

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2,4,5-БЕНЗОЛТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С.С. Захаров[@], аспирант, Т.В. Челюскина, профессор

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: szs270390@mail.ru

В предпроектных исследованиях на начальной стадии разработки промышленного способа получения целевого продукта определяющую роль играет выбор вида сырья и эффективной каталитической системы. Эти параметры определяют количество возможных отходов, чистоту полученного целевого продукта и энергетические затраты на его производство. В настоящей статье в сравнительном аспекте проанализирован выбор сырья и каталитической системы для получения в промышленных масштабах 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты, широко используемой в производстве органических продуктов, имеющих важное народно-хозяйственное значение.

Ключевые слова: 1,2,4,5-тетраметилбензол, окисление, каталитическая система, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота.

MAIN PRE-DESIGN OF THE PROCESS FOR PRODUCING BENZENE-1,2,4,5-TETRACARBOXYLIC ACID

S.S. Zakharov[@], T.V. Chelyuskina

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: szs270390@mail.ru

Preliminary studies on the initial stage of the development of the industrial process for producing the desired product play a decisive role in choosing the type of raw materials and an efficient catalytic system. These parameters determine the number of possible waste byproducts, the target product purity and the resulting energy costs. In this article we compared the choice of raw materials and catalytic systems for the industrial scale production of benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid, which is widely used in the production of organic products of great economic importance.

Keywords: 1,2,4,5-tetramethylbenzene, oxidation, catalytic system, benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid.

Введение

1,2,4,5-Бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) кислота является полупродуктом при производстве пластификаторов, полиимидных смол, являющихся ценными термостойкими полимерами, используется как отвердитель эпоксидных смол, ингибитор коррозии, применяется для получения термостойких клеев.

Способы получения пиромеллитовой кислоты базируются на процессах окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) или его аналогов, которые можно разделить на каталитические и некаталитические. Первые основаны на окислении кислородом воздуха

с использованием катализаторов, состоящих в основном из ацетата кобальта или марганца с добавками источника брома в виде бромоводорода или бромидов. Некаталитические способы включают использование сильных окислителей, например, перманганата калия, бихромата натрия, азотной кислоты.

Анализ способов получения пиромеллитовой кислоты

Множество технологических процессов получения таких кислородсодержащих соединений, как спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, основаны

на реакциях жидкофазного каталитического окисления. В них в качестве окислителя алкилароматических соединений используется кислород. Начало интенсивному изучению этих реакций было положено А.Н. Бахом и Н.Н. Семеновым [1–3]. К настоящему моменту каталитическое окисление углеводородов изучено достаточно полно и сформулирована общая схема этих реакций, которая включает акты зарождения, разветвления и обрыва цепей [4]. В работах [5, 6] изложены данные по кинетическим закономерностям, а также механизму окисления алкилароматических углеводородов, протекающему на металлгалогенидных катализаторах. Авторами последней работы была изучена активность ряда металлов переменной валентности, что дало следующие результаты: активность металлов в присутствии бромида убывает в ряду $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mn}$, а в отсутствие бромида наблюдалась следующая картина: $\text{Co} = \text{Mn} > \text{Ge} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

Сырьем для получения пиромеллитовой кислоты могут выступать древесные [7] и каменные [8, 9] угли. Каменный уголь окисляют в две стадии кислородом воздуха при 220°C и техническим кислородом при температуре до 300°C. Древесный уголь окисляют серной кислотой на ртутном катализаторе при температуре до 315°C. В результате их окисления образуются многокомпонентные смеси карбоновых кислот, что сильно усложняет процесс выделения целевого вещества. Кроме того, выход пиромеллитовой кислоты не превышает 7%. Исходя из этого, можно заключить, что данные способы получения пиромеллитовой кислоты не представляются целесообразными, несмотря на наибольшую доступность сырья.

Существуют способы получения пиромеллитовой кислоты [10], основанные на постадийном окислении 2,4,5-триметилметоксиметилбензола гипобромитом натрия до 2,4,5-триметилбензойной кислоты, а затем перманганатом калия в щелочной среде, либо окислением 1,2,4,5-тетраметилбензола перманганатом калия в водно-пиридиновом растворе. Реакции проводятся при атмосферном давлении при температурах до 100°C и характеризуются выходом до 74%. При окислении 2,4,5-триметилметоксиметилбензола выход целевого продукта в реакции не превышает 51%. В способе, основанном на окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола, выход пиромеллитовой кислоты достигает 74%. Но использование дорогих окислителей и сложность их регенерации ставит под сомнение экономическую целесообразность данных методов.

Еще одним видом сырья для получения пиромеллитовой кислоты может выступать октагидроантрацен. Работы по его окислению велись во второй половине XX века, как в Советском Союзе, так и за рубежом. Лучших результатов удалось достичь авторам работы [11]. В отличие от коллег, они добились

сравнительно высокого выхода целевого вещества (до 78%). Суть метода заключалась в двухстадийном окислении октагидроантрацена перманганатом калия. На первой стадии реакция проводилась в течение 10–12 ч в щелочной среде при 100°C. Затем, после отделения диоксида марганца, добавлялась серная кислота, и постепенно вводился перманганат калия до прекращения обесцвечивания раствора. По завершении процесса реакционную массу полностью упаривали, а из полученного осадка экстракцией ацетоном извлекали пиромеллитовую кислоту и проводили очистку перекристаллизацией. Недостатком способа является труднодоступность октагидроантрацена.

При окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола соединениями хрома [12, 13] достигается наиболее высокий выход пиромеллитовой кислоты (до 99.6%), однако большие расход окислителя и количество нерегенерируемых токсичных отходов не дают возможности рассматривать данный способ в качестве промышленного.

Попытки окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола перманганатом калия предпринимались и другими учеными [14]. Группой советских исследователей предложено проводить окисление в двухфазной системе углеводород–вода. Для достижения приемлемой скорости реакции применяется катализатор межфазного переноса – бромид цетилтриметиламмония. Реакция протекает при атмосферном давлении и температуре 90°C с высокими (до 80%) выходами.

Как видно, использование в качестве окислителей перманганата калия или соединений хрома позволяет получать пиромеллитовую кислоту с высокими выходами. В то же время не стоит забывать, что эти реакции сопровождаются образованием большого количества твердых отходов и требуют использования дорогостоящих окислителей, что не позволяет рассматривать данные методы в качестве промышленных.

Наибольшее количество публикаций по получению пиромеллитовой кислоты приходится на 1970–80-е годы, однако интерес к этой теме сохраняется и в настоящее время. Так, в начале XXI века компания Mitsubishi опубликовала исследования по разработке технологии производства пиромеллитовой кислоты. В качестве способа синтеза [15] выбрано окисление углеводородов на кобальт-марганцевом катализаторе кислородом воздуха. Отличительной особенностью процесса является то, что окисление ведется в двухреакторной системе. Когда в первом реакторе концентрация иона брома достигает 3% мас., реакционную смесь направляют во второй реактор, где добавляется еще 2% мас. бромоводорода от общего количества смеси.

В патенте [16] описан способ синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4,5-триметилбензальдегида

методом жидкофазного окисления кислородом на металлбромидном катализаторе. Его отличительной особенностью является то, что маточный раствор после кристаллизации пиромеллитовой кислоты используется в последующих синтезах. По мнению авторов патента, этот факт, а также использование альдегида в качестве сырья для окисления приводит к повышению выхода целевого продукта. Однако отсутствие информации о накоплении примесей позволяет ставить под сомнение целесообразность рециркуляции маточного раствора. Использование в качестве сырья 2,4,5-триметилбензальдегида повышает селективность реакции, но этот вид сырья является труднодоступным.

Развитием описанного метода стал следующий патент [17] компании Mitsubishi Gas Chemical Company, в котором рассмотрен способ постадийного окисления. На первой стадии 1,2,4,5-тетраметилбензол окисляют до смеси 2,4,5-триметилбензилового спирта, 2,4,5-триметилбензальдегида и 2,4,5-триметилбензойной кислоты. На второй стадии полученную смесь разделяют; 2,4,5-триметилбензальдегид и 2,4,5-триметилбензойную кислоту отправляют на 3-ю стадию окисления до пиромеллитовой кислоты, а 2,4,5-триметилбензиловый спирт возвращается на 1-ю стадию. Представленный способ позволяет получать целевой продукт с выходом до 73%.

Существует способ [18] синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4,5-триметилбензальдегида методом жидкофазного окисления кислородом воздуха на марганец-бромидном катализаторе с примесью железа. Данный метод характеризуется высокими выходами пиромеллитовой кислоты (до 89%). Однако использование большого количества брома (до 12% мас.) влечет за собой сильную коррозию аппаратуры, а также необходимость его регенерации, как и всего каталитического комплекса. Способ регенерации в данном патенте не представлен.

Окисление 1,2,4,5-тетраметилбензола азотной кислотой [19] характеризуется сравнительно высокими выходами (до 82%), однако главным недостатком данного процесса является протекание побочных реакций нитрования, что приводит к накоплению трудноотделимых от основного продукта примесей. Еще одной особенностью способа является необходимость поглощения продуктов восстановления азотной кислоты (оксид, диоксид азота) водой в присутствии кислорода или воздуха с регенерацией азотной кислоты, что требует дополнительного оборудования.

С более высокими выходами (до 90% и выше) протекают реакции синтеза пиромеллитовой кислоты из 2,4-*бис*(гидроксиметил)-*м*-ксилола [20] или 2,4,5-триметилэтилбензола [21, 22]. Однако это сырье менее доступно, чем дурол, а при использовании 2,4,5-триметилэтилбензола повышается расход

азотной кислоты. Также стоит учитывать, что производство данных видов сырья в процессе хлорметилирования ксилолов сопровождается образованием побочных хлорсодержащих отходов, требующих затрат на их утилизацию.

В литературе описан метод [23] синтеза пиромеллитовой кислоты, основанный на *бис*-хлорметилировании ксилолов и последующем окислении полученных продуктов без стадии омыления. Исключение одной стадии позволяет сократить как капитальные, так и текущие затраты. Окисление проводилось кислородом воздуха в ионной жидкости трифторметансульфонате с добавкой 1,4-дiazобисцикло[2,2,2]октана, диэтилата меди и ацетата ванадила. Выход пиромеллитовой кислоты на стадии окисления достигает 93%. Время процесса составляет 48 ч, что в разы превышает значения для традиционных методов получения пиромеллитовой кислоты. Кроме того, использование ионной жидкости нивелирует экономический эффект от отсутствия стадии омыления. В работе не представлены данные о стабильности каталитической системы, что не позволяет рассматривать ее как промышленно значимую.

Изучение реакций, а также описание способов получения пиромеллитовой кислоты путем жидкофазного каталитического окисления дурола изложены в работах [24–28]. Высокие выходы (до 90%) пиромеллитовой кислоты достигнуты при окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола в уксусной кислоте [24, 25]. В качестве катализаторов использовались соединения никеля, марганца, кобальта, титана, а также бромсодержащие соединения.

Авторами работы [29] отмечено, что протекающие реакции жидкофазного каталитического окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола кислородом на кобальт-бромидном катализаторе в ледяной уксусной кислоте при температурах до 170°C не приводят к получению пиромеллитовой кислоты. Реакция останавливается на образовании моно- и дикарбоновых кислот. Это происходит из-за того, что катализатор выводится из реакционной массы в виде осадка, образованного солями металлов и дикарбоновых кислот. Данные соли образуются по причине того, что дикарбоновые кислоты являются более сильными, чем уксусная кислота.

Указанные выше ограничения на глубину протекания реакции можно преодолеть путем введения в реакционную смесь галогензамещенных алифатических кислот. Последние являются более сильными кислотами, чем образующиеся в процессе окисления. Галогензамещенные алифатические кислоты принимают участие в реакциях лигандного обмена с пиромеллитатами марганца и кобальта, что предотвращает их выпадение в осадок. Таким образом, поддерживается гомогенность катализатора, что

увеличивает конверсию реакции, позволяя получать пиромеллитовую кислоту с приемлемыми выходами и скоростью образования. Однако данные реакционные смеси обладают сильной коррозионной активностью, что вынуждает использовать оборудование из титана.

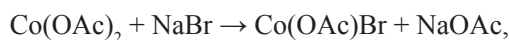
В работе [26] авторами приводится пример получения пиромеллитовой кислоты с выходом 84% посредством окисления дурола техническим кислородом при температуре 110°C в присутствии катализатора и смеси уксусной и трихлоруксусной кислот в течение 10 ч. Выход пиромеллитовой кислоты достигает 70%; если окисление 1,2,4,5-тетраметилбензола проводить при повышенных температуре (до 200°C) и давлении (2.0 МПа), то время реакции сокращается до 50 мин.

При исследовании скорости окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальт-бромидном катализаторе, содержащем ацетат натрия, при температуре 95°C выявлена следующая закономерность: скорость окисления данного углеводорода линейно зависит от концентрации бромиды кобальта. Однако в интервале концентраций от 0.014 до 0.075 моль/л зависимость скорости реакции от концентрации катализатора (бромиды кобальта) при неизменной концентрации ацетата натрия описывается уравнением второго порядка [21]. Также показано, что повышение концентрации бромиды кобальта приводит к снижению скорости реакции. Вероятно, это объясняется способностью металлов переменной валентности как к иницированию, так и к ингибированию в условиях проведения процесса.

Авторами работы [30] получены кинетические закономерности для реакции окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола, которые хорошо согласуются с принятыми представлениями о механизме каталитического жидкофазного окисления алкилароматических соединений на катализаторе бромиде кобальта, отраженными в других работах. Исследования окисления на кобальт-бромидном катализаторе проводились в среде уксусной кислоты при атмосферном давлении, в качестве окислителя использовался кислород воздуха.

Известно, что реакция окисления метилбензолов катализируется соединениями, получающимися при взаимодействии ацетата кобальта и бромиды натрия [6, 31]. Однако само активное соединение может представлять собой как моноацетат-монобромид

кобальта, образующийся по реакции:



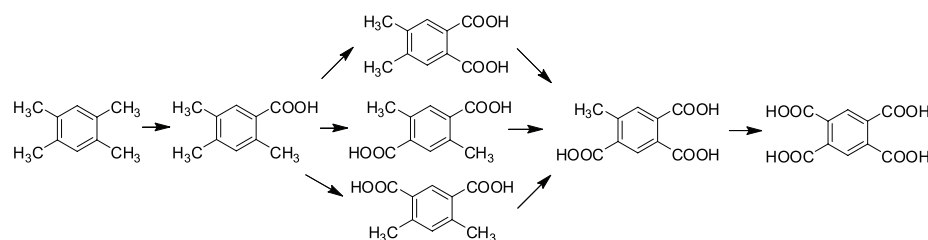
так и тетраэдрический анионный бромидный комплекс:



Представленные в рассматриваемой работе кинетические данные показывают, что при концентрации алкилбензола выше 0.05 моль/л скорость реакции зависит от концентрации катализатора. По отношению к окисляемому углеводороду реакция имеет нулевой порядок. Ведь, как указывалось ранее, лимитирующей стадией является взаимодействие комплекса, состоящего из катализатора и метилбензола, с кислородом. При условии избытка углеводорода по отношению к катализатору, последний полностью связан в комплекс; таким образом, количество связанного углеводорода много меньше, нежели его общее содержание в смеси.

Исследуя реакцию жидкофазного окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на металл-бромидном катализаторе, при использовании в качестве среды уксусной кислоты, авторам работы [26] удалось выявить последовательность окисления метильных групп. Как показали исследования, первыми в реакционной массе начинают накапливаться альдегиды, а также в небольшом количестве гидрокси- и бромсодержащие соединения. В изученных условиях образование 2,4,5-триметилбензойной кислоты начинается через 20-25 мин после начала поглощения кислорода. Дикарбоновые кислоты начинают образовываться еще до достижения максимума накопления 2,4,5-триметилбензойной кислоты, а также начинается образование метилтрикарбоновой кислоты. Таким образом, в реакции присутствует перекрывание областей образования промежуточных соединений. Еще одним видом промежуточных продуктов окисления являются фталиды.

Работы по исследованию жидкофазного каталитического окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола в уксусной кислоте были продолжены другими учеными [32] и посвящены изучению более широких интервалов температур, давлений, а также концентраций катализатора и углеводорода. Выявлена общая схема реакции, которая представляет собой ряд последовательных и параллельных реакций:



Наблюдение за изменением концентраций ионов кобальта и брома, а также за расходом дурола указало на автокаталитическое протекание реакции при различных концентрациях алкилбензола. Концентрационный порядок для расходования 1,2,4,5-тетраметилбензола на первых стадиях практически равен первому. Авторы работы [32] предложили кинетические уравнения, с помощью которых было выявлено, что на первой стадии имеется взаимодействие углеводорода с катализатором, являющееся обратимым, с образованием комплекса катализатор–углеводород, расходование которого ограничивает скорость процесса. Ионы кобальта и брома определяют концентрацию активного металлбромидного комплекса. При исследовании изменения произведения их концентраций выявлено, что на прямолинейном участке графика расходования 1,2,4,5-тетраметилбензола рост скорости реакции за счет повышения концентрации комплекса ($\text{Co}^{2+} \dots \text{Br}$) больше, чем ее падение, вызванное снижением концентрации алкилбензола.

Еще одной особенностью процесса окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола в среде уксусной кислоты является накопление реакционной воды в растворителе, что негативно отражается на скорости процесса после использования возвратной уксусной кислоты в 3-5 циклах. Таким образом, возвратный растворитель должен периодически подвергаться ректификации.

В приведенных выше литературных данных по исследованию реакции жидкофазного окисления дурола на металлгалогенидных катализаторах в среде уксусной кислоты отмечается возможность синтеза пиромеллитовой кислоты с выходом до 85%, а при возврате промежуточных продуктов в процесс выход может быть повышен до 90%. Однако эти исследования проведены в лабораторных условиях, а их промышленная реализация потребует решения вопросов, связанных с регенерацией катализатора и растворителя, минимизацией побочных процессов, таких как деметилирование, дегидрирование, декарбонилирование, декарбоксилирование, полимеризация углеводорода и полупродуктов окисления, декарбоксилирование и окисление растворителя (уксусной кислоты).

Описан двухстадийный способ получения пиромеллитовой кислоты путем окисления дурола [33]. На первой стадии окисление ведется кислородом воздуха при температуре 137°C. Реакция проводится в среде уксусной кислоты, в качестве катализаторов используются ацетаты кобальта, церия, а также промоторы – бромид натрия или тетрабромэтан. Окончанием первой стадии считается поглощение 75–95% от количества кислорода, теоретически необходимого для полного окисления всех метильных групп. После этого реакционную смесь подвергают

окислению на второй стадии, где температура плавно изменяется от 204 до 276°C. Воздух, подаваемый на вторую стадию, насыщен кислородом до содержания последнего 30%. Также к реакционной смеси добавляется разбавленная азотная кислота и тетрабромэтан. Серьезным недостатком указанного способа является сильная коррозия аппаратуры, вызванная наличием азотной кислоты, брома и органических кислот при высокой температуре. Наблюдается накопление в реакционной массе нитрованных соединений. Из-за высоких температур процесс сопровождается окислением уксусной кислоты, что приводит к дополнительным затратам.

Существует более современный способ [34] получения пиромеллитовой кислоты, основанный на постадийном окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола кислородом воздуха в среде уксусной кислоты в присутствии галогеноводородных кислот. Катализаторами процесса являются ацетаты, бромиды, хлориды или фториды марганца, кобальта и цинка. Соотношение ионов металлов находится в интервалах $1 : (0.5-3) : (0.1-0.2)$. Галогеноводородные кислоты используются в виде бинарных или тройных смесей ($\text{HBr} + \text{HCl}$), ($\text{HBr} + \text{HF}$), ($\text{HBr} + \text{HCl} + \text{HF}$). Соотношение ионов галогенов выдерживается в следующих интервалах $\text{Br} : \text{Cl} : \text{F} = 1 : (0.15-1.0) : (0.01-0.5)$, а катализатора и галогеноводородной кислоты $1 : (1.2-3)$. Окисление проводится в четыре стадии при температуре 140–220°C и давлении до 3 МПа. Особенностью процесса является постадийное повышение температуры на 10–15°C и снижение давления на 0.2–0.3 МПа до тех пор, пока оно не будет превышать на завершающей стадии упругость паров реакционной массы на 0.25 МПа. Каждая стадия процесса длится от 20 до 60 мин. Конверсия дурола в пиромеллитовую кислоту достигает 98%.

Указанный выше способ получения пиромеллитовой кислоты позволяет получать продукт высокого качества, а также занимает меньше времени, нежели другие процессы. Однако помимо преимуществ данный метод обладает и рядом недостатков, вытекающих из необходимости применения многокомпонентного каталитического комплекса и сложности его регенерации. Смесь галогеноводородных кислот, особенно при повышенных температурах, обладает сильной коррозионной активностью.

Попытка интенсификации процесса получения пиромеллитовой кислоты отражена в работе [35]. В ней рассматривается способ жидкофазного окисления дурола в среде уксусной кислоты при температуре 100–220°C. Катализатором процесса выступают ионы Co , Mn , Ni , Zr , Br , при этом молярное соотношение бром : металлы должно находиться в интервале $(2.5-8) : 1$, а содержание никеля составляет от 0.5 до 8% от общей массы металлов. В качестве источ-

ников брома выступают HBr , CoBr_2 и/или MnBr_2 , NH_4Br . В начале реакции вводится 36–65% брома от общей массы. Остаток вводится при достижении содержания бензолполикарбоновых кислот 70–98% при 220°C в виде бромоводорода в смеси с выбранным соединением (метилэтилкетон, пентангексановая фракция и др.) в количестве 4.8–82.3% от массы окисляемого метилбензола. Главными недостатками данного способа являются:

- многокомпонентная каталитическая система, что усложняет процесс ее регенерации;
- введение в реакционную массу метилэтилкетона, либо других соединений ведет к их необратимой потере, что влечет дополнительные расходы;
- агрессивная каталитическая система предполагает использование аппаратуры, изготовленной из дорогостоящих материалов (титан; сталь, плакированная титаном).

В патенте [36] изложен способ получения пиромеллитовой кислоты, направленный на расширение сырьевой базы. Предлагается использование тетраалкилбензолов, содержащих в боковых положениях метильные, этильные или изопропильные группы. При этом боковые группы могут содержать как только метильные, так и одну либо две этильных или изопропиловых группы. Используемое сырье окисляется в три стадии. Реакция протекает при концентрации растворенного кислорода в интервале 0.11–0.15 моль/л и давлении, избыточном над упругостью паров реакционной массы в 1.3–13 раз. Температура реакции повышается в три стадии в следующих интервалах: 120–135°C, 140–185°C, 190–215°C. Аналогично температуре, в три стадии, увеличивают и концентрацию ионов металлов по отношению к ионам брома соответственно (миллионных долей): 500÷700/800÷900, 1900÷2100/2400÷2600; 2700÷2900/3000÷3500. Время каждой стадии варьируется в интервале 15–50 мин. При этом достигается выход до 99%.

В одном из американских патентов [37] описан способ получения пиромеллитовой кислоты путем окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальтовом катализаторе при температуре до 70°C. При этом утверждается, что выход целевого вещества составлял до 61%. Данная информация плохо согласуется с другими аналогичными способами, так как в иных литературных источниках указывается, что температура реакции с данным катализатором составляет порядка 200°C, что будет отражено далее.

Известен способ получения пиромеллитовой кислоты путем жидкофазного окисления 1,2,4,5-тетраалкилбензола воздухом в среде CH_3COOH в присутствии катализаторов Co , Mn , Zr и брома [38]. Сущность способа заключается в том, что реакцию окисления 1,2,4,5-тетраалкилбензола осуществляют

в две стадии в температурном интервале 100–250°C, при этом в первую стадию вводят от 10 до 35% брома от общего количества, используемого в процессе, а во вторую стадию – остальное количество. Температуру на первой ступени поддерживают в интервале 125–165°C, а на второй стадии повышают с ~ 175 до ~ 250°C. Основным недостатком этого процесса является относительно высокая температура реакции на второй стадии (250°C), которая приводит к деструктивным процессам как 1,2,4,5-тетраалкилбензола, так и растворителя – уксусной кислоты с неизбежной их потерей за счет «сгорания» и образования побочных высококипящих продуктов окислительной конденсации и деструкции.

В патентах [39, 40] отражены результаты корпорации Амосо по поиску способов синтеза пиромеллитовой кислоты. В первом патенте говорится о способах синтеза пиромеллитовой кислоты путем окисления 1,2,4,5-тетраметилбензола на кобальт-марганцевых катализаторах с добавкой бромоводорода. Средой реакции является уксусная кислота. Отмечено, что по мере протекания реакции каталитический комплекс дезактивируется из-за образующейся воды. Для поддержания активности катализатора предложено введение новых порций катализатора по мере дезактивации предыдущих. Оптимальной температурой процесса является 225°C, содержание в реакционной массе кобальта и марганца – 13.1 и 4.1 мМоль, а бромоводорода и циркония 3.1 и 0.198 мМоль, соответственно. В данных условиях удалось достичь выхода пиромеллитовой кислоты 83%. Дальнейшие исследования с использованием каталитического комплекса, основанного на Co-Mn-Br , отражены в патенте [40], однако повысить выход целевого вещества не удалось.

Заключение

Из приведенного литературного обзора и анализа патентов по получению 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой (пиромеллитовой) кислоты можно сделать вывод, что при предпроектной проработке оптимальный способ следует выбирать между каталитическим окислением 1,2,4,5-тетраалкилбензолов кислородом воздуха в присутствии кобальт-марганец-бромидных катализаторов и окислением 1,2,4,5-тетраалкилбензолов азотной кислотой. Оба способа позволяют получать 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую кислоту с высоким выходом, но имеют и свои недостатки, заключающиеся в необходимости регенерации либо каталитического комплекса и растворителя (уксусной кислоты), либо азотной кислоты из нитрозных газов. Также следует принимать во внимание доступность и способы получения углеводородного сырья и полупродуктов, мощность производства и связанные с ней возможности аппа-

ратурного оформления процесса, делающие предпочтительным использование в качестве окислителя либо кислорода воздуха, либо азотной кислоты. Другие методы окисления более дороги, менее технологичны, а также требуют утилизации большого количества твердых отходов.

Список литературы:

1. Бах А.Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления // Журн. русского физико-химического общества. 1897. Т. 29. № 6. С. 373–398.
2. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 535 с.
3. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности: 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
4. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 362 с.
5. Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
6. Кулаков В.Н., Манзуров В.Д., Назимок В.Ф. / Обзорн. информация. Сер.: Производство мономеров. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 68 с.
7. Синтезы органических препаратов: пер. с англ. Сб. 2. / Под ред. Б.А. Казанского. М.: Изд-во иностр. литературы, 1949. 655 с.
8. Максимов О.Б. // Докл. АН. 1965. Т. 164. № 2. С. 336–378.
9. Кухаренко Т.А. // Журн. прикладной химии. 1972. № 1. С. 172–179.
10. Разумовская М.Т., Белякова А.И., Корельская Г.И. Методы получения химических реактивов и препаратов. Вып. 12. М.: ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, 1965. С. 96–100.
11. Глузман Л.Д., Лейба В.С., Давидян Д.М., Титова В.И. // Журн. прикладной химии. 1971. № 44. С. 1396–1399.
12. Drayer D.E. // Hydrocarb. Proc. 1971. V. 50. № 6. P. 143–156.
13. Patton J.W., Son M.O. Production of aromatic carboxylic acids and their alkali metal salts : pat. 3439027 USA. Filed 23.12.1964; date pat. 15.04.1969.
14. Артамкина Г.А., Гринфельд А.А., Белецкая И.П. // Журн. орган. химии. 1980. Т. XVI. Вып. 4. С. 698–702.
15. Okoshi A., Urabe E., Yabuno M., Ogawa H., Tanaka K. Process for producing aromatic polycarboxylic acid : pat. 6458994 USA. Filed 22.05.2001; date of pat. 01.10.2002.
16. Kumano T., Adachi S., Ogawa H. Production method of pyromellitic acid and pyromellitic anhydride : pat. 7202380 USA. Filed 22.07.2004; date of pat. 10.04.2007.
17. Nagao S., Ogawa H. Process for producing pyromellitic acid : pat. 7534912 USA. Filed 18.10.2004; date of pat. 19.05.2009.
18. Tanaka T., Furuta T., Suwa K. Process for producing pyromellitic acid : pat. 4824992 USA. Filed 06.10.1987; date of pat. 25.04.1989.
19. Bartholome E., Nienburg H., Sinn R., Seherf K., Kreyer A. Continuous process for the producing of aromatic and heterocyclic carboxylic acids : pat. 3165548 USA. Filed 19.04.1962; date of pat. 12.01.1965.
20. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Павелко Н.В., Шейн В.Д., Бондаренко А.В., Будний И.В., Козлова О.С. // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 8. С. 3–7.
21. Фарберов М.И., Миронов Г.С., Ветрова В.В., Бондаренко А.В., Павелко Н.В. // Докл. АН. 1968. Т. 178. № 6. С. 1348–1351.
22. Фарберов М.И., Ветрова В.В., Миронов Г.С., Столярова Т.А., Павелко Н.В., Бондаренко А.В. // Журн. орган. химии. 1968. Т. 4. № 1. С. 163–168.
23. Yu Lin Hu, Ming Lu, Xiao Bin Liu, Sheng Bin Zhang, Zhan Hui Ji, Ting Ting Lu. // AKRIVOC. 2010. P. 63–74.
24. Дигуров Н.Г., Седяров В.А., Лебедев Н.Н., Селютина Э.Ф. Способ получения пиромеллитовой кислоты : А.с. 265103 СССР. № 1267995/23-4; заявл. 05.09.1968; опубл. 09.03.1970, Бюл. № 10. 2 с.
25. Александров В.Н., Гитис С.С., Пугачева С.А., Голубев Г.С. Способ получения ароматических поликарбоновых кислот: А.с. 300457 СССР. № 1381451/23-4; заявл. 01.12.1969; опубл. 07.04.1971; Бюл. № 13. 2 с.
26. Дигуров Н.Г., Седяров В.А., Лебедев Н.Н., Смирнов С.В., Сучков В.В. // Нефтехимия. 1973. Т. 10. № 6. С. 870–874.
27. Щербинина Ф.Ф., Лысухо Т.В. // Укр. хим. журнал. 1979. Т. 45. № 8. С. 763–765.
28. Лысухо Т.В., Тменов Д.Н., Щербина Ф.Ф. // Хим. пром. 1976. № 12. С. 895–899.
29. Фальковский В.Б., Тюричева Т.А. Калинкова Е.М. // Хим. пром. 1965. № 10. С. 15–22.
30. Гаевский В.Р., Евмененко Н.П., Матковский К.И. // Нефтехимия. 1974. Т. 14. № 2. С. 256–262.
31. Тменов Д.Н., Лысухо Т.В., Щербина Ф.Ф. // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 1. С. 120–123.
32. Назаренко Е.С., Богословский Ю.Н., Дигуров Н.Г., Полотнюк О.Я. // Хим. пром. 1979. № 17. С. 390–392.
33. Ember G. Two stage oxidation : pat. 3532746 USA. Filed 20.09.1966; date of pat. 06.10.1970.
34. Назимок В.Ф., Гончарова Н.Н., Тарханов Г.А., Назимок Е.Н., Кудашов А.А. Способ получения и очистки пиромеллитового диангидрида : пат. 2314301 Рос. Федерация. № 2004124881/04; заявл. 16.08.2004; опубл. 10.01.2008.
35. Назимок В.Ф., Канавина Л.К., Тарханов Г.А. Способ получения внутримолекулярных ангидридов

бензолполикарбоновых кислот : пат. 1584342 Рос. Федерация. № 4338946/04; заявл. 04.12.1987; опубл. 10.06.1996.

36. Бондарук А.М., Канибер В.В., Сабилов Р.Г., Назимок В.Ф., Назимок Е. Н., Атрощенко Ю.М. Способ получения внутримолекулярных ангидридов бензолполикарбоновых кислот : пат. 2412178 Рос. Федерация. № 2009135597/04; заявл. 25.09.2009; опубл. 20.02.2011.

37. Jacques D.V. Process for the liquid phase oxidation of methtlaromatic compounds into polycarboxylic acids : pat. 3852342 USA. Filed 01.09.1972; date of pat. 03.12.1974.

38. Schammel W.P., Darin J.K. Process for the production of trimellitic acid and pyromellitic acid by staged bromine addition in an oxidation of polyalkylaromatics : pat. 4755622 USA. Filed 15.05.1985; date of pat. 05.07.1988.

39. Partenheimer W. Process for the production of an aromatic polycarboxylic acids : pat. 4719311 USA. Filed 23.10.1985; date of pat. 12.01.1988.

40. Partenheimer W., Hussmann G.P., Holzhauer J.K., Hoover S.V. Process for the production of aromatic polycarboxylic acids : pat. 5041633 USA. Filed 28.04.1987; date of pat. 20.08.1991.