

На правах рукописи

**Федосов Алексей Евгеньевич**

**Разработка научных основ высокоэффективных  
технологий алифатических и ароматических  
кислородсодержащих соединений**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва - 2014

Работа выполнена на кафедре «Технология органических веществ» ФГБОУ ВПО «Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор

**Данов Сергей Михайлович**

заведующий кафедрой «Технология органических веществ» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Официальные оппоненты: доктор технических наук

**Флид Марк Рафаилович**

Заместитель генерального директора по научно-технической работе ООО «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»

доктор технических наук, доцент

**Павлов Олег Станиславович**

Менеджер по технологиям «Си Би Энд Ай Луммус»

доктор технических наук, профессор

**Косивцов Юрий Юрьевич**

профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г.Ярославль

Защита состоится «30» января 2015 г. в \_\_\_-00 часов на заседании диссертационного совета Д212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2014 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д212.204.02

Д.В.Староверов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Процессы жидкофазного окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных занимают одно из ведущих мест в химической технологии. С их помощью получают ценные алифатические и ароматические кислородсодержащие соединения (метилэтилкетон (МЭК), вторичные высшие жирные спирты (ВЖС), гидрохинон (ГХ) и катехол (КТ)), которые используются в различных областях промышленности: от нефтепереработки до синтеза лекарственных препаратов. Мировое производство кислородсодержащих соединений оценивается около ~1 млн. тонн МЭК, ВЖС фракции  $C_6-C_{20}$  ~2.6 млн. тонн, КТ и ГХ ~75 тыс. тонн. Важно также отметить, что в России в настоящее время МЭК, ВЖС, ГХ и КТ не производятся по экономическим и экологическим причинам и вся потребность в них удовлетворяется за счет импорта.

Многостадийность, необходимость рецикла катализаторов и утилизации побочных продуктов привели к усложнению технологий получения МЭК, ВЖС, ГХ и КТ и ухудшили экономические показатели производств, что и послужило причиной их закрытия. Современные требования диктуют настоятельную необходимость создания новых высокоэффективных производств для уменьшения доли импорта алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений.

Наибольший интерес в данной области представляют технологии, основанные на использовании экологически чистых окислителей: молекулярного кислорода или пероксида водорода (ПВ). Кроме того, на наш взгляд, особый интерес в качестве возможного катализатора процессов окисления представляет силикалит титана. О перспективности его использования свидетельствует, в частности, разработка и промышленная реализация в последние годы ряда новых крупнотоннажных процессов органического синтеза (оксида пропилена, КТ и ГХ, циклогексаноноксима).

Совершенствование и оптимизация процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений возможны лишь при изучении и анализе комплекса информации по закономерностям протекающих реакций, подборе высокоактивного и селективного катализатора и разработке эффективных схем выделения товарных продуктов. Именно поэтому разработка научных основ и технологий МЭК, ВЖС, ГХ и КТ окислением *n*-алканов  $C_4-C_{13}$  и фенола экологически чистым окислителем - ПВ на гетерогенном катализаторе силикалите титана является актуальной задачей.

Кроме того, исследования окисления *n*-алканов имеют и общее значение для развития направления гетерогенного катализа на цеолитах, интерес к которому как в научном, так и в практическом отношении непрерывно растет.

**Цель работы** заключается в разработке научных основ и технологий получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений (МЭК, ВЖС, ГХ и КТ). В ходе работы решались следующие задачи:

- Разработка и оптимизация технологии получения силикалита титана катализатора жидкофазного окисления, обладающего одновременно высокой активностью и селективностью в реакциях окисления.
- Разработка рецептуры и приготовление формованных образцов (гранул) катализатора на основе силикалита титана, обладающего одновременно высокой каталитической активностью и устойчивостью к воздействию реакционной среды для реализации непрерывных процессов жидкофазного окисления;
- Изучение кинетических закономерностей жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водным раствором ПВ с использованием полученного формованного катализатора на основе силикалита титана;
- Получение данных по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар, жидкость-твердое в системах исходных веществ и продуктов реакции, разработка на их основе технологий выделения товарных продуктов из реакционной массы, соответствующих по качеству мировым стандартам.

**Научная новизна.** Впервые систематически исследованы физико-химические и каталитические свойства порошкообразного силикалита титана, получаемого золь-гель методом, и установлены взаимосвязи между параметрами синтеза - химическим составом, количеством структурообразующего агента, температурой синтеза и последующей термической обработки на каталитические свойства титансодержащего цеолита в процессах окисления водным раствором ПВ.

Проведено изучение неорганических и органических матриц для капсуляции порошкообразного силикалита титана, отвечающих требованиям эксплуатации в жидкофазных процессах окисления.

Предложен научно обоснованный механизм жидкофазного окисления углеводородов и фенола ПВ на силикалите титана.

Впервые определена связь закономерностей и механизма процессов жидкофазного окисления *n*-алканов C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> и фенола водным раствором ПВ,

представлена количественная информация по влиянию природы среды, содержанию катализатора, температуры и соотношения реагентов на основные параметры процесса и распределение продуктов реакции.

Впервые исследованы процессы окисления *n*-алканов и фенола на разработанных катализаторах в непрерывных условиях, показано, что тип носителя катализатора оказывает влияние, как на основные показатели процесса, так и на распределение продуктов. Изучена кинетика окисления *n*-алканов и фенола водными растворами ПВ на разработанных катализаторах. Показано сохранение общих закономерностей и принципиальной применимости обобщений, сделанных для чистых *n*-алканов к окислению модельных смесей.

**Практическая значимость работы.** Разработана серия эффективных катализаторов жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водными растворами ПВ в стационарном слое на основе полимерных носителей. Разработаны новые способы и предложено аппаратное оформление процессов формирования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера. Результаты сравнения разработанного и промышленно эксплуатируемого катализатора окисления фенола с получением ГХ и КТ показывают возможность использования разработанных катализаторов в промышленных процессах.

Получены кинетические модели процессов жидкофазного окисления *n*-алканов C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub> и фенола. Найдены константы обобщенных кинетических моделей, которые позволили применить их для оптимизации промышленных реакторов для обеспечения максимальной производительности и селективности по целевым продуктам (МЭК, ВЖС, ГХ и КТ) при степени превращения ПВ близкой к 100%

Получены данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар, жидкость-твердое в системах, образованных продуктами синтеза МЭК, ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, ГХ, КТ и математическая модель в виде набора параметров бинарного взаимодействия, которая позволяет адекватно воспроизводить особенности фазовых равновесий смесей и моделировать процессы их разделения.

На базе изученных кинетических закономерностей протекания реакций и фазовых равновесий в системах образованных продуктами реакции разработаны безотходные технологии производства МЭК, ВЖС фракций C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, ГХ и КТ, экологически чистым окислителем, водным раствором ПВ.

Работа выполнена в рамках целевой программы Министерства образования и науки РФ «Исследование и разработка по приоритетным направлениям развития

научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме «Разработка научных основ гетерогенно-каталитических реакций окисления и нитрования органических соединений» (номер государственной регистрации 0120096089)

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов и методов исследований, непосредственном участии в проведении основных экспериментов, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2005, 2006, 2007, 2009, 2010, 2011, 2013г.), «Нижегородская сессия молодых ученых», Естественнонаучные дисциплины (Нижний Новгород, 2005, 2007, 2011г.), Технические дисциплины (2013г.), «Математические методы в технике и технологиях» (Воронеж 2006г., Ярославль, 2007г., Саратов, 2008г.), «Безопасность транспортных средств в эксплуатации» (Нижний Новгород, 2012г.), «Международный год химии» (Казань, 2011г.), «Наукоемкие химические технологии» (Ярославль, 2001г., Самара, 2006г., Волгоград, 2008г., Суздаль, 2010 г.), III International Conference Catalysis: Fundamentals and Application (Novosibirsk, 2007), «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Новосибирск, 2008 г.), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011г.), «Нефтегазопереработка» (Уфа, 2010г., 2014г.), «Актуальные проблемы органической химии» (Казань, 2010г.), «Химия под знаком «Сигма». Исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010, 2012г.), Всероссийская конференция по органической химии, посвященная 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (Москва, 2009г.) и проч.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 53 работы, в том числе 17 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и получено 7 патентов РФ.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 312 страницах, включает 113 рисунков, 46 таблиц. Список литературы содержит 355 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследований, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** диссертации приведен критический обзор литературных данных по способам получения МЭК, ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, ГХ, КТ, проведен анализ современных тенденций развития в этой области, рассмотрена сырьевая база получения исходных реагентов – объектов данной работы, сделаны выводы о существующих проблемах, сформулированы задачи исследования, позволяющие решить указанные проблемы.

**Вторая глава** диссертации посвящена оптимизации методики приготовления порошкообразного силикалита титана и разработке на его основе формованных гетерогенных катализаторов, применительно к разрабатываемым процессам.

Силикалит титана получали методом «смешения алкоксидов», который основан на взаимодействии тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и тетрабутилортотитаната (ТБОТ) в присутствии структурообразующего агента тетрапропиламмоний гидроксида (ТПАГ), выдержке полученного золя для интенсификации процессов гидролиза и поликонденсации, с последующей гидротермальной кристаллизацией, и, наконец, промывкой и прокаливанием полученных кристаллов.

Наиболее важными факторами, оказывающими значительное влияние на активность и селективность силикалита титана в реакциях жидкофазного окисления пероксидом водорода, получаемого по этому методу являются: исходное мольное соотношение ТБОТ/ТЭОС и ТПАГ/ТЭОС, параметры гидротермальной обработки (ГТО) (интенсивность перемешивания, температура, время обработки), условия постгидротермальной обработки (тип промывочного растворителя, температура прокаливания). В качестве критерия оптимизации полученного катализатора в работе использовали селективность образования МЭК, которую оценивали по результатам каталитических испытаний.

Начальное мольное соотношение ТБОТ-ТЭОС оказывает значительное влияние на получаемые образцы силикалита титана. При низком начальном содержании ТБОТ (ТБОТ/ТЭОС=0.01) в исходном геле оксид титана (IV) количественно включается в структуру силикалита титана в тетракоординированном состоянии. Увеличение соотношения ТБОТ-ТЭОС в геле выше 0.02 не приводит к повышению его содержания в кристаллических образцах. Избыточный TiO<sub>2</sub> не включается в

структуру цеолита и остается в форме анатаза, что приводит к уменьшению селективности образования МЭК за счет разложения ПВ. Данная теория хорошо согласуется с результатами, полученными при испытании образцов, изображенными на рис.1.

Как было показано данными ИК-спектроскопии, сканирующей электронной

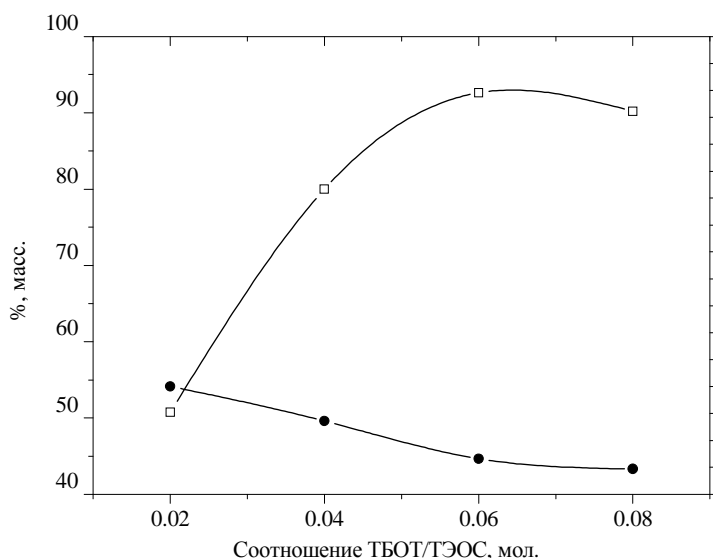


Рис.1. Влияние начального мольного соотношения ТБОТ/ТЭОС на основные параметры процесса: □ – X<sub>ПВ</sub>; ● – Φ<sub>МЭК</sub> (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70<sup>0</sup>С, содержание катализатора 12.4 г/л)

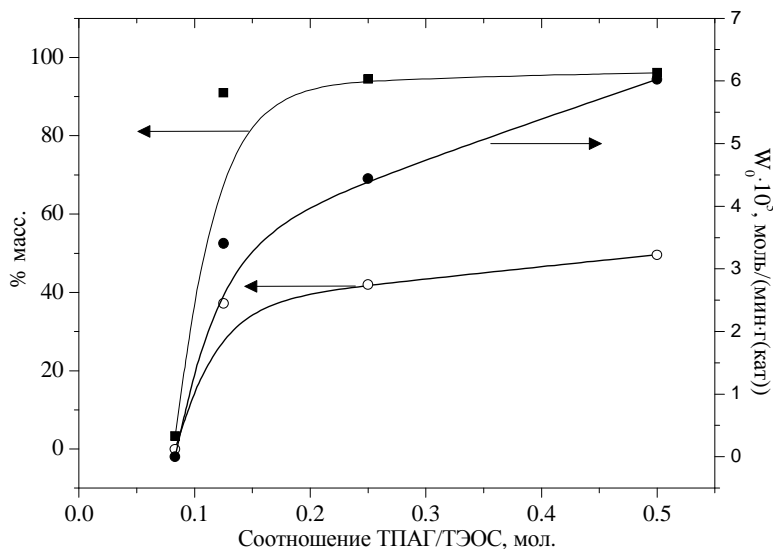


Рис.2. Влияние начального мольного соотношения ТПАГ/ТЭОС на основные параметры процесса: ■ – X<sub>ПВ</sub>; ○ – Φ<sub>МЭК</sub>; ● – γ<sub>МЭК</sub><sup>0</sup> (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70<sup>0</sup>С, содержание катализатора 12.4 г/л)

микроскопии (СЭМ) и порошковой рентгенографии применение разного количества структурообразующего агента (ТПАГ) оказывает ключевое влияние, как на структуру, так и на морфологию получаемого силикалита титана.

Так, при мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС меньше 0.08 образование силикалита титана вообще не наблюдается. По-видимому, при данном мольном соотношении не достигается минимальная концентрация структурообразующего агента, при которой возможна сборка регулярной структуры цеолита. По данным ИК-спектроскопии при соотношении ТПАГ/ТЭОС меньше 0.08 основным продуктом является аморфная смесь TiO<sub>2</sub> (анатаза) и аморфного SiO<sub>2</sub>.

Зависимость основных параметров процесса от мольного соотношения ТПАГ/ТЭОС представ-



лена на рис.2. С увеличением начального мольного соотношения ТПАГ/ТЭОС до 0.2 и выше не наблюдается значительного роста селективности образования МЭК и степени превращения ПВ.

Для оценки влияния перемешивания при проведении стадии гидротермальной обработки катализатора была проведена серия опытов при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ:  $H_2O=1:0.02:0.5:25$  в автоклаве при температуре  $170^{\circ}C$  в течение 103 часов без перемешивания и с перемешиванием со скоростью  $2\text{ с}^{-1}$  при амплитуде 0.05м. Для характеристики структуры и морфологии полученных образцов катализатора использовали ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). На рис.3 и 4 представлены микрофотографии образцов силикалита титана, полученные без перемешивания и с перемешиванием на стадии ГТО.

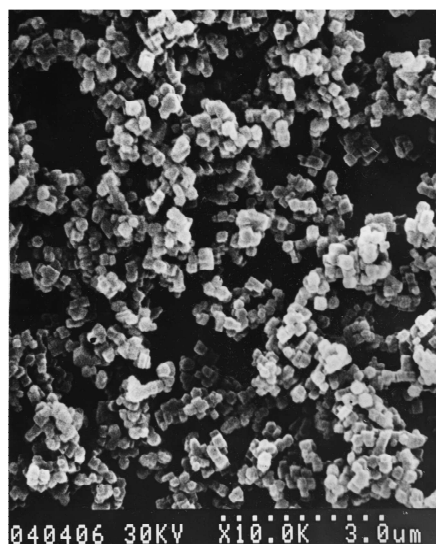
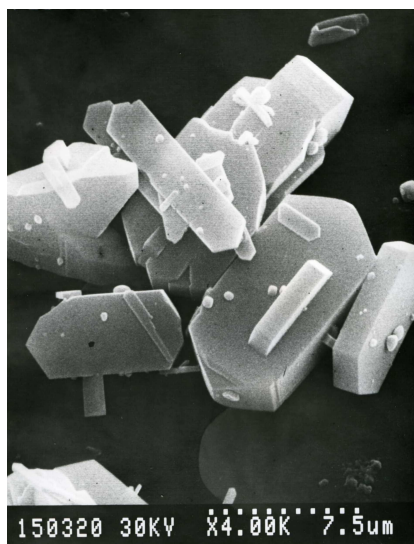


Рис.3. СЭМ изображения катализатора, полученного без перемешивания на стадии ГТО.

Рис.4. СЭМ изображения катализатора, полученного с перемешиванием ( $2\text{ с}^{-1}$ , амплитуда 0.05м) на стадии ГТО.

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора полученного при перемешивании и без перемешивания приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора.

№	Условия	Селективность образования МЭК, %	Степень превращения ПВ, %	$r_{\text{МЭК}}^0 \cdot 10^5$ , моль/(мин·г(кат))
1	Без перемешивания	22.0	50.03	1.05
2	С перемешиванием ( $2\text{ с}^{-1}$ при амплитуде 0.05м)	54.1	50.50	2.73

Для оценки влияния температуры при проведении стадии гидротермальной обработки катализатора была проведена серия опытов при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ:  $H_2O=1:0.04:0.25:25$  в автоклаве при различных температурах 130, 150, 170, 200<sup>0</sup>С в течение 75 часов с перемешиванием со скоростью 2 с<sup>-1</sup> при амплитуде 0.05м. С увеличением температуры гидротермальной обработки наблюдается увеличение интенсивности полосы 960 см<sup>-1</sup>, т.е. происходит увеличение количества включенного тетракоординированного титана в кристаллическую решетку, что хорошо согласуется с данными каталитических испытаний.

С увеличением температуры ГТО с 130<sup>0</sup>С до 170<sup>0</sup>С наблюдается увеличение как селективности образования МЭК, так и начальной скорости образования МЭК. Аномально низкая каталитическая активность, наблюдаемая для образцов полученных при температуре ГТО 200<sup>0</sup>С, вероятней всего связана с разложением структурообразующего агента (ТПАГ) и образованием значительного количества смеси аморфного кремния и анатаза.

Увеличение времени выдержки на стадии ГТО приводит к повышению кристалличности, получаемых образцов, которая достигает 100 % уже при кристаллизации в течение 24-40 часов. Однако следует отметить, что даже при высокой кристалличности, при малом времени гидротермальной обработки активность образцов ниже, чем при такой же кристалличности и большей экспозиции. Это объясняется тем, что внедрение титана в каркас цеолита происходит постепенно. Данная теория хорошо согласуется с экспериментальными данными, так с увеличением времени ГТО до 40ч происходит увеличение как выхода МЭК, так и начальной скорости его образования. Уменьшение основных параметров процесса при увеличении времени ГТО обусловлено срастанием частиц силикалита титана и образованием агломератов.

Для выявления наиболее эффективного растворителя, применяемого на стадии промывки, испытаны различные растворители ацетон, вода, изопропанол, метанол, 3% ПВ, смесью 3% ПВ и 3% HCl, 3% HCl. В ряду растворителей ацетон, изопропанол, метанол, вода наблюдается увеличение как выхода МЭК, так и начальной скорости образования МЭК, что связано с размером молекулы растворителя, а, следовательно, со способностью вымывать структурообразующий агент и примеси, адсорбированные кристаллами силикалита титана в процессе гидротермальной обработки.

Как было показано данными порошковой рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и каталитическими испытаниями, температура прокаливания оказывает влияние, как на морфологию, так и на структуру катализатора. С увеличением температуры прокаливания наблюдается как образование агломератов, так и увеличение общего размера частиц. Преобладающей формой частиц силикалита титана при прокаливании при 550<sup>0</sup>С являются правильные призмы, а при 750<sup>0</sup>С – линейные или объемные агломераты, полученные путем срастания частиц одной или несколькими гранями. Порошковая рентгенография образцов, полученных при 750<sup>0</sup>С, показала появление на рентгенограмме пиков новой фазы, отнесенной нами к пикам рутила - одной из модификаций TiO<sub>2</sub>, неактивной в реакциях жидкофазного окисления.

Результаты изучения отдельных стадий приготовления силикалита титана (TS-1) проведенные с использованием различных физико-химических методов исследования и испытания каталитической активности, полученных образцов, позволили выявить оптимальные условия синтеза силикалита титана:

- Оптимальное мольное соотношение ТБОТ/ТЭОС составляет 0.02;
- Оптимальное мольное соотношение ТПАГ/ТЭОС составляет 0.5;
- Процесс ГТО обработки необходимо проводить при перемешивании, температуре 170<sup>0</sup>С в течение 40-60 часов;
- Стадию промывки силикалита титана проводить водой;
- Стадию прокаливания проводить при 550<sup>0</sup>С.

Основным фактором, тормозящим процесс промышленного внедрения силикалита титана в процессах жидкофазного окисления углеводородов ПВ, является малый размер частиц силикалита титана (200-400 нм), сильно усложняющий стадию отделения катализатора от реакционной массы. В последнее время основным способом получения промышленных катализаторов является формование смеси порошкообразного силикалита титана с различными органическими (полимерными) и неорганическими связующими.

Для приготовления серии образцов формованного силикалита титана для окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> (ДП-1) в качестве неорганического связующего нами был предложено использовать полуводный гипс CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O с добавками, повышающими гидравлическую стабильность (водоустойчивость) образцов в процессе эксплуатации. В качестве гидравлической добавки была использована смесь силиката кальция, оксида алюминия и железа. Содержание силикалита титана во всех

образцах было одинаково и составляло 40 % (на исходную сухую смесь). Испытания полученных образцов формованного силикалита титана на механическую прочность показали, что с уменьшением содержания гипса (увеличением содержания добавки) в исследуемых образцах уменьшается их механическая прочность (таблица 3).

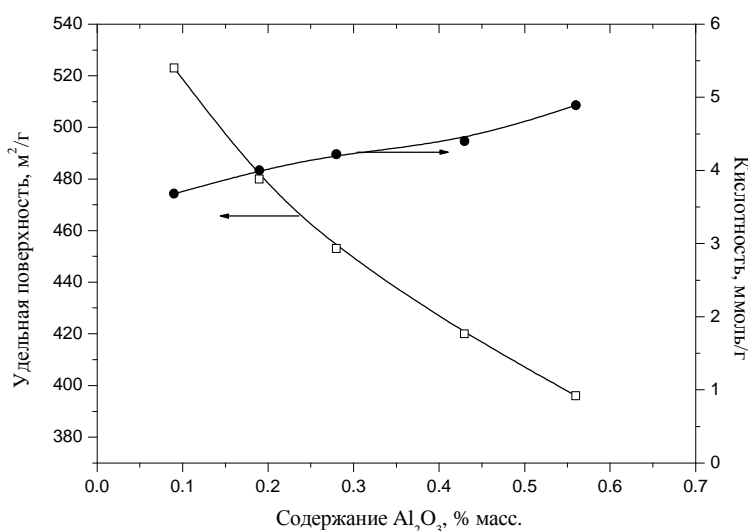
Таблица 3.

Составы образцов формованного силикалита титана ДП-1

№	Обозначение	Химический состав, % масс.*							Механическая прочность, МПа
		Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti	
1	ДП-1-5	0.09	15.52	15.59	0.05	20.83	0.10	0.66	3.01
2	ДП-1-10	0.19	16.21	14.22	0.11	20.26	0.19	0.66	2.69
3	ДП-1-15	0.28	16.90	12.85	0.16	19.68	0.29	0.66	2.49
4	ДП-1-23	0.43	18.01	10.65	0.25	18.77	0.44	0.66	1.96
5	ДП-1-30	0.56	18.97	8.73	0.32	17.97	0.57	0.66	1.10

\* кислород и водород по балансу

В ходе исследований было установлено, что увеличение содержания добавки в



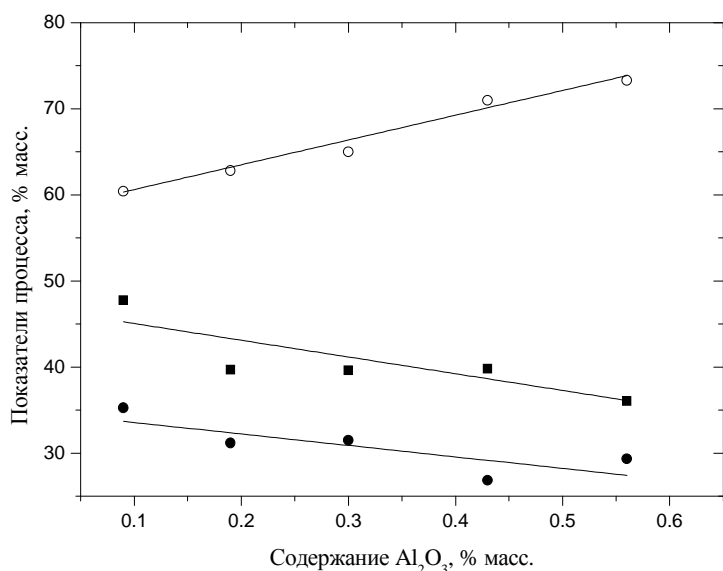
\* - в пересчете на алюминий (табл. 3)

Рис. 5. Зависимость параметров катализатора от содержания гидравлической добавки

образцах формованного катализатора увеличивает гидравлическую стабильность образцов, но при этом одновременно увеличивается число кислых центров на поверхности и падает удельная поверхность формованного катализатора (рис. 5). Полученные образцы формованного силикалита титана были испытаны в процессе окисления н-додекана. При увеличении

содержания добавки в исследуемых образцах наблюдалось падение селективности образования, как спиртов, так и кетонов, сопровождаемое ростом степени превращения ПВ с 63 до 94 % (рис. 6). Данную зависимость можно объяснить увеличением доли ПВ, подвергающегося разложению на поверхностных кислых центрах. Все исследуемые образцы были подвергнуты длительным каталитическим испытаниям. Из всей серии образцов катализатора, образец ДП-1-15 показал

наилучшее соотношение показателей процесса окисления и эксплуатационных характеристик. Так при испытаниях ДП-1-15 в течение 150 часов не наблюдалось падения каталитической активности. Истирание образца ДП-1-15, определенное по стандартной методике составило не более 2.5 %. Таким образом, образец ДП-1-15 может быть использован в качестве катализатора процесса жидкофазного окисления  $n$ -алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором ПВ в непрерывных условиях.



\* - в пересчете на алюминий (табл. 3)

Рис. 6. Зависимость показателей процесса окисления  $n$ -додекана от состава катализатора (● –  $X_{пв}$ , ○ – селективность образования спиртов, \* – селективность образования кетонов); температура  $60^{\circ}C$ ; соотношение  $n$ -додекан/ПВ – 1.1 (мол.), нагрузка на катализатор -  $18900 \text{ г}_{(кат)} \cdot \text{мин}/\text{л}$

легкости способа формования катализатора представляют полимеры из ряда полиолефинов – полиэтилен и полипропилен, их сополимеры, а также полистирол и его сополимеры. На первом этапе разработки состава катализатора (ДП-2), пригодного для использования в процессе жидкофазного окисления фракции углеводородов  $C_4$ - $C_9$ , подбирался подходящий порообразователь для обеспечения высокой удельной поверхности каталитической системы. В качестве порообразователей были испытаны химические порошкообразные порофоры ЧХЗ-18, ЧХЗ-21, ДФ-6, ЧХЗ-9-а, 476 и жидкие «физические» порообразователи  $n$ -декан и  $n$ -ундекан. Наилучшие результаты по совокупности свойств наблюдаются в случае использования порообразователей ЧХЗ-18,  $n$ -декана и  $n$ -ундекана.

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы для окисления  $n$ -бутана,  $n$ -алканов фракции  $C_6$ - $C_9$  и фенола, представляющей собой полимерный композиционный материал, отдано предпочтение процессу экструзии, способному обеспечивать достаточно равномерное распределение дисперсной фазы в непрерывной фазе каталитической системы за счет смешения «в расплаве».

Наибольший интерес с точки зрения экономичности и

В ходе оптимизации состава катализатора установлено, что при увеличении содержания порошкообразного силикалита титана в полимерной матрице от 30 % до 40-42% масс. наблюдается увеличение удельной поверхности каталитической системы и механической прочности образцов. При дальнейшем увеличении содержания силикалита титана в полимерной композиции свыше 50 % масс. наблюдается дальнейшее увеличение удельной поверхности, однако происходит резкое снижение механической прочности. По всей видимости, экстремальный характер зависимости механической прочности от концентрации дисперсного наполнителя обусловлен уменьшением толщины слоя полимера между частицами катализатора или полным его отсутствием, в результате чего возникают дефектные области с низкой механической прочностью.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что наилучшие показатели процесса наблюдаются при использовании в качестве полимерной матрицы полипропилена Caplen TU 2211-015-00203521-95. При каталитических испытаниях полученных образцов в течение 200 часов не наблюдалось падения каталитической активности и изменения других характеристик каталитической системы – механической прочности, удельной поверхности (таблица 4).

Таблица 4.

Результаты длительных каталитических испытаний\*

Время, ч	X <sub>ПВ</sub> , %	Селективность образования спиртов, %	Селективность образования кетонов, %
40.0	31.9	54.2	18.2
80.0	31.8	54.4	18.4
120.0	31.6	54.5	18.3
130.0	31.7	54.2	18.3
140.0	31.8	54.2	18.4
150.0	31.7	54.3	18.4
160.0	31.7	54.2	18.4
170.0	31.6	54.3	18.2
180.0	31.6	54.2	18.2
190.0	31.6	54.2	18.4
200.0	31.7	54.2	18.4

\* - температура 60 °С, соотношение н-нонан/ПВ – 4.0 (мол.) нагрузка на катализатор – 18900 Г<sub>(кат)</sub>·мин/л.

Из всего многообразия связующих для капсуляции силикалита титана наилучшие результаты по окислению фенола в КТ и ГХ были получены при использовании полистирола по ГОСТ 20262-86 (образец 1Б) и полипропилена 22015-16 по

ГОСТ 26996-86 (образец 2Б).(Каталитическая система получила название «ДП-3»). Для каталитических испытаний были выбраны образцы, обеспечивающие высокую прочность и максимальное содержание активного компонента – силикалита титана (1Б, 2Б). Результаты каталитических испытаний образцов представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты каталитических испытаний

№	Образец	Показатели процесса				
		Селективность по ПВ, %			Степень превращения ПВ, %	Содержание продуктов осмоления, %
		КТ	ГХ	БХ		
1	1Б	30.4	33.9	5.3	88.5	20.5
2	2Б	37.3	53.1	1.5	99.9	13

\* - температура 80 °С, соотношение фенол/ПВ – 4.0 (мол.), нагрузка на катализатор – 10000 г<sub>(кат)</sub>·мин/л

В настоящее время промышленная технология получения ГХ и КТ базируется на порошкообразном катализаторе – силикалите титана (TS-1) в периодических условиях. Результаты сравнения разработанного и промышленно эксплуатируемого процессов представлены в таблице 6.

Таблица 6.

Результаты сравнения промышленного катализатора и иммобилизованного в полипропиленовой матрице силикалита титана

№	Образец	Показатели процесса	
		Порошковый катализатор TS-1 (EniChem)	Иммобилизованный в полипропиленовой матрице силикалит титана (ДП-3-2Б)
1	Степень превращения ПВ, %	99.9	99.9
2	Степень превращения фенола, %	20-30	25.9
3	Селективность по ПВ, %	80-90	92
4	Содержание продуктов осмоления, %	12	13
5	Соотношение КТ/ГХ, масс.	1.1-1.2	0.7

Анализируя данные по эксплуатации промышленной установки EniChem (Италия) по производству ГХ и КТ и данные по испытаниям полученных каталити-

ческих систем можно рекомендовать их для практического применения. Неоспоримым достоинством полученных катализаторов является возможность промышленной организации непрерывного процесса, что значительно снизит эксплуатационные затраты за счет исключения энергоемкой стадии выделения катализатора из реакционной массы.

На основании проведенных исследований были предложены принципиальные технологические схемы синтеза порошкообразного катализатора и получения гранулированных титансодержащих цеолитов.

**В третьей главе** обобщены результаты исследования процесса жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалите титана с целью определения влияния природы растворителя, строения субстрата, концентрации катализатора, состава реакционной массы, температуры на основные параметры процесса.

Данными хромато-масспектрометрии было показано, что основными продуктами жидкофазного окисления *n*-алканов водным раствором ПВ на силикалите титана являются изомерные вторичные спирты и кетоны, а также кислород (в незначительных количествах), образующийся в результате побочного разложения ПВ. Изомерия образующихся вторичных спиртов и кетонов определяется только различным положением в углеродной цепи гидроксильной или карбонильной группы, соответственно. Из всего ряда *n*-алканов особое место занимает *n*-бутан, при его окислении в реакционной массе обнаружен – МЭК и микропримеси втор-бутанола. Первичные спирты, альдегиды, гликоли, кетоспирты, продукты более глубокого окисления *n*-алканов, а также гидроперекиси целевых продуктов (спиртов и кетонов) в реакционной смеси обнаружены не были. В реакционной массе после окисления фенола обнаружены ГХ, 1,4-бензохинон (БХ), КТ и продукты конденсации (смолы).

Природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс жидкофазного окисления водным раствором ПВ на силикалите титана). В изучаемых нами процессах растворитель играет роль гомогенизатора субстрата (*n*-алкан, фенол) и ПВ, обеспечивая их взаимодействие на поверхности твердого катализатора. Поэтому к выбору растворителя предъявляются определенные требования: он должен обладать хорошей растворяющей способностью (по отношению как субстрату, так и к ПВ), быть инертным в условиях реакции. Экспериментальные зависимости начальной скорости процесса окисления *n*-бутана от природы растворителя в координатах уравнения Лейдлера-Эйринга приведены на рис.7.



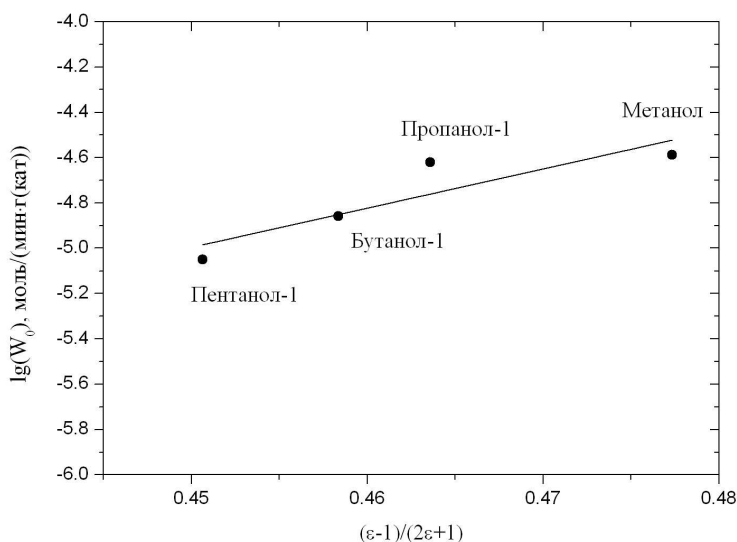


Рис.7. Зависимость начальной скорости процесса от типа растворителя при окислении н-бутана (температура 70°C, соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 39 г/л)

реагентов процесса окисления, но и принимает активное участие в стабилизации

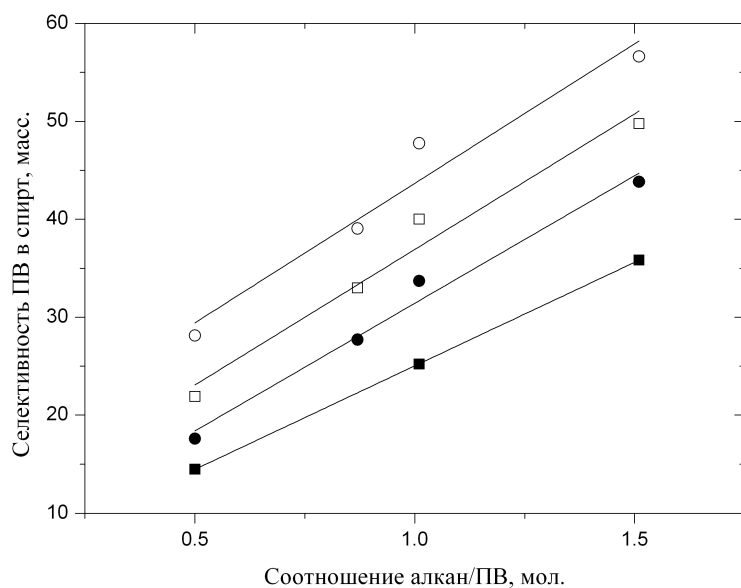


Рис.8. Зависимость селективности образования спиртов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> от начального мольного отношения реагентов. ○-н-тридекан; □-н-додекан; ●-н-ундекан; ■-н-декан. (содержание катализатора – 24.7г/л, температура реакции 60°C, степень превращения ПВ - 98 %)

окисления была проведена серия экспериментов, в которых начальное мольное отношение субстрат/ПВ варьировали в широком диапазоне. Из данных рис.8 видно, что с увеличением начального мольного отношения н-алкан/ПВ выход спиртов для

Аналогичные закономерности наблюдаются и для высших углеводородов и фенола.

Окисление н-алканов и фенола ПВ осуществляется на атомах титана, находящихся в тетракоординированном состоянии и протекает через образование активного пятичленного циклического Ti-гидропероксокомплекса. Растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных

Ti-гидропероксокомплекса, образованного молекулой ПВ и тетракоординированным атомом титана. Из полученных данных для окисления н-алканов наилучшим растворителем является метанол, обеспечивающий высокие значение скоростей образования целевых продуктов, для окисления фенола предпочтительным растворителем является - вода.

Для оценки влияния начального мольного отношения субстрат (н-алкан, фенол)/ПВ на основные показатели процессов

фракции  $C_{10}$ - $C_{13}$  увеличивается.

Необходимо отметить, что в условиях мольного избытка пероксида водорода по отношению к н-алкану (начальное мольное отношение н-алкан/ПВ меньше 1.0 – для фракции  $C_{10}$ - $C_{13}$ , и меньше 4 – для н-бутана) происходит значительное побочное разложение ПВ.

При этом доля побочно разлагающегося ПВ тем больше, чем больше его избыток по отношению к н-алкану в исходной смеси. В результате селективность товарных продуктов по ПВ уменьшается по мере увеличения избытка ПВ. Увеличе-

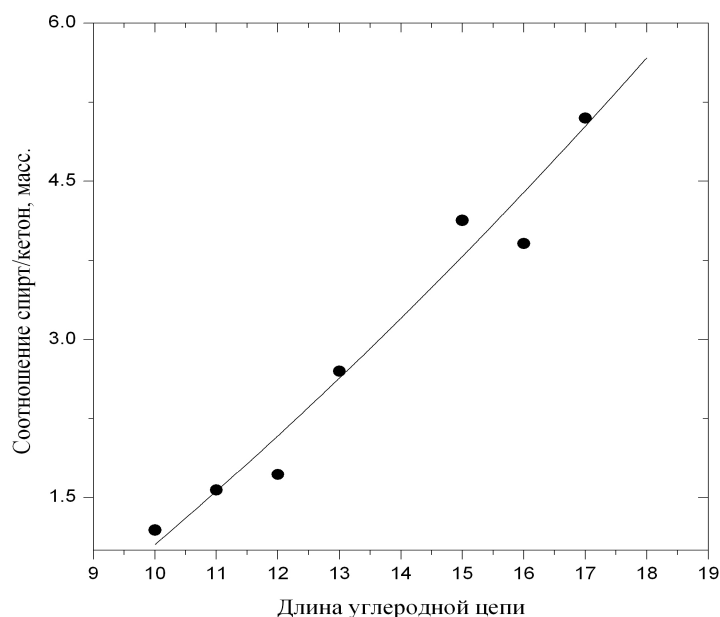


Рис.9 Зависимость отношения спирт/кетон (масс.) от длины углеродной цепи субстрата. Содержание катализатора – 24.7г/л, соотношение н-алкан/ПВ – 1.0 (мол.), температура 60°C.

н-алкана происходит увеличение массового отношения спирт/кетон в продуктах реакции.

Так, наибольшее отношение спирт/кетон в реакционной смеси наблюдается при окислении н-тридекана, что связано, по всей видимости, с возрастающими пространственными затруднениями дальнейшего окисления спирта в кетон и, как следствие, снижения выхода последних, что подтверждается результатами окисления углеводородов фракции  $C_{15}$  и выше (рис.9).

Температура реакции окисления н-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода оказывает значительное влияние на процесс. Для оценки влияния температуры на основные показатели процессов окисления была проведена серия

ние содержания н-алкана в исходной смеси по отношению к ПВ способствует повышению селективности превращения пероксида водорода по основной реакции образования целевых продуктов – спиртов и кетонов. При увеличении начального мольного отношения н-алкан/ПВ увеличивается и массовое отношение изомерных спиртов к соответствующим кетонам в реакционной массе. Следует также отметить, что с увеличением размеров молекулы окисляемого

экспериментов в интервале температур 30-90 °С.

В общем случае при увеличении температуры реакции происходит резкое увеличение степени превращения ПВ, что связано с ростом скорости как целевой реакции окисления субстрата, так и побочной реакции разложения пероксида водорода.

**В четвертой главе** представлены исследования кинетических закономерностей процессов жидкофазного окисления n-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-1, ДП-2 и ДП-3 (1Б, 2Б).

Предварительно проведенное экспериментальное изучение рассматриваемых процессов в безградиентных условиях показало, что наблюдается первый порядок реакции по n-алкану и дробный порядок по ПВ, а при окислении фенола наблюдается дробный порядок по ПВ.

Кинетические эксперименты проводили при начальном мольном отношении субстрат/ПВ от 0.5 до 4 в интервале варьирования температур от 30 °С до 90 °С при различных нагрузках на катализатор 3000 до 60000 Г<sub>(кат)</sub>·мин/л. На основании экспериментальных данных полученных в безградиентных условиях можно констатировать, что искусственные добавки продуктов реакции не оказывают влияние на кинетику процесса.

При выводе математического описания кинетики окисления n-алканов и фенола с учетом особенностей реакции, нами были приняты следующие допущения: поверхность катализатора квазиоднородна; адсорбцией исходного субстрата и воды на поверхности можно пренебречь; целевая реакция протекает между ПВ, адсорбированном на поверхности катализатора, и субстратом, находящимся в растворенном состоянии; лимитирующей стадией является реакция на поверхности; побочные реакции протекают на поверхности катализатора;

Искомые кинетические модели процессов окисления n-алканов и фенола будут иметь следующий вид:

**Для окисления n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>**

Скорость образования спиртов

$$r_{СП} = \frac{k_1 \cdot b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{УВ}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}}$$

Скорость образования кетонов

$$r_{КЕТ} = \frac{k_2 \cdot b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{УВ}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}}$$

Скорость разложения ПВ

$$r_{\text{разлПВ}} = \frac{k_3 \cdot b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

### Для окисления фенола

Скорость образования ГХ

катализатор ДП-3-1Б

$$r_{\text{ГХ}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

Скорость образования КТ

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

Скорость образования БХ

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2}$$

катализатор ДП-3-1Б

$$r_{\text{ГХ}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

При описании температурных зависимостей констант скорости реакций и адсорбционных коэффициентов использовали уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа, соответственно.

При исследовании области протекания процессов в интегральном реакторе было установлено, что в рассматриваемых системах степень превращения ПВ не зависит от размера зерен катализатора и от объемной скорости подачи реакционной смеси при постоянном времени контакта.

Для оценки кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики окисления, были использован метод «дифференциальной эволюции» (differential evolution), реализованный в программном продукте Mathematica 5.0. В качестве критерия минимизации была выбрана относительная сумма квадратов невязок между экспериментальными и расчетными значениями концентраций компонентов реакционной смеси по всем экспериментальным точкам. Искомыми считались оценки констант, реализующие минимум суммы квадратов от-

клонений и удовлетворяющие полулогарифмической зависимости от обратной температуры.

Адекватность кинетической модели экспериментальным данным в каждом изотермическом эксперименте проверялась по статическому критерию Фишера.

Результаты математической обработки представлены в таблицах 6-8.

Таблица 6.

Кинетические параметры процессов окисления n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>

Параметр	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
	Катализатор ДП-2			
$k_1^0$ , л/(мин·г)	$3.989 \cdot 10^2$	$8.880 \cdot 10^3$	$1.696 \cdot 10^5$	$1.050 \cdot 10^6$
$k_2^0$ , л/(мин·г)	$1.491 \cdot 10^4$	$7.397 \cdot 10^6$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$
$k_3^0$ , моль/(мин·г)	$4.313 \cdot 10^5$	$1.000 \cdot 10^7$	$1.000 \cdot 10^7$	$1.000 \cdot 10^7$
$b_{H_2O_2}^0$ , л/моль	0.3372	2.0879	0.8964	1.0788
$E_1$ , кДж/моль	45.0	53.9	61.5	66.5
$E_2$ , кДж/моль	54.9	75.2	76.5	76.4
$E_3$ , кДж/моль	68.2	78.8	76.4	76.6
$Q_{H_2O_2}$ , кДж/моль	4.0	2.0	2.3	2.0
<i>СКО</i>	$5.88 \cdot 10^{-12}$	$8.27 \cdot 10^{-12}$	$1.07 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-11}$

Таблица 7.

Кинетические параметры процессов окисления фенола

Параметр	ДП-3-1Б	ДП-3-2Б
$k_1^0$ , л <sup>2</sup> /(мин·г·моль)	$1.26 \cdot 10^4$	$2.63 \cdot 10^4$
$k_2^0$ , л <sup>2</sup> /(мин·г·моль)	$1.63 \cdot 10^5$	$7.55 \cdot 10^5$
$k_3^0$ , л <sup>2</sup> /(мин·г·моль)	$4.51 \cdot 10^3$	$1.00 \cdot 10^4$
$k_4^0$ , л <sup>2</sup> /(мин·г·моль)	$3.60 \cdot 10^3$	$3.79 \cdot 10^4$
$k_5^0$ , л/(мин·г)	$1.11 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
$b_{ПВ}^0$ , л/моль	1.21	5.60
$E_1$ , кДж/моль	54.7	53.8
$E_2$ , кДж/моль	61.9	62.8
$E_3$ , кДж/моль	54.8	58.6
$E_4$ , кДж/моль	47.6	52.7
$E_5$ , кДж/моль	52.2	44.1
$Q_{ПВ}$ , кДж/моль	3.0	1.0
<i>СКО</i>	$2.03 \cdot 10^{-11}$	$1.50 \cdot 10^{-11}$

Таблица 8.

Кинетические параметры процессов окисления н-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>

Параметр	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
	Катализатор ДП-1			
$k_1^0$ , л/(мин·г)	$4.740 \cdot 10^5$	$4.961 \cdot 10^4$	$1.748 \cdot 10^5$	$3.976 \cdot 10^5$
$k_2^0$ , л/(мин·г)	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$
$k_3^0$ , моль/(мин·г)	$9.132 \cdot 10^6$	$1.000 \cdot 10^7$	$6.073 \cdot 10^6$	$7.062 \cdot 10^6$
$b_{ПВ}^0$ , л/моль	0.0217	0.6458	0.0342	0.0085
$E_1$ , кДж/моль	53.4	56.5	52.5	50.1
$E_2$ , кДж/моль	68.6	76.0	68.6	74.7
$E_3$ , кДж/моль	66.9	76.4	68.7	64.3
$Q_{H_2O_2}$ , кДж/моль	2.7	3.7	4.0	3.5
$СКО$	$5.5 \cdot 10^{-12}$	$5.89 \cdot 10^{-12}$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$2.08 \cdot 10^{-12}$

На основании данных предварительных экспериментов в периодических условиях для описания кинетической модели окисления н-бутана на катализаторе ДП-2, были предложены следующие кинетические уравнения:

Скорость образования МЭК

$$r_{МЭК} = k_1$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{ПВ} = k_2 \cdot C_{H_2O_2}$$

Параметры уравнений подбирали по результатам экспериментов методом наименьших квадратов, полагая, что константы скорости зависят от температуры по уравнению Аррениуса. В результате математической обработки экспериментальных данных по предложенной кинетической модели были получены следующие уравнения для констант скоростей:

$$k_1 = (0.046 \pm 0.003) \exp\left(\frac{-(22.0 \pm 0.5) \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ моль}/(\text{мин} \cdot \text{г})$$

$$k_2 = (89.0 \pm 3.6) \exp\left(\frac{-(34.3 \pm 0.8) \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ л}/(\text{мин} \cdot \text{г})$$

Сравнение результатов расчетов по полученной кинетической модели вместе с исходной экспериментальной информацией представлены на рис.10. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений свидетельствует о возможности применения полученной кинетической модели даже при высоких степенях превращения.

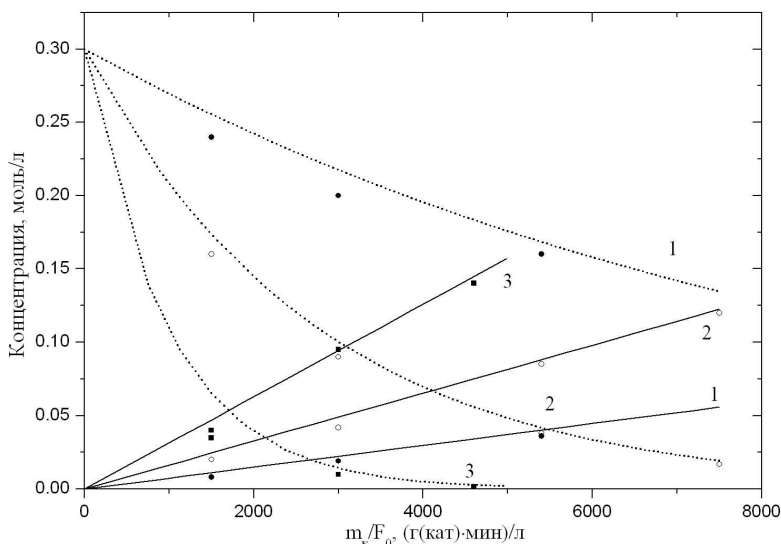


Рис.10. Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций процесса окисления н-бутана ( $C_{ПВ}^0=0.3$  моль/л, 1-40<sup>0</sup>С, 2-70<sup>0</sup>С, 3-90<sup>0</sup>С). Сплошная линия – расчетная концентрация МЭК, пунктирная – ПВ. Точки экспериментальные данные.

На базе предложенных кинетических моделей было проведено моделирование режимов работы реакционных узлов процессов получения МЭК, спиртов фракции C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, КТ, ГХ.

Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления стадий окисления, обеспечивающие наилучшие выходы товарных продуктов при степени превращения близкой к 100%.

Таблица 9.

Технологические параметры процессов окисления

Показатель	Процесс синтеза			
	МЭК	C <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub>	ГХ и КТ
Растворитель	Метанол		Вода	
Содержание растворителя, % масс.	90	88	94	94
Соотношение реагентов, мол.	3	4	4	4
Температура, <sup>0</sup> С	90	60	60	80
Степень превращения ПВ, %	99	98	98	99.9
Выход товарного продукта, %	98	84	73	91
Нагрузка на катализатор, ч <sup>-1</sup>	0.15	0.8	0.7	0.3

**В пятой главе** рассмотрены аспекты выделения товарных продуктов из реакционных смесей и в некоторых случаях гидрогенизационной очистки от нежелательных примесей (ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>).

Для расчета технологического оборудования, используемого в системе выделения и очистки ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>, необходима количественная информация

по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода. Ввиду недостаточности в литературе информации по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в исследуемых системах были использованы базы данных параметров бинарного взаимодействия систем компьютерного моделирования технологических процессов CHEMCAD 6.2 и Aspen Plus V7.1 для уравнения NRTL. Для оценки отсутствующих в базе данных параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL были использованы псевдоэкспериментальные данные, полученные с помощью метода UNIFAC в Aspen Plus V7.1.

После отделения ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> от непрореагировавших n-алканов, воды и метанола в них может содержаться до 20% соответствующих кетонов. Такое качество ВЖС удовлетворяет требованиям некоторых областей промышленности, в частности спирты такого качества могут применяться как растворители, флотореагенты, экстрагенты и т.д. Однако при использовании высших жирных спиртов в качестве исходного сырья для синтеза поверхностно-активных веществ, пластификаторов и присадок содержание кетонов в товарных высших жирных спиртах должно быть снижено до значений менее 0.1%. Наиболее распространенным способом снижения содержания карбонильных соединений, в частности кетонов, в готовом продукте является гидроочистка высших жирных спиртов. Эксперименты по восстановлению смеси спиртов и кетонов на различных катализаторах (Ni Ренея, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) показали, что содержание кетонов может быть снижено до 0.01%

Необходимо отметить, для системы образованной продуктами окисления n-бутана в литературе в полном объеме представлены все необходимые экспериментальные данные по равновесию жидкость-пар. Из литературных данных известно, что n-бутан и метанол из реакционной массы выделяют методом ректификации. Наибольшую сложность при разделении смеси МЭК, метанол, вода представляет наличие азеотропа в системе МЭК-вода. Водные растворы МЭК относительно необычны тем, что, есть область ограниченной растворимости (от 18 до 85 % метилэтилкетона). Азеотроп ( $t_{\text{кип}} = 73.5^{\circ}\text{C}$  с содержанием МЭК 88.4% масс.) с минимальной температурой кипения выпадает из пределов растворимости и поэтому образует одну жидкую фазу при конденсации. Как результат, обычный процесс двухстадийной ректификации, включающий декантацию азеотропа, для разделения частично растворимых жидкостей не применим для данной системы.



Для оценки возможности разделения реакционной массы и очистки МЭК от примесей (в большей части воды) методами экстракции были получены экспериментальные данные по равновесию жидкость-жидкость в системах МЭК - вода - экстрагент (толуол, о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол, н-пентан). Для каждой из рассмотренных систем было проведено определение набора параметров уравнений NRTL и UNIQUAC, позволяющих моделировать фазовые равновесия.

Наибольшая эффективность процесса осушки МЭК путем жидкостной экстракции достигается при использовании в качестве экстрагентов о-ксилола, п-ксилола, м-ксилола, изопропилбензола. Среди исследованных углеводородов о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол имеют преимущество перед другими углеводородами для использования в качестве экстрагентов, так как область расслаивания в системе метилэтилкетон-вода-о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол достаточно велика и растворимость воды в них незначительна.

Реакционная масса процесса жидкофазного окисления фенола ПВ содержит в своем составе фенол, воду, КТ, ГХ, БХ и продукты осмоления. На основании литературных данных было установлено, что в системе продуктов реакции имеется только азеотроп фенол-вода, существующий в широком диапазоне давлений, что не препятствует выделению товарных продуктов - КТ и ГХ.

Для реализации классического метода выделения и очистки ГХ и КТ была использована схема, основанная на применении вакуумных колон с последовательным выделением каждого продукта. Для этого был проанализирован обширный литературный материал по равновесиям жидкость-твердое и жидкость-пар для основных компонентов системы и определены недостающие параметры бинарного взаимодействия для уравнений NRTL (КТ-вода, ГХ-вода).

Исследования, результаты которых приведены в предыдущих главах, закладывают общие принципы создания технологических процессов получения различных алифатических и ароматических кислород содержащих соединений на катализаторах ДП-1-ДП-3. Обобщения в области катализа и кинетики реакций селективного окисления, равновесиям жидкость - жидкость и жидкость – пар, жидкость-твердое в системе исходных веществ и продуктов реакции позволяют перейти к решению вопросов, связанных с разработкой конкретных производств, представленные **в шестой главе**. Разработанные принципиальные технологические схемы окисления н-бутана,

н-алканов фракции C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>, н-алканов фракции C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, фенола представлены на рис.11,12,13,14, соответственно.

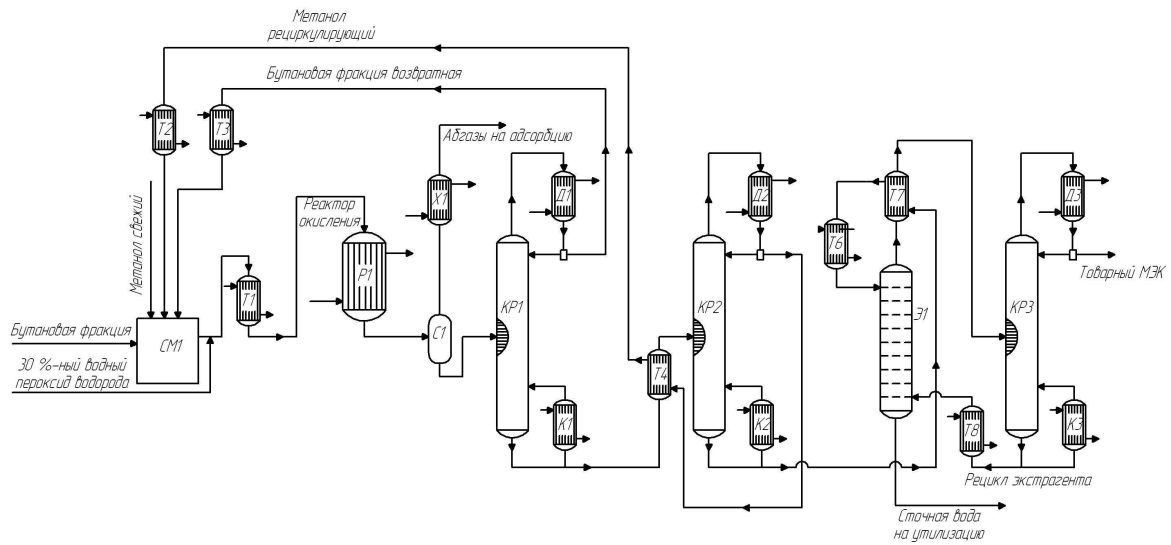


Рис.11 Принципиальная технологическая схема получения МЭК

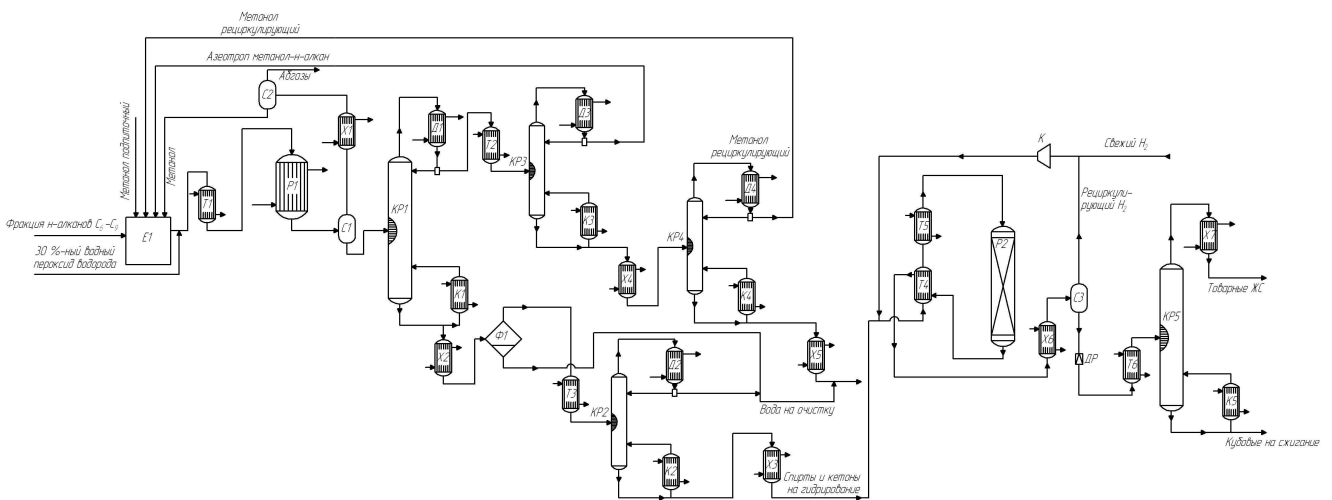


Рис.12. Принципиальная технологическая схема получения ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>

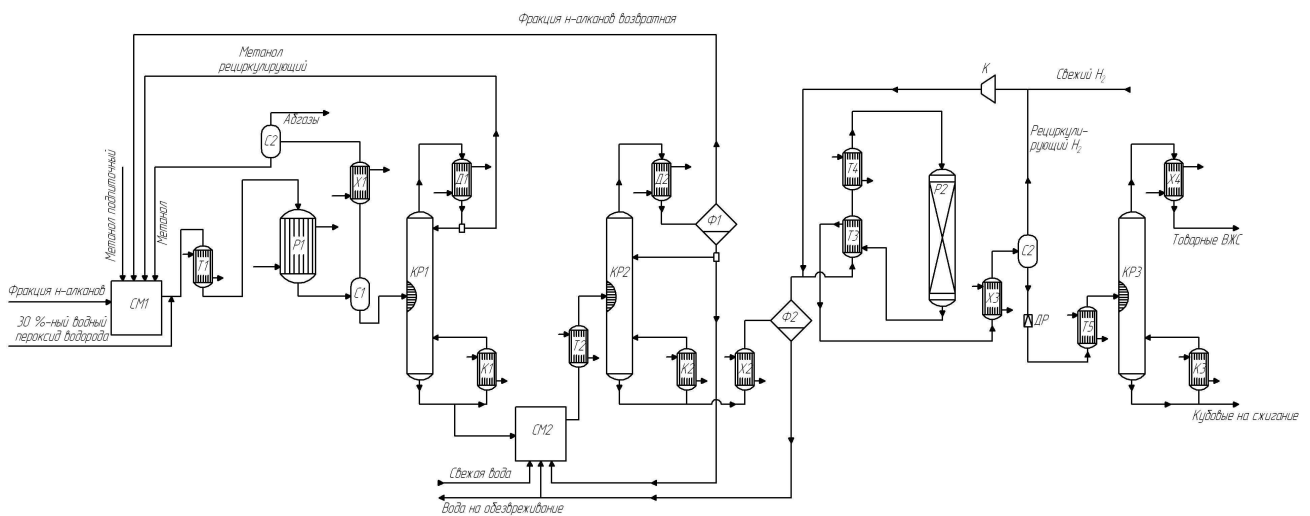


Рис.13 Принципиальная технологическая схема получения ВЖС фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>

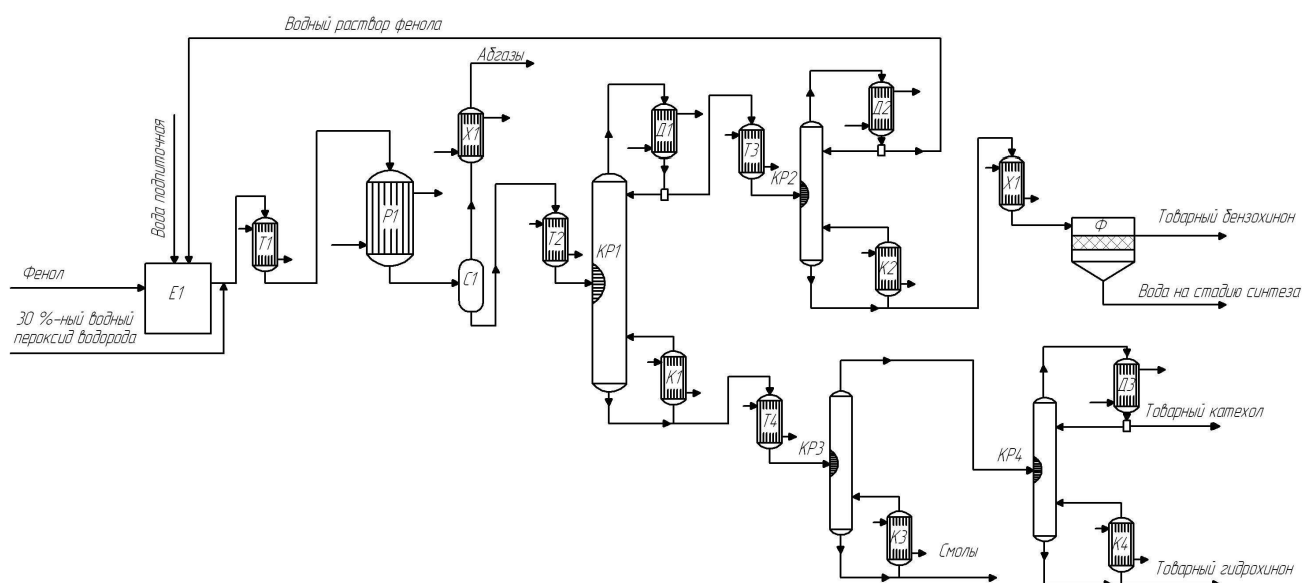


Рис.14. Принципиальная технологическая схема получения ГХ и КТ

Определение оптимальных режимов работы оборудования, материальных и энергетических балансов разработанных схем проводили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2. Было проведено несколько расчетов для различных вариантов технологических схем с различными параметрами работы оборудования с целью минимизации эксплуатационных затрат (прежде всего, энергетических), и соответствие, получаемых продуктов требованиям спецификаций аналогов.

В результате оптимизации технологических схем были определены параметры работы оборудования опытно-промышленных установок мощностью 10т/год. Для сопоставления технико-экономических показателей производства МЭК, ВЖС фракции C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, КТ и ГХ, получаемых по различным технологиям, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну товарного продукта (или 1 тонну смеси для КТ и ГХ). Анализ данных энергосырьевых издержек на производство показывает, что себестоимость продукции по разработанной технологии на 5-70% ниже, чем для аналогичных продуктов, произведенных по имеющимся на данный момент технологиям.

**В седьмой главе** исследована возможность практического применения полученных алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений. Результатами испытаний показано, что полученные по разработанной технологии на укрупненной лабораторной установке вторичные ВЖС фракции C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> при всех прочих равных условиях могут использоваться при производстве анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) для эмульсионной полимеризации

стирол-акриловых эмульсий и пластификаторов для органического стекла без ухудшения потребительских свойств. Тестирование КТ, полученного по технологии жидкофазного окисления фенола, показало возможность его использования при синтезе промежуточных продуктов для синтеза биологически активных веществ, в частности - 1,3,2-бензодиоксиборана (катехолборана).

**В восьмой главе** диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов, выполнения анализов, получения катализаторов и аналитический комплекс средств для исследования физико-химических свойств полученных каталитических систем.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы физико-химические и каталитические свойства порошкообразного силикалита титана, получаемого золь-гель методом, и установлены взаимосвязи между параметрами синтеза - химическим составом, количеством структурообразующего агента, температурой синтеза и последующей термической обработки на каталитические свойства титансодержащего цеолита в процессах окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода. Выявлены основные параметры, совокупность которых обеспечивает высокую активность в процессах окисления: температура гидротермальной обработки и прокаливания – 170 °С и 550 °С соответственно; соотношение ТБОТ/ТЭОС–0.02 мол.; соотношение ТПАГ/ТЭОС–0.5 мол.

2. Проведено систематическое изучение неорганических и органических матриц для капсуляции порошкообразного силикалита титана, отвечающего требованиям эксплуатации в жидкофазных процессах окисления. Выявлены причины нестабильности неорганической матрицы на основе полуводного гипса при длительной эксплуатации и создан эффективный катализатор для окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> (ДП-1). Разработаны два типа систем на основе силикалита титана, капсулированном в высокопористых полимерных носителях, применительно к процессам окисления n-алканов C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> (ДП-2) и фенола (ДП-3), с использованием различных типов порообразующего агентов. Показано, что тип носителя позволяет регулировать как качественный и количественный состав продуктов окисления. Результаты, полученные при окислении фенола на катализаторе силикалите титана, капсулированном в

полипропиленовой матрице, превосходят технико-экономические показатели действующего производства КТ и ГХ (Eni, Италия).

3. Разработана принципиальная технологическая схема получения капсулированного силикалита титана, включающая стадию приготовления порошкообразного силикалита титана и стадии капсулирования применительно к различным типам органических и неорганических матриц.

4. Изучены и обобщены закономерности и механизм процессов жидкофазного окисления *n*-алканов  $C_4-C_{18}$  и фенола водным раствором пероксида водорода в периодических условиях на порошкообразном катализаторе. Впервые представлена количественная информация по влиянию природы среды, концентрации катализатора, температуры и соотношения реагентов на основные параметры процесса и распределение продуктов реакции. Показано, что при увеличении длины углеродной цепи при окислении *n*-алканов  $C_{10}-C_{18}$  наблюдается аномально высокая реакционная способность *n*-алканов  $C_{12}$ , обусловленная совокупностью действия стерических факторов.

5. Исследованы процессы окисления *n*-алканов и фенола на разработанных катализаторах в непрерывных условиях. Изучена кинетика окисления *n*-алканов и фенола водными растворами пероксида водорода на разработанных катализаторах. Показано сохранение общих закономерностей и принципиальной применимости обобщений, сделанных для чистых *n*-алканов к окислению модельных смесей. Найдены константы обобщенных кинетических моделей, которые позволили применить модели для оптимизации промышленных реакторов для обеспечения максимальной производительности и селективности по целевым продуктам при степени превращения ПВ близкой к 100%.

6. На основании экспериментальных и литературных данных получены необходимые для расчета технологического оборудования на стадии разделения реакционной массы данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар, жидкость-твердое в системах, образованных продуктами реакции. В результате математической обработки этих данных по уравнениям NRTL и UNIQUAC получена математическая модель в виде набора параметров бинарного взаимодействия, которая позволяет адекватно воспроизводить особенности фазовых равновесий смесей и моделировать процессы их разделения.

7. Разработаны безотходные технологии производства МЭК, ВЖС фракций  $C_6-C_9$  и  $C_{10}-C_{13}$ , ГХ и КТ, окислением соответствующих *n*-алканов и фенола – экологически чистым окислителем, водным раствором пероксида водорода, на разработан-

ных гетерогенных катализаторах. Оптимизация процессов получения МЭК, ВЖС фракций C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, ГХ и КТ проводилась с использованием полученных математических моделей с целью минимизации энергетической и сырьевой составляющей затрат и получения товарных продуктов, удовлетворяющих требованиям мировых стандартов. Проведена оценка основных экономических характеристик разработанных технологий и сравнение ее с технологиями-аналогами, показано, что при использовании разработанных технологий снижение энерго-сырьевой себестоимости составляет от 5 до 50%, при полном исключении отходов производства.

8. Подготовлены исходные данные на проектирование опытно-промышленных установок получения МЭК, ВЖС фракций C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> и C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, ГХ и КТ мощностью 10т/год.

9. Создан научный задел для усовершенствования окислительных процессов получения широкого круга кислородсодержащих продуктов и продуктов их превращения, что позволит в дальнейшем интенсифицировать технологии ПАВ, пластификаторов, присадок к моторным маслам и топливам.

### Обозначения и сокращения

МЭК – метилэтилкетон; ВЖС – высшие жирные спирты; ГХ – гидрохинон; КТ – катехол; БХ – 1,4-бензохинон; ТБОТ – тетрабутоксититан; ТЭОС – тетраэтилорто-силикат; ТПАГ – тетрапропиламмоний гидроксид; ГТО – гидротермальная обработка; СКО - сумма квадратов отклонений;

$D_{\max}$  – размер в максимуме распределения, нм;  $W$  – ширина распределения, нм;  $t$  – температура, °С;  $C_i$  - начальная концентрация компонента  $i$  в реакционной смеси, моль/л;  $X_{\text{ПВ}}$  – степень превращения пероксида водорода, %;  $r_i^0$  – начальная скорость образования  $i$  реакции, моль/(мин·г<sub>кат</sub>);  $r_i$  – скорость  $i$  реакции, моль/(мин·г<sub>кат</sub>);  $k_i$  – константа скорости  $i$  реакции;  $b_{\text{ПВ}}$ ,  $b_{\text{фенол}}$  – адсорбционные коэффициенты пероксида водорода и фенола, соответственно, л/моль;  $k_i^0$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для  $i$  химической реакции, л/(мин·г);  $E_i$  – энергия активации в  $i$  кинетическом уравнении, кДж/моль;  $b_i^0$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Вант-Гоффа, л/моль;  $Q_i$  – теплота адсорбции компонента  $i$ , кДж/моль;  $\tau$  - условное время контакта, (г·мин)/л;

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В. Некоторые особенности фотокаталитического окисления углеводородов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе силикалите титана // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 11. С.1931-1934.

2. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В. Новый катализатор окисления углеводородов ДП-1 // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 3. С. 11-16.

3. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Способ иммобилизации катализатора окисления углеводородов силикалита титана в полимерной матрице // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 3. № 2. С. 235-242.

4. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В. Исследование влияния параметров процесса окисления n-алканов  $C_6-C_9$  пероксидом водорода на катализаторе ДП-2 на изомерное распределение продуктов // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 3. С. 30-36.

5. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В. Исследование закономерностей процесса окисления n-алканов фракции  $C_6-C_9$  30 %-ным водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-2 // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 4. С. 31-39.

6. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Некоторые закономерности процесса жидкофазного окисления нормальных углеводородов  $C_{10}-C_{13}$  пероксидом водорода на титансодержащем катализаторе (TS-1) // Химическая промышленность сегодня. 2010. №2. С. 32-37.

7. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Распределение продуктов жидкофазного окисления нормальных углеводородов  $C_{10}-C_{13}$  пероксидом водорода на титансодержащем катализаторе (TS-1) // Катализ в промышленности. 2010. №3. С. 29-33.

8. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Разработка формованного катализатора жидкофазного окисления углеводородов // Химическая промышленность сегодня. 2011. №3. С. 11-16.

9. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Равновесие жидкость-жидкость в системах метилэтилкетон-вода-углеводород // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 2. С.33-36.

10. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Кинетика окисления бутанола-2 на силикалите титана. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 2033-2034.
11. Сулимов А.В., Данов С.М., Федосов А.Е. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 1. Основные методы получения // Катализ в промышленности. 2007. № 6. С. 13-18.
12. Сулимов А.В., Данов С.М., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 2. Физико-химические основы синтеза силикалита титана золь-гель методом // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 32-41.
13. Сулимов А.В., Данов С.М., Федосов А.Е. Влияние природы растворителя на протекание жидкофазного окисления н-бутана пероксидом водорода на титансодержащем силикалите // Химическая технология. 2008. № 11. С. 567-569.
14. Сулимов А.В., Данов С.М., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Исследование и разработка технологии получения титансодержащего силикалита // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 5. С. 5-11.
15. Данов С.М., Федосов А.Е., Лунин А.В., Федосова М.Е. Кинетика жидкофазного окисления углеводородов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе ДП-1 // Вестник МИТХТ.- 2014. т.9-№1.с.59-63.
16. Данов С.М., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В. Исследование процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода на порошковом силикалите титана (TS-1) // Химическая промышленность сегодня. 2014. №4. С. 7-14.
17. Данов С.М., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В., Шишкин А.И. Катализатор «силикалит титана в полимерной матрице» для процесса совместного получения пирокатехина и гидрохинона // Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 39-44.
18. Способ получения метилэтилкетона: пат. 2323203 Рос. Федерация №. 2006144563/04, заявл. 13.12.2006, опубл. 27.04.2008, Бюл. № 12.
19. Способ получения высших жирных спиртов: пат. 2378244 Рос. Федерация № 2008120102/04, заявл. 20.05.2008, опубл. 10.01.2010, Бюл. № 1.
20. Способ приготовления формованного силикалита титана: пат. 2417837 Рос. Федерация № 2009143293/04, заявл. 23.11.2009, опубл. 10.05.2011 Бюл. № 13.



21. Способ выделения вторичных жирных спиртов  $C_{10}$ - $C_{15}$ , полученных при окислении парафинов: пат. 2433989 Рос. Федерация № 2010108720/04, заявл. 09.03.2009, опубл. 20.11.2011, Бюл. № 32.

22. Способ капсулирования силикалита титана в полимерной матрице: пат. 2458739 Рос. Федерация № 2011106686/04, заявл. 22.02.2011, опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23.

23. Способ капсулирования силикалита титана в полимерной матрице: пат. 2523547 Рос. Федерация № 2013122521, заявл. 15.05.2013, опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20.

24. Способ получения цетаноповышающих присадок к дизельному топливу: пат. 2532663 Рос. Федерация № 2013123231, заявл. 21.05.2013.

25. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В. Разработка технологии получения формованного силикалита титана для реализации промышленного процесса окисления фракции углеводородов  $C_6$ - $C_9$  // Химия под знаком «Сигма». Исследования, инновации, технологии: Тез. докл. Всероссийской научной молодежной школы-конференции. Омск, 2012. С. 411.

26. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Новая технология получения высших жирных спиртов окислением нормальных углеводородов фракции  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода на силикалите титана. // Тез. докл. Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком “Сигма” исследования, инновации, технологии». 16-24 мая 2010 года, Омск.

27. Данов С.М., Лунин А.В., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Оптимизация состава гетерогенного катализатора жидкофазного окисления органических соединений водными растворами пероксида водорода. // Тез. докл. VI Российской конференции “ Научные основы приготовления и технологии катализаторов”, 3-10 сентября 2008 г., пос. Новомихайловка-2.

28. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Технология получения высших жирных спиртов. // Тез. докл. XIII Международной Научно-Технической Конференции «Наукоемкие Химические Технологии-2010» XIII International Scientific Conference «High-Tech In Chemical Engineering-2010» 29 Июня – 02 Июля 2010 года Иваново-Суздаль.

29. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Влияние температуры и мольного соотношения реагентов на процесс жидкофазного окисления n-додекана пероксидом водорода на силикалите титана. // Тез. докл. Всероссийской конференции по

органической химии, посвященная 75-летию со дня основания ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, 25-30 октября 2009 г, с.423.

30. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Роль растворителя в процессе жидкофазного окисления n-декана пероксидом водорода на силикалите титана. // Тез. докл. XI международной научно-технической конференции «Наукоемкие химическиетехнологии-2008», Волгоград, 2008. с.105.

31. Danov S. M., Sulimov A.V., Fedosov A. E. High efficiency technology for liquid-phase oxidation of carbon C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> with hydrogen peroxide with use of heterogeneous catalysts to obtain important products of organic synthesis. III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application». – Novosibirsk. – 4-8 July 2007. - v.2. - p.208.

32. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Экспериментальное исследование и расчет равновесий в бинарной системе метилэтилкетон-вода. // Тезисы доклада международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях-ММТТ-19». – Воронеж.- 2006.- с.139.