU 2 205 688 C1

RU 2 205 688 C1



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 205 688**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 23/89, 27/199, 27/18,**
C 07 C 37/60, 39/04

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002108933/04, 08.04.2002

(24) Effective date for property rights: 08.04.2002

(46) Date of publication: 10.06.2003

(98) Mail address:
630090, g.Novosibirsk, pr. Akademika
Lavrent'eva, 5, Institut kataliza im.
G.K.Boreskova, patentnyj otdel, T.D.Judinoj

(71) Applicant:
Institut kataliza im. G.K.Boreskova SO RAN (RU)

(72) Inventor: Kuznetsova N.I. (RU),
Kuznetsova L.I. (RU), Likholobov V.A. (RU), PEZ
Gvido (US)

(73) Proprietor:
Institut kataliza im. G.K.Boreskova SO RAN (RU)

(54) **CATALYST AND A METHOD FOR PRODUCTION OF PHENOL FROM BENZENE**

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.
SUBSTANCE: production of phenol consists in passing benzene vapors together with hydrogen and oxygen-containing gas through bed of solid catalyst containing two active components: VIII-group transition metal and

heteropolycompounds derived from heteropolyacids depicted by empirical formula $H_n P M_m^I M_{12-m}^{II} O_{40}$, wherein M^I represents W or Mo; M^{II} represents V, Zr, Ti, or Fe; $n=3-6$ and $m=0-6$, and/or decomposition products of these heteropolycompounds. EFFECT: increased process productivity. 9 cl, 5 tbl, 51 ex

RU 2 205 688 C 1

RU 2 205 688 C 1

Изобретение касается процесса производства фенола и катализатора для этого процесса. Фенол находит применение в качестве исходного продукта при производстве смол, алкилфенолов, анилина и других соединений.

В настоящее время самым распространенным способом производства фенола является кумольный процесс, который дает эквивалентные количества целевого продукта и ацетона, причем последний требует поиска путей утилизации. Два других процесса производства фенола основаны на превращении бензола в хлорбензол, а затем в фенол и на окислении толуола через бензойную кислоту. Существенными недостатками обоих процессов является многостадийность, низкая селективность по фенолу, коррозионные свойства реакционной среды и ядовитые отходы.

Недостатков традиционных процессов лишены способы производства фенола, основанные на прямом окислении бензола при участии экологически безвредных и дешевых окислителей.

Известны способы окисления бензола в фенол посредством сравнительно недорогого окислителя перекиси водорода на Fe-Cu-Mo-оксидных катализаторах [S. Cao, M.Huang, K.Li, X.Du. Catalytic behavior of Fe-Cu-Mn oxide/sepiolite for hydroxylation of benzene to phenol. Cuihua Xuebao (1996), 17 (2), 170], P-Mo-V гетерополиокислотах [X.Lu, N.Mizuno, M.Misono. Oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide catalyzed by

heteropolymolybdovanadophosphoric acids. Nippon Kagaku Kaishi (1998) 23]. Разработаны катализаторы для процессов, применяющих в качестве окислителя закись азота [US Pat. 5110995, C 07 C 37/60, 1992].

Взаимодействие бензола с самым дешевым, а потому наиболее привлекательным окислителем кислородом в газовой фазе протекает при высокой температуре, более 600°C. Катализаторами газофазных процессов окисления кислородом служат смешанные оксиды, в число которых входят оксиды Zn, Ag, P, Ti, Zr, Sn, Bi, V [US Pat. 4338471, 1982]. Газофазные реакции окисления кислородом характеризуются низкой селективностью образования фенола. Попытки понизить температуру реакции, а в связи с этим повысить селективность окисления пока не приводят к хорошим результатам из-за низкой производительности таких систем [US Pat. 5981424, 1999]. Подобраны некоторые жидкофазные системы, способные более селективно окислять бензол кислородом при повышенном давлении в среде уксусной кислоты в присутствии солей Pd(II) и нитрата лития или гетерополиокислот [L.C.Passoni, A.T.Cruz, R.Buffon. Direct selective oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen in the presence of palladium and heteropoly acids. J. Molec. Catal., 120 (1997) 117].

Системы, использующие кислород вместе с совосстановителями, характеризуются несколькими положительными параметрами: мягкими условиями реакции, достаточно высокой активностью и селективностью по бензолу. Известны системы, использующие в качестве совосстановителя аскорбиновую

кислоту [Ohtani T., Nishyama S., Tsuruya S., Asai Mitsuo M., Liquid-phase benzene oxidation to phenol with molecular oxygen catalyzed by Cu-zeolites. J. Catal., 155 (1995) 158], альдегиды [JP 94-48696, 1994; BR 9302551-A, 1995], окись углерода [JP 62195340 A2], алифатические спирты [JP 8157404-A] и аммиак [JP Appl. 63-268154, 1988].

Наиболее перспективными используемыми совосстановителями процессами представляются те, в которых гидроксигирование протекает под действием O₂/H₂ смеси. В жидкофазных условиях реакцию проводят в органическом растворителе или в смеси органического растворителя с водой в присутствии кислоты. Катализаторами служат платиновые металлы в сочетании с галогенидами меди [A. Kunai, T.Kitano, Y.Kuroda, J.Li-Fen, K.Sasaki. Palladium/silica catalyst for oxidation of benzene to phenol. Catal. Lett., 4 (1990) 139], галогенидами или оксидами других металлов [JP 5-4935, 1993; JP 6-256241, 1994; JP 6-256242, 1994; JP 05004935A2; US Pat. 5426245, 1995; T. Miyake, M.Hamada, Y. Sasaki, M.Oguri. Direct synthesis of phenol by hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen. Appl. Catal. A: General, 131 (1995) 33], Ti-силикалитом [JP 5-320082, 1993].

Для использования на практике газофазные процессы гидроксигирования являются более предпочтительными по сравнению с жидкофазными, поскольку отсутствует проблема отделения продуктов от растворителя и катализатора.

Известны газофазные модификации процесса гидроксигирования O₂/H₂ смесью. В этих процессах используется бicomпонентный Pd-Cu катализатор [T.Kitano, Y. Kuroda, M.Mori, S.Ito, K.Sasaki, M.Nitta. Gas phase oxidation of benzene to phenol using Pd-Cu composite catalyst. Part 2. Performance of CuSO₄-based catalysts. J. C. S. Perkin Trans., 2 (1993) 981; Kitano T., Warii T., Ohnishi T., Jiang L.-F., Kuroda Y., Kunai A., Sasaki K. Gas phase oxidation of benzene to phenol using Pd-Cu composite catalysts. Effect of temperature, feeding gas and catalyst composition. Catal. Lett., 11 (1991); T.Kitano, T. Nakai, M. Nitta, M.Mori, S.Ito, K.Sasaki. Gas phase oxidation of benzene to phenol under the simultaneous feeding of hydrogen and oxygen. 3. Catalyst prepared from Cu(II) phosphate. Bull. Chem. Soc. Jpn., 67 (1994) 2850]. В последнем случае газофазный процесс проводят таким образом, что на катализатор одновременно поступает кислород, водород и бензол. Реакцию проводят при 200°C. Из известных в литературе газофазных систем, использующих O₂/H₂ окислитель, данная система характеризуется наибольшей производительностью, составляющей 400 мкмол на 1 г катализатора в час или 80 молей продукта на 1 г-атом Pt в час. Эта система выбрана нами в качестве прототипа.

Изобретение решает задачу увеличения производительности процесса.

Существует широкое поле деятельности для усовершенствования методов прямого окисления бензола под действием кислорода, что относится и к газофазным реакциям окисления под действием O₂+H₂ смеси.

Проблема увеличения производительности системы решается в данном изобретении посредством выбора состава катализатора.

Предметом изобретения является способ производства фенола посредством каталитического окисления бензола смесью газов O_2+H_2 в газовой фазе и катализатор для этого процесса, содержащий переходный металл VIII группы и полиоксо соединения, в число которых входят гетерополиоксо кислоты, их соли и продукты деструкции гетерополиоксо соединений.

Способ производства фенола состоит в том, что пары бензола вместе с газом, содержащим водород и кислород, пропускают через слой твердого нанесенного катализатора. Катализатор содержит два активных компонента: переходный металл VIII группы и гетерополиоксо соединения, производные от гетерополиоксо кислот состава $H_nPM^I_mM^{II}_{12-m}O_{40}$ (M^I - W, Mo, M^{II} - V, Zr, Ti, Fe, $n = 3-6$, $m = 0-6$), и/или продукты деструкции этих гетерополиоксо соединений.

Переходным металлом 8 группы может быть платина, палладий, родий, иридий, рутений. Платина и палладий проявляют наибольшую активность.

В качестве предшественников металлов в составе катализатора могут быть использованы различные неорганические соли и комплексы. Например, в случае палладия это могут быть хлорид, нитрат или сульфат палладия (II), тетраамин палладий(II) хлорид. В случае платины могут быть использованы платинохлористо-водородная кислота, тетрахлороплатоат калия, тетрааминплатохлорид.

В состав катализатора вводятся полиоксо соединения, которыми могут быть гетерополиоксо кислоты состава

$H_nPM^I_mM^{II}_{12-m}O_{40}$ (M^I - W, Mo, M^{II} - V, Zr, Ti, Fe, $n = 3-6$, $m = 0-6$), их соли с неорганическими катионами, такими как катионы цезия, калия, аммония, и органическими аммониевыми катионами, а также продукты неполной или полной деструкции перечисленных гетерополиоксо соединений, например смешанные оксиды.

Оба активных компонента катализатора наносят на поверхность инертных носителей, таких как силикагель, алюмосиликаты, углерод. Применяют обычные методы нанесения, в частности могут быть использованы процедуры пропитки, адсорбции, осаждения. Процедура нанесения может проводиться однократно, при этом носитель обрабатывают раствором, содержащим оба компонента катализатора, либо нанесение проводят посредством последовательных обработок вначале раствором соединения металла VIII группы, затем раствором гетерополиоксо соединения или в обратном порядке. В тех случаях, когда в составе катализатора необходимо иметь соль гетерополиоксо кислоты, соответствующий катион вводят вместе с гетерополианионом в виде готовой соли либо катион вводят предварительно в состав носителя перед нанесением гетерополиоксо кислоты.

После высушивания катализаторы подвергают термической обработке при

температуре 100-600°C либо на воздухе, либо в токе азота. Поскольку необходимо присутствие элемента VIII группы в металлическом состоянии, катализаторы выдерживают в токе водорода или содержащего водород газа при температуре 100-300°C. Готовые катализаторы содержат не менее 2 мас.%, предпочтительно 5-40 мас.% полиоксо соединений и не менее 0,01 мас.%, предпочтительно 0,05-5,0 мас.% металлов VIII группы.

Каталитический процесс проводят в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Контактирующий с катализатором поток реагентов содержит кислород и водород, количество которых составляет 1-10 об.%. При низком содержании кислорода и водорода система показывает низкую производительность. Верхний предел концентрации кислорода и водорода ограничивается соображениями безопасности. Содержащая до 10 об.% кислорода и водорода газовая смесь невзрывоопасна. По соображениям безопасности реагенты разбавляют инертным газом.

Концентрация бензола в газовом потоке составляет 1-50 об.%, предпочтительно 5-30 об.%. Поскольку зависимость количества образовавшегося фенола от концентрации бензола имеет положительный характер, то низкая концентрация бензола обуславливает низкую скорость реакции гидроксирования и, как результат, образование лишь небольшого количества фенола. С другой стороны, при избытке бензола по сравнению с O_2/H_2 окислителем несмотря на высокую скорость реакции не достигается высокая конверсия бензола.

Кроме реагентов, в состав газового потока могут вводиться пары воды, концентрация которых может составлять от 0 до 30 об.%. Присутствие паров воды одновременно увеличивает конверсию бензола и уменьшает конверсию окислителя, что приводит в результате к более селективному расходованию окислителя в процессе гидроксирования бензола.

Исходные реагенты представляют собой смесь газов кислорода, водорода, азота и паров воды, взятых в процентном отношении $O_2:H_2:N_2:C_6H_6:H_2O=(1-10):(1-10):(0-97):(1-50):(0-30)$.

Процесс проводят при температуре 150-300°C, предпочтительным является интервал 180-220°C. Как высокая, так и слишком низкая температура неблагоприятно сказывается на производительности системы. Вследствие низкой летучести фенола при низкой температуре оказывается затрудненным удаление фенола с поверхности катализатора. Высокая температура неблагоприятна для реакции, поскольку вызывает глубокое окисление бензола с образованием оксидов углерода и тем самым приводит к непроизводительному расходованию бензола. Реакция обычно протекает при атмосферном давлении, но может проводиться при повышенном давлении.

Объемная скорость газовой смеси может изменяться в интервале от 30 до 3000 мл/мин на г катализатора.

Способ производства фенола более детально описывается в примерах. Примеры 1-31 показывают высокую производительность катализаторов, рассчитанную на 1 г катализатора или на 1 атом металла VIII группы в составе катализатора. Эти примеры позволяют также сравнивать производительность при различном составе катализаторов, а примеры 32-34 - при разной температуре процесса. Примеры 34-51 иллюстрируют высокую конверсию бензола в фенол и высокую селективность процесса гидроксирования по окислителю, которые при определенных условиях процесса позволяет получать данный катализатор.

Пример 1

В 2 мл воды растворяют 0,4 г фосфорно-молибденовой кислоты $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$, добавляют 0,7 мл раствора платинохлористо-водородной кислоты, содержащие 0,0048 г платины. Полученным раствором смачивают 2 г силикагеля (удельная поверхность 400 м²/г, фракция с диаметром частиц 0,2-0,5 мм). Образец оставляют на воздухе до высыхания. Сухой образец прогревают на воздухе в печи при температуре 100°C и восстанавливают в токе водорода при 300°C. После восстановления образец выдерживают на воздухе при температуре 50°C. Такой образец может храниться на воздухе в течение 10 дней. В течение этого срока его используют как катализатор без предобработок. Готовый образец, обозначенный как 0,2Pt-20PMo₁₂/SiO₂(400), содержит 0,2 мас.% платины и 20 мас.% полиоксосоединения.

Стеклоанный реактор для проведения каталитического процесса представляет собой U-образную трубку, правая часть которой изогнута в виде змеевика, а в левой нижней части находится стеклянный фильтр. Навеску катализатора 0,1 г помещают в левую часть реактора на фильтр. Правую часть реактора соединяют с устройством, обеспечивающим подачу реагентов в реактор, а левый конец соединяют с ловушкой, опущенной в сосуд Дьюара при -10°C. Реактор помещают в печь, температура которой 200°C. Реактор продувают 5 минут азотом, а затем газобразной смесью O₂:H₂:C₆H₆:N₂ в соотношении 5,5:5,5:33:57 со скоростью 160 мл/мин в течение 60 минут. Согласно результату хроматографического анализа накопленный в ловушке конденсат содержит 300 мкмоль фенола (№1 в табл. 1).

Примеры 2-5 приводятся в табл. 1. Примеры иллюстрируют влияние содержания платины на активность каталитической системы. Катализаторы готовят аналогично примеру 1.

Примеры 6-7 выполнены аналогично примеру 1 и иллюстрируют изменение активности каталитической системы при изменении количества фосфорно-молибденовой гетерополиоксидной кислоты в составе катализатора.

Пример 8

Процедура приготовления катализатора аналогична описанной в примере 1, но в качестве носителя используют силикагель с удельной поверхностью 200 м²/г и с диаметром частиц около 0,5 мм. Готовый

образец, обозначенный как 0,2 Pt-20PMo₁₂/SiO₂(200), содержит 0,2 мас.% платины и 20 мас.% полиоксосоединения.

Каталитический процесс проводят как описано в примере 1. За 1 час образуется 210 мкмоль фенола (№8 в табл.1).

Примеры 9-11, приведенные в табл.1, иллюстрируют влияние содержания платины на активность каталитической системы. Катализаторы готовят аналогично примеру 8.

Пример 12 иллюстрирует возможность использования других носителей, кроме SiO₂. В 2 мл воды растворяют 0,4 г фосфорно-молибденовой кислоты

$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$, добавляют 0,7 мл раствора платинохлористо-водородной кислоты, содержащие 0,05 г платины. Полученным раствором смачивают 2 г пироуглерода марки Сибунит с удельной поверхностью 200 м²/г, фракция с диаметром частиц 1 мм. Образец оставляют на воздухе до высыхания. Сухой образец прогревают на воздухе в печи при температуре 100°C и восстанавливают в токе водорода при 300°C. После восстановления образец может храниться на воздухе в течение 10 дней. В течение этого срока его используют как катализатор без предобработок. Готовый образец 2Pt-20PMo₁₂/C(200), содержит 2 мас.% платины и 20 мас.% полиоксосоединения. Каталитический процесс проводят как описано в примере 1. За 1 час образуется 115 мкмоль фенола.

Примеры 13-20 выполняют аналогично примеру 2, но вместо фосфорно-молибденовой кислоты

$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$ используют то же количество других гетерополиоксидов: $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13H_2O$, $H_5PMo_{10}V_2O_{40} \cdot 9H_2O$, $H_6PMo_9V_3O_{40} \cdot 14H_2O$, $H_3PMo_6W_6O_{40} \cdot 13H_2O$, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 15H_2O$, $H_4PW_{11}VO_{40} \cdot 10H_2O$, $H_6PW_9V_3O_{40} \cdot 10H_2O$, $H_5PW_{11}ZrO_{40} \cdot 7H_2O$. Катализаторы,

обозначенные, соответственно, как 0,2Pt-20PMo₁₁V/SiO₂(400), 0,2Pt-20PMo₁₀V₂/SiO₂(400), 0,2Pt-20PMo₉V₃/SiO₂(400), 0,2Pt-20PMo₆W₆/SiO₂(400), 0,2Pt-20PW₁₂/SiO₂(400), 0,2Pt-20PW₁₁V/SiO₂(400), 0,2Pt-20PW₉V₃/SiO₂(400),

0,2Pt-20PW₁₁Zr/SiO₂(400), содержат 0,2 мас.% платины и 20 мас.% полиоксосоединения. Количество образовавшегося фенола приводится в табл. 1.

Примеры 21-23

В 2 мл воды растворяют 0,4 г фосфорно-молибденовой кислоты $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 7H_2O$, добавляют 0,7 мл солянокислого раствора палладия, содержащие 0,0024 г палладия. Полученным раствором смачивают 2 г силикагеля (удельная поверхность 400 м²/г, фракция с диаметром частиц 0,2-0,5 мм). Образец оставляют на воздухе до высыхания. Сухой образец прогревают на воздухе в печи при температуре 100°C и восстанавливают в токе водорода при 300°C. Готовый образец, обозначенный как 0,1Pd-20PMo₁₂/SiO₂(400), содержит 0,1 мас.% палладия и 20 мас.% полиоксосоединения.

В примерах 24 и 25 варьируют состав катализаторов при идентичной процедуре приготовления. Для образцов 0,5Pd-20PMo₁₂/SiO₂ и 0,1Pd-40PMo₁₂/SiO₂ берут, соответственно, 0,4 г и 0,8 г фосфорно-молибденовой кислоты и 0,012 и 0,003 г палладия, содержащиеся в 0,7 мл солянокислого раствора хлорида палладия.

Каталитический процесс проводят как описано в примере 1. Количество фенола, образующееся за 1 час, приводится в табл. 1.

Примеры 24-26

Катализаторы готовят как в примерах 13-15, но вместо платинохлористо-водородной кислоты берут соответствующее количество солянокислого раствора хлорида палладия.

Примеры 27-31

Катализаторы готовят аналогично примеру 23, но вместо солянокислого раствора хлорида палладия используют растворы, содержащие, соответственно, 0,0048 г иридия в виде хлорокислоты H₃IrCl₆, 0,0024 г рутения в виде комплекса K₂Ru(OH)Cl₅, 0,0024 г родия в виде хлорида H₃[RhCl₃(OH)₃], 0,0048 г кобальта в виде хлорида кобальта CoCl₂ или 0,0048 г никеля в виде хлорида никеля NiCl₂. После высушивания при 100 °С образцы подвергают восстановлению в токе водорода при 400 °С. Количество фенола, образующееся в присутствии этих катализаторов, приводится в табл. 1.

Примеры 32-34

Эти примеры вместе с примером 21 иллюстрируют влияние температуры реакции на выход фенола. В примерах используют катализатор, описанный в примере 21. Количество фенола приводится в табл. 2.

Примеры 35-39

Катализаторы в примерах 35 и 37-39 готовят аналогично тому, как описано в примере 1, с использованием носителей SiO₂, имеющих различную величину поверхности (обозначена в названии катализатора в скобках).

В примере 36 носитель пропитывают водным раствором карбоната цезия и высушивают при температуре 100 °С. Дальнейшие процедуры проводят как в примере 1. Количество цезия в этом образце соответствует мольному отношению Cs: PMo₁₂, равному 2.

Каталитический процесс проводят в стеклянном реакторе, как описано в примере 1. Для опытов берут навеску катализатора 1,3 г. Реактор с катализатором продувают смесью N₂:O₂=88:12 в течение 1 часа при 300 °С, после чего охлаждают до 200 °С. При этой температуре газовую смесь состава O₂: H₂: C₆H₆: N₂= 9,5:9,5:6:75 непрерывно подают в реактор со скоростью 136 мл/мин. Каждые 30 минут проводят анализ газов на выходе из реактора и собранного в охлаждаемой ловушке конденсата. Исходя из данных анализа, вычисляют конверсию бензола в фенол и конверсию кислорода. В табл. 3 приводятся средние значения этих характеристик за время реакции 3 часа.

Примеры 40-48

В примерах 40, 42-45 и 48 катализаторы готовят аналогично тому, как описано в

примере 1. Поверхность использованного SiO₂ в каждом случае указана в названии катализатора в скобках.

В примерах 41 и 46-47 катализаторы готовят аналогично катализатору в примере 36.

Каталитический процесс проводят таким же образом, как описано в примерах 35-39. Навеска катализатора составляет 1 г. При температуре 200 °С газовую смесь состава O₂:H₂:C₆H₆:N₂:H₂O = 9:9:5:62:15 непрерывно подают в реактор со скоростью 147 мл/мин в течение 3 часов. Средние значения конверсии бензола в фенол, конверсии кислорода и селективности образования фенола приводятся в табл. 4.

Примеры 49-51

Используется катализатор из примера 43. Навеска катализатора составляет 1,5 г. Реактор с катализатором продувают смесью N₂:O₂:H₂O = 74:10:16 в течение 1 часа при 300 °С, после чего охлаждают до 200 °С. При этой температуре газовую смесь подают в реактор со скоростью 147 мл/мин. В табл. 5 приводится состав исходной газовой смеси, подаваемой на катализатор, а также конверсия бензола в фенол, конверсия кислорода и селективность образования фенола, измеренные при данном составе смеси.

Описанные примеры демонстрируют высокую производительность катализатора. Другими положительными характеристиками данного способа получения фенола является (1) низкая стоимость окислителя (по сравнению с часто применяемой гидроперекисью), (2) одностадийность процесса, (3) отсутствие трудно утилизируемых и вредных сопутствующих и побочных продуктов, (4) низкое потребление энергии (процесс может проводиться при T 200 °С и атмосферном давлении).

Формула изобретения:

1. Катализатор для процесса получения фенола взаимодействием бензола с кислородом и водородом в газовой фазе, отличающийся тем, что он содержит металл VIII группы Периодической таблицы и полиоксосоединение, которым является гетерополикислота состава

H_nP_mM^I_{m-1}M^{II}_{12-m}O₄₀, где M^I = W, Mo, M^{II} = V, Zr, Ti, Fe, n = 3-6, m = 0-6, или ее соль с неорганическим или органическим катионом, или продукт неполной или полной деструкции перечисленных гетерополиоксосоединений, нанесенные на инертный носитель.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что металлом VIII группы Периодической таблицы является металл, выбранный из группы кобальт, никель, рутений, родий, палладий, иридий, платина, или их любая смесь.

3. Катализатор по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что инертным носителем является оксид кремния, алюмосиликат, углерод.

4. Катализатор по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержание металла VIII группы составляет не менее 0.01 мас. %.

5. Катализатор по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание полиоксосоединение составляет не менее 2 мас. %.

6. Способ получения фенола взаимодействием бензола с кислородом и водородом в газовой фазе в присутствии катализатора, отличающийся тем, что используют катализатор по любому из пп.1-5.

7. Способ по п.6, в котором исходные реагенты представляют собой смесь газов кислорода, водорода, азота и паров бензола и воды в процентном отношении $O_2:H_2:N_2:C_6H_6:H_2O=(1-10):(1-10):(0-97):(1-50):(0-30)$.

8. Способ по любому из пп.6 и 7, отличающийся тем, что взаимодействие фенола с кислородом и водородом осуществляют при температуре 150-300 °С.

9. Способ по любому из пп.6 и 8, отличающийся тем, что взаимодействие исходных реагентов с катализатором осуществляют пропусканием их через неподвижный слой катализатора с объемной скоростью 30-3000 мл/мин на 1 г катализатора.

RU 2205688 C1

RU 2205688 C1

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

При- мер No	Состав катализатора	Количество фенола, мкмол	Производительность катализатора, мол/г ат металла в час
1	0.2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	300	300
2	0.1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	200	400
3	0.5Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	310	124
4	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	300	60
5	2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	260	26
6	0.2Pt-10PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	255	255
7	0.2Pt-40PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	212	212
8	0.2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (200)	210	210
9	0.1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (200)	154	308
10	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (200)	260	52
11	2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (200)	164	16
13	0.2Pt-20PMo ₁₁ V/SiO ₂ (400)	273	273
14	0.2Pt-20PMo ₁₀ V ₂ /SiO ₂ (400)	86	86
15	0.2Pt-20PMo ₉ V ₃ /SiO ₂ (400)	75	75
16	0.2Pt-20PMo ₆ W ₆ /SiO ₂ (400)	54	54
17	0.2Pt-20PW ₁₂ /SiO ₂ (400)	50	50
18	0.2Pt-20PW ₁₁ V/SiO ₂ (400)	73	73
19	0.2Pt-20PW ₉ V ₃ /SiO ₂ (400)	82	82
20	0.2Pt-20PW ₁₁ Zr/SiO ₂ (400)	57	57
21	0.1Pd-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	345	383
22	0.5Pd-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	147	31
23	0.1Pd-40PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	250	278
24	0.1Pd-20PMo ₁₁ V/SiO ₂ (400)	242	269
25	0.1Pd-20PMo ₁₀ V ₂ /SiO ₂ (400)	30	33
26	0.1Pd-20PMo ₉ V ₃ /SiO ₂ (400)	16	18
27	0.2Ir-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	38	38
28	0.1Ru-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	7	7
29	0.1Rh-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	26	26
30	0.2Co-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	15	5
31	0.2Ni-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	25	8

Таблица 2

No примера	Температура, град.С	Количество фенола, мкмол
32	180	310
21	200	345
33	220	168
34	250	109

Таблица 3

No	Катализатор	Конв. C ₆ H ₆ в C ₆ H ₅ OH мол.%	Конв. O ₂ , мол.%	Селективность по O ₂ , (мол C ₆ H ₅ OH на 1 мол израсходованного O ₂) 100%
35	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	1.6	40	2.5
36	0.5Pt-20CsPMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	1.7	40	2.7
37	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	2.4	45	3.4
38	0.2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (100)	2.0	Нет данных	
39	0.2Pt-5PMo ₁₂ /SiO ₂ (13)	0.8	12	4.1

Таблица 4

No	Катализатор	Конв. C ₆ H ₆ C ₆ H ₅ OH мол.%	Конв. O ₂ , мол.%	Селективность по O ₂ , (мол C ₆ H ₅ OH на 1 мол израсходованного O ₂) 100%
40	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	1.9	16	7.5
41	0.5Pt-20CsPMo ₁₂ /SiO ₂ (400)	3.4	46	4.7
42	1Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	3.2	43	4.7
43	0.2Pt-20PMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	1.6	2	49
44	0.2Pt-10PMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	1.4	2	43
45	0.2Pt-5PMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	0.7	12	3.9
46	0.2Pt-20CsPMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	2.0	2	63
47	0.2Pt-5CsPMo ₁₂ /SiO ₂ (120)	0.6	36	1.0
48	0.2Pt-5PMo ₁₂ /SiO ₂ (13)	1.0	5	12.3

Таблица 5

No	Состав смеси O ₂ : H ₂ : C ₆ H ₆ : N ₂ : H ₂ O	Конв. C ₆ H ₆ в C ₆ H ₅ OH мол.%	Конв. O ₂ , мол.%	Селективность по O ₂ , (мол C ₆ H ₅ OH на 1 мол израсходованного O ₂) 100%
49	9: 9: 5: 62: 15	4.4	15	18
50	5: 9: 5: 66: 15	2.8	27	16
51	14: 9: 5: 57: 15	3.0	27	7

RU 2205688 C1

RU 2205688 C1