

На правах рукописи

Федосова Марина Евгеньевна

**Разработка технологии получения
жирных спиртов C₆-C₉**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена на кафедре «Технология органических веществ» Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Данов Сергей Михайлович
заведующий кафедрой «Технология органических веществ»
Дзержинского политехнического института (филиала)
Нижегородского государственного технического
университета им. Р.Е. Алексева.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Трегер Юрий Анисимович
генеральный директор ООО «Научно-исследовательский
инженерный центр «Синтез»

кандидат химических наук
Чернов Александр Юрьевич
директор по производству ООО «Синтез-ПД»

Ведущая организация: НИИ химии и технологии полимеров имени
академика В. А. Каргина с опытным заводом

Защита состоится «___» _____ 2013 г. в _____ часов на заседании
диссертационного совета Д212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г.
Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории _____.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.204.02



Д.В.Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Жирные спирты C_6-C_9 применяются в производстве пластификаторов для виниловых полимеров и присадок к маслам и топливам; в полимерной и лакокрасочной промышленности в качестве растворителей; в горнорудной промышленности в качестве флотореагентов, растворителей и антивспенивателей; в металлургической промышленности для избирательной экстракции солей металлов из водных растворов; в производстве топлив и смазочных материалов из нефти в качестве пеногасителей; в сельском хозяйстве как добавки к гербицидам и фунгицидам; в текстильной и кожевенной промышленности для придания эластичности, в качестве пеногасителей и т.д. Пластификаторы на основе смеси спиртов C_6-C_9 обеспечивают такое же качество поливинилхлоридного пластика, как и пластификаторы на основе 2-этилгексилового спирта.

На данный момент основными способами получения жирных спиртов C_6-C_9 в мире являются каталитическое гидрирование синтетических жирных кислот и их эфиров, гидроформилирование соответствующих α -олефинов и алюмоорганический синтез. При анализе литературных данных установлено, что все указанные способы получения жирных спиртов C_6-C_9 имеют ряд существенных недостатков: многостадийность процессов, использование дорогостоящих и токсичных вспомогательных материалов, высокие энергетические затраты, связанные с необходимостью поддержания технологических параметров на стадиях синтеза и выделения, низкая активность и селективность применяемых катализаторов, относительно низкие показатели процесса (конверсия сырья, выход целевых продуктов), сложность аппаратного оформления, связанная с использованием суспендированных катализаторов, трудность отделения и регенерации гомогенных катализаторов. На территории Российской Федерации на данный момент действующих производств вторичных жирных спиртов C_6-C_9 нет, потребность в них полностью удовлетворяется за счет импорта.

С учетом постоянно возрастающих потребностей промышленного производства в данном продукте, как в Российской Федерации, так и во всем мире, разработка новых способов получения спиртов C_6-C_9 является актуальной задачей. На кафедре «Химическая технология органических веществ» Дзержинского политехнического института в последние годы успешно проводятся работы по

разработке новых патентно-чистых технологий окисления различных фракций n-алканов, гидроксирования ароматических соединений «экологически чистым» окислителем – водным раствором пероксида водорода на гетерогенном титансодержащем цеолите силикалите титана (TS-1).

Целью работы являлась разработка новой технологии получения жирных спиртов C₆-C₉ жидкофазным окислением фракции n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана, позволяющая получать продукт высокого качества с малыми энергетическими затратами на стадиях синтеза и выделения. В ходе работы были решены следующие задачи: разработан новый способ капсулирования порошкообразного силикалита титана, изучены основные физико-химические и кинетические закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉, найдены оптимальные условия проведения процесса, разработана принципиальная технологическая схема получения вторичных спиртов фракции C₆-C₉.

Научная новизна. Разработан новый способ формования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера, обеспечивающий получение каталитической системы ДП-2, стойкой к воздействию реакционной среды в течение длительного времени, обладающей высокой активностью и селективностью в непрерывном процессе жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉. Способ формования защищен патентом РФ № 2458739 от 20.08.2012. Изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2 в непрерывных условиях, определены оптимальные условия синтеза жирных спиртов C₆-C₉. Изучены кинетические закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2, получена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные; изучены равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции.

Практическая значимость. На основании полученных в диссертации данных по кинетике и основным закономерностям процесса, равновесиям жидкость - жидкость и жидкость - пар в системе исходных веществ и продуктов реакции разработана принципиальная технологическая схема получения спиртов C₆-C₉ жидкофазным

окислением n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2. Проведена оценка основных экономических характеристик разработанной технологии получения жирных спиртов C₆-C₉ и сравнение ее с технологиями-аналогами. Показано, что себестоимость вторичных спиртов C₆-C₉ по предлагаемой технологии на 15-20 % ниже, чем по технологиям-аналогам. Получены исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения вторичных спиртов фракции C₆-C₉ жидкофазным окислением n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-2 в среде метанола производительностью 10 тонн в год.

Апробация работы. Данные, приведенные в диссертационной работе, выносились на обсуждение на следующих конференциях: «Будущее технической науки 2011» (Н. Новгород, 2011 г.), «Актуальные проблемы органической химии 2010» (Казань, 2010 г.), «Роскатализ 2011» (Москва, 2011 г.), «Химия под знаком «Сигма» 2012» (Омск, 2012 г.), «Экономика, менеджмент и образование на современном этапе развития 2012» (Дзержинск, 2012 г.), «18-я Нижегородская сессия молодых ученых (технические науки) 2013» (Н. Новгород, 2013 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 8 тезисов докладов научно-технических конференций. Получен 1 патент РФ, подана 1 заявка на получение патента РФ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа представлена на 178 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 19 таблиц. Библиография включает 292 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведено обоснование цели работы, сформулированы основные задачи работы.

В первой главе диссертации приведены литературные данные о способах получения жирных спиртов C₆-C₉, описаны способы получения исходных реагентов – объектов данной работы, сделаны выводы о существующих проблемах, сформулированы задачи исследования, позволяющие решить указанные проблемы.

Во второй главе диссертации проведена разработка рецептуры и технологии формования порошкообразного силикалита титана в гранулы подходящей формы и

размера для использования в непрерывных процессах. В главе приведены результаты исследования влияния типа и количества используемого порообразователя, применяемой полимерной матрицы и содержания активного компонента на физико-механические свойства получаемой каталитической системы, получившей название ДП-2 и ее активность и селективность в процессе жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода.

Использование силикалита титана в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления n-углеводородов не получило широкого распространения вследствие малого размера частиц силикалита титана (200-400 нм) и необходимости введения дополнительных стадий выделения катализатора из реакционной массы и его регенерации. Наиболее перспективным среди способов формования силикалита титана является капсулирование активного компонента в полимерных матрицах, поскольку многообразие полимерных матриц позволяет выбрать те из них, которые будут инертны в условиях каждого конкретного процесса.

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы, 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 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, пригодного для использования в процессе жидкофазного окисления фракции углеводородов C₆-C₉ пероксидом водорода в среде метанола, 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. Характеристики полученных образцов катализатора ДП-2 представлены в табл. 1.

Составы и характеристики ДП-2*

Обозначение	TS-1, % масс.	Тип полимерной матрицы	Механическая прочность, кгс/см ²	Удельная поверхность, м ² /г
ДП-2-1-30	30	Полипропилен ТУ 2211-015-00203521-95	368.5	380
ДП-2-1-50	50		336.6	420
ДП-2-2-30	30	Полипропилен 22015-16 ГОСТ 26996-86	433.4	300
ДП-2-2-50	50		411.6	340
ДП-2-3-30	30	Полипропилен 225-01030-16 ТУ 224-020-002035-21-96	302.0	350
ДП-2-3-50	50		287.2	380

* Содержание порообразователя во всех образцах 1 % масс.

В ходе оптимизации состава катализатора установлено, что при увеличении содержания порошкообразного силикалита титана TS-1 в полимерной матрице с 30 % масс. до 40 % масс. наблюдается увеличение удельной поверхности каталитической системы и механической прочности образцов.

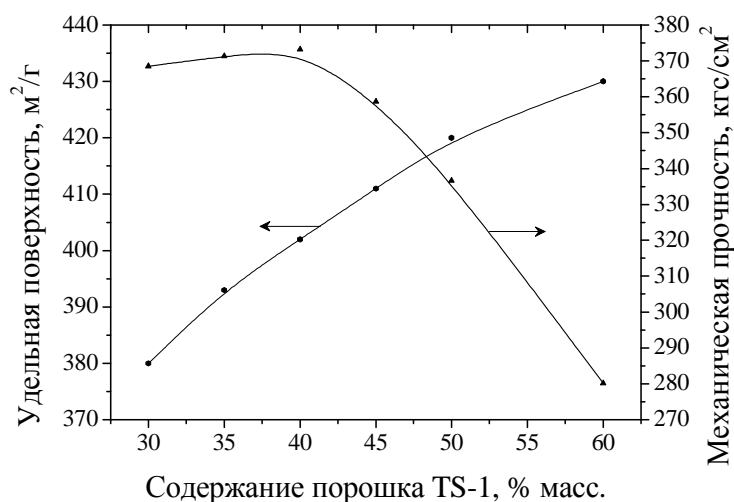


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств катализатора ДП-2 от содержания дисперсной фазы

При увеличении содержания TS-1 в полимерной композиции свыше 50 % масс. наблюдается увеличение удельной поверхности, однако происходит значительное снижение механической прочности. По всей видимости, экстремальный характер зависимости механической прочности от концентрации

дисперсного наполнителя обусловлен уменьшением толщины слоя полимера между частицами TS-1 или полным его отсутствием, в результате чего возникают дефектные области с низкой механической прочностью. Высокая удельная поверхность каталитической системы обусловлена наличием развитой системы пор, размером порядка 2-3 мкм. Полученные зависимости для каталитической системы ДП-2-1 представлены на рис. 1. В целом, можно сделать вывод о том, что полученная каталитическая система относится к статистическим композитным системам. Чем меньше массовая доля дисперсного наполнителя, тем на большее расстояние должен

осуществляться перенос частиц вводимого порошкообразного силикалита титана для их равномерного распределения. Вероятно, зависимость однородности распределения дисперсных частиц наполнителя от количества наполнителя при прочих равных условиях подобна зависимости механической прочности от аналогичного параметра. Для исследования каталитических свойств выбраны каталитические системы с содержанием силикалита титана TS-1 50 %.

Каталитическую активность и стойкость гранул к воздействию среды оценивали по результатам каталитических испытаний, которые проводили на лабораторной установке непрерывного действия. В качестве модельного процесса для испытания каталитической активности полученного катализатора выбран процесс окисления н-нонана 30 %-ным водным раствором пероксида водорода в среде метанола. Капсулированный катализатор использовали в виде кубических гранул размером 2.0×2.0-2.5 мм. Максимальная средняя степень превращения пероксида водорода (33.5 %) наблюдается при использовании катализатора ДП-2-3-50. При использовании катализаторов ДП-2-2-50 и ДП-2-1-50 средняя степень превращения пероксида водорода составляет 32.6 % и 31.6 % соответственно. В ряду каталитических систем ДП-2-2-50 – ДП-2-3-50 – ДП-2-1-50 наблюдается увеличение средней селективности образования спиртов (с 31.7 до 52.3 %) и кетонов (с 11.7 до 20.8 %).

В ходе исследования установлено, что наилучшие показатели процесса наблюдаются при использовании в качестве полимерной матрицы полипропилена Carlen ТУ 2211-015-00203521-95. Образец ДП-2-1-50 показал лучшее соотношение показателей процесса окисления и эксплуатационных характеристик. При каталитических испытаниях ДП-2-1-50 в течение 200 часов не наблюдалось падения каталитической активности и изменения эксплуатационных характеристик каталитической системы. Катализатор ДП-2-1-50 обеспечивает 73.1 % селективность превращения н-нонана в соответствующие спирты и кетоны. На основании данных физико-химических методов анализа и каталитических испытаний можно рекомендовать ДП-2-1-50 (упрощенно ДП-2) как катализатор жидкофазного окисления углеводородов фракции C₆-C₉.

Третья глава диссертации посвящена изучению основных физико-химических и кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления фракции н-

алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе ДП-2. При жидкофазном окислении n-алканов водным раствором пероксида водорода на ДП-2 образуется смесь изомерных по положению гидроксильной или карбонильной группы вторичных спиртов и кетонов соответственно. Продуктами побочного процесса разложения пероксида водорода являются кислород и вода.

Для каждого n-алкана из ряда n-гексан – n-нонан были проведены систематические исследования влияния основных параметров процесса (температуры, начального мольного отношения n-алкан/пероксид водорода) на основные показатели процесса (степень превращения пероксида водорода, выход спиртов и кетонов, массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе). Расчет основных показателей процесса проводился на суммарное количество образовавшихся изомерных спиртов или кетонов. Массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе для каждого индивидуального n-алкана определялось как отношение общей массы образовавшихся изомерных вторичных спиртов к общей массе образовавшихся изомерных кетонов. Эксперименты проводили в проточном интегральном реакторе со стационарным слоем катализатора на лабораторной установке непрерывного действия.

Изучение влияния начального мольного отношения исходных реагентов на основные показатели процесса проводили при температуре 60 °С, варьируя параметр «начальное мольное отношение» от 1:1 до 4:1. Изучение влияния температуры на основные показатели процесса (степень превращения пероксида водорода, выход целевых продуктов, массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе) проводили при мольном отношении n-алкан/пероксид водорода 4:1, варьируя параметр «температура» от 30 до 60 °С. Нагрузка на катализатор в экспериментах по изучению влияния температуры и начального мольного отношения реагентов на основные показатели процесса составляла 9.54 г_(кат)·мин/мл.

На рис. 2 представлена зависимость суммарного выхода спиртов и кетонов от начального мольного отношения n-алкан/пероксид водорода. Наибольший выход спиртов и кетонов наблюдается при окислении n-гексана (48.2-64.0 %), наименьший – при окислении n-октана (29.0-48.2 %) и n-нонана (28.6-44.9 %). Суммарный выход спиртов и кетонов возрастает за счет увеличения степени превращения и

селективности образования целевых продуктов – спиртов и кетонов с увеличением начального мольного отношения н-алкан/пероксид водорода.

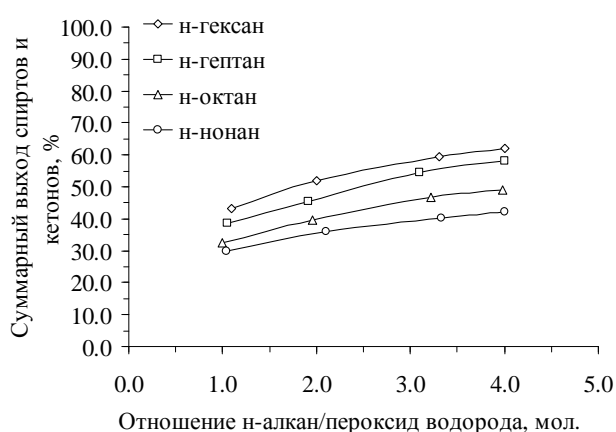


Рис. 2. Зависимость суммарного выхода спиртов и кетонов от начального мольного отношения н-алкан/пероксид водорода при температуре 60 °С и нагрузке на катализатор 9.54 Г_(кат)·мин/мл

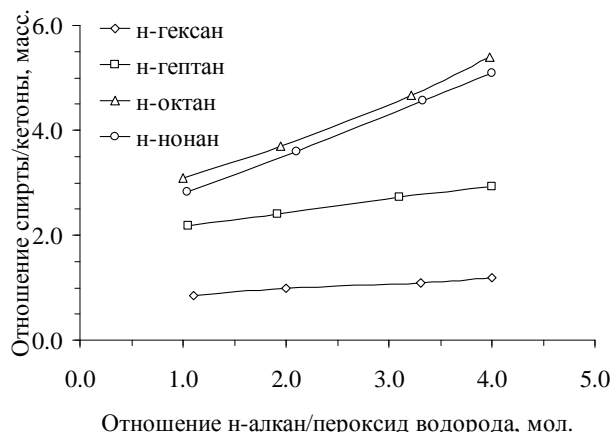


Рис. 3. Зависимость массового отношения спирт/кетон от начального мольного отношения н-алкан/пероксид водорода при температуре 60 °С и нагрузке на катализатор 9.54 Г_(кат)·мин/мл

На рис. 3 представлена зависимость массового отношения спирт/кетон в реакционной массе от начального мольного отношения н-алкан/пероксид водорода. Наибольшее массовое отношение спирт/кетон наблюдается для н-нонана (2.9-5.2) и н-октана (3.1-5.5), наименьшее – для н-гексана (0.8-1.4).

Наблюдаемые закономерности изменения показателей процесса и реакционной способности в ряду исследуемых н-алканов C₆-C₉ по всей видимости можно объяснить разнонаправленным действием пространственных и индуктивных эффектов метиленовых групп цепочки н-алкана, причем в случае каждого отдельного н-алкана один из эффектов может преобладать над другим.

Степень превращения пероксида водорода резко возрастает при увеличении температуры реакции для всего ряда окисляемых н-алканов C₆-C₉. В зависимости от окисляемого н-алкана прирост степени превращения с увеличением температуры от 30 до 60 °С составляет от 47.5 % для н-нонана до 57.7 % для н-гексана. Рост степени превращения приводит к увеличению выхода спиртов и кетонов, однако следует отметить, что одновременно с этим происходит уменьшение селективности окисления н-алканов в соответствующие спирты и кетоны, поскольку скорость протекания побочной реакции разложения пероксида водорода увеличивается быстрее, чем скорость окисления н-алканов.

Экспериментальные данные по влиянию температуры реакции на основные показатели процесса окисления *n*-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода в среде метанола на капсулированном в полимерной матрице силикалите титана ДП-2 представлен в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры реакции на основные показатели процесса окисления *n*-алканов C₆-C₉*

н-алкан	Температура, °С	Суммарный выход спиртов и кетонов, %	Отношение спирт/кетон, масс.
н-гексан (C ₆ H ₁₄)	30	14.7	2.1
	40	29.5	1.9
	50	51.6	1.6
	60	64.0	1.4
н-гептан (C ₇ H ₁₆)	30	10.6	6.4
	40	20.8	5.6
	50	39.6	4.5
	60	58.7	3.0
н-октан (C ₈ H ₁₈)	30	6.3	8.7
	40	11.1	7.9
	50	25.8	6.9
	60	48.2	5.5
н-нонан (C ₉ H ₂₀)	30	5.3	9.7
	40	9.2	8.7
	50	22.8	7.2
	60	44.9	5.2

* Начальное мольное отношение *n*-алкан/пероксид водорода – 4:1, нагрузка на катализатор – 9.54 г_(кат)·мин/мл

Установлено, что оптимальными условиями для получения вторичных спиртов и кетонов в данном процессе являются: температура – 60 °С, начальное мольное отношение *n*-алкан/пероксид водорода – 4:1.

Температура процесса и начальное мольное отношение *n*-алкан/пероксид водорода оказывают влияние и на изомерный состав продуктов. При увеличении начального мольного отношения *n*-алкан/пероксид водорода увеличивается содержание спиртов с гидроксильными группами в положениях 2 и 3 для *n*-гексана и в положениях 2 и 3, 4 для остальных *n*-алканов, содержание кетонов с карбонильными группами в положениях 2, 3, 4 в реакционной массе уменьшается.

При увеличении температуры с 30 до 60 °С увеличивается содержание спиртов с гидроксильными группами в положении 3 для *n*-гексана и в положениях 3, 4 для

остальных n-алканов, в то время как содержание спиртов с гидроксильной группой в положении 2 уменьшается. При увеличении температуры увеличивается количество кетонов с карбонильной группой в положениях 2 и 3 для n-гексана и 2, 3, 4 для остальных n-алканов из ряда C₆-C₉. Реакционная способность метиленовой группы в положении 2 выше, чем в положении 3 и 4 для ряда исследуемых n-алканов. Процесс окисления метиленовой группы в положении 3 и 4 в большей степени заканчивается образованием гидроксильной группы, дальнейшее ее окисление не происходит, вероятнее всего вследствие возникающих стерических затруднений. Поэтому массовая доля кетонов с карбонильной группой в положении 3 и 4 в данных реакционных условиях (температура 60 °С, начальное мольное отношение n-алкан/пероксид водорода 4:1) не превышает 11 % от общей массы образующихся целевых продуктов. Гидроксильная группа в положении 2 по всей видимости легче подвергается дальнейшему окислению с образованием соответствующего кетона, массовая доля которого в зависимости от природы окисляемого n-алкана достигает 12.3-41.8 % от общей массы образовавшихся изомерных целевых продуктов. Таким образом, имеется возможность регулирования отношения образующихся изомерных спиртов и кетонов путем изменения основных параметров процесса окисления.

На следующем этапе работы нами проведено изучение кинетических закономерностей процесса, позволяющих решать ряд важных технологических задач, таких как расчет предполагаемого реакционного узла и др. На начальном этапе кинетических исследований была определена область протекания исследуемого процесса. Установлено, что при использовании фракции зерен катализатора с размерами не более 1.5×1.5-2.0 мм и условном времени контакта не более 19.8 Г_(кат)·мин/мл изучаемый процесс будет протекать в кинетической области, т.е. лимитирующей стадией процесса будет химическая реакция на поверхности катализатора.

Для анализа предполагаемой кинетической модели исследуемого процесса использовали модель так называемого «дифференциального реактора». Для скорости реакции разложения пероксида водорода $r_{\text{разл. H}_2\text{O}_2}$, моль/(ч·Г_(кат)), скоростей реакций образования спиртов и кетонов $r_{\text{обр.сп}}$, $r_{\text{обр.кет}}$, моль/(ч·Г_(кат)) в рамках описываемого процесса использовали следующие уравнения соответственно:

$$r_{\text{разл. H}_2\text{O}_2} = k_{0,\text{разл}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{а,разл}}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^b, \quad r_{\text{обр.сп}} = k_{0,\text{сп}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{а,сп}}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{УВ}}^{a1} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{b1},$$

$$r_{\text{обр.кет}} = k_{0,\text{кет}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{а,кет}}}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{УВ}}^{a2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^{b2},$$

где $C_{\text{УВ}}$ – концентрация н-алкана, моль/л; $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – концентрация пероксида водорода, моль/л; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(моль·К); T – температура реакции, К;

С учетом имеющегося массива экспериментальных данных для оценки неизвестных параметров регрессионных моделей применяем метод наименьших квадратов (МНК). Результаты расчета приведены в табл. 3-5.

Таблица 3

Параметры кинетического уравнения образования спиртов

н-алкан	a1	b1	$E_{\text{а,сп}}$, кДж/моль	$k_{0,\text{сп}}$
н-гексан	0.67±0.02	0.47±0.02	45.5±1.9	$(0.4±0.0) \cdot 10^1$
н-гептан	0.67±0.02	0.37±0.02	48.9±2.2	$(1.8±0.1) \cdot 10^1$
н-октан	0.77±0.02	0.42±0.02	54.7±2.4	$(12.4±0.5) \cdot 10^1$
н-нонан	0.80±0.02	0.38±0.02	64.1±1.8	$(375.2±1.2) \cdot 10^1$

Таблица 4

Параметры кинетического уравнения образования кетонов

н-алкан	a2	b2	$E_{\text{а,кет}}$, кДж/моль	$k_{0,\text{кет}}$
н-гексан	0.72±0.02	0.56±0.03	56.3±1.9	$(0.1±0.0) \cdot 10^3$
н-гептан	0.72±0.02	0.58±0.02	75.3±2.2	$(48.1±0.3) \cdot 10^3$
н-октан	0.64±0.03	0.58±0.02	73.0±2.4	$(6.8±0.1) \cdot 10^3$
н-нонан	0.78±0.03	0.58±0.02	76.4±1.8	$(23.6±0.2) \cdot 10^3$

Таблица 5

Параметры кинетического уравнения разложения пероксида водорода

н-Алкан	b	$E_{\text{а,разл}}$, кДж/моль	$k_{0,\text{разл}}$
н-гексан	0.88±0.03	76.4±1.1	$(1.8±0.2) \cdot 10^5$
н-гептан	0.95±0.02	89.3±2.2	$(177.0±1.1) \cdot 10^5$
н-октан	0.91±0.02	89.0±1.4	$(95.3±0.7) \cdot 10^5$
н-нонан	0.99±0.02	88.0±2.1	$(106.0±0.9) \cdot 10^5$

Нами была проведена проверка применимости и адекватности найденной кинетической модели в процессах с глубокими степенями превращения реагентов. В ходе экспериментов нами также была проведена оценка влияния продуктов реакции на найденные кинетические константы. Установлено, что полученные константы

кинетического уравнения справедливы при глубоких степенях превращения исходных реагентов.

В четвертой главе приведены данные по равновесиям жидкость-жидкость и жидкость-пар в многокомпонентной системе исходных веществ и продуктов реакции. Анализ литературных данных по равновесиям жидкость - пар и жидкость - жидкость в системах исходных веществ и продуктов реакции свидетельствует о наличии ряда азеотропов: гомогенный азеотроп метанол - н-алкан, гетерогенные азеотропы н-алкан - вода, вторичный спирт - вода, кетон – вода; трехкомпонентные азеотропы в системе отсутствуют. Литературные данные по составу и температурам кипения азеотропов были подтверждены экспериментами по разделению полученных реакционных смесей. Полученные данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

Состав и температуры кипения азеотропов в системе исходных веществ и продуктов реакции

Азеотроп	Содержание н-алкана в азеотропе, % (масс)		Т _{кип} , °С при P = 760 мм. рт.ст.	
	расч.	экспер.	расч.	экспер.
н-гексан – вода	94.7	93.9	61.5	61.4
н-гептан – вода	87.0	87.2	79.2	79.2
н-октан – вода	75.2	74.9	89.3	89.4
н-нонан – вода	59.3	60.0	94.9	95.0
н-гексан – метанол	72.2	72.5	50.1	50.1
н-гептан – метанол	49.8	51.0	59.1	59.2
н-октан – метанол	29.3	30.1	62.9	62.9
н-нонан – метанол	11.8	11.7	64.3	64.5

Для получения количественной информации по равновесиям жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции, необходимой для инженерного расчета оборудования схемы выделения товарных продуктов из сложной системы исходных веществ и продуктов реакции, использовали уравнение NRTL. Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL находили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2.

После отделения товарных спиртов от непрореагировавших н-алканов, воды и метанола в них может содержаться до 20 % соответствующих кетонов. Поэтому следующей стадией технологической схемы выделения и очистки товарных спиртов является стадия селективного гидрирования кетонов в спирты. Исходя из

литературных данных, нами были выбраны несколько катализаторов процесса гидрирования для изучения их активности и селективности в процессе гидрирования кетонов C_6-C_9 в соответствующие вторичные спирты. Результаты испытаний приведены в табл. 7.

Таблица 7

Условия и результаты процесса гидрирования

Тип катализатора	$T_{нач}, ^\circ C$	$P_{нач}, атм$	Селективность процесса в спирты, %
Ni Ренея	72.0	3.5	99.9
Pd/Al ₂ O ₃	110.0	5.0	99.9
ПКА-2	101.0	4.0	7.3
G-33	72.0	3.5	3.7
NiCrO ₃	72.0	3.5	4.0
KP-64	60.0	3.1	0.0

При селективности процесса гидрирования кетонов в спирты, близкой к 100 %, степень превращения кетонов для Ni Ренея составляет 99.8 %, для Pd/Al₂O₃, любезно предоставленным д.т.н., профессором Козловым А. И. (РХТУ им. Д. И. Менделеева) – 98.7 %, что позволяет получить товарный продукт с высоким содержанием вторичных спиртов порядка 99 %. На основании результатов проведенных экспериментов по гидрированию смеси спиртов и кетонов нами предлагается технологический блок гидрирования кетонов для целевого получения вторичных спиртов C_6-C_9 высокой чистоты для получения пластификаторов для ПВХ, приведенный на рис. 4.

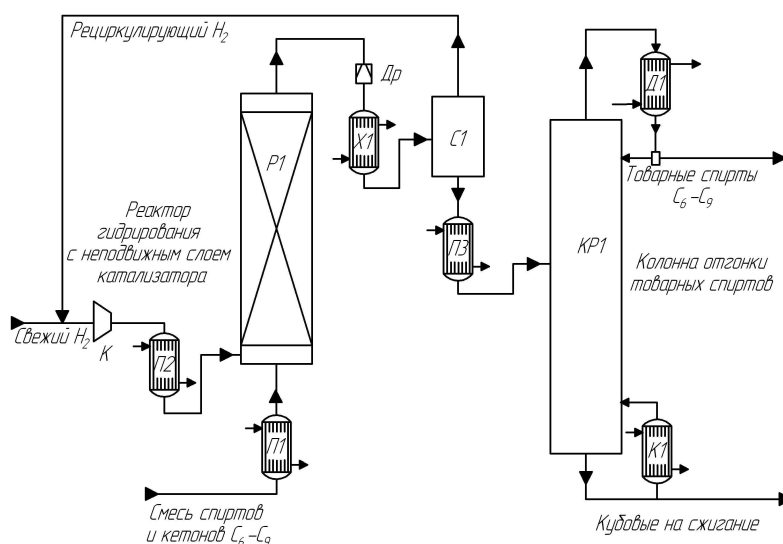


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема стадии гидрирования кетонов фракции C_6-C_9 : П1-П3 – теплообменники-подогреватели; К – компрессор; P1 – реактор гидрирования; Др – дроссель; X1 – теплообменник-холодильник; С1 – сепаратор; КР1 – колонна отгонки товарных спиртов; Д1 – дефлегматор; К1 – кипятильник

Полученные данные по равновесиям жидкость - жидкость и жидкость - пар, рассчитанные параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL, а также результаты экспериментов по гидрированию смеси спиртов и кетонов использованы для разработки принципиальной технологической схемы получения вторичных спиртов фракции C_6-C_9 и технологического расчета оборудования.

В пятой главе представлено описание разработанной нами принципиальной технологической схемы получения вторичных спиртов фракции C_6-C_9 жидкофазным окислением n -алканов 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе ДП-2 в среде метанола (рис. 5). Расчет оптимальных режимов работы оборудования, размеров основных технологических аппаратов, материальных и энергетических балансов разработанной схемы получения жирных спиртов C_6-C_9 окислением n -алканов водным раствором пероксида водорода проводили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2. Производительность рассчитанной установки составила 10 тонн в год.

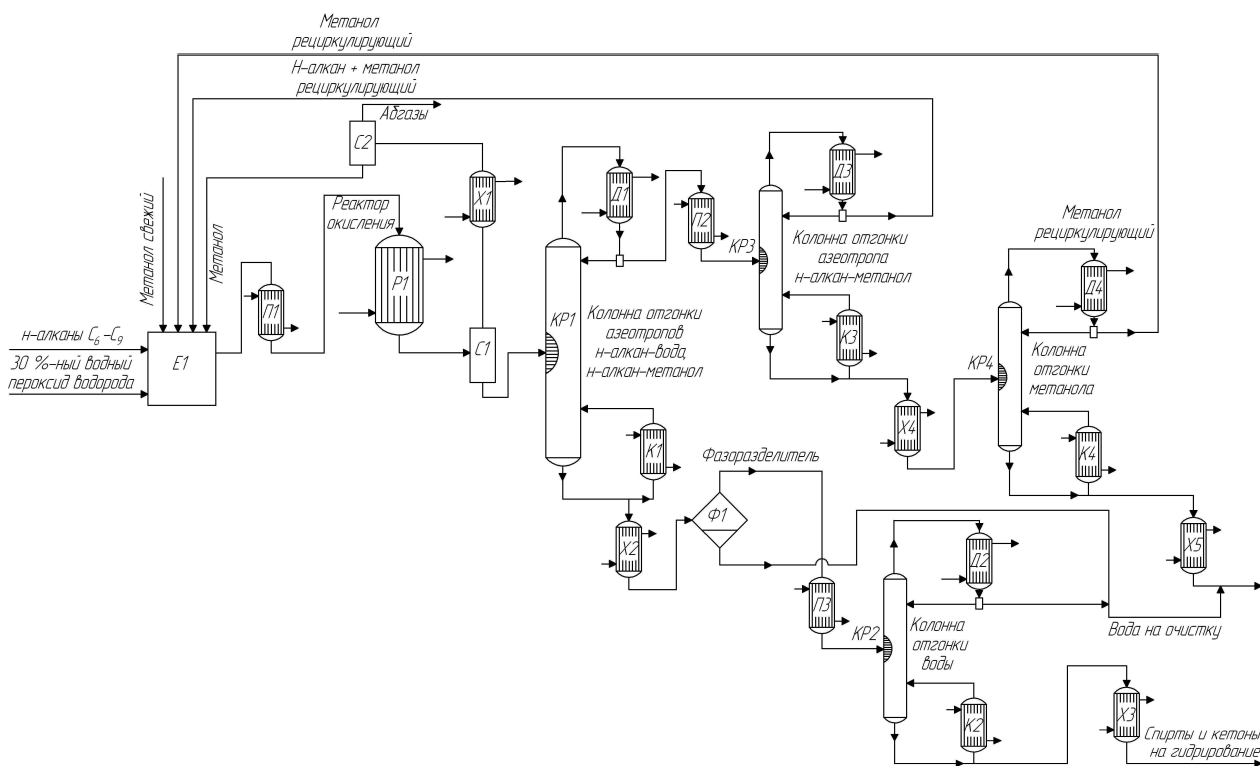


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения жирных спиртов C_6-C_9 жидкофазным окислением фракции n -алканов C_6-C_9 30 %-ным водным раствором пероксидом водорода в среде метанола на катализаторе ДП-2:

E1 – смеситель; P1 – реактор синтеза спиртов C_6-C_9 ; C1-2 – сепараторы; KP1 – колонна отгонки азеотропов n -алкан - вода, n -алкан - метанол; KP2 – колонна отгонки воды; KP3 – колонна отгонки азеотропа n -алкан - метанол; KP4 – колонна отгонки метанола; Φ1 – фазоразделитель; Д1-4 – дефлегматоры; К1-4 – кипятильники; П1-3 – теплообменники-подогреватели; X1-5 – теплообменники-холодильники

На основании полученных данных был проведен технико-экономический анализ разработанной технологии с целью подтверждения экономической эффективности и возможности ее внедрения в промышленное производство. Анализ разработанной технологии состоял в расчете энергосырьевой себестоимости производства 1 тонны товарного продукта – вторичных спиртов C₆-C₉ и ее сравнения с энергосырьевыми себестоимостями аналогичных продуктов получаемых по существующим технологиям. Показано, что себестоимость вторичных спиртов C₆-C₉ по предлагаемой технологии на 15-20 % ниже, чем по технологиям-аналогам.

В шестой главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ формования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера, обеспечивающий получение каталитической системы ДП-2, стойкой к воздействию реакционной среды в течение долгого времени, обладающей высокой активностью и селективностью в непрерывном процессе жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода. Способ заключается в капсулировании порошкообразного силикалита титана TS-1 в полимерной матрице, получен патент РФ № 2458739 от 20.08.2012;

2. Изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2 на лабораторной установке непрерывного действия, установлены зависимости основных показателей процесса (конверсия исходного сырья, селективность в целевые продукты, массовое отношение спирт/кетон) от параметров процесса (температура, начальное мольное отношение n-алкан/пероксид водорода), определены оптимальные условия синтеза жирных спиртов C₆-C₉; изучены кинетические закономерности процесса жидкофазного окисления n-алканов C₆-C₉ 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2, на основании полученных закономерностей проведен расчет оборудования узла синтеза;

3. Изучены равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции; на основе полученных данных предложена энергоэффективная схема выделения товарных спиртов C_6-C_9 из реакционной массы;

4. Разработана принципиальная технологическая схема получения спиртов C_6-C_9 жидкофазным окислением *n*-алканов C_6-C_9 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана ДП-2; проведена оценка основных экономических характеристик разработанной технологии получения жирных спиртов C_6-C_9 и сравнение ее с технологиями-аналогами;

5. Получены исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения вторичных спиртов фракции C_6-C_9 жидкофазным окислением *n*-алканов C_6-C_9 30 %-ным водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-2 в среде метанола производительностью 10 тонн в год.

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. Способ капсулирования силикалита титана в полимерной матрице: пат. 245873 Рос. Федерация. № 2011106686/04; заявл. 22.02.2011; опубл. 20.08.2012; Бюл. № 23

7. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Лунин А. В., Орехов С. В. Новый способ получения цетаноповышающей присадки // Актуальные проблемы органической химии: Тез. докл. Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. Казань, 2010. С. 70.

8. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Технология получения цетаноповышающей присадки // Будущее технической науки 2011: Тез. докл. IX Международной молодежной научно-технической конференции. Нижний Новгород, 2011. С. 453-454.

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

10. 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.

11. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е., Орехов С. В., Забавина Е. А., Муратов Д. В. Экономические и экологические аспекты процесса производства вторичных спиртов фракции C_6-C_9 // Экономика, менеджмент и образование на современном этапе развития: Тез. докл. Всероссийской конференции. Дзержинск, 2012. С.195-197.

Подписано в печать . . . 2013. Заказ № 1820. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.

Типография «Конкорд», ИП Афолина Т. В., ИНН 524914846456
Нижегородская обл., г. Дзержинск, пр-т Дзержинского, 14А, тел.: 8(8313)232-005