

На правах рукописи

**Лунин Алексей Владимирович**

**Разработка технологии получения  
высших жирных спиртов**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2012**

Работа выполнена в Дзержинском политехническом институте (филиал)  
Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор  
Данов Сергей Михайлович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор  
Макаров Михаил Глебович  
Российский химико-технологический университет  
им. Д.И.Менделеева

Кандидат химических наук  
Чернов Александр Юрьевич  
ООО «Синтез-ПД»

Ведущая организация: ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и  
технологии полимеров имени академика В. А. Каргина  
с опытным заводом»

Защита состоится 23 марта 2012 г. в 12.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.02. в РХТУ им. Д.И.Менделеева (125047,  
г. Москва, Миусская пл., д.9) в коференц-зале (ауд.443).

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

Автореферат разослан                      февраля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.02

Р.А.Козловский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Высшие жирные спирты (ВЖС) – одноатомные спирты с числом атомов углерода в молекуле от 10 до 22. ВЖС используются как флотореагенты, растворители лакокрасочных материалов, синтетических смол, как депрессоры испарения воды с поверхности водоемов, ускорители вулканизации. Они также являются исходным сырьем для получения анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), пластификаторов, присадок к моторным маслам и топливам. Синтезированные на основе ВЖС ПАВ, имеют широкое применение в целлюлозно-бумажной, металлообрабатывающей, нефтедобывающей, текстильной, лакокрасочной, обувной промышленности, в производстве пестицидов, удобрений, строительных материалов, синтетических моющих средств последнего поколения, косметической продукции и средств личной гигиены.

В настоящее время основными промышленными способами получения высших жирных спиртов являются гидроформилирование высших  $\alpha$ -олефинов, каталитическое гидрирование высших жирных кислот и их сложных эфиров, алюминийорганический синтез и окисление высших алканов кислородом в присутствии борной кислоты. Однако из литературных данных можно сделать вывод о том, что каждый из приведенных способов имеет те или иные существенные недостатки: многостадийность; высокие энергетические затраты на стадиях синтеза и выделения готового продукта; низкий выход ВЖС и селективность превращения исходного сырья в целевые продукты; низкое качество получаемых спиртов, требующих дополнительных энергозатратных операций по их очистке; образование большого количества трудноутилизируемых сточных вод. Важно также отметить, что в России в настоящее время ВЖС не производятся и вся потребность в них удовлетворяется за счет импорта.

Жесткие требования экономического и экологического характера, отсутствие собственных отечественных производств ВЖС диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий, которые могли бы устранить или значительно уменьшить недостатки существующих процессов. Именно поэтому разработка научных основ и технологии нового способа получения ВЖС жидкофазным окислением высших  $n$ -алканов экологически чистым окислителем – пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе - силикалите титана (TS-1) является актуальной задачей.

Цель работы состояла в разработке новой технологии получения ВЖС жидкофазным окислением фракции n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  30%-водным раствором пероксида водорода на гетерогенном титансодержащем катализаторе с улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с известными способами получения. При этом были решены следующие задачи: разработана рецептура и технология получения формованного катализатора на основе силикалита титана, изучены основные кинетические и физико-химические закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  в периодических и непрерывных условиях, найдены оптимальные условия проведения процесса, разработана технология получения высших жирных спиртов.

Научная новизна. Исследованы основные закономерности процесса жидкофазного окисления высших n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалите титана (TS-1) в периодических условиях.

Разработана рецептура и технология получения формованного катализатора на основе силикалита титана (TS-1) для окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях. Исследованы кинетические закономерности процесса окисления n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода на разработанном катализаторе в непрерывных условиях и предложена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные. Получены данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в исследуемых системах исходных веществ и продуктов реакции.

Практическая значимость. На основании полученных данных по закономерностям реакций окисления n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана, кинетических данных и данных по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в исследуемых системах исходных веществ и продуктов реакции разработана новая технология получения ВЖС жидкофазным окислением фракции n-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе – формованном силикалите титана, защищенная тремя патентами РФ.

Предложена принципиальная технологическая схема получения ВЖС. На основе проведенных исследований разработаны исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения высших жирных спиртов, мощностью

10 тонн в год. Показано, что себестоимость ВЖС, получаемых по разработанной технологии на 10-25% ниже, чем по действующим технологиям.

Наработанная опытная партия ВЖС C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> использовалась для синтеза пластификаторов – смесей фталатов спиртов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, которые были успешно испытаны на ОАО «ДОС». Данные пластификаторы применялись при производстве блочного пластифицированного органического стекла марки ГОСП-У ТУ 2215-271-05757593-2001 «Стекло органическое крупногабаритное», взамен используемого пластификатора – дибутилфталата (ДБФ) ГОСТ 8728-88.

Апробация работы. Основные материалы, представленные в диссертационной работе докладывались и обсуждались на конференциях: «Научное химические технологии-2008» (Волгоград, 2008г.), «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Краснодарский край, 2008г.), «Будущее технической науки 2009, 2010» (Н.Новгород, 2009, 2010г.), «Всероссийская конференция по органической химии, посвященная 75-летию со дня основания ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН» (Москва, 2009г.), «Химия под знаком “Сигма”»: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010г.), «Научное химические технологии-2010» (Иваново-Суздаль, 2010 г.), «Нефтегазопереработка-2010» (Уфа, 2010г.), «Роскатализ-2011» (Москва, 2011г.)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 9 тезисов докладов научно-технических конференций. Получено 3 патента РФ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа представлена на 160 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка и 45 таблиц. Библиография включает 159 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и практическая значимость работы.

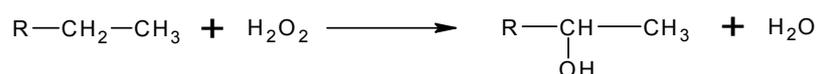
**В первой главе** диссертации проведен анализ патентных и литературных сведений по способам получения ВЖС, обосновывается выбор n-алканов фракции C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> в качестве исходного сырья. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

**Во второй главе** представлены результаты исследований процесса жидкофазного окисления высших n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> 30%-водным раствором пероксида водорода

да (ПВ) при катализе порошкообразным силикалитом титана (TS-1). Для каждого индивидуального n-алкана фракции C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> было изучено влияние природы растворителя, pH-среды, начального мольного отношения n-алкан/ПВ, температуры реакции на основные показатели процесса окисления (степень превращения ПВ, выход высших жирных спиртов и кетонов по ПВ, отношение спирт/кетон (масс.) в реакционной массе, начальную скорость образования спиртов и кетонов). Эксперименты проводили на лабораторной установке периодического действия. В качестве катализатора использовали порошкообразный силикалит титана (TS-1), который получали по известной методике.

Было показано, что основными продуктами жидкофазного окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода на силикалите титана (TS-1) являются изомерные вторичные спирты и кетоны, а также вода и кислород, образующиеся в результате побочного разложения пероксида водорода:

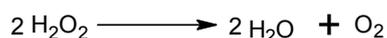
1. Окисление углеводорода с образованием вторичных спиртов:



2. Окисление образовавшихся вторичных спиртов до соответствующих кетонов:



3. Побочное разложение пероксида водорода на кислород и воду



Изомерия образующихся вторичных спиртов и кетонов определяется только различным положением в углеродной цепи гидроксильной или карбонильной группы, соответственно. 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. Расчет основных показателей процесса окисления проводился на суммарное количество образовавшихся изомерных спиртов или кетонов, без разделения их на индивидуальные соединения.

Проведенные исследования показали, что наилучшим растворителем для процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> водным раствором пероксида водорода является метанол, поскольку он является химически инертным в условиях реакции и при его использовании достигаются максимальные значения выхода целевых продуктов (высших жирных спиртов и кетонов). Кроме того, метанол может быть легко выделен из реакционной массы ректификацией под атмосферным давлением.

Процесс окисления н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  целесообразнее проводить в средах с  $pH \approx 7$ , поскольку в щелочных средах происходит значительное снижение активности катализатора процесса - силикалита титана, а в кислых средах значительная часть пероксида водорода разлагается на кислород и воду, что приводит к низкому выходу целевых продуктов.

Важную роль в процессе окисления н-алканов играет начальное мольное отношение реагентов – н-алкана и пероксида водорода (ПВ). Одним из главных критериев оптимизации процесса окисления н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  является полное превращение ПВ в целевые продукты с максимально возможной селективностью, поскольку последующее выделение и рециркуляция непрореагировавших н-алканов сопряжена с меньшими трудностями, нежели возвращение на стадию синтеза непрореагировавшего ПВ. Поэтому эксперименты по изучению влияния начального мольного отношения реагентов на показатели процесса окисления н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  проводили до достижения степени превращения ПВ 98 %. На рис. 1 представлена графическая зависимость суммарного выхода изомерных спиртов и кетонов от начального мольного отношения н-алкан/ПВ.

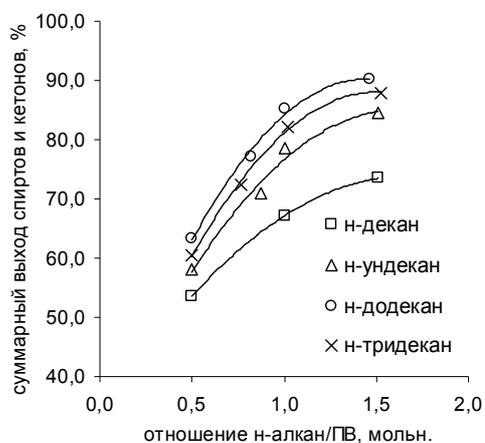


Рис. 1. Зависимость суммарного выхода спиртов и кетонов от начального мольного отношения н-алкан/ПВ. (Содержание катализатора 24.7г/л, температура 60°C, степень превращения ПВ 98 %)

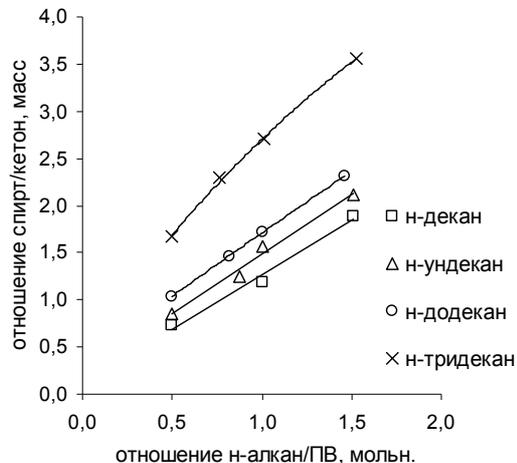


Рис.2. Зависимость отношения спирт/кетон (масс.) в реакционной массе от начального мольного отношения н-алкан/ПВ. (Содержание катализатора 24.7г/л, температура 60°C, степень превращения ПВ 98 %)

Мольный избыток н-алкана по отношению к ПВ достигался путем уменьшения начальной концентрации ПВ в исходной смеси при постоянной начальной концентрации н-алкана. Отношение н-алкан/метанол (масс.) поддерживали равным 0.04-0.05. Данное отношение является максимальным для поддержания системы в однофазной области. С увеличением начального мольного отношения н-алкан/ПВ суммарный вы-

ход спиртов и кетонов увеличивается, поскольку при увеличении мольного избытка н-алкана в исходной смеси повышается селективность превращения ПВ по основной реакции образования целевых продуктов. На рис. 2 представлена графическая зависимость массового отношения образовавшихся изомерных спиртов к соответствующим кетонам от начального мольного отношения н-алкан/ПВ. При увеличении мольного избытка н-алкана (уменьшения концентрации ПВ) в исходной смеси происходит увеличение массового отношения спирт/кетон в реакционной массе.

Температура реакции окисления н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода оказывает значительное влияние на процесс. На рис. 3 представлена зависимость начальной скорости образования высших жирных спиртов и кетонов от температуры реакции. При увеличении температуры реакции с 30 до 60 °С значительно возрастает начальная скорость образования спиртов (в 5-6 раз) и кетонов (в 9-11 раз).

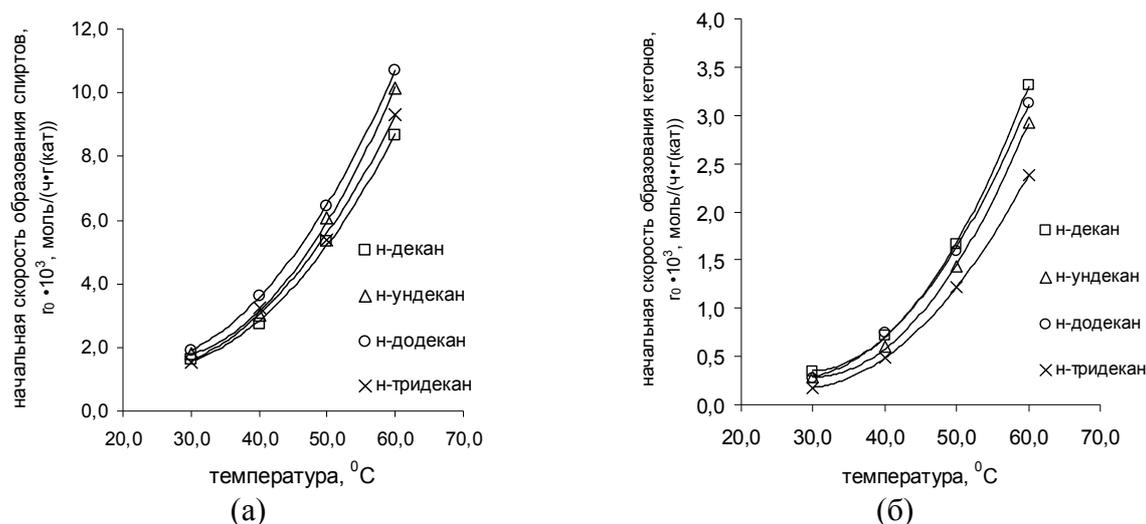


Рис.3. Зависимость начальной скорости образования спиртов (а) и кетонов (б) от температуры реакции. (Содержание катализатора - 24,7 г/л, начальное мольное отношение н-алкан/ПВ-1,0)

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по влиянию температуры реакции на основные показатели процесса окисления н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$ . Время реакции во всех опытах одинаково и составляет 3 часа. Максимальный суммарный выход спиртов и кетонов получен при температуре 60 °С. Более точно оценить влияние температуры на выход целевых продуктов, а также на отношение спирт/кетон в реакционной массе при высокой конверсии пероксида водорода (98% и более) не представляется возможным, поскольку при температуре 30 и 40°С данная степень превращения не была достигнута даже после проведения эксперимента в течение 8 часов.

Влияние температуры реакции на основные показатели процесса окисления н-алканов  $C_{10}-C_{13}$ \*

н-Алкан	Температура, °С	Степень превращения пероксида водорода, %	Суммарный выход спиртов и кетонов, %	Отношение спирт/кетон, масс.
н-декан ( $C_{10}H_{22}$ )	30	34.15	22.44	2.11
	40	59.55	40.80	1.67
	50	91.20	64.61	1.48
	60	98.67	67.24	1.19
н-ундекан ( $C_{11}H_{24}$ )	30	41.86	29.85	2.08
	40	68.63	51.90	1.81
	50	92.15	68.05	1.68
	60	98.23	74.74	1.57
н-додекан ( $C_{12}H_{26}$ )	30	43.25	33.34	2.35
	40	74.45	63.66	2.19
	50	93.71	76.85	1.91
	60	97.83	85.14	1.72
н-тридекан ( $C_{13}H_{28}$ )	30	32.20	22.02	3.55
	40	55.75	41.39	3.19
	50	91.25	71.31	2.87
	60	98.28	82.07	2.70

\* Содержание катализатора - 24.7 г/л, начальное мольное отношение н-алкан/ПВ - 1.0, время реакции - 3 часа.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия процесса окисления н-алканов  $C_{10}-C_{13}$  водным раствором пероксида водорода при катализе порошкообразным силикалитом титана: растворитель – метанол; pH – 7; температура – 60 °С; мольное отношение н-алкан/пероксид водорода – 1.5.

**Третья глава** диссертации посвящена разработке рецептуры, технологии получения и оптимизации состава катализатора для процесса окисления н-алканов  $C_{10}-C_{13}$  водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В данной главе представлены результаты исследований влияния состава образцов катализатора на их эксплуатационные характеристики и каталитическую активность в реакции жидкофазного окисления н-алканов  $C_{10}-C_{13}$ .

Основным фактором, тормозящим процесс промышленного внедрения силикалита титана в процессах жидкофазного окисления углеводородов пероксидом водорода, 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 формирование смеси по-

рошкообразного силикалита титана с различными неорганическими связующими, в качестве которых используют оксиды алюминия и кремния, гидроксид алюминия. Проведенные нами исследования показали, что данные связующие не могут быть использованы для приготовления катализатора на основе силикалита титана для процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>. В экспериментах по окислению n-додекана с образцами катализатора на основе силикалита титана и вышеперечисленных неорганических связующих наблюдалось практически полное неэффективное разложение пероксида водорода, выход целевых продуктов окисления не превышал 5 %.

Для приготовления образцов формованного силикалита титана в качестве неорганического связующего нами был использован полуводный гипс CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O с добавкой, повышающей 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). Составы образцов формованного силикалита титана ДП-1 приведены в табл. 2.

Таблица 2

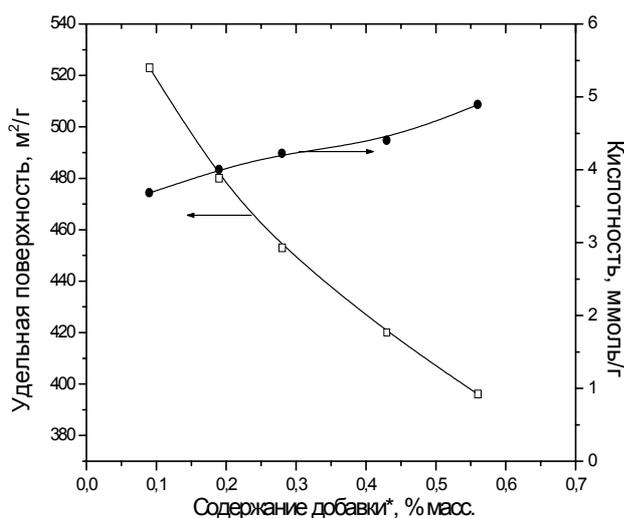
Составы образцов формованного силикалита титана ДП-1

№	Образец	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

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 (табл. 2). Однако, после выдержки всех образцов катализатора в реакционной среде в течение 48 часов, механическая прочность образцов ДП-1-5 и ДП-1-10 резко уменьшалась, в то время как остальные образцы сохраняли свою прочность на том же уровне. В ходе исследований было установлено, что увеличение содержания добавки в образцах формованного катализатора увеличивает их гидравлическую стабильность, но при этом одновременно увеличивается число кислых центров и падает удельная

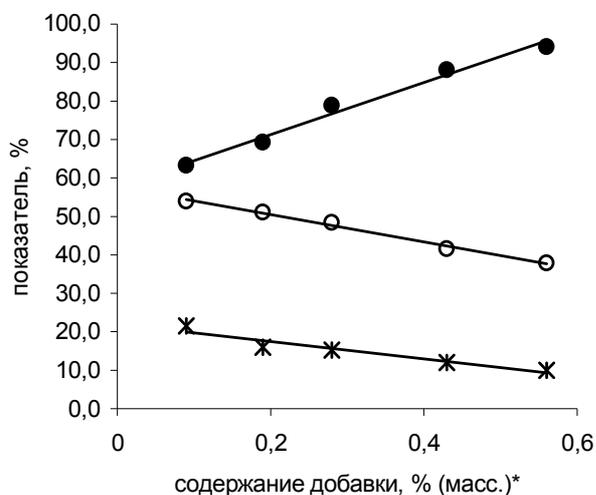
поверхность формованного катализатора (рис. 4).



\* - в пересчете на алюминий (табл. 2)

Рис. 4. Зависимость параметров катализатора от содержания гидравлической добавки

гося 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 каталитической активности и эксплуатационных характеристик. Так при испытаниях ДП-1-15 в



\* - в пересчете на алюминий (табл. 2)

Рис. 5. Зависимость показателей процесса окисления н-додекана от состава катализатора (●—степень превращения ПВ, ○—селективность образования спиртов, \*—селективность образования кетонов); начальное мольное отношение н-додекан/ПВ – 1,1, температура – 60 °С, нагрузка на катализатор – 3,17 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>).

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 пероксида водорода с 63 до 94 % (рис. 5). Данную зависимость можно объяснить увеличением доли ПВ, подвергающе-

го 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 каталитической активности и эксплуатационных характеристик. Так при испытаниях ДП-1-15 в течение 150 часов не наблюдалось падения каталитической активности. Испитание 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 н-алканов С<sub>10</sub>-С<sub>13</sub> водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях. На основании полученных данных была разработана принципиальная технологическая схема получения формованного силикалита титана.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования основных закономерностей и кинетики процесса жидкофазного окисления н-алканов С<sub>10</sub>-С<sub>13</sub> водным

раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1. Для каждого индивидуального n-алкана фракции C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> было изучено влияние начального мольного отношения n-алкан/ПВ и температуры реакции на основные показатели процесса (степень превращения ПВ, выход высших жирных спиртов и кетонов по ПВ, отношение (масс.) спирт/кетон в реакционной массе). Эксперименты проводили в проточном интегральном реакторе со стационарным слоем катализатора на лабораторной установке непрерывного действия.

Для оценки влияния начального мольного отношения n-алкана/ПВ на основные показатели процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> для каждого индивидуального n-алкана была проведена серия экспериментов при температуре 60 °С, в которых начальное отношение (мольн.) n-алкан/ПВ изменяли в интервале 0.5-3.0. Для оценки влияния температуры на основные показатели процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> была проведена серия экспериментов в интервале температур 30-60 °С и начальном мольном отношении n-алкан/ПВ 1.1. Нагрузка на катализатор во всех экспериментах составляла 3.17 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>). Результаты, полученные при изучении основных закономерностей процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> в непрерывных условиях на катализаторе ДП-1, аналогичны результатам, которые были получены при исследовании процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> на порошке силикалита титана. Оптимальными условиями синтеза высших жирных спиртов и кетонов в непрерывных условиях являются: температура 60 °С, начальное мольное отношение n-алкан/ПВ 1.5-2.

Для изучения кинетики реакции окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> водным раствором пероксида водорода на формованном силикалите титана ДП-1 предварительно была определена область протекания процесса. Проведенные исследования показали, что гетерогенно-каталитический процесс окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> водным раствором пероксида водорода будет протекать в кинетической области при использовании катализатора ДП-1 со средним размером зерна 1.5 мм и при нагрузке на катализатор более 2.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>). Разработку кинетической модели процесса окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода проводили с использованием метода «дифференциального реактора». Для описания кинетической модели процесса окисления n-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> использовали следующие уравнения:

- скорость образования спиртов и кетонов:  $r_i = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{yB}^a \cdot C_{H_2O_2}^b$ , моль/(ч·Г<sub>(кат)</sub>),

где  $i$  – спирт или кетон, соответственно;  $C_{УВ}$ ,  $C_{H_2O_2}$  – концентрация н-алкана и ПВ, соответственно, моль/л;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) – газовая постоянная;  $T$  – температура реакции, К;

- скорость разложения пероксида водорода:  $r_{H_2O_2} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{H_2O_2}^b$ , моль/(ч·г<sub>(кат)</sub>).

Параметры в кинетических уравнениях были определены путем статистической обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК) из условия минимума суммы квадратов отклонения расчетных и экспериментально найденных значений скоростей. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры кинетических уравнений

н-Алкан	Порядок реакции по н-алкану, $a$	Порядок реакции по ПВ, $b$	Энергия активации, $E_{эф}$ , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, $k_0$
Скорости образования спиртов				
C <sub>10</sub>	0.78±0.03	0.54±0.03	42.6±2.7	(9.6±0.3)·10 <sup>3</sup>
C <sub>11</sub>	0.79±0.02	0.54±0.03	42.4±2.8	(9.1±0.4)·10 <sup>3</sup>
C <sub>12</sub>	0.77±0.02	0.48±0.02	43.9±2.3	(13.9±0.5)·10 <sup>3</sup>
C <sub>13</sub>	0.75±0.02	0.57±0.03	44.8±4.4	(26.0±0.9)·10 <sup>3</sup>
Скорости образования кетонов				
C <sub>10</sub>	0.35±0.03	0.94±0.03	75.1±2.1	(2.2±0.1)·10 <sup>8</sup>
C <sub>11</sub>	0.36±0.03	0.93±0.03	74.1±2.8	(1.7±0.1)·10 <sup>8</sup>
C <sub>12</sub>	0.38±0.02	0.94±0.02	72.5±2.5	(1.1±0.1)·10 <sup>8</sup>
C <sub>13</sub>	0.44±0.03	0.92±0.03	68.5±4.2	(2.1±0.2)·10 <sup>7</sup>
Скорости разложения пероксида водорода				
C <sub>10</sub>	-	1.59±0.04	57.9±3.3	(4.5±0.6)·10 <sup>6</sup>
C <sub>11</sub>	-	1.60±0.04	58.1±3.2	(5.2±0.5)·10 <sup>6</sup>
C <sub>12</sub>	-	1.39±0.03	54.8±2.8	(0.8±0.1)·10 <sup>6</sup>
C <sub>13</sub>	-	1.37±0.03	61.4±4.9	(10.3±0.8)·10 <sup>6</sup>

Параметры и их доверительные интервалы в табл. 3 определены при уровне значимости 0.05 (доверительная вероятность 95 %). Адекватность полученных уравнений оценивали с помощью критерия Фишера. Опытное значение критерия Фишера ( $F_{оп}$ ) для процесса образования спиртов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> составило  $F_{оп} = 5.5-6.8$ ; для процесса образования кетонов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>  $F_{оп} = 4.3-6.1$ ; для процесса разложения ПВ  $F_{оп} = 7.8-8.4$ . Табличное значение критерия Фишера для уровня значимости 0.05 составляет  $F_{табл} = 19.42$ . Поскольку  $F_{оп} < F_{табл}$ , полученные кинетические уравнения адекватно описывают экспериментальные данные. Сравнение расчетных значений скоростей ре-

акций образования спиртов и кетонов  $C_{10}$ - $C_{13}$  с экспериментальными найденными значениями скоростей приведено на рис. 7 и рис. 8.

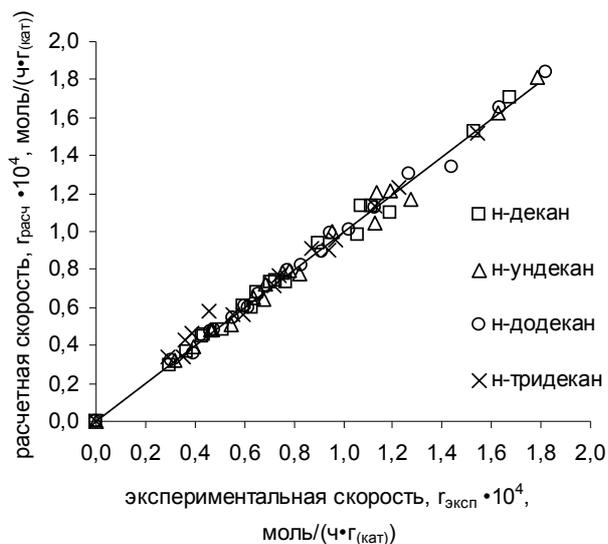


Рис.7. Сравнение расчетных значений скоростей образования спиртов  $C_{10}$ - $C_{13}$  с экспериментально найденными значениями.

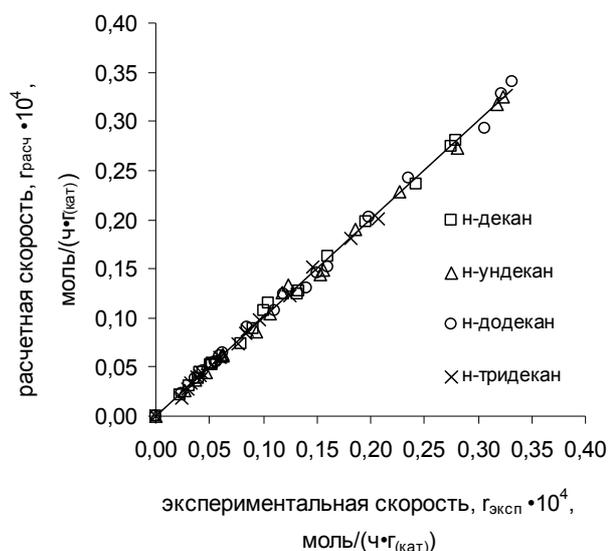


Рис.8. Сравнение расчетных значений скоростей образования кетонов  $C_{10}$ - $C_{13}$  с экспериментально найденными значениями.

**В пятой главе** приведены данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции. Ввиду практически полного отсутствия в литературе информации по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в исследуемых системах были использованы базы данных систем компьютерного моделирования технологических процессов (СКМТП) CHEMCAD 6.2 и Aspen Plus V7.1 с целью определения параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL.

Таблица 4

Состав и свойства азеотропов н-алкан ( $C_{10}$ - $C_{13}$ ) – вода

№	Азеотроп	Содержание н-алкана в азеотропе, % (масс)		Температура кипения азеотропа, °С при P = 760 мм. рт.ст.	
		расч.	экспер.	расч.	экспер.
1	н-Декан – вода	42.4	41.7	97.5	97.3
2	н-Ундекан – вода	27.0	27.1	98.8	99.0
3	н-Додекан – вода	15.7	15.5	99.4	99.2
4	н-Тридекан – вода	9.3	9.5	99.7	99.8

Выбор уравнения NRTL обусловлен тем, что рассматриваемые системы характеризуются наличием области расслаивания. С помощью СКМТП CHEMCAD 6.2 было предсказано и экспериментально подтверждено существование бинарных гетерогенных азеотропов н-алкан ( $C_{10}$ - $C_{13}$ ) – вода. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с экспериментально найденными. Состав и свойства азеотропов н-алкан

( $C_{10}$ - $C_{13}$ ) – вода приведены в табл. 4. Других азеотропов в исследуемых системах в ходе проведения экспериментов обнаружено не было.

**В шестой главе** на основании полученных данных была разработана принципиальная технологическая схема получения ВЖС окислением фракции н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 (рис.9).

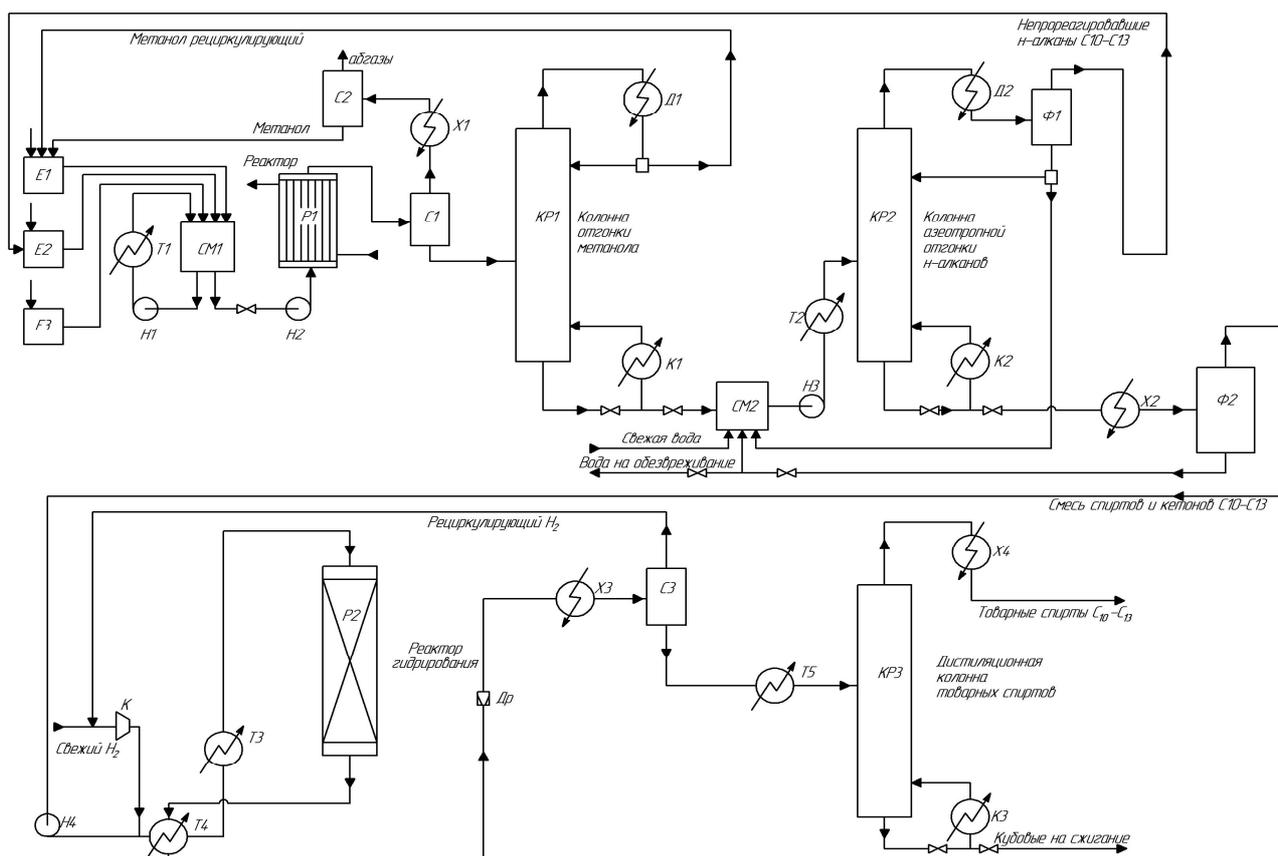


Рис. 9 Принципиальная технологическая схема получения высших жирных спиртов  $C_{10}$ - $C_{13}$  жидкофазным окислением фракции н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксидом водорода в среде метанола на катализаторе ДП-1.

E1-3 – емкости; SM1-2 – смесители; C1-3 – сепараторы; P1 – реактор синтеза ВЖС; H1-4 – насосы; P2 – реактор гидрирования кетонов; KP1 – колонна отгонки метанола; KP2 – колонна азеотропной отгонки н-алканов; KP3 – дистилляционная колонна ВЖС; Д1-2 – дефлегматоры; К1-3 – кипятильники; Т1-5 – теплообменники-нагреватели; Х1-4 – холодильники; К – компрессор; Ф1-2 – фазоразделители.

По разработанной технологии в оптимальных условиях была окислена модельная смесь н-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  по составу соответствующая ТУ 0255-021-05766480-2006. «Парафин нефтяной жидкий, фракция  $C_{10}$ - $C_{13}$ », при этом степень превращения пероксида водорода составила 98 %, выход высших жирных спиртов  $C_{10}$ - $C_{13}$  по пероксиду водорода 73 %, массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе 5.71.

Гидрирование наработанной смеси спиртов и кетонов  $C_{10}$ - $C_{13}$ , содержащей около 15 % кетонов проводили на жестком ячеистом катализаторе  $Pd/Al_2O_3$  любезно предоставленным нам д.т.н., профессором Козловым А.И. (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет материальных и энергетических балансов опытно-промышленной установки получения ВЖС производительностью 10 тонн в год и оптимизация режимов работы основного оборудования. Для сопоставления технико-экономических показателей производства ВЖС, получаемых по действующим технологиям и по разработанной технологии был выполнен расчет себестоимости 1 тонны ВЖС. Показано, что ВЖС, полученные прямым окислением *n*-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  пероксидом водорода, имеют себестоимость на 10-25 % ниже, чем по действующим технологиям.

**В седьмой главе** диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализа.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые представлена количественная информация по влиянию природы растворителя, температуры, рН-среды и начального мольного отношения *n*-алкан/пероксид водорода на основные показатели процесса окисления *n*-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  30%-водным раствором пероксида водорода (степень превращения пероксида водорода, выход высших жирных спиртов и кетонов по пероксиду водорода, массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе, начальную скорость образования спиртов и кетонов) на лабораторных установках периодического и непрерывного действия. Показано, что оптимальными условиями ВЖС  $C_{10}$ - $C_{13}$  являются: растворитель – метанол, рН – 7, отношение *n*-алкан/ПВ – 1.5-2.0, температура – 60 °С.
2. Разработана рецептура и технология получения формованного катализатора на основе силикалита титана для процесса получения ВЖС жидкофазным окислением фракции *n*-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  пероксидом водорода в среде метанола в непрерывных условиях, защищенная патентом РФ.
3. Изучены кинетические закономерности гетерогенно-каталитического процесса окисления *n*-алканов  $C_{10}$ - $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода на формованном силикалите титана. Получены формальные кинетические уравнения скорости образования высших жирных спиртов и кетонов  $C_{10}$ - $C_{13}$ , скорости разложения пероксида водорода, адекватно описывающие экспериментальные данные.

4. Определены необходимые для расчета технологического оборудования данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции. Экспериментально подтверждено существование бинарных гетерогенных азеотропов в системах н-алкан ( $C_{10}-C_{13}$ ) – вода.
5. Разработана новая технология получения ВЖС  $C_{10}-C_{13}$ , защищенная двумя патентами РФ, преимуществами которой является использование экологически чистого окислителя - пероксида водорода и нового селективного катализатора на основе силикалита титана.
6. Предложена принципиальная технологическая схема получения высших жирных спиртов  $C_{10}-C_{13}$ . Проведен выбор и оптимизация режимов работы основного оборудования технологической схемы и определена ориентировочная себестоимость 1 тонны высших жирных спиртов, получаемых по разработанной технологии. Проведено технико-экономическое сравнение основных промышленных способов получения высших жирных спиртов. Показано, что себестоимость высших жирных спиртов, полученных по разработанной технологии, на 10-25 % ниже, чем по действующим технологиям.
7. Разработаны исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки получения высших жирных спиртов  $C_{10}-C_{13}$  окислением фракции н-алканов  $C_{10}-C_{13}$  водным раствором пероксида водорода мощностью 10 т/год.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. 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. 32-36.
2. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Влияние условий процесса на соотношение продуктов жидкофазного окисления нормальных углеводородов  $C_{10}-C_{13}$  пероксидом водорода на титансодержащем катализаторе (TS-1). // Катализ в промышленности.- 2010. - №3. - С. 29-35.
3. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В. Некоторые особенности фотокаталитического окисления углеводородов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе силикалите титана // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83, № 11. - С. 1931-1934.

4. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е. Новый катализатор окисления углеводородов ДП-1 // Химическая промышленность сегодня.- 2011-№3.-С.11-16.
5. Патент РФ 2378244, С07С 31/125. Способ получения высших жирных спиртов / Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е.; ГОУВПО НГТУ им. Р.Е. Алексеева - опубликовано 10.01.2010.
6. Патент РФ 2417837, В01J 21/06. Способ приготовления формованного силикалита титана / Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Есипович А.Л.; ГОУВПО НГТУ им. Р.Е. Алексеева - опубликовано 10.05.2011.
7. Патент РФ 2433989, С07С 31/125. Способ выделения вторичных жирных спиртов  $C_{10}$ - $C_{15}$ , полученных при окислении парафинов / Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е., Орехов С.В.; ГОУВПО НГТУ им. Р.Е. Алексеева - опубликовано 20.11.2011.
8. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Роль растворителя в процессе жидкофазного окисления н-декана пероксидом водорода на силикалите титана. // Тез. докл. XI международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2008». - Волгоград, 2008. - С. 105.
9. 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». - Краснодарский край, пос. Новомихайловка-2, 2008. - С. 37-38.
10. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Влияние температуры и мольного соотношения реагентов на процесс жидкофазного окисления н-додекана пероксидом водорода на силикалите титана. // Тез. докл. Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН. - Москва, 2009. - С. 423.
11. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Некоторые закономерности процесса окисления углеводородов  $C_{10}$ - $C_{18}$  пероксидом водорода на силикалите титана. // Тез. докл. VIII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки -2009». - Нижний Новгород, 2009. - С. 481- 482.
12. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Технология получения высших жирных спиртов. // Тез. докл. XIII Международной научно-технической конференции

«Научно-технологические химические технологии - 2010». - Иваново-Суздаль, 2010. - С. 123.

13. 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». - Омск, 2010.- С. 377-378.

14. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е. Новая технология получения высших жирных спиртов. Тез. докл. VIХ Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки - 2010».- Нижний Новгород, 2010. - С. 308-309.

15. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е. Новая технология получения высших жирных спиртов окислением нормальных углеводородов фракции  $C_{10}-C_{15}$  на гетерогенном катализаторе ДП-1. // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка - 2010». - Уфа, 2010. - С. 64-66.

16. Данов С.М., Лунин А.В., Федосов А.Е., Федосова М.Е. Разработка технологии получения формованного силикалита титана для реализации промышленных процессов окисления фракций углеводородов  $C_6-C_9$  и  $C_{10}-C_{14}$ . // Тез. докл. Российского конгресса по катализу «Роскатализ - 2011». - Москва, 2011. - Т.2. - С. 326.