

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Федосов Алексей Евгеньевич

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

05.17.04 – технология органических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор Данов С.М.

Москва – 2014

№		Стр.
	Введение	6
1.	Глава 1. Литературный обзор	9
1.1	Состояние производства и потребления алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	9
1.1.1	Основные методы получения метилэтилкетона	9
1.1.1.1	Получение МЭК на основе фракции н-бутена	10
1.1.1.2	Получение МЭК окислением или дегидрированием втор-бутилового спирта	12
1.1.1.3	Окисление фракции н-бутенов в присутствии хлоридов палладия и меди (Waker-процесс)	15
1.1.1.4	Получение МЭК прямым окислением фракции н-бутенов на бесхлоридном катализаторе	18
1.1.1.5	Совместное получение уксусной кислоты и МЭК окислением н-бутана	25
1.1.1.6	Альтернативные способы получения МЭК	26
1.1.2	Основные методы получения спиртов фракции C ₆ -C ₁₄	30
1.1.2.1	Каталитическое гидрирование жирных кислот и их сложных эфиров	34
1.1.2.2	Гидроформилирование (оксосинтез) α-олефинов	42
1.1.2.3	Алюминийорганический синтез высших жирных спиртов	48
1.1.2.4	Окисление н-алканов кислородом воздуха	51
1.1.2.5	Процессы окисления н-алканов на гетерогенных катализаторах	55
1.1.3	Основные методы получения катехола, гидрохинона и 1,4-бензохинона	61
1.1.3.1	Процесс получения гидрохинона окислением анилина	62
1.1.3.2	Процесс получения гидрохинона разложением дигидропероксида п-диизопропилбензола	63
1.1.3.3	Процессы получения гидрохинона и катехола окислением фенола и бензола «зелеными» окислителями	64

1.2	Сырьевая база производства алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	65
1.3	Постановка задачи	69
	Глава 2. Оптимизация состава и разработка методики формирования силикалита титана для различных процессов жидкофазного окисления	
2.	формования силикалита титана для различных процессов жидкофазного окисления	72
2.1	Оптимизация состава силикалита титана	72
2.1.1	Влияние исходного соотношения реагентов на каталитическую активность силикалита титана	74
2.1.2	Влияние условий стадии гидротермальной обработки на каталитическую активность силикалита титана	81
2.1.3	Влияние параметров стадии постгидротермальной обработки на каталитическую активность силикалита титана	90
2.1.4	Влияние параметров стадии прокаливания катализатора на каталитическую активность силикалита титана	92
2.1.5	Оптимальные условия синтеза силикалита титана	97
2.2	Дизайн, синтез и исследование формованных катализаторов на основе силикалита титана	98
2.2.1	Катализатор окисления углеводородов $C_{10}-C_{14}$	103
2.2.2	Катализатор окисления углеводородов C_4-C_9	113
2.2.3	Катализатор окисления фенола	127
2.3	Технология формованных катализаторов окисления на основе силикалита титана	131
	Глава 3. Исследование процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в периодических условиях	
3.	и ароматических кислородсодержащих соединений в периодических условиях	138
3.1	Механизм окисления n-алканов и фенола водными растворами пероксида водорода на силикалите титана	140
3.2	Исследование процесса окисления углеводородов C_4 , C_6-C_9 , $C_{10}-C_{14}$ и фенола на гетерогенном катализаторе в периодических	150

условиях

	Глава 4. Исследование закономерностей процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в непрерывных условиях	179
4.	алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в непрерывных условиях	179
	Экспериментальные исследования закономерностей получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в непрерывных условиях	
4.1	алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в непрерывных условиях	182
	Построение кинетических моделей, моделирование процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	
4.2	получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	191
	Глава 5. Технологические аспекты стадии выделения и очистки алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	208
5.	очистки алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	208
	Основные аспекты стадий выделения и очистки алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	
5.1	алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	208
	Изучение фазовых равновесий жидкость-жидкость и жидкость-пар в системе продуктов синтеза алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	
5.2	пар в системе продуктов синтеза алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	215
	Изучение процессов гидрогенизационной очистки товарных продуктов	
5.3	очистки товарных продуктов	230
	Глава 6. Технологические аспекты стадии выделения и очистки алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	233
6.	очистки алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	233
	Разработка и оптимизация технологических схем получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	
6.1	алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	234
6.2	Результаты сравнения технико-экономических показателей	244
	Глава 7. Исследование возможностей практического применения полученных алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	253
7.	применения полученных алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений	253

7.1	Исследование применения вторичных спиртов фракции C ₁₂ -C ₁₄ при производстве анионных ПАВ	253
7.2	Исследование применения вторичных спиртов фракции C ₁₂ -C ₁₄ при производстве пластификаторов органического стекла	254
7.3	Исследование применения катехола при синтезе 1,3,2-бензодиоксаборола (катехолборана)	256
8	Глава 8. Экспериментальная часть	258
8.1	Методика приготовления, исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов	258
8.2	Методика проведения кинетических и балансовых экспериментов	263
8.3	Методика анализа реакционной массы	266
8.4	Методика проведения экспериментов по изучению процесса гидрирования кетонов	271
	Выводы	274
	Список литературы	277
	Приложения	307

ВВЕДЕНИЕ

Процессы жидкофазного окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных занимают одно из ведущих мест в химической технологии. Посредством их 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, катехола и гидрохинона, циклогексаноноксима).

Совершенствование и оптимизация процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений возможны лишь при изучении и анализе комплекса информации по закономерностям реакций, протекающих при их синтезе, и на этой основе подбор более производительного катализатора и разработка эффективных схем выделения товарных продуктов.

Настоящая работа посвящена разработке новых технологий получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений (МЭК, спирты фракции C₆-C₁₈, катехол, гидрохинон) жидкофазным окислением соответствующих прекурсоров водным раствором пероксида водорода на гетерогенном титансодержащем катализаторе (силикалите титана) с улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с известными методами. При разработке новых технологий были решены следующие задачи:

- Разработана и оптимизирована технология получения силикалита титана (TS-1) - катализатора жидкофазного окисления, обладающего одновременно высокой активностью и селективностью в реакциях окисления.
- Разработана рецептура и технология 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;
- Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления н-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода с использованием полученного формованного катализатора на основе силикалита титана.

- Получены данные по равновесию жидкость-пар, жидкость-жидкость и жидкость-твердое в системах исходных веществ и продуктов реакции, и на их основе разработана технология выделения товарных продуктов из реакционной массы, соответствующих по качеству мировым стандартам;

Основные теоретические обобщения в работе сделаны на базе многочисленных исследований по жидкофазному окислению широкого спектра органических веществ водными растворами пероксида водорода на синтетических цеолитах, проводимых на кафедре «Химическая технология органических веществ» Дзержинского политехнического института.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1.1 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Метилэтилкетон (МЭК) является химическим гомологом ацетона. Обладая рядом ценных свойств, он находит широкое применение в различных областях промышленности. МЭК используется для депарафинизации масел; при производстве чернил для печати, аудио- и видеокассет, цемента и клеев, полиуретановых и глифталевых смол, искусственной кожи, прозрачных пленок для слайдов; для обезжиривания металлических поверхностей; как экстрагент жиров, масел, нефти и природных смол; при производстве акриловых, нитро-, виниловых, эпоксидных и эпоксифенольных красок; при производстве бездымных порохов; при получении пленок ПВХ; в фармацевтической промышленности как реагент и растворитель (он является лучшим растворителем при производстве пленочных покрытий таблеток и капсул); при производстве эпоксидных покрытий в электронной промышленности; в промышленной парфюмерии; при производстве специальных уплотнителей; в качестве носителя катализаторов; как сырье при производстве перекиси МЭК, используемой в производстве армированных пластиков; как сырье для получения метилэтилкетоксима, используемого в производстве красок для предотвращения образования пленок при хранении.

Годовое мировое производство МЭК в 2000 г. находилось на уровне 1.2 млн. тонн, причем около 30 % производств сосредоточено в центральной Европе. Несмотря на довольно большой объем производства МЭК, спрос на него постоянно возрастает в среднем на 7% в год. В России в настоящее время МЭК не производится и вся потребность в нем удовле-

творяется за счет импорта. Отсутствие собственного производства МЭК объясняется, прежде всего, отсутствием эффективной технологии его получения.

В настоящее время основным промышленным методом получения МЭК является гидратация (сернокислотная или прямая) н-бутилена с образованием втор-бутилового спирта (ВБС) с последующим окислением или дегидрированием в целевой продукт. Метод получения МЭК окислением ВБС широко практикуется в Западной Европе, Азии, Латинской Америке. В США небольшое количество МЭК получают в качестве побочного продукта при окислении н-бутана и низших углеводородов в уксусную кислоту и другие кислородсодержащие продукты [1-2].

1.1.1.1 Получение МЭК на основе фракции н-бутена

Доминирующая часть промышленного производства МЭК базируется на каталитическом окислении или дегидрировании в паровой или жидкой фазе втор-бутилового спирта (ВБС), получаемого сернокислотной или прямой гидратацией н-бутена.

Сернокислотный метод получения втор-бутилового спирта из н-бутенов включает следующие основные стадии: обработку (поглощение) н-бутенов 75-85% серной кислотой; гидролиз бутилсерной кислоты, отгонку и выделение азеотропа ВБС с водой; регенерацию слабых растворов серной кислоты [3].

При всей видимой простоте реакции взаимодействия н-бутенов с серной кислотой осуществление химического процесса оказалось достаточно сложным. Из-за применения концентрированной серной кислоты возникают значительные затруднения, связанные с подбором конструкционных материалов и типом реакционного аппарата, образованием значительного количества побочных трудноутилизуемых продуктов (полимеров).

Правильное решение аппаратурно-технологического оформления узла гидролиза-отпарки ВБС во многом определяет показатели всего процесса (выход спирта и побочных продуктов, расход водяного пара). При температуре отгонки (около 100⁰С) протекают катализируемые серной кислотой реакции дегидрирования ВБС и полимеризации образующихся н-бутиленов. Концентрация серной кислоты отводимой из отпарной колонны на стадии гидролиза, а, следовательно, степень гидролиза бутилсерной кислоты и выход ВБС зависят от количества подаваемой воды и острого пара. При максимальном выходе ВБС концентрация серной кислоты на выходе из отпарной колонны составляет 20-40%.

При разработке способов концентрирования отработанной серной кислоты возникают определенные трудности, связанные с коррозионной активностью упариваемых растворов, образованием сернокислотного тумана, а так же разложением серной кислоты с выделением диоксида серы, особенно сильным при наличии в ней органических примесей. Со временем в серной кислоте, циркулирующей в системе, накапливаются высококипящие органические соединения, что требует проведения периодической ее очистки или полной замены на свежую.

Таким образом, действующие производства МЭК, способ получения которых основан на сернокислотной гидратации н-бутенов с получением ВБС на первой стадии, имеют определенные недостатки (сложную систему регенерации серной кислоты, а, следовательно, и высокие энергозатраты, сильную коррозию аппаратуры, большой выход побочных продуктов, загрязнение окружающей среды). Этим недостаткам лишены предлагаемые методы прямой гидратации н-бутена с использованием гетерогенных катализаторов.

В качестве катализаторов прямой гидратации н-бутена предлагается использовать сульфокатиониты [4-7], водные растворы гетерополикислот [8], фосфорную кислоту на носителях [9].

При использовании в качестве катализаторов сульфокатионитов (сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола) процесс гидратации проводят при температуре 145-160⁰С и давлении 5-10 МПа при мольном соотношении вода:олефин (0.2-20):1. Производительность катализатора составляет 1.6 моль ВБС/(Л_{КАТ}·ч), селективность в целевой продукт 99% при конверсии н-бутена 64% [4]. К недостаткам данного способа можно отнести следующие: небольшой срок службы сульфокатионитов, высокий расход энергии.

Прямую гидратацию н-бутена с использованием фосфорной кислоты на носителях проводят при 195-260⁰С, давлении 2.5-7 МПа при мольном соотношении вода:олефин (0.3-1):1 [9]. Однако при таких условиях ведения процесса селективность и конверсия остаются недостаточно высокими. По причине низкой конверсии, селективности и наличия сточных вод, фосфорная кислота на носителях не может быть использована в качестве эффективного катализатора гидратации н-бутена.

1.1.1.2 Получение МЭК окислением или дегидрированием втор-бутилового спирта

В настоящее время из промышленных методов синтеза метилэтилкетона наибольшее распространение получили методы каталитического окисления и дегидрирования ВБС. Окисление ВБС проводят в присутствии различных катализаторов, в основном металлов или их сплавов, а также окислов металлов.

Известны катализаторы парофазного окисления ВБС в МЭК, представляющие собой трегерные катализаторы, содержащие серебро, нанесенное на цеолитный носитель синтетического или природного происхождения [10,11].

Недостатком известных катализаторов окисления ВБС в МЭК является, прежде всего, низкая селективность. Так, при использовании наи-

более активного и селективного катализатора в оптимальных условиях (550°C , объемная скорость 16 ч^{-1} , молярное отношение $\text{O}_2/\text{спирт}$ равно 0.5) выход МЭК составляет 86.6 мол.% при конверсии ВВС 96%.

Известен способ получения МЭК посредством высокотемпературного некаталитического окисления бутанола-2 перекисью водорода [12]. Процесс проводят при $460\text{-}560^{\circ}\text{C}$ и объемном соотношении бутанола-2 и 25-35% перекиси водорода, равном 1:(1.7-3.5). Максимальный выход МЭК составляет 44.2%. Однако, приведенные результаты вызывают большие сомнения, так как при проведении процесса при $460\text{-}560^{\circ}\text{C}$ наблюдается воспламенение реакционной массы в реакторе, и основными продуктами превращения бутанола-2 являются диоксид углерода и вода (выход МЭК при этом не превышает 10%).

Для организации промышленного процесса получения МЭК с высокими значениями селективности и выхода, малым количеством отходов, высоким качеством товарного продукта и простотой аппаратного оформления был предложен способ окисления бутанола-2 перекисью водорода при $220\text{-}350^{\circ}\text{C}$, мольном соотношении бутанола-2 и 50% перекиси водорода (1.0-5.0):1 и при времени контактирования 2-12с [8]. В отличие от работы [12], процесс проводят при значительно более низких температурах, в избытке бутанола-2, при более высокой концентрации перекиси водорода и при предварительном смешении реагентов и подачей их в реактор в виде единого материального потока.

При более высоком избытке бутанола-2 ((3.60-3.91):1) с увеличением времени контактирования выход МЭК значительно снижается. Аналогичное явление наблюдается при повышении времени контактирования и увеличении концентрации атомарного кислорода, что, по-видимому, может объясняться протеканием процессов дальнейшего окисления МЭК. Наилучший выход МЭК 52-66% был достигнут при 250°C и времени контактирования 3.5-4.0 с.

Предлагается проводить процесс дегидрирования ВБС в МЭК в жидкой фазе на катализаторе - никеле Ренея или хромите меди при 130-180°C. Процесс осуществляется в инертном растворителе - высококипящем парафине и обладает рядом недостатков (малый съём продукта с единицы катализатора - около 1.1 кг/(кг·ч), невысокий срок службы катализатора - не более 2 лет, необходимость использования и регенерации растворителя). Однако конструктивное оформление процесса, разработанного Французским институтом нефти, позволило за счет совмещения реактора дегидрирования с ректификационной колонной обеспечить непрерывное удаление водорода и МЭК из колонны и возвращение ВБС в реактор [13].

Известен способ получения МЭК дегидрированием вторичного бутилового спирта на цинк-медных катализаторах при 480°C. Выход метилэтилкетона достигает 70-80% при селективности 75-85% [14]. К недостаткам этого способа следует отнести низкую стабильность катализаторов. Описан также способ получения МЭК окислительным дегидрированием ВБС на скелетном цинк-медном катализаторе при 275-280°C в присутствии воздуха при мольном соотношении ВБС:О₂ равном 1:(0.3-0.5), и объемной скорости спирто-воздушной смеси 0.2 ч⁻¹. Выход МЭК в данном случае достигает 91% [11]. К недостаткам указанного способа относят: невысокий выход целевого продукта, наличие в нем примесей метилвинилкетона и низкую удельную производительность катализатора. Кроме того, применение скелетных катализаторов усложняет технологическое оформление процесса и повышает требования к технике безопасности, вследствие пирофорности применяемого катализатора, а низкая стабильность работы катализатора требует частой его регенерации.

В [15] была предложена технология получения метилэтилкетона путем окислительного дегидрирования ВБС кислородсодержащим газом в две стадии при повышенной температуре. На первой стадии проводят окислительное дегидрирование вторичного бутилового спирта в присутствии серебряного катализатора при 290-550°C, объемной скорости подачи

вторичного бутилового спирта 6-24 ч⁻¹ и мольном отношении кислород : ВБС равном 0.4-0.6, а на второй стадии процесс проводят при 180-330°C, объемной скорости 6-18 ч⁻¹ в присутствии цинк-медного окисного катализатора. Конверсия ВБС составляет 92.8%, выход МЭК на превращенный спирт 96.6%.

1.1.1.3 Окисление фракции н-бутенов в присутствии хлоридов палладия и меди (Waker-процесс)

Довольно хорошо изучен процесс получения МЭК прямым окислением н-бутенов в присутствии катализатора - водного раствора хлоридов палладия и меди (Waker-процесс) [16-18].

Существуют две разновидности этого процесса: одностадийный, в котором кислород и н-бутен вводятся в контакт с раствором солей PdCl₂ и CuCl₂ одновременно в одном аппарате [18], и двухстадийный, в котором контакт кислорода и олефина с раствором катализатора осуществляется попеременно (в разных аппаратах).

Сырье (н-бутены) и катализатор подают в реактор колонного типа, в котором за один проход достигается практически полная конверсия н-бутенов. Процесс осуществляют при 100°C. Выход МЭК составляет 80%; в качестве побочных продуктов получают масляный альдегид (4%), продукты хлорирования (4-6%), диоксид углерода (0.5-1%), другие (2-2.5%) [19]. Конверсия н-бутена составляет 95%. Удельная производительность катализатора по МЭК – 20 г/л·ч [20].

Проведение реакции в присутствии органических растворителей, смешивающихся с водой, например, спиртов [21], увеличивает конверсию исходных олефинов. Процесс окисления следует проводить в кислой (рН=0.8-3.0) или нейтральной (рН=6.0-7.5) среде, так как при увеличении рН из катализаторного раствора будет выпадать хлорид меди, что приводит к значительному снижению выхода продукта. Растворимость солей в воде ограничена, что снижает удельную производительность реакторов.

Поэтому предложено использовать катализатор, находящийся в виде суспензии в воде или разбавленной уксусной кислоте. Применение такого катализатора позволяет сочетать высокую концентрацию катализатора с хорошим отводом тепла.

В качестве сырья можно использовать как концентрированную бутеновую фракцию, так и бутеновые фракции с предельными углеводородами. Предельные углеводороды с концентрацией до 10% не мешают окислению олефинов. Содержание непредельных углеводородов и серы должно быть строго ограничено во избежание образования побочных продуктов (ацетилен <0.005%, высшие олефины <0.03%, сера <0.001%) [22].

Реакция окисления бутенов протекает сравнительно интенсивно при температуре 80-130°C. Для поддержания реакционной массы в жидком состоянии требуется давление 0.3-1.1 МПа, которое способствует улучшению растворимости газов. Для повышения растворимости олефина и кислорода рекомендуется применять реакционные устройства, в которых осуществляется турбулизация жидкости и обеспечивается максимальная поверхность контакта фаз [22].

Для полного окисления н-бутенов в МЭК мольное отношение бутен:кислород должно быть 2:1. С целью безопасности процесса обычно работают с недостатком кислорода (соотношение бутен:кислород (2.5-4):1) [22].

Чтобы повысить выход МЭК до 85 - 88% предлагалось [17], например, гидрировать хлорорганические кетоны. Однако, это значительно усложнило технологию процесса и не позволило полностью исключить образование хлорпроизводных (содержание снизилось до 4-6%), которые сильно затрудняют выделение чистого МЭК.

В работах [23,24] был получен положительный результат по снижению количества побочных хлорорганических продуктов при замене CuCl_2 в хлоридном катализаторе на соль $\text{CuCl}(\text{AcO})$ или смесь солей CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Процесс осуществляли в одну стадию, т. е. сырье и ки-

слород одновременно подаются в реактор, в котором происходит окисление н-бутенов в МЭК и регенерация катализатора. При использовании н-бутена со степенью чистоты больше 99%, селективность достигала ~92%, конверсия кислорода и н-бутенов - 97-98%.

Другая модификация Waker-процесса описана в работе [25], в которой в качестве катализатора используется $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ с добавкой аминов (дифенилметиламин, N,N,N',N' -тетрафенилэтилендиамин, три-(β -хлорэтил)-амин) для уменьшения образования хлорпроизводных продуктов и стабилизации катализаторного раствора. Показано, что при времени пребывания 1 ч и 70°C конверсия н-бутена составляет 20-40% при селективности 99.4-99.7%.

Модифицированный Waker-процесс представлен в работе [26]. Реакцию окисления н-бутена проводят в двухфазном растворе, который содержит органический растворитель (диметилформамид, хлорбензол, н-гексан, толуол, бензол), в присутствии водорастворимой карбоновой кислоты (муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, адипиновой, глутаровой), PdCl_2 и хлорида или бромиды аммония. При температуре 150°C и давлении 6МПа в течение 0.5 ч выход МЭК составляет 42%. В качестве побочных продуктов получали ацетальдегид, бутиленгликольмоноацетат.

В работе [27] для окисления н-бутенов в МЭК предлагается использовать родиево-медный комплекс $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так при 40°C в течение 5 ч селективность по МЭК составила 94%. Основным недостатком процесса является быстрая дезактивация катализатора. Механизм процесса окисления олефинов на родиево-медном катализаторе приведен в [28].

Бесперспективным, по мнению авторов [29], с технологической точки зрения является процесс окисления олефинов в кетоны в водных растворах с применением сульфата таллия (III). Данный способ позволяет получать кетоны, альдегиды, диолы в различных соотношениях в зависимости от условий процесса и строения олефина. При этом Tl(III) восста-

навливается до Тl (I), но обратный переход Тl (I) в Тl (III) возможен только электролитическим путем.

Представляют интерес исследования, ведущиеся в направлении поиска каталитических систем, не содержащих Cl-ионов, являющихся источником получения побочных хлорорганических продуктов. В настоящее время в этом направлении достигнуты определенные успехи, связанные с заменой хлорида меди, используемого в качестве обратимодействующего окислителя, на фосформолибденванадиевые гетерополикислоты.

1.1.1.4 Получение МЭК прямым окислением фракции н-бутенов на бесхлоридном катализаторе

В работах [30,31] и более поздних [32] впервые было предложено использовать в качестве обратимо действующего окислителя молибденованадийфосфорные гетерополикислоты структуры Кеггина, общей формулой $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ (ГПК₁). В этом способе каталитическая система (Pd⁺²+ГПК₁) не содержит Cl-ионов и потому обеспечивает полное отсутствие хлорорганических соединений в продуктах реакции. Избирательность системы достигала 95-98%, а активность реакции окисления н-бутилена в 100 раз превышала активность хлоридной системы (PdCl₂+CuCl₂).

Устойчивость катализатора в отношении ионов Pd²⁺ и молекул ГПК₁ по-разному зависит от числа атомов ванадия в молекуле ГПК₁ (n). При малом значении степени восстановления молекулы ГПК₁≈n неустойчивым оказывался палладий, который выделялся на поверхности восстановленного раствора в виде тонких металлических пленок. При большом числе атомов ванадия, кроме образования пленок палладия, наблюдалось выпадение из раствора также части ванадия в виде коричневого осадка V₃O₇·2H₂O. После окисления в воздушном реакторе восстановленной формы ГПК₁ металлический палладий растворялся и возвращался в раствор, но ванадийсодержащий осадок при этом почти не растворялся.

Количество выпавшего осадка тем выше, чем выше продолжительность работы катализатора. Скорость образования осадка зависит от вида олефина и содержащихся в нем примесей. При окислении н-бутенов, содержащих примесь аллена, скорость образования осадка возрастает еще больше. С выпадением осадка изменяется химический состав катализатора, поскольку он теряет часть ванадия и палладия. Вследствие этого падают и активность катализатора, и скорость регенерации восстановленной формы катализатора кислородом. Кроме того, накопление осадка затрудняет проведение технологического процесса, так как повышается вязкость раствора, создается опасность забивки трубопроводов, арматуры и т.д.

Поэтому катализатор (Pd+ГПК₁) нельзя признать вполне устойчивым ни в отношении палладия, ни в отношении ГПК₁. Низкая стабильность такого катализатора оказалась его главным недостатком.

За последние 30 лет было предпринято много попыток стабилизировать палладий в катализаторе (Pd+ГПК₁), однако все они по разным причинам оказались неприемлемыми для технологии. Простейший способ удержать Pd²⁺ в растворе введением малых концентраций Cl⁻-ионов, соответствующих отношению Cl:Pd=5-50, был предложен в патенте фирмы Catalytica Inc. (США) [33]. Однако даже при таких концентрациях хлор из раствора катализатора быстро переходил в продукты реакции с образованием хлорорганических соединений. Для поддержания стабильности палладия в катализатор приходилось непрерывно добавлять соляную кислоту и одновременно из продуктов реакции удалять и обезвреживать хлорорганические соединения. Поэтому "малохлоридный катализатор" (PdCl₂+ГПК₁) также не нашел промышленного применения.

Стабилизацию PdCl₂+ГПК₁ катализатора пытались проводить растворами сильных кислот, которые образуют нестойкие комплексы с Pd⁺².

В качестве сильной кислоты предпочтительно использовать серную, трифторуксусную или бензолсульфо кислоту; при этом рН катализаторного раствора составляет 0.4-0.9. Использование катализатора, стабилизиро-

ванного сильными кислотами, в процессе окисления н-бутена в МЭК позволяет увеличить емкость катализатора и длительное время сохранить ее на постоянном уровне без снижения всех остальных показателей в этой реакции. Выпадение палладия из раствора при этом существенно уменьшается, и съем метилэтилкетона с того же объема катализатора возрастает в 1.5 раза. [34].

Использование палладия в виде комплексов с пиридинкарбоновыми кислотами (α -пиколиновой или дипиколиновой) повышает его стабильность [32,35]. Однако при этом в 10 и более раз снижается активность катализатора и производительность.

В изобретении [36] катализаторы ($\text{Pd}+\text{ГПК}_1$) использовались в смешанных растворителях, содержащих менее 50% воды. В качестве таковых использовались 1,4-диоксан, этанол, метанол, тетрагидрофуран, γ -бутиролактон или сульфолан [37].

Существует способ получения МЭК окислением н-бутена на модифицированном катализаторе для Waker-процесса [38]. В качестве обратимого окислителя используются следующие ГПК: $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$, $\text{H}_7[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}]$, $\text{H}_3[\text{AsMo}_6\text{V}_6\text{O}_{40}]$ и другие. Процесс проводят в среде 2-х несмешивающихся растворителей, один из которых вода, а другой либо фторпроизводные углеводов, либо производные бензола (нитробензол, бензонитрил). В качестве катализатора межфазного переноса применяются четвертичные аммонийные соли, производные пиридина или алкилсульфаты. Так, при температуре 80°C и давлении 0.7МПа в перфтордекалине ($\text{C}_{11}\text{F}_{20}$) селективность по МЭК составляла 99.7-100% при конверсии 30-60%. Основным недостатком данного процесса является низкая скорость реакции окисления.

Другой способ получения МЭК описан в [35,37], в котором в качестве катализатора используют водный раствор соли палладия, производного пиридина и кислой соли молибдованадофосфорной гетерополиоксикислоты (ГПК_1). Реакцию окисления проводят путем взаимодействия катализатора

с н-буеном при температуре 50-70⁰С, а после отделения метилэтилкетона окисляют восстановленную форму катализатора кислородом или воздухом при температурах 130-160⁰С (двухстадийный вариант). В этом способе реакция окисления восстановленной формы катализатора по-прежнему осуществляется в условиях нестационарного катализа. От глубины и скорости изменений химического состава, окислительных и других физико-химических свойств катализатора зависят его производительность и устойчивость на каждой стадии реакции. Однако из-за выпадения осадков на стадии окисления н-бутена требование обратимости нарушается в отношении как палладия, так и молекул ГПК₁. Выпадение палладия в бутиленовом реакторе с неполным возвращением его в раствор в воздушном реакторе является недостатком каталитической системы (Pd+ГПК₁). Еще более серьезным ее недостатком является нестабильность молекул ГПК₁, обусловленная потерей ими части ванадия, выпадавшего в осадок и не возвратившегося в раствор.

Изобретение [39] решает задачу увеличения эффективности процесса за счет повышения стабильности компонентов катализатора (Pd+ГПК), что позволяет значительно повысить производительность катализатора и его активность в обеих реакциях. В качестве катализатора используют водный раствор молибдованадофосфорной гетерополикислоты (H_aP_xMo_yV_zO_b, где 1≤x≤3; 8≤y≤20; 2≤z≤12; 40≤b≤99; a=2b-6y-5(x+z)) или их кислых солей, а также палладия с концентрацией 5·10⁻⁴ - 1·10⁻² М, стабилизированного фталоцианиновым лигандом при мольном отношении [Pd]:[Pc]=0.5-2.

Окисление н-бутенов в МЭК осуществляют непрерывно в двухстадийном режиме, в котором реакцию окисления н-бутенов ведут при температуре 15-90⁰С, а регенерацию катализатора путем взаимодействия его с кислородом или кислородсодержащим газом проводят при температуре 140-190⁰С при парциальном давлении кислорода 1-10 ата. Селективность процесса составляет 96-98%.

В работах [40-41] описано применение солей палладия (II), меди (II) и $\text{Na}_8\text{HPV}_{14}\text{O}_{42}$ в качестве катализатора прямого окисления н-бутена в МЭК. Так при температуре 85°C и давлении 0.8МПа в водном растворе ацетонитрила с $\text{pH}=1.5$ селективность составляет 90-99% при степени превращения 82-92%.

Важным направлением совершенствования производства МЭК является поиск гетерогенно-каталитических аналогов Waker системы, которые бы позволили проводить селективное окисление н-бутенов в МЭК в газовой фазе, а также значительно бы упростило выделение МЭК из продуктов реакции. В качестве катализаторов применяют хлориды палладия и меди на различных носителях — угле, Al_2O_3 , SiO_2 или цеолитах. В [42] описаны каталитические системы $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ на носителях (цеолит А, X, морденит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , АСК). Катализатор готовился методом пропитки носителя аммиачными растворами хлоридов палладия и меди и активировался в токе воздуха при 350°C . Выход МЭК составляет $\sim 2.5\%$, при селективности 96-98%. Сопоставление данных, полученных в [42] с данными, полученными в [43] на PdCu -цеолитах, приводит к выводу, что катализатор $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{цеолит}$ не уступают по активности соответствующим ионообменным катализаторам с тем же содержанием Pd и Cu. Особенностью пропиточных катализаторов является их более высокая селективность, которая не изменяется во времени. В тех же условиях выход карбонильных соединений в присутствии PdCu -цеолитов, полученных ионным обменом, быстро снижается во времени, причем окислительная термообработка при $300\text{-}350^\circ\text{C}$ образцов после катализа не восстанавливает их первоначальной активности [43]. По-видимому, присутствующие в пропитанных катализаторах ионы Cl⁻, стабилизируют их активность. Такое действие галогенидных ионов известно для гомогенных PdCu -систем окисления олефинов и связано с образованием окислительно-восстановительных потенциалов $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{+2}$ и $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+$, устанавливающихся при образовании галогенидных комплексов переходных металлов и облегчающих окисления образующе-

гося во время реакции Pd^0 в Pd^{+2} под действием Cu^{+2} [16]. Координационное взаимодействие ионов СГ и катионов M^{+2} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$) может быть одной из причин высокой селективности катализаторов $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ /цеолит, так как катионы M^{+2} могут быть активными центрами побочных реакций. Продукты глубокого окисления образуются, по-видимому, главным образом из карбонильных соединений, а не из исходных олефинов. Другим фактором, определяющим высокую селективность пропитанных катализаторов, является, вероятно, их более низкая по сравнению с ионообменными катализаторами протонная кислотность. В частности, ИК-спектры $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2/\text{NaY}$, обработанного в токе воздуха при 100-400°C, не содержат в отличие от PdCuNaY полос поглощения кислотных гидроксогрупп.

Активными при окислении н-бутенов в МЭК можно считать катализаторы на основе солей палладия и меди, промотированные AgCl , CeCl_3 , VOCl_2 , VCl_3 , NH_4VO_3 на различных носителях. Концентрация Pd поддерживается в пределах 0.1-10%, при соотношении $\text{Cu}/\text{Pd}=0.5-50$ и (AgCl , CeCl_3 , VOCl_2 , VCl_3 , NH_4VO_3)/Pd=0.1-5.0 [44]. В качестве носителей возможно использование кремнезема, оксида алюминия. Для увеличения активности и стабильности катализатора носитель предварительно прокаливают при температуре 200-400°C в токе воздуха, азота, аргона или в газобразном хлористом водороде. Роль промотора заключается в стабилизации катализатора и увеличении срока его службы. Процесс окисления проводят кислородом воздуха в присутствии водяного пара при температуре 110-115°C и соотношении н-бутен : воздух : водяной пар = 1 : 20 : 20. В зависимости от типа носителя возможно проведение окисления в реакторе с неподвижным или с псевдоожиженным слоем катализатора. Селективность окисления н-бутенов в МЭК составляет 89-95%. К достоинствам метода можно отнести отсутствие хлорорганических производных в реакционной массе, а основной недостаток катализатора – его низкая стабильность. Так, через 4 ч работы катализатора, селективность снижается до

91.5% при выходе – 43.7%. После 48 ч работы выход МЭК уменьшается в 3 раза.

В работе [45] описывается катализатор на основе PdSO_4 , VOSO_4 и серной кислоты. В качестве носителя применяется активированный уголь Kraray GC с удельной поверхностью $1650 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром гранул 1.7-3.5 мм. Катализатор готовится методом пропитки носителя (предварительно обработанного разбавленным раствором серной кислоты и высушенного при температуре 60°C в течение 15ч) раствором PdCl_2 в 0.5н HCl и раствором VOSO_4 . Удельная производительность катализатора ($t=115^\circ\text{C}$ и $P=1\text{атм}$) при соотношении $\text{PdSO}_4:\text{VOSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ равном 1:10:(5-15) составляет 30 моль МЭК/(г-атом Pd·ч). Селективность образования МЭК 95% при конверсии 12.6%. Увеличение соотношения $\text{PdSO}_4:\text{VOSO}_4$ приводит к повышению количества побочных продуктов (ацетальдегид, уксусная кислота). Было экспериментально доказано, что побочные продукты получаются в результате вторичного окисления МЭК, а втор-бутиловый спирт, в результате гидратации н-бутенов, катализируемой серной кислотой. Увеличение температуры до $150\text{-}170^\circ\text{C}$ также приводит к уменьшению селективности образования МЭК и значительно снижает активность катализатора.

С целью повышения селективности образования МЭК в работе [27] был предложен катализатор на основе комплексных соединений родия, палладия, меди. В качестве носителя катализатора применяют оксид алюминия, кремнезем, оксид магния, активированный уголь. Наилучшие результаты были получены при составе катализатора $\text{Pd}:\text{Cu}:\text{Cl}=1:8:10$ и температуре 105°C . Селективность по МЭК составляет 98%.

В [46] описывается катализатор на основе PdCl_2 и CaCl_2 . Носителем для катализатора служит активированный уголь типа “Supersorbon”. При составе катализатора $\text{Pd}:\text{Ca}=8:9$ и температуре 105°C выход МЭК составил 1.9%.

Известны работы [47] по окислению н-бутенов в МЭК на гетерогенных катализаторах, не содержащих палладия. В качестве катализаторов применяли, как правило, молибденсодержащие окисные системы с активирующими добавками. В случае окисления н-бутенов на катализаторе, содержащем $\text{SnO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MoO}_3$ на носителях, при конверсии 5% селективность по МЭК составляет 30-38%. Побочными продуктами являются CO , CO_2 , уксусная кислота, ацетальдегид, кокс и другие.

Основным недостатком как гетерогенных, так и гомогенных бесхлоридных катализаторов являются низкая стабильность и низкая удельная производительность, высокие энергетические затраты на стадии регенерации катализатора при работе в режиме нестационарного катализа.

1.1.1.5 Совместное получение уксусной кислоты и МЭК окислением н-бутана

Преимущество данного метода от других заключается в том, что в качестве исходного сырья используется н-бутан.

Частично МЭК может быть получен в промышленности как побочный продукт процесса окисления бутана кислородом воздуха в уксусную кислоту. В начале 70-х годов в США таким способом получали около 30% от общего количества произведенного МЭК [48].

Механизм образования продуктов жидкофазного окисления н-бутана (уксусной кислоты, МЭК, муравьиной кислоты, этилацетата, а также ацетальдегида, спиртов, CO_2 и других соединений) достаточно хорошо изучен. Окисление бутана в уксусную кислоту и МЭК проводят при 150-225°C и давлении 50-60 кгс/см² в присутствии солей переходных металлов, при этом выход МЭК составляет 13-17%. Фирма Union Carbide, например, получает таким образом в год 227 тыс. тонн уксусной кислоты, 36 тыс. тонн МЭК и 23 тыс. тонн муравьиной кислоты [49].

В работе [50] предлагается использовать в качестве катализатора окисления бутана галоидные порфириновые комплексы хрома. Процесс проводят в жидкой фазе при температуре 100-170⁰С и давлении 0.3-7.0МПа в растворителе (бензол, ацетонитрил, метилацетат). Селективность по МЭК составляет 65%.

Другим направлением окисления бутана в МЭК является применение в качестве катализатора гетерополикислот состава $H_{11}PMo_4V_8O_{40}$, $H_9PMo_6V_6O_{40}$ и $H_7PMo_8V_4O_{40}$. Селективность по МЭК достигает 11-15%, по втор-бутанолу 84-87% [51].

Жидкофазное окисление углеводородов, в частности, н-бутана в уксусную кислоту и МЭК, относится к химически сложным процессам, для реализации которых требуются сложные схемы разделения реакционной массы с выделением товарных продуктов, тем не менее, является экономически рентабельным.

1.1.1.6 Альтернативные способы получения МЭК

Одним из источников сырья для получения МЭК может служить изомаляный альдегид - побочный продукт гидроформилирования пропилена при получении масляного альдегида.

Изомеризацию изомаляного альдегида в МЭК, как правило, осуществляют на твердых кислых катализаторах в газовой фазе при 350-500⁰С и атмосферном давлении; соотношение альдегид:вода составляет 1:(3-30) моль/моль. При изомеризации без водяного пара резко снижаются активность и селективность катализаторов. Известен способ получения МЭК изомеризацией изомаляного альдегида в паровой фазе при 200-600⁰С в смеси с водяным паром. В работе [52] было предложено в качестве катализатора использовать η-окись алюминия. Наилучшие результаты были получены при температуре 445⁰С и мольном соотношении изомаляный альдегид: вода =1:10. Селективность составила 35.3%, а конверсия

н-бутенов за один проход 20.7%. В работе [53] описывается катализатор на основе фосфорной кислоты (5-40%) на носителе. В качестве носителей применяют алюмосиликаты типа Nalcat, S-90, S-46, Durabead 1, Grade 980 в виде шариков, колец или таблеток. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве носителя Nalcat. Конверсия изомаляного альдегида за один проход составляет 37.4%, выход МЭК 65%.

За счет модификации алюмосиликатного катализатора оксидом бора (III) и увеличения расхода водяного пара (соотношение H_2O :альдегид равно 16:1 моль/моль) выход МЭК удалось повысить до 80-85% при конверсии исходного сырья 30% [38]. Было показано, что максимального выхода МЭК можно добиться при соотношении алюмосиликат: B_2O_3 равном 9:1. Побочно образуются продукты конденсации и разложения изомаляного альдегида - высокомолекулярные соединения, насыщенные и ненасыщенные углеводороды с числом атомов углерода C_2 - C_4 , амилены, дивинил, CO , CO_2 , H_2O и другие соединения. На катализаторе через непродолжительное время (~1ч) отлагается кокс, который удаляют окислительной регенерацией при 500-550°C.

Для увеличения выхода МЭК был предложен катализатор на основе фтористого цинка (10-16% вес.), нанесенного на силикагель или пемзу. Так при температуре 300-500°C и весовом соотношении изомаляный альдегид : водяной пар, равном 1:(1-4) при скорости подачи изомаляного альдегида 0.5-2 ч⁻¹ выход МЭК составляет 93-97% [54].

Хорошие результаты дает использование в качестве катализаторов соединений типа $Mo_5Cu_4SnO_x$ на алюмосиликате [55], имеющих следующий химический состав: 30% ($Mo_5Cu_4SnO_x$), 52.5% SiO_2 , 17.5% Al_2O_3 . Селективность образования МЭК не превышает 60-70% при конверсии изомаляного альдегида 80-100% (температура процесса 450°C, время пребывания в реакторе 5 с).

Однако способ получения МЭК изомеризацией изомаляного альдегида не является перспективным, с точки зрения промышленной реали-

зации из-за невысокой селективности процесса; трудности выделения МЭК из-за образования в большом количестве побочных продуктов, загрязняющих сточные воды и приводящих к образованию газовых выбросов в атмосферу, а также жесткими условиями ведения процесса. Кроме того, выбор изомаляного альдегида в качестве сырья для получения МЭК не совсем удачен, так как на базе изомаляного альдегида в последнее время разрабатываются процессы получения изобутирата аммония (консерванта кормов для сельского хозяйства) и неопентилгликоля (2,2-диметил-1,3-пропандиола), для которых изомаляный альдегид является единственным сырьем.

Процесс трехстадийного процесса получения бутанола-1 карбонилированием пропилена устарел. Поэтому было предложено [56] гидрировать, образующийся на первой стадии получения бутанола-1, альдоль до 1,3-бутандиола с целью его дальнейшего превращения в МЭК.

В качестве катализаторов можно использовать металлы на носителях [57], а также гомогенные катализаторы, такие как $\text{RhCl}_3(\text{PPh})_3$. Процесс получения МЭК из 1,3-бутандиола сопровождается протеканием ряда побочных реакций [56-57] дегидрирования 1,3-бутандиола до 3-кетобутандиола и далее до метилвинилкетона, который, вступая во взаимодействие с выделившимся водородом, превращается в МЭК.

Согласно некоторым работам МЭК можно получать дегидратацией 2,3-бутандиола [58]. Процесс проводят в реакторе колонного типа при 73-80°C, используя в качестве катализатора серную кислоту (5-10%). Степень превращения 2,3-бутандиола составляет 90%.

В работах [59-61] предлагается проводить синтез МЭК из ацетальдегида и этилена. Процесс основан на жидкофазной радикальной реакции присоединения ацетальдегида к этилену. Инициаторами свободнорадикального алкилирования альдегидов олефинами служат кислород [59-61] или перекись бензоила [60-62], катализаторами - соли металлов переменной валентности (Co, Mn). В качестве побочных продуктов образуются

высшие метилалкилкетоны. С целью подавления побочной реакции образования высших кетонов, ацетальдегид берут в избытке при соотношении ацетальдегида к этилену (3.5-10):1 моль/моль. Концентрацию кислорода в реакторе поддерживают равной 1-10% (об.) [59-61]. Селективность достигает 90-95% при конверсии этилена 18-20% [59]. При использовании каталитической системы CoAc_2 -N-бромсукцинимид-KBr [61-63] за 10 ч при 20°C конверсия этилена составила 34%; селективность образования МЭК при этом достигает 80%; побочно образуются гексанон-2, октанон-2, деканон-2, додеканон-2.

При наличии в системе кислорода, являющегося инициатором процесса, неизбежно образуется уксусная кислота в сравнимых с МЭК количествах (0.2-0.5 кг на 1 кг МЭК).

С целью увеличения безопасности процесса предлагалось в работе [64] вместо кислорода использовать гидроперекись (α -гидроксиперацетат) и соли металлов переменной валентности. При этом селективность превращения этилена в МЭК составляет 70-80%. Однако при гидроперекисном иницировании значительно увеличиваются расход инициатора на 1 т МЭК, а также выход побочных продуктов в результате взаимодействия гидроперекиси с ацетальдегидом и этиленом.

Процесс получения МЭК алкилированием ацетальдегида этиленом с использованием в качестве инициатора кислорода или гидроперекисей довольно сложно реализовать в промышленности, что делает его неперспективным из-за низких значений выхода и селективности, громоздкости схемы разделения (необходимости направления на рецикл большого количества побочных продуктов и непревращенного сырья), использования ацетальдегида.

1.1.2 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

ФРАКЦИИ C₆-C₁₄

Области применения спиртов фракции C₆-C₁₄ многочисленны и разнообразны.

Жирные спирты C₆-C₉ применяются в полимерной и лакокрасочной промышленности в качестве растворителей лаков и синтетических мочевино- и меламиноформальдегидных смол, при эмульсионной полимеризации мономеров; в горнорудной промышленности в качестве флотореагентов (при обогащении металлов и угля, обеспечивающих меньший расход вспомогательных веществ и высокую селективность), растворителей и антипенивателей; в металлургической промышленности для избирательной экстракции солей металлов из водных растворов, как реагенты для создания защитных покрытий; в производстве топлив и смазочных материалов из нефти в качестве пеногасителей; в сельском хозяйстве как добавки к гербицидам и фунгицидам для увеличения их эффективности; в текстильной и кожевенной промышленности для придания эластичности, в качестве пеногасителей; в косметической промышленности как компоненты парфюмерных композиций [65-68].

Широкое применение спирты C₆-C₉ находят в производстве сложных эфиров двухосновных кислот (фталевая, себациновая, адипиновая) - пластификаторов для виниловых полимеров, в большей степени, для поливинилхлорида, а также для поливинилацетата, поливинилбутираля, поливинилацетата и др. Использование смеси, а не индивидуальных спиртов C₆-C₉ нисколько не ухудшает качество получаемых на их основе продуктов. Однако следует отметить, что требования к чистоте фракции спиртов для производства пластификаторов достаточно высоки. Пластификаторы на основе смеси спиртов C₆-C₉ обеспечивают такое же качество поливинилхлоридного пластиката, как и пластификаторы на основе 2-этилгексилового спирта. Кроме того, для производства пластификаторов

могут применяться азелаиновая, олеиновая, стеариновая и др. кислоты. Наиболее распространены в настоящее время пластификаторы на основе фталевой кислоты. Фталаты жирных спиртов C_6-C_9 придают полимерам хорошие показатели по морозостойкости. В последнее время имеется тенденция использования композиции из нескольких пластификаторов для получения оптимальных свойств пластика. При применении в качестве пластификатора низкомолекулярных сложных эфиров (до 12 атомов углерода) с уменьшением числа атомов углерода в спиртовом остатке их пластифицирующая способность увеличивается и улучшается эластичность и морозостойкость пленок [69-71]. На данный момент широкое применение находят следующие марки пластификаторов: Palatinol 810P, Palatinol 610P, Palatinol 911P, Palatinol 810TM, Palatinol 810TM-I, Palatinol 610TM (BASF Corp.), PX 306, PX 316 (Aristech Chemical Corp.), Jayflex L9P (Exxon Mobil Chemical).

Кроме того, для полимерной промышленности на основе спиртов C_6-C_9 могут быть получены стабилизирующие добавки, придающие полимерному материалу огнестойкость и устойчивость к воздействию окислителей, УФ-излучения, высоким температурам, а также вещества, инициирующие процесс полимеризации [72,73]. Важное значение спирты C_6-C_9 имеют для нефтеперерабатывающей промышленности, поскольку на их основе могут быть получены разнообразные присадки к смазочным маслам (полиалкилметакрилаты) и топливам (алкилнитраты и диалкиловые эфиры), в частности, цетаноповышающие и улучшающие низкотемпературные свойства дизельных топлив, смазывающие и гидравлические жидкости [74-78]. Из спиртов C_6-C_9 при взаимодействии с оксидом этилена и фосфорной кислотой получают соответственно ряд ценных растворителей и полупродуктов (целлозольвы, карбитолы) и поверхностно-активных веществ [65,66]. На данный момент в мире производятся следующие торговые марки ПАВ на основе жирных спиртов C_6-C_9 : Neoxalin NHX 63 (Chemische Fabrik Scharer & Schlapfer AG), Glucopon 215 CS UP (Cognis), BrijO2,

BrijO10, BrijO20, BrijO3, BrijO5 (Croda), ODA 2-30 (Shree Vallbh Chemical, Rimpro), а также ПАВ с этоксильными и пропоксильными группами производства Cognis IP Management GmbH и антиобледеватели производства Spray Nine Corporation.

Высшие жирные спирты фракции C_{10} - C_{14} применяются как в качестве готового продукта, так и в качестве исходного сырья для получения разнообразной химической продукции. ВЖС используются как флотореагенты, избирательные экстрагенты солей тяжелых металлов из водных растворов, растворители лакокрасочных материалов, синтетических смол, как депрессоры испарения воды с поверхности водоемов, компоненты пеногасителей в процессах выпаривания и брожения, ускорители вулканизации, текстильно-вспомогательные вещества, компоненты косметических средств. Высшие жирные спирты также являются исходным сырьем для получения анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ), пластификаторов, присадок к моторным маслам и топливам, а также для получения оксидов третичных аминов - ингибиторов коррозии. Синтезированные на основе ВЖС неионогенные ПАВ, имеют широкое применение в целлюлозно-бумажной, металлообрабатывающей, нефтедобывающей, текстильной, лакокрасочной, обувной промышленности, в производстве пестицидов, удобрений, пластификаторов и строительных материалов. Перспективно применение ВЖС для синтеза аклилсульфонатов, широко применяющихся в синтетических моющих средствах.

Перечисленные направления применения жирных спиртов C_6 - C_{14} свидетельствуют об их исключительной роли в развитии многих отраслей промышленности, что объясняет постоянный рост объема их производства.

Мировые производственные мощности натуральных и синтетических высших жирных спиртов фракций C_{10} и выше в 2008 году оценивались величиной порядка 2.6 млн. т/год. Около 50% мировых производственных мощностей базируется на натуральном сырье и около 50% – на нефтехимическом. В региональном аспекте процентное соотношение

мощностей на базе натурального и синтетического сырья выглядит иным образом. В США на синтетические жирные спирты вышеуказанных фракций приходится 70% общих мощностей. Крупнейшими производителями синтетических спиртов являлись такие компании, как Shell Chemical – 250 тыс. т/год (оксосинтезом из линейных α -олефинов, полученных по SHOP процессу), BP Amoco – 95 тыс. т/год (алюминийорганическим синтезом по Eral-процессу), Condea Vista – 68 тыс. т/год (алюминийорганическим синтезом из этилена по Alfol-процессу) [79].

В Западной Европе около 50% производственных мощностей предназначены для работы с натуральным сырьем. Крупнейшим производителем натуральных и синтетических высших жирных спиртов является компания Condea (мощность 250 тыс. т/год), которая использует в своем производстве две промышленные технологии получения синтетических спиртов: алюминийорганический синтез из этилена и оксосинтез из олефинов. Другие европейские производители синтетических жирных спиртов, такие как BASF, ICI, Exxon и Shell, используют преимущественно технологию оксосинтеза.

В Азии доля производственных мощностей, работающих на натуральном сырье, составляла 60%. Основными производителями синтетических спиртов являются Mitsubishi и Fushun (метод оксосинтеза), и Jilin (алюминийорганическим синтезом) [79].

В настоящее время, несмотря на замедление экономического развития в США, странах Восточной и Юго-Восточной Азии, а также ослабления экономики в странах Западной Европы, рынок жирных спиртов, благодаря стабильному спросу со стороны отрасли моющих средств и средств личной гигиены, остается относительно стабильным. Мировой спрос по некоторым оценкам будет расти и к 2015 году составит 2.8 млн. тонн [79].

Основными тенденциями развития технологий получения жирных спиртов C_6 - C_{14} является поиск новых источников сырья, дизайн новых каталитических систем, позволяющих проводить процесс при мягких усло-

виях, сокращение использования вспомогательных компонентов, уменьшение числа стадий процесса. На территории Российской Федерации на данный момент действующих производств жирных спиртов C_6-C_{14} нет, потребность в них удовлетворяется за счет импорта.

1.1.2.1 Каталитическое гидрирование жирных кислот и их сложных эфиров

Одним из основных способов получения жирных спиртов различного строения с различным числом атомов углерода в цепи в настоящее время является каталитическое гидрирование синтетических жирных кислот и их эфиров. На данный момент основными производителями спиртов C_6-C_{14} по описываемому способу являются Procter and Gamble (каталитическое гидрирование природных масел и жиров), Procter and Gamble, Henkel, Kao Corp. (гидрирование метиловых эфиров жирных кислот с использованием суспендированного катализатора), Henkel, Synfina-Oleofina (гидрирование метиловых эфиров жирных кислот в газовой фазе с использованием стационарного медь-хромового катализатора), Lurgi (гидрирование синтетических кислот с суспендированным медь-хромовым катализатором). Кроме того, подобные процессы реализованы компаниями Atochem SA, Socochem, Colgate (каталитическое гидрирование синтетических кислот с использованием стационарного катализатора), Atul, Aegis, Condea, Marchon, NJChemical, Sinopet (каталитическое гидрирование эфиров синтетических кислот) [65,66,80].

В качестве основных катализаторов описываемых процессов чаще всего применяются оксидные медь-хромовые или медь-цинковые каталитические системы, модифицированные определенным образом для каждого конкретного процесса. Селективность, активность и долговечность катализатора зависят от способа получения каталитической системы. Для увеличения стабильности катализатора в условия процесса, выхода целе-

вых продуктов, а также скорости процесса в качестве промоторов вводятся оксиды бария, магния, кальция для увеличения механической прочности – двуокись кремния [66, 81,82].

В качестве сырья для данного способа могут использоваться как природные триглицериды масел, жиров и восков, так и синтетические жирные кислоты и их производные – сложные метиловые и бутиловые эфиры. Большое количество реализованных на данный момент процессов с суспендированным катализатором основано на использовании природного сырья, поскольку такой способ характеризуется меньшей капиталоемкостью, меньшими эксплуатационными затратами вследствие отсутствия стадии гидролиза, переэтерификации, этерификации, очистки эфиров и др. Однако следует отметить, что прямое гидрирование триглицеридов сопряжено с рядом трудностей, а именно, с побочным образованием глицерина и его последующим гидрированием до пропиленгликоля и пропандиола, являющихся каталитическими ядами [83]. Поэтому в данном случае необходимо своевременное выделение глицерина из смеси с кислотами и эфирами. Используемые в качестве сырья насыщенные синтетические жирные кислоты могут быть получены из природного сырья – масел и жиров в процессе их расщепления и последующего отделения ненасыщенных кислот. Эфиры жирных кислот также могут быть получены из природного сырья в процессах переэтерификации, либо из синтетических жирных кислот в процессе этерификации. Этерификация синтетических кислот бутиловым спиртом проводится при температуре 180-200 °С и давлении 0.6-2.0 МПа в непрерывных или периодических условиях в реакторах-этерификаторах, метиловым спиртом – при температуре 115-130 °С в колпачковых тарельчатых колоннах, либо термическим методом при температурах 250-320 °С и давлениях 1-30 МПа. В качестве катализатора процесса этерификации могут быть использованы кислотные катализаторы – серная кислота, катиониты [80]. Кроме того, метиловые эфиры синтетических жирных кислот могут быть получены прямой переэтерификацией тригли-

церидов метанолом в присутствии кислотных (серной кислоты) или щелочных катализаторов (оксиды магния, кальция, метилат натрия). Процесс может осуществляться как в периодических условиях, так и в непрерывных, при температуре кипения метанола, с использованием избытка метанола по отношению к триглицериду. Сильно разветвленный углеродный скелет исходных синтетических кислот или их эфиров создает некоторые трудности при использовании продуктов гидрирования в производстве синтетических моющих средств и пластификаторов [84].

Для получения спиртов C_6-C_{14} в процессах каталитического гидрирования в качестве сырья применяют чаще всего метиловые и бутиловые эфиры соответствующих кислот. Гидрирование бутиловых эфиров реализовано в больших масштабах, однако при использовании метиловых эфиров селективность образования соответствующих целевых спиртов выше. Прямое гидрирование триглицеридов и восков реализовано в небольших масштабах, использование в качестве сырья свободных синтетических кислот имеет тенденцию к увеличению [80].

Очистка целевых спиртов от побочно образующихся продуктов глубокого гидрирования – углеводов обычно проводится методами азеотропной ректификации, где в качестве азеотропобразующего компонента используют низшие спирты, а также экстракции с использованием в качестве экстрагентов этиленгликоля, диэтиленгликоля и других полярных растворителей [80,85].

Гидрирование сложных эфиров с суспендированным медь-хромовым катализатором осуществляется при температуре 300-350 °С при давлении водорода до 30 МПа. Катализатор подается в реакционную массу в виде 20-25 % суспензии в гидрогенизате при помощи специального шламового насоса. Для нормального протекания процесса поддерживается 10-15 кратный избыток водорода. Степень конверсии сырья достигает 95-99 %. Основными недостатками суспензионного гидрирования эфиров жирных кислот являются сложность аппаратного оформления на стадии пригото-

ления суспензии катализатора и его отделения от реакционной массы; эрозия оборудования; большой расход катализатора на тонну товарного продукта; низкий выход целевых спиртов; низкое качество получаемого продукта, поскольку целевые спирты содержат примеси исходных веществ и побочных продуктов [80].

Жирные спирты могут быть получены гидрированием метиловых эфиров жирных кислот в присутствии суспендированного гетерогенного катализатора при давлениях 21-31 МПа, температурах 250-300 °С и мольном отношении водород/исходное сырье, равном 30, при этом конверсия исходного сырья поддерживается на уровне 90-98 %. В качестве реакторов используют пустотелые колонны, заполненные реакционной массой. Свежий порошкообразный катализатор суспендируется в продуктах реакции – жирных спиртах и смешивается с рециркулирующей суспензией катализатора, после чего подается в первый из четырех реакторов батареи в количестве, не превышающем 3 % от массы исходного сырья. Побочно образующиеся в ходе переэтерификации исходных метиловых эфиров жирных кислот сложные эфиры удаляются из реакционной массы дистилляцией [81,86].

Введение кобальта в медь-цинковую каталитическую систему позволяет проводить процесс жидкофазного или парофазного гидрирования сложных эфиров жирных кислот при температурах 150-350 °С и давлениях 3.5-70 МПа. Причем компоненты каталитической системы могут быть использованы как в виде оксидов, так и в виде гидроксидов, карбонатов и др. [87]. Промотирование оксидного медь-цинкового катализатора гидроксидом или оксидом титана приводит к снижению температуры процесса до 200-280 °С и давления до 3-30 МПа [88].

Парофазное гидрирование смеси метиловых эфиров жирных кислот до целевых жирных спиртов может осуществляться под давлением водорода от 10 до 30 МПа, температурах 160-270 °С при мольном отношении водород:исходное сырье от 10:1 до 500:1. В качестве катализатора процес-

са применяется многокомпонентная система, состоящая из оксидов меди, хрома, соединений марганца, кремния, бария, оксидов переходных металлов, нанесенных на графит с высокой удельной поверхностью [89].

Гидрирование жирных кислот с суспендированным катализатором проводится при температурах порядка 315 °С и давлении 31 МПа. В качестве реактора процесса используется сложный реактор с большим количеством внутренних перегородок и сложноорганизованной системой потоков реагирующих веществ. Особенностью данного процесса, реализованного компанией Lurgi, является осуществление рециркуляции суспензии медь-хромового катализатора в продуктах реакции – жирных спиртах на стадию взаимодействия с жирными кислотами, в результате чего на первом этапе процесса происходит образование соответствующих эфиров жирных кислот. На второй стадии процесса происходит непосредственное гидрирование образующихся сложных эфиров с целевым получением жирных спиртов. Таким образом, данный процесс представляет собой не гидрирование исходных жирных кислот, а гидрирование продуктов взаимодействия исходных жирных кислот с целевыми жирными спиртами. В данном процессе образуется ряд побочных продуктов – альдегиды, углеводороды, сложные эфиры, диалкилэфиры и др. Кроме того, к недостаткам процесса следует отнести низкую устойчивость катализатора в среде жирных кислот, высокий расход катализатора на тонну товарного продукта [84,90].

Гидрирование жирных кислот со стационарным слоем катализатора проводится при температуре 200-400 °С и давлении 20-50 МПа. В качестве катализатора процесса предлагается использовать кислотостойкий медь-хромовый катализатор, модифицированный оксидом кремния [91]. Кислотостойкость медь-хромового оксидного катализатора в процессе гидрирования жирных кислот и их сложных эфиров достигается также за счет введения промотирующих оксидов алюминия, циркония, церия, лантана [92].

Имеются работы [93], в которых в процессах непосредственного гидрирования жирных кислот с целевым получением жирных спиртов предла-

гается использовать каталитическую систему на основе разнообразных соединений рутения, при этом процесс рекомендуется проводить при температурах 90-300 °С и давлениях 20 МПа. Промотирование катализаторов на основе рутения соединениями кобальта, никеля, цинка, кадмия, меди, железа, родия, иридия, палладия, осмия, платины позволяет снизить температуру проведения процесса до 175-300 °С и давление до 3.5-18.5 МПа [94,95]. Также в качестве активного компонента каталитической системы гидрирования жирных кислот используется рений [96]. В качестве вариантов катализаторов гидрирования жирных кислот применяются каталитические системы на основе кобальта с добавлением меди, магния, хрома или их солей и неорганических кислот (в основном, фосфорной). Данные каталитические системы проявляют активность при температурах 120-300 °С и давлениях 5-70 МПа [97]. При использовании катализаторов на основе вольфрама и молибдена, промотированных благородными металлами VIII группы, нанесенных на графит с высокой удельной поверхностью позволяет проводить процесс получения жирных спиртов из соответствующих синтетических жирных кислот при температурах 100-300 °С и давлениях водорода 0.1-1.2 МПа [98,99]. В ряде работ [100] отмечается, что промотирование медь-хромового катализатора солями железа и использование такой каталитической системы в процессе гидрогенизации жирных кислот и их сложных эфиров при температуре 250-300 °С и давлениях 15-30 МПа приводит к значительному увеличению скорости процесса и возможности использования менее жестких условий.

Процесс гидрирования метиловых эфиров жирных кислот со стационарным слоем катализатора проводится при давлениях 20-30 МПа и относительно низких температурах – 200-250 °С [84, 101]. В качестве катализаторов могут быть использованы устойчивые в условиях процесса медь-хромовые, промотированные 3 % марганца, медь-цинковые с оксидом кремния, цинк-хромовые. Расход катализатора на тонну товарного продукта почти в два раза ниже, чем при использовании суспендированного ката-

лизатора. Недостатком данного процесса является образование большого числа побочных продуктов – альдегидов, увеличивающих карбонильное число продуктов, углеводов. Однако качество продуктов, полученных по методу со стационарным катализатором несколько выше, чем для суспензионного процесса.

Промышленный процесс получения синтетических жирных спиртов C₇-C₉ гидрированием бутиловых эфиров соответствующих кислот на стационарном медь-хромовом катализаторе характеризуется многостадийностью, необходимостью рецикла и регенерацией бутилового спирта, что усложняет технологию получения целевых спиртов, ухудшает экономические и технологические характеристики промышленного производства. Для устранения недостатков указанной технологии [102] предлагается проводить процесс прямого гидрирования синтетических жирных кислот фракции C₇-C₉ в спирты под давлением 4.9-29.4 МПа на неподвижном цинк-хромовом катализаторе с размером гранул 1.8-2.0 мм и температуре 280-360 °С. Водород и 90 % исходных кислот находятся в жидкой фазе, т.е. в реакторе постоянно имеется трехфазная система катализатор – жидкие продукты – водород. Авторами установлено, что пребывание продуктов реакции в реакторе в отсутствие водорода является нежелательным, т.к. приводит к их разложению. При времени контакта 1-1.66 ч наблюдается степень превращения кислоты 99.6-99.8 %, селективность в спирты – 98.5-98.7 %. Однако отмечается снижение активности катализатора с течением времени. Для улучшения качества товарных спиртов предлагается подвергать гидрогенизат дополнительной очистке над никель-титан-алюминиевым катализатором. При оптимальной температуре гидроочистки 140-180 °С и давлении 2.0-5.9 МПа наблюдается почти полное устранение примесей карбонильных и ненасыщенных соединений из товарных спиртов.

В настоящее время проводится исследование возможности расширения сырьевой базы для процессов гидрирования. Так, в [103] предлагается

подвергать гидрированию эфиры жирных кислот, содержащихся в воске. Жирные кислоты, содержащиеся в воске, смешиваются с рециркулирующими жирными спиртами, нагреваются и направляются в блок этерификации, которая протекает при атмосферном давлении без использования катализатора. Далее полученные эфиры подвергаются гидрированию в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В ходе процесса получается смесь жирных спиртов, часть которых отправляется на стадию этерификации. Для получения подвергаемых гидрированию эфиров жирных кислот, содержащихся в воске, также предлагается использовать метанол [104]. В этом случае на стадии этерификации получают метиловые эфиры жирных кислот, а гидрирование их протекает под давлением 20-25 МПа и температуре 210 °С в реакторе с неподвижным слоем катализатора. В качестве катализатора процесса гидрирования используется хромит меди.

В целом, достоинством получения жирных спиртов методом гидрирования жирных кислот и их сложных эфиров является возможность использования возобновляемого растительного сырья.

Однако метод имеет ряд существенных недостатков, среди которых основными являются жесткие условия синтеза – высокие температуры и давления, приводящие к высоким энергетическим затратам; необходимость использования большого количества стадий, в т.ч. подготовки сырья и очистки целевых спиртов от нежелательных примесей, сложное аппаратное оформление на стадии выделения катализатора в процессах с суспендированным катализатором; относительно небольшой срок службы катализаторов, вследствие высокой чувствительности к ядам и условиям процесса. В результате себестоимость получаемых по данному методу спиртов имеет относительно высокое значение.

1.1.2.2 Гидроформилирование (оксосинтез) α -олефинов

Реакция гидроформилирования (оксосинтеза) заключается в присоединении оксида углерода (CO) и водорода к α -олефинам по двойной связи с образованием альдегидов, содержащих на один углеродный атом больше, чем в исходном непредельном углеводороде. Получаемые альдегиды затем гидрируют до спиртов. Гидрирование альдегидов частично протекает уже в условиях оксосинтеза, но обычно осуществляется как отдельная стадия. Нередко под оксосинтезом понимают оба процесса – получение альдегидов и гидрирование их в спирты.

Продукты гидроформилирования – это преимущественно первичные спирты, которые в отличие от натуральных спиртов и спиртов алюмоорганического синтеза могут содержать как четное, так и нечетное число углеродных атомов. Кроме того, спирты гидроформилирования могут иметь как линейное, так и разветвленное строение, в зависимости от исходного сырья и от условий процесса, главным образом от типа применяемого катализатора. Даже в случае применения в качестве исходного сырья линейных α -олефинов в продуктах могут содержаться разветвленные спирты с метильной группой во втором положении [66]. Если гидроформилирование идет на классическом кобальтсодержащем катализаторе, то содержание разветвленных спиртов в продуктах может достигать 40-50%, а применение модифицированных катализаторов снижает долю разветвленных спиртов в продуктах реакции до 15-25% [66]. Образование разветвленных спиртов является недостатком процесса.

Для производства высших жирных спиртов методом оксосинтеза применяют технические олефинсодержащие фракции, получаемые полимеризацией низших олефинов или крекингом высокомолекулярных углеводородов [105]. Наиболее широко в качестве сырья используют полимеры и сополимеры олефинов C_2 - C_4 – димеры, тримеры и тетрамеры этилена, пропилена и бутиленов, диизобутилен, гептеновую фракцию [106-109].

Также используются и более сложные углеводородные смеси – продукты вторичной переработки нефти (дистилляты термического крекинга гудронов и деароматизованных фракций) и продукты полукоксования сернистых углей, сланцев [110]. Высокие технико-экономические показатели наблюдаются при использовании в качестве исходного сырья бензинов термического крекинга [111].

В дистиллятах вторичной переработки нефти могут содержаться примеси диеновых, ацетиленовых, алициклических углеводородов, а также сернистых веществ и перекисных соединений, образующихся при окислении непредельных углеводородов. Некоторые из этих примесей тормозят реакцию гидроформилирования, а другие загрязняют целевые спирты, делая их малопригодными для переработки в высококачественные пластификаторы.

Алициклические углеводороды способствуют образованию гидроперекисей, которые легко переходят в ненасыщенные оксосоединения, последние плохо гидрируются и определяют повышенную непредельность спиртов [112]. Сернистые соединения загрязняют товарные спирты и обуславливают необходимость применения катализатора нечувствительного к сере [113]. Таким образом, сырье для гидроформилирования при наличии в нем примесей нуждается в соответствующей подготовке и очистке.

В настоящее время разработаны и используются технологии, основанные на предварительном синтезе исходного сырья для процессов гидроформилирования, что снижает экономические затраты, связанные с очисткой и подготовкой сырья, по сравнению с аналогичными схемами, основанными на использовании продуктов вторичной переработки нефти, термического крекинга бензиновых фракций.

Синтез α -олефинов может проводиться в условиях реакции Фишера–Тропша – в интервале температур от 190 до 240 °С и давлении от 3 до 6.5 МПа [114]. Катализаторы процесса – железо или кобальт на носителе – огнеупорном оксиде (оксид алюминия, двуокись кремния, двуокись титана,

двуокись циркония) [115]. В [116] указывается, что наиболее предпочтительным носителем является двуокись титана.

В промышленных процессах гидроформилирования выделяют следующие стадии: гидроформилирование (оксосинтез), выделение катализатора из реакционной массы и его регенерация, гидрирование альдегидов до спиртов, дистилляция образовавшихся спиртов, гидроочистка спиртов [65]. В различных вариантах процесса гидроформилирования могут отсутствовать одна или две из приведенных стадий, но в целом можно отметить, что способ получения высших жирных спиртов гидроформилированием олефинов – многостадийный процесс.

В настоящее время в мире существуют три основных варианта процесса гидроформилирования, отличающихся типом используемого катализатора и технологическими параметрами [117]:

- классическая технология гидроформилирования с использованием катализатора – гидротетракарбонила кобальта [118,119];
- технология гидроформилирования, разработанная компанией Shell, с применением кобальтсодержащего катализатора, модифицированного фосфоросодержащими лигандами [120,121];
- технология гидроформилирования с использованием родиевых катализаторов [122].

По классической технологии гидроформилирования синтез спиртов осуществляется в две стадии: на первой – получают альдегиды, которые затем на второй стадии гидрируют до спиртов. Процесс оксосинтеза протекает в жидкой фазе при температуре 130-190°C и давлении 20-30 МПа в присутствии кобальтсодержащих катализаторов [123]. Было показано [124], что наилучшими катализаторами являются карбонилы кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{CoH}(\text{CO})_4$, которые образуются при взаимодействии соединений кобальта с синтез-газом непосредственно в реакционной зоне. Методы получения и свойств карбониллов описаны в [125,126]. В качестве

исходных соединений кобальта используют соли кобальта, такие как формиаты, ацетаты или соли карбоновых кислот, являющимися водорастворимыми. Наиболее широко применимым является ацетат кобальта, который используют в виде водного раствора с содержанием кобальта от 0.5 до 3 % (масс) [127]. Соотношение $H_2:CO$ в синтез-газе составляет (1-1.2):1. Реакция экзотермическая, тепловой эффект составляет 125 кДж/моль, поэтому требуется интенсивный отвод тепла из реакционной зоны для избежания местных перегревов, которые приводят к снижению селективности процесса [66]. Образующиеся на первой стадии альдегиды гидрируют затем до спиртов при давлении 5-20 МПа, температуре 150-200 °С с использованием катализаторов, содержащих медь, цинк или никель [66]. Образующийся продукт далее подают на многоступенчатую ректификацию для выделения товарных фракций спиртов. Главным недостатком классической технологии гидроформилирования является недостаточно высокое содержание спиртов линейного строения, всего лишь 40-50 %, остальное – спирты разветвленного строения и побочные продукты.

По технологии, разработанной фирмой Shell, спирты образуются в одну стадию: образующиеся в условиях реакции гидроформилирования альдегиды сразу же гидрируются до спиртов. Процесс проводится при давлении 6-9 МПа и температуре 170–210 °С, соотношение $H_2:CO$ в синтез-газе составляет (2–2.5):1 [66]. В данной технологии используется модифицированный кобальтсодержащий катализатор $Co(CO)_3P(C_4H_9)_3$, который одновременно является катализатором и гидроформилирования, и гидрирования. Наиболее часто кобальтовый катализатор модифицируют фосфорсодержащими лигандами. Такие катализаторы описаны в [128-133]. Широко используются катализаторы, которые основаны на кобальте и монофосфабициклоалкановом лиганде, где атом фосфора замещен на атом водорода. Получение данных катализаторов и их применение в реакции гидроформилирования описано в [129,131]. Содержание катализатора в олефиновой фракции составляет 0.5 %. Главное достоинство используе-

мого модифицированного катализатора заключается в его высокой селективности по отношению к спиртам линейного строения, доля которых составляет 75-85 % [66]. Разветвленные продукты представлены в основном 2-метилизомерами. Вместе с этим вследствие высокой активности катализатора около 10 % исходных олефинов могут прогидрироваться до парафинов, снижая тем самым выход целевого продукта [66]. В целом модифицированные кобальтсодержащие катализаторы более стабильны в работе, обладают повышенной каталитической активностью, чем немодифицированные, заметно увеличивают селективность процесса.

Технология гидроформилирования с применением родиевых катализаторов так же, как и классическая, является двухстадийной: на первой стадии образуются альдегиды, которые затем гидрируются с образованием спиртов. Процесс проводят при температуре 100-120⁰С и давлении в 2-4 МПа [66].

Родиевые катализаторы также используются как модифицированные $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ или $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$, так и немодифицированные $\text{HRh}(\text{CO})_4$. Они вводятся в процесс в виде активных комплексов. Наиболее часто применяются – ацетат родия, октаноат родия, и нонаноат родия с фосфорными лигандами (3 – 50 моль лиганда на 1 моль родия) [122]. Применение модифицированных родиевых катализаторов позволяет повысить скорость и селективность процесса, улучшить качество товарного продукта, по сравнению с процессами, в которых используются кобальтовые катализаторы.

Следует отметить также, что в настоящее время родиевые катализаторы применяются главным образом для получения спиртов фракции $\text{C}_7\text{-C}_9$ [134], использование их для получения более высокомолекулярных спиртов встречается реже.

Катализаторы гидрирования альдегидов в спирты содержат 0.3-15 % (масс.) меди или никеля на носителе (оксиде алюминия или кремния), в качестве промоторов используется 0.05-3.5 % (масс.) хрома и 0.01-1.6 % (масс.) щелочного компонента. Катализатор используют в форме гранул,

шариков или формованных изделий (таблетки, кольца, цилиндры). Перед использованием катализатор активируют, например, нагревом в токе водорода. Гидрирование проводят при давлении 5-20 МПа. В газовой фазе процесс можно осуществлять при пониженном давлении с большим объемом циркулирующего газа. Температура при гидрировании в жидкой или газовой фазе составляет 150-200 °С [135].

В качестве продуктов реакции гидроформилирования кроме целевых альдегидов и спиртов, образуется 5–20 % высококипящих продуктов побочных реакций, таких как альдоли, простые и сложные эфиры, ацетали [65]. Для снижения их содержания в готовом продукте проводят гидроочистку на никельсодержащих катализаторах при температуре 100–180 °С и давлении 1–10 МПа [136].

Важнейшим достоинством гидроформилирования как метода производства высших жирных спиртов является доступность исходного сырья: продуктов переработки нефти, синтез-газа; гибкость технологии – на одних и тех же установках можно использовать различное по составу сырье и, соответственно, получать различные продукты, содержащие от 6 до 22 атомов углерода.

Основные недостатки процесса – высокие энергетические затраты на поддержание технологических параметров процесса гидроформилирования и гидрирования – высокого давления и температуры; многостадийность; сложность аппаратного оформления; дезактивация катализатора, его потери, вследствие уноса с реакционной массой, сложность выделения катализатора из реакционной смеси и его регенерация, отложение металлического катализатора на стенках реакционной аппаратуры. Предъявляемые в ряде случаев высокие требования к качеству исходного сырья обуславливают необходимость его специальной подготовки.

Однако, несмотря на приведенные недостатки, процесс гидроформилирования олефинов в настоящее время является одним из наиболее широко применяемых в промышленности. Данным способом производят до

60 % всех получаемых высших жирных спиртов в мире. Это главный способ получения спиртов в США и Европе.

1.1.2.3 Алюминийорганический синтез высших жирных спиртов

Алюминийорганические соединения приобрели важное значение в промышленности благодаря исследованиям немецкого ученого Циглера [137]. Метод синтеза спиртов через алюминийорганические соединения имеет большое практическое значение, поскольку позволяет получать линейные первичные спирты C_2-C_{30} с четным числом углеродных атомов. Образующиеся спирты легко можно разделить на индивидуальные компоненты.

Алюмоорганический синтез жирных спиртов состоит из трех последовательных стадий:

1. Синтез высших алюминийтриалкилов, который может быть осуществлен несколькими способами (прямой синтез из α -олефинов, водорода и металлического алюминия; переалкилирование триалкилалюминия α -олефинами; метод полимеризации этилена с триэтилалюминием) [137-139].

Для ускорения процессов получения алюминийтриалкилов и увеличения выхода целевых продуктов в реакционную смесь вводят различные добавки, такие как галоидалкилы, диалкилалюминийгидриды, гидриды щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Окисление высших алюминийтриалкилов чистым кислородом, кислородсодержащими газами или кислородом воздуха при 0-100 °С с образованием алкоголятов алюминия [140,141].

На стадии окисления высших алюминийтриалкилов основной трудностью является высокая реакционная способность образующихся алкоголятов алюминия при контакте с влагой, а результате чего алкоголяты легко превращаются в соответствующие спирты и гидроксид алюминия. Для ус-

корения процесса окисления высших алюминийтриалкилов и увеличения выхода алкоголятов реакционную смесь разбавляют следующими растворителями: алифатическими углеводородами, бензолом, толуолом, ксилолом, галоидалкилами и др.

3. Гидролиз алкоголятов алюминия до спиртов различными минеральными и органическими кислотами, водой, водными растворами спиртов, водным раствором аммиака и др. [142].

Иногда алкогольаты алюминия предварительно обрабатывают нитроалканами с целью экстрагирования нежелательных примесей, так как в процессе гидролиза посторонние примеси приводят к образованию большого количества побочных продуктов. Введение этой стадии предварительной очистки алкоголятов позволяет получать товарные спирты достаточно высокого качества без дополнительных затрат на стадию их очистки.

На данный момент подобный процесс в тех или иных модификациях реализован компаниями Ethyl (Epal-процесс на основе высших α -олефинов), Conoco (Alfol-процесс на основе этилена), Condea Chemie, Vista и др. [143].

Alfol-процесс осуществляется в пять ступеней: взаимодействие порошка алюминия с триэтилалюминием и водородом в среде растворителя – углеводорода при температуре 135 °С и давлении 7 МПа; присоединение этилена к диэтилалюминию при температуре 120 °С и давлении 2 МПа; рост цепи – взаимодействие триэтилалюминия с этиленом при 120 °С и 12 МПа; окисление высших алюминийтриалкилатов при 50 °С и 0.5 МПа; щелочной или кислотный гидролиз сложных эфиров при 90 °С и атмосферном давлении. Две трети получаемого на второй стадии процесса триэтилалюминия подается на стадию гидрирования, а одна треть – на стадию роста цепи. Внедрение молекул этилена в связь Al-C на стадии роста цепи – статистический процесс, приводящий к образованию смеси продуктов с числом атомов углерода от 2 до 26. При необходимости получения того или иного индивидуального продукта или определенной фракции спиртов

необходимо на стадии роста цепи регулировать соотношение триэтилалюминий/этилен и основные параметры процесса (температура, давление). Продукты частичного окисления триалкилалюминия обладают высокой реакционной способностью, поэтому к окислителю, в роли которого выступает воздух, либо разбавленный инертными кислород, предъявляют высокие требования по содержанию влаги. Перед стадией гидролиза необходимо удалить растворитель из реакционной массы. В процессах, реализованных компанией Coposo, гидролиз осуществляется в нейтральной среде. В качестве побочных продуктов Alfol-процесса образуется небольшое количество олефинов, алканов, гидроксида алюминия и продуктов окисления [144].

Eral-процесс также осуществляется в пять ступеней, идентичных Alfol-процессу, однако на стадии роста цепи триэтилалюминий переалкилируют высшими α -олефинами C_4 - C_{10} на первой стадии при температуре $290\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 3.5 МПа и C_{12} - C_{18} на второй стадии при $200\text{ }^\circ\text{C}$ и 35 кПа [143].

В качестве исходного компонента в обоих процессах используется триэтилалюминий, который может быть получен одно- и двухстадийным способом. Основная трудность на стадии получения триэтилалюминия – измельчение алюминия до частиц размером 5 - 10 мкм и сохранение его активности. На данной стадии процесса происходит частый износ мельничного оборудования, а также падение активности порошка алюминия вследствие образования устойчивой оксидной пленки [138].

Для получения жирных спиртов C_6 - C_9 предпочтительно использование Alfol-процесса [144].

Несомненным достоинством описываемого метода является возможность получения высокочистых первичных высших жирных спиртов или их фракций заданного состава на основе относительно дешевого сырья – нефтяного этилена.

Однако метод характеризуется существенными недостатками, среди которых основными являются: использование токсичного, огнеопасного сырья – органических соединений алюминия, образование большого количества побочных продуктов (низших и высших спиртов), жесткие условия процесса – высокая температура и давление, многостадийность, необходимость использования большого числа вспомогательных веществ, использование сложного и дорогого оборудования, необходимость его частой замены вследствие использования абразивного порошка алюминия. Все эти недостатки в конечном итоге приводят к увеличению себестоимости получаемых продуктов.

1.1.2.4 Окисление n-алканов кислородом воздуха

В основе метода лежит реакция окисления алканов C_{10} - C_{20} молекулярным кислородом в жидкой фазе. Процесс осуществляется при атмосферном давлении и температуре 150-250 °С с добавкой борной кислоты в количестве 5% (масс). Содержание кислорода в окислительной смеси составляет 3.0-4.5 % (об). Степень превращения исходных углеводородов составляет не более 20 % [66]. Данным способом получают вторичные спирты с различным положением гидроксильной группы в углеродной цепи. В качестве побочных продуктов образуются кетоны, кислоты, сложные эфиры и другие кислородсодержащие соединения [65].

Изучение механизма жидкофазного окисления алканов в присутствии борной кислоты и других добавок, начатые А.Н. Башкировым в 1946 году открыли новые возможности для управления этой сложной многостадийной реакцией [145-147].

Исследование окислительных превращений высших алифатических спиртов с различным положением гидроксильной группы в молекуле показало, что они обладают относительно высокой реакционной способностью. Окисление спиртов по гидроксильной группе протекает в 15-20 раз быст-

рее, чем по метиленовым группам, и в случае вторичных спиртов приводит к образованию главным образом кетонов [148,149]. При дальнейшем окислении кетонов получают продукты более глубокого окисления - кислоты, сложные эфиры, оксикислоты и лактоны [150]. При образовании кислот может происходить разрыв углеродного скелета исходной молекулы, поэтому карбоксилсодержащие продукты окисления алифатических углеводов по молекулярному весу могут значительно отличаться от исходного углеводорода [151].

В качестве исходного сырья используются алканы нормального строения, выделенные из нефтяных фракций и продуктов переработки углей, или синтетические алканы, полученные из синтез-газа по методу Фишера-Тропша [65]. Одним из основных требований, предъявляемых к сырью, является практически полное отсутствие ароматических углеводородов, так как их следовые количества сильно тормозят процесс окисления в присутствии борной кислоты [152].

Всем перечисленным требованиям вполне удовлетворяют жидкие парафины нормального строения, полученные депарафинизацией деароматизированных дизельных топлив.

Положительная роль борной кислоты связана с ее способностью этерифицировать образующиеся спирты, переводя их в менее реакционноспособные соединения. Вводимая в реакционную массу борная кислота не только препятствует дальнейшему окислению спиртов, но и является катализатором процесса - введение борной кислоты или ее соединений приводит к изменению концентрации промежуточных соединений и радикалов в зоне реакции и изменению скорости окисления [153, 154]. В качестве этерифицирующего агента используют непосредственно борную кислоту (борная, метаборная, безводная борная кислота), борный ангидрид, эфиры борной кислоты или их смеси [155-158]. Окисление высших алканов проводят при атмосферном давлении и температуре 120-250 °С по периодической или непрерывной схеме в течение 2-5 часов в барботажных реакторах

или каскаде реакторов с интенсивным массообменом [155,156,158,159]. Спирты накапливаются в реакционной зоне в виде борнокислых эфиров – алкилборатов, которые после отгонки не прореагировавших углеводов гидролизуют. Выделившиеся спирты подвергают очистке и дистилляции. Получаемые спирты имеют то же число атомов углерода в молекуле, что и исходные углеводороды. Это преимущественно вторичные спирты с различным положением гидроксильной группы в углеродной цепи.

В ходе процесса окисления очень часто происходит комкование и осаждение борной кислоты из реакционной массы, что приводит к снижению выхода спиртов. Для устранения этого явления и поддержания борных катализаторов в суспендированном состоянии используются инициаторы, такие как аммиак, амины, азотсодержащие гетероциклические основания, их соли и производные [160]. Молярное отношение инициатора и катализатора берется в пределах от 0.0001:1 до 1:1 [160,161]. Введение в реакционную смесь различных добавок (высшие гликоли или их борсодержащие производные) повышает качество целевого продукта и уменьшает расход катализатора [157].

В целом отличия схем получения высших жирных спиртов данным способом заключаются в разнообразных технологических приемах, позволяющих увеличить степень превращения исходного сырья, селективность и выход по целевым спиртам, повысить качество готовой продукции, упростить технологическую схему за счет исключения отдельных стадий или их объединения. Достижимая степень превращения исходного сырья в лучшем случае не превышает 20 %, а селективность 60-70 %. Получаемые спирты, как правило, имеют низкое качество для дальнейшего использования, например для получения пластификаторов, и поэтому требуют дополнительной очистки от присутствующих в них непрореагировавших углеводов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров и других продуктов глубокого окисления [162].

К достоинствам метода получения высших жирных спиртов окислением высших алканов кислородом в присутствии борной кислоты или ее соединений можно отнести простоту технологических схем и оборудования, доступность сырья для крупнотоннажного производства.

Недостатками данного способа являются: низкая конверсия исходного сырья, низкий выход и селективность по спиртам, низкое качество получаемых спиртов вследствие присутствия в них различных примесей, большое количество сточных вод, образующихся в ходе гидролиза и многократных промывок.

В настоящее время получение вторичных высших жирных спиртов данным способом осуществляется компаниями Union Carbide Chemical, Japan Catalytic Chemical и BP Chemicals [162]. Большая часть объема производимых вторичных высших жирных спиртов подвергается оксиэтилированию или оксипропилированию для получения неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Интерес к ПАВ на основе вторичных высших жирных спиртов с каждым годом увеличивается. Они имеют ряд существенных достоинств по сравнению с ПАВ на основе первичных спиртов. В Европе и США подобные ПАВ хорошо известны и выпускаются под торговыми марками SOFTANOL и TERGITOL [163].

1.1.2.5 Процессы окисления n-алканов на гетерогенных катализаторах

В последнее время при разработке промышленных процессов получения высших жирных спиртов большое внимание уделяется сокращению энергетических затрат, увеличению экологичности процессов, расширению сырьевой базы и др.

Поэтому в последнее время появляется значительное количество работ, посвященных поиску новых каталитических систем и изучению процессов окисления n-парафинов на различных гетерогенных катализаторах -

каталитически активных модифицированных цеолитах, металлоорганических катализаторах и др.

Так, в [164] сообщается о возможности использования цеолитов состава $p\text{HMO}_2 \cdot q\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, где М – алюминий, галлий или железо, $p = 0-0.05$, $q = 0.0001-0.04$, в качестве катализаторов в процессах окисления парафинов водным раствором пероксида водорода или органическими пероксидами при температурах 0-100 °С. Недостатком такого процесса является низкая селективность образования целевых спиртов (порядка 5 %).

Металлоорганические катализаторы также могут применяться в процессах окисления парафинов кислородом воздуха. В [165] окисление парафинов кислородом воздуха предлагается проводить в присутствии соединений металлов, находящихся в двух различных степенях окисления (red-ox-системы), например, $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$, $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$, $\text{Sn}^{(\text{II})}/\text{Sn}^{(\text{IV})}$ и $\text{V}^{(\text{III})}/\text{V}^{(\text{IV})}$ и восстанавливающих органических агентов – аскорбиновой кислоты, гидразобензола или тиолов. Выход целевого продукта – спирта в таком процессе достаточно низок, кроме того, восстанавливающие органические агенты необходимо использовать в стехиометрических количествах. В качестве восстановителей можно применять системы Zn/H^+ и Fe/H^+ , которые используются в значительно меньшем количестве, но выход спиртов при этом составляет менее 5 % [165]. Каталитическая система $\text{Cu}^{(\text{I})}/\text{Cu}^{(\text{II})}$ используется в процессе окисления алканов кислородом воздуха в [166]. Причем процесс предлагается проводить в присутствии трифторуксусной кислоты. Таким образом, в ходе процесса получают эфиры соответствующих спиртов. В данном случае авторы сообщают, что в ходе процесса спирты связываются с добавляемой кислотой и побочного образования продуктов более глубокого окисления – кетонов и кислот не происходит. Поскольку каталитическая система находится в ионной форме, процесс проводится в электрохимической ячейке с двумя платиновыми электродами. При этом выход спиртов достигает 46 %. Порфириновые комплексы в присутствии платины в качестве сокатализатора использованы в процессе

окисления парафинов кислородом воздуха в работе [165]. Описанная каталитическая система также содержит восстановительную систему Zn/H^+ . Данный процесс характеризуется низким выходом спирта; кроме того порфириновые лиганды нестабильны в присутствии окислителей.

Производные ванадия, такие как ${}^n\text{Bu}_4\text{NVO}_3$ ($\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9-$), VOSO_4 , VCl_3 используются в качестве катализаторов в процессах окисления *n*-парафинов водным раствором пероксида водорода и кислородом воздуха в присутствии растворителя – ацетонитрила [167]. Наибольшую активность указанные катализаторы проявляют в присутствии добавок органических веществ – 2-пиразинкарбоновой кислоты, 2,3-пиразиндикарбоновой кислоты при температурах 20-70 °С. Причем экспериментально установлено, что без таких добавок система « $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ -комплекс ванадия-ацетонитрил» неактивна в процессах окисления алканов. Оптимальное соотношение V:ПКК составляет от 1:4 до 1:10. В качестве окислителя углеводов на ванадиевом катализаторе ${}^n\text{Bu}_4\text{NVO}_3$ также возможно использовать трет-бутил гидропероксид [168]. В этом случае не требуется добавление к каталитической системе 2-пиразинкарбоновой кислоты. Процесс предлагается проводить при температуре 60 °С, в присутствии ацетонитрила. В ходе процессов, описанных в [167,168] с наибольшим выходом образуется алкилгидропероксид, который достаточно медленно затем разлагается с образованием спиртов и кетонов.

В работе [169] описывается фотохимический процесс окисления *n*-парафинов кислородом воздуха. В качестве фотосенсибилизаторов для активации процесса окисления используются порфирины олова (IV) и сурьмы (V). В качестве катализаторов непосредственно процессов окисления углеводов используются порфирины железа (III), рутения или марганца (III). Добавка метилвиологена используется для обеспечения переноса электрона от восстановленного фотосенсибилизатора к катализатору. При этом эффективность процесса не повышается. Кроме кислорода, в процессе окисления могут использоваться йодозобензол, гипохлориты.

В случае использования кислорода в качестве окислителя, необходимо использовать системы для восстановления порфирина железа, который связывает и активирует молекулу кислорода. В качестве таких восстановительных систем чаще всего используют боргидрид натрия, Pt/H⁺, аскорбиновую кислоту или металлический цинк. Обычно процесс проводится в присутствии растворителя – ацетонитрила, в атмосфере кислорода или воздуха. Также к реакционной массе добавляются триэтаноламин и уксусный ангидрид или ангидрид бензойной кислоты. В случае использования описанной выше фотокаталитической системы не удастся достичь достаточно высоких выходов целевых спиртов.

Каталитическая система MeAPO-n (Me – металл, находящихся в двух различных степенях окисления (марганец, железо, кобальт), APO-n – алюмофосфатные молекулярные сита, микропористые кристаллические материалы) также может использоваться в процессах окисления n-алканов различными окислителями – пероксидом водорода, трет-бутил гидропероксидом, кислородом и др. [170]. Процесс предлагается проводить при давлении кислорода порядка 0.4 МПа (с постепенным увеличением до 0.7 МПа) и температуре 130 °С. Недостатком данного способа получения спиртов является необходимость поддерживать низкую конверсию углеводородов (порядка 2-4 % в зависимости от способа приготовления катализатора), поскольку при высокой конверсии наблюдается образование большого количества побочных продуктов. Кроме того, в зависимости от размера пор катализатора, в продуктах реакции образуется различное количество изомерных спиртов. При использовании катализатора с порами относительно небольшого размера окисление происходит преимущественно в положении 1 и 2, а при использовании катализатора с порами относительно большого размера преимущественно в положении 3 и 4 [171].

Окисление n-алканов в соответствующие вторичные спирты может быть осуществлено при использовании в качестве катализатора порфиринов Mn (III) ((salen)Mn^{III}Cl) [172-174]. При этом предполагается использо-

вать в качестве окислителя йодозобензол, а процесс проводить под давлением азота при комнатной температуре. Катализатор может применяться как в гомогенных условиях, так и наноситься на модифицированные кремнийсодержащие носители с целью проведения процесса на поверхности гетерогенного катализатора. Общий выход спиртов и кетонов в зависимости от типа применяемого катализатора, типа носителя и растворителя варьировался от 6 до 35 %.

Водорастворимые тетракоординированные комплексы меди (II) с использованием этаноламина в качестве лиганда используются в процессах гомогеннокаталитического окисления парафинов нормального строения тетрабутилпероксидом в [175]. Несмотря на удовлетворительные показатели эффективности катализатора (степень превращения углеводов, селективность в спирты), процесс имеет ряд существенных недостатков, присущих всем процессам гомогенного катализа, а именно, сложность выделения катализатора из реакционной массы, невозможность его регенерации и повторного использования.

Жидкофазное окисление алканов трет-бутил гидропероксидом или окислительной системой O_2 /альдегид с целевым получением соответствующих спиртов может проводиться в присутствии каталитической системы Cu/Co – перхлорфталоцианиновый комплекс, нанесенной на модифицированный амино-группами цеолит MCM-41 в мягких условиях (температура 50 °C, атмосферное давление) [176]. Фталоцианиновые комплексы являются дешевыми и эффективными катализаторами окисления, однако имеют существенный недостаток – низкую активность в твердом состоянии и в некоторых растворах, а также сложность капсулирования.

В статье [177] в качестве катализатора процесса гомогенного окисления парафинов в спирты используются водорастворимые комплексы платины. Получение спиртов осуществляется в присутствии сильной кислоты, используемой в качестве растворителя (серная и трифторуксусная кислоты), в качестве окислителя используется кислород воздуха. Основ-

ным недостатком данного процесса является неудовлетворительный выход целевого продукта и использование неэкологичных вспомогательных материалов.

Окисление алканов различными пероксидами (трет-бутил гидропероксид, пероксид водорода) протекает с образованием соответствующих спиртов и кетонов при использовании в качестве катализатора системы $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ /кислота Льюиса (FeCl_3 или $\text{Sc}(\text{OTf})_3$) в присутствии дихлорметана или уксусной кислоты в качестве растворителя [178]. Авторами отмечается, что прибавление небольшого количества кислоты Льюиса к оксоанионным частицам железа, рутения, хрома, марганца значительно увеличивает их активность в процессах окисления алканов. Например, частица $[\text{Os}(\text{N})(\text{O})_3]^-$ в обычных условиях весьма инертна. Но в присутствии FeCl_3 она способна окислять алканы с образованием спиртов и карбонильных соединений. В [178] установлено, что в ходе процесса образуется активный интермедиат состава $[\text{Cl}_4(\text{O})\text{Os}^{\text{VIII}} \equiv \text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}]$. Процесс окисления алканов в присутствии более активного катализатора $[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ /кислота Льюиса (FeCl_3 или $\text{Sc}(\text{OTf})_3$) проводится при комнатной температуре. В качестве продуктов реакции обнаружены спирты, кетоны, хлоралканы. Катализаторы на основе кластеров осмия состава $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})_2^+$ применяются в процессах окисления алканов водным раствором пероксида водорода в соответствующие спирты [179]. В качестве продуктов реакции образуется смесь изомерных спиртов с относительно небольшим выходом. Кроме того, следует отметить, что такой процесс характеризуется высокой токсичностью исходных веществ, используемых для получения катализатора.

В работе [180] в качестве катализатора селективного окисления насыщенных углеводородов в спирты предлагается использовать цирконий-содержащие изоморфные молекулярные сита, в качестве окислителей – водный раствор пероксида водорода концентрацией 10-70 % или различные органические гидропероксиды (трет-бутил гидропероксид, трет-амил гидропероксид, циклогексил гидропероксид, тетралин гидропероксид и

др.), а в качестве растворителя – ацетон или метанол. Процесс проводится при относительно высоких температурах 50-150 °С (при использовании в качестве окислителя пероксида водорода при 100 °С) и давлениях 0.1-10 МПа в жидкой или газовой фазе.

Процесс окисления алканов может осуществляться без растворителя под действием кислорода воздуха на каталитической системе Au/ZSM-5 или Au/MCM-41. Процесс предлагается проводить при температурах 140-180 °С и атмосферном давлении. Также активный компонент (наноструктурированное золото) предлагается наносить на CeO₂ или активированный уголь. В последнем случае существует необходимость использования трет-бутил гидропероксид в качестве инициатора [181].

Катализатор Ti-МММ-1 содержит микропоры (размер менее 1,6 нм) и мезопоры (размер 1.6-200 нм) [182]. Процесс получения спиртов, описанный в [188], осуществляется в автоклаве, при температуре 95 °С и постоянном перемешивании. В качестве растворителя используется ацетон, в качестве окислителя – водный раствор пероксида водорода.

В общем случае методы, основанные на окислении алканов кислородом воздуха, пероксидами и гидропероксидами как на цеолитах, так и на металлокомплексных катализаторах не выходят за рамки лабораторных исследований, хотя некоторые из них представляют значительный интерес для практического внедрения как замену классическим методам синтеза спиртов.

1.1.3 ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТЕХОЛА, ГИДРОХИНОНА И 1,4-БЕНЗОХИНОНА

Гидрохинон и его производные используются в фотографической технике (литография, рентгеновские пленки), резиновой промышленности (N-алкил-п-аминофенолы, диалкил-п-фенилендиамины), как ингибиторы полимеризации (метоксигидрохинон) как промежуточные продукты при получении красителей и пигментов (диметиловый эфир гидрохинона),

антиоксидантов в пищевой промышленности (2-трет-бутил-гидрохинон, 2-трет-бутил-2-метоксифенол), сельскохозяйственных химикатов (Chloroneb, Fluazifop-butyl), модификаторов полимеров, лекарственных препаратов [183-187].

В химической промышленности и сопутствующих отраслях катехол используется в качестве исходного сырья: из него производят гваякол, везатрол, ванилин и его производные. При помощи катехола был освоен синтетический метод получения некоторых разновидностей катехоламина со нейротрансмиттерными и гормональными свойствами, таких как адреналин, эпинефрин, норэпинефрин, допамин. В сельском хозяйстве производные катехола находят применение в виде инсектицидов (Furadan, Baygon (Bayer)). Продукты, полученные путем С-алкилирования катехола, применяются в качестве ингибитора полимеризации при производстве стирола и 1,3-бутадиена. [188,189].

1,4-Бензохинон находит применение в качестве ингибитора полимеризации, при аналитическом определении аминокислот и синтезе некоторых лекарственных препаратов.

Ввиду отсутствия производства гидрохинона в странах СНГ спрос на этот продукт полностью удовлетворяется за счет импорта. Россия импортирует гидрохинон в основном из Франции (Rhodia), а Украина – из Японии (Mitsui Chemicals) и Китая (Lockhart Chemical Co. Ltd). Объем потребления в России в настоящее время составляет 250-300 тонн, а в Украине – 10-20 тонн. [190]. Мировое производство гидрохинона и катехола оценивается на уровне 75 тыс. тонн в год и неуклонно растет, так за 2011-2012 г. Mitsui Chemicals и Rhodia увеличили мощности по производству гидрохинона на 20% [191].

В настоящее время основными промышленными методами получения гидрохинона и катехола являются методы, основанные на окислении диизопропилбензола кислородом воздуха с образованием гидроперекисей с их последующим разложением, окислении фенола водными растворами

пероксида водорода на различных катализаторах, окислении анилина диоксидом марганца в присутствии серной кислоты.

1.1.3.1 Процесс получения гидрохинона окислением анилина

В промышленности гидрохинон получают окислением анилина в среде серной кислоты, преимущественно двуокисью марганца, а затем ведут восстановление полученного 1,4-бензохинона различными восстановителями – железными стружками [192] или водородом. Общий выход гидрохинона по анилину составляет около 85%. Метод позволяет получать гидрохинон высокой чистоты.

Особенно трудоемкой операцией при применении этого метода является выделение 1,4-бензохинона из реакционной смеси, которая содержит, кроме главного продукта реакции 1,4-бензохинона, неорганические соли, продукты побочных и вторичных реакций, а также шлам, содержащий непрореагировавшую двуокись марганца, сульфат марганца.

Утилизация неорганических побочных продуктов (85% от общей массы продуктов) создает серьезную экологическую проблему [185].

1.1.3.2 Процесс получения гидрохинона разложением дигидропероксида п-диизопропилбензола

п-Диизопропилбензол получают путем алкилирования бензола с пропиленом. Очищенный ректификацией п-диизопропилбензол затем превращают в дигидропероксид окислением воздухом в щелочной среде при 80-90 °С. Дигидропероксид выделяется от реакционной смеси путем экстракции или кристаллизации, и затем разлагают до гидрохинона и ацетона в присутствии катализатора - серной кислоты (0.2 -1.0%) при 60-80°С. Общий выход гидрохинона по диизопропилбензолу составляет примерно 80%.

Существуют различные вариации по проведению стадий процесса разложения дигидропероксида п-диизопропилбензола: в хлорорганических растворителях [193,194] и спиртах [195], использование в качестве катализатора анионообменных смол [196], серного ангидрида [197].

Анализ патентной информации показывает, что применение различных модификаций метода разложения дигидропероксида п-диизопропилбензола не решает проблему образования значительных количеств токсичных органических отходов, попутно загрязненных кислотами.

1.1.3.3 Процессы получения гидрохинона и катехола окислением фенола и бензола «зелеными» окислителями

Основной для использования цеолитов в процессах гидроксилирования фенола стало открытие в 1980-х силиката титана (TS-1) - синтетического цеолита из семейства ZSM, где некоторые атомы кремния замещены атомами титана в кристаллической решетке [198].

Так при использовании силиката титана в качестве катализатора гидроксилирования фенола пероксидом водорода при 80⁰С в среде ацетона достигнут суммарный выход катехола и гидрохинона около 88% при соотношении катехол/гидрохинон ~ 1.0 по пероксиду водорода и 96% по выходу по фенолу [199]. Соотношение катехол/гидрохинон может быть увеличено путем проведения реакции в среде трет-бутилового спирта с увеличением соотношения до 3.3 [200].

В настоящее время предложена широкая гамма каталитических систем для реализации процессов окисления фенола: германосиликаты [200], титаносиликаты [201], цирконосиликаты [202] и оксид титана [203], фосфат циркония в среде уксусной кислоты [204], Cu-MCM-41 [205]. Однако ни один из предложенных катализаторов не обеспечивает высокий выход по гидрохинону.

В значительном количестве работ по получению гидрохинона и катехола предлагается использовать макропористые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами (Cu, Co, Mn и Fe). Szostak и его коллеги [206] установили, что замещением ионами переходных металлов атомов алюминия и фосфора в $AlPO_4$ решетке могут быть получены высокоактивные катализаторы гидроксирования фенола водным раствором пероксида водорода. Введение двухвалентных и трехвалентных катионов металлов, таких как Fe, Co или Mn значительно увеличивают конверсию пероксида водорода и внешнюю поверхность катализатора, что приводит к увеличению каталитической активности.

Среди материалов изученных до настоящего времени, только силикат титана обеспечивает наилучшие показатели по селективности использования фенола и пероксида водорода, соотношению получаемых продуктов и возможности регенерации катализатора [207-209]

Другое направление селективного получения гидрохинона и катехола – окисление бензола пероксидом водорода [210] и N_2O [211] при температуре 300-600⁰С на цеолитах различного состава со структурой ZSM-5. Как указано авторами, использование в качестве окислителя N_2O позволяет получать гидрохинон и катехол с высокими выходами, но достаточно высокая температура процесса будет приводить к интенсификации процессов осмоления, дезактивируя катализатор.

Иное направление прямого окисления бензола описывается в работе [212]. Авторы предлагают проводить окисление бензола в присутствии солей меди либо пероксидом водорода, либо кислородом воздуха. В обоих случаях окисление осуществляется через образование радикальных частиц и по определению не может быть высокоселективным. Аналогичная картина наблюдается при окислении фенола реактивом Фентона [213].

1.2 СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОИЗВОДСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Анализируя имеющиеся литературные данные о способах получения МЭК, спиртов C_6 - C_{14} , катехола, гидрохинона, можно сделать следующие выводы: классические технологии получения спиртов, кетонов и полифенолов характеризуются высокими энергетическими затратами, обусловленными жесткими условиями синтеза – высокой температурой и давлением, относительно низкой селективностью образования целевых спиртов и прочими существенными недостатками. С этой точки зрения, использование цеолитов в качестве катализаторов процесса окисления органическими и неорганическими пероксидами является перспективным направлением развития технологий получения спиртов, кетонов и полифенолов.

Наиболее перспективным катализатором окисления в мягких условиях на данный момент является титансодержащий цеолит – силикалит титана (TS-1). Силикалит титана TS-1 проявляет высокой каталитической активность во многих процессах окисления органических веществ с участием пероксида водорода – гидроксировании аренов, окислении n -углеводородов, эпоксидировании олефинов, окислении тиоэфиров, аммоксимировании кетонов и ряде других важных процессах органического синтеза [214-216].

Использование силикалита титана в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления с целевым получением спиртов и кетонов в настоящее время не получило широкого распространения из-за отсутствия научных основ процессов и эффективной каталитической системы, позволяющей организовать непрерывный процесс.

В качестве окислителя в процессах получения спиртов, кетонов и полифенолов предпочтительно использование «экологически чистого», «зеленого» окислителя пероксида водорода, поскольку при его использо-

вании в качестве побочных продуктов образуются только вода и кислород. Кроме того, пероксид водорода может быть получен различными методами с использованием наиболее доступного для каждого производителя сырья.

На данный момент основные объемы пероксида водорода вырабатываются антрахинонным способом. Основными стадиями антрахинонного способа получения пероксида водорода являются: стадия каталитического гидрирования замещенного антрахинона до соответствующего гидрохинона; стадия окисления гидрохинона в антрахинон кислородом с выделением пероксида водорода; стадия экстракции пероксида водорода водой из реакционной массы [217]. Процесс проводится в присутствии растворителей, индивидуальных для каждой ступени. Так, при гидрировании антрахинонов наиболее подходящими являются ароматические неполярные растворители, при окислении гидрохинонов – используются полярные растворители, чаще всего спирты и кетоны. Кроме того, могут использоваться смеси полярных и неполярных растворителей [218-221].

Антрахинонный способ с теми или иными особенностями на каждой из основных стадий реализован компаниями BASF, Degussa, Laporte Chem., Allied Chem. и др.

Стадия гидрирования антрахинонов в соответствующие гидрохиноны отличается для каждого производителя прежде всего типом используемого катализатора гидрирования, а, следовательно, условиями проведения процесса и типом реакционного узла. Так, в процессе BASF, используется суспендированный никель Ренея при 0.2 МПа и 30-36 °С, причем реактор представляет собой емкостной аппарат, снабженный перемешивающими устройствами и фильтрующими элементами [222,223]. В процессе Degussa используются суспендированные каталитические системы на основе палладия, реакционный узел представляет собой совокупность колонных аппаратов, соединенных трубками разного диаметра. В целом, процесс Degussa обладает рядом преимуществ перед процессом BASF: более высо-

кая конверсия водорода, легкость замены и регенерации катализатора [224-227]. На предприятиях Laporte Chem. процесс гидрирования осуществляется с суспендированным палладиевым катализатором в реакторах, снабженных трубками-эрлифтами и фильтрами [228-231]. Кроме того, наиболее простым способом, облегчающим стадию регенерации катализатора, гидрирования антрахинонов является процесс гидрирования со стационарным палладиевым катализатором, реализованный FMC Corp. [232].

На стадии окисления в процессе BASF в качестве окислителя используется кислородо-азотная смесь, в процессах Degussa и Laporte Chem. – воздух [233-235].

Компания Shell для получения пероксида водорода до 1980 года использовала изопропанольный способ, состоящий из трех ступеней: жидкофазное окисление 2-пропанола в ацетон в присутствии 0.5-1.0 % масс. пероксида водорода в качестве инициатора; гидрирование ацетона в 2-пропанол; экстракция пероксида водорода из реакционной массы водой. Выход пероксида водорода составляет 87-98 % [236,237].

Электрохимические способы получения пероксида водорода имеют меньшее промышленное значение, чем антрахиноновый и изопропанольный способы. Наибольшее распространение получили способы Degussa-Weissenstein, Munchner и Riedel-Loewenstein.

В процессе Degussa пероксодисульфоновая кислота или пероксодисульфат аммония, полученные диафрагменным электролизом серной кислоты или сульфата аммония соответственно, подвергаются гидролизу. В процессе Munchner электролиз проводится без диафрагмы, а пероксодисульфат аммония перед гидролизом подвергается превращению в пероксодисульфат калия. Все три способа характеризуются высокими энергетическими затратами и относительно низкими выходами пероксида водорода [238].

Наиболее перспективным способом получения пероксида водорода для применения в процессах жидкофазного окисления является прямой ка-

талитический синтез из водорода и кислорода в среде метанола с использованием мембранного электролизера [239].

Углеводородное сырье для процессов получения спиртов и кетонов методом жидкофазного окисления пероксидом водорода на силикалите титана может быть получено различными способами.

На данный момент основными способами выделения парафинов нормального строения из нефтепродуктов (прямогонных очищенных фракций с различными температурами кипения) являются способы «Parex», «Molex», «Isosieve», «Ensoorb», «Техасо». Метод «Parex», наиболее распространенный в Европе и РФ, осуществляется путем адсорбции нормальных парафинов в стационарном слое молекулярных сит. Адсорбент, используемый на установке, избирательно адсорбирует н-парафины из смесей их с углеводородами другого строения. Десорбция адсорбента осуществляется нагретыми парами аммиака [240].

Наиболее совершенным способом выделения жидких н-алканов из нефтепродуктов является адсорбционный способ с использованием цеолитов. По этому способу в мире работает ряд технологических установок. В настоящее время в нашей стране на ООО «Киришинефтеоргсинтез» действуют две установки «Parex» по выделению н-алканов адсорбционным способом мощностью 120000 тонн в год каждая [240]. Широкая фракция полученных н-алканов C_9-C_{20} с установок «Парекс» поступает на установку фракционирования для выделения более узких фракций. Среди прочих в ходе фракционирования выделяют фракцию н-алканов $C_{10}-C_{12}$ и н-алкан C_{13} или общую фракцию н-алканов $C_{10}-C_{13}$. ООО «Киришинефтеоргсинтез» реализует данные фракции с массовым содержанием н-алканов более 99% под торговыми марками «Парафин нефтяной жидкий, фракция $C_{10}-C_{13}$ » и «Парафин нефтяной жидкий, фракция C_{13} » [241].

Перспективным процессом нефтепереработки является процесс выделения фракции н-углеводородов из попутных нефтяных газов: на стадии приемки, очистки и двухступенчатого сжатия попутного нефтяного газа,

выделения и гидрирования средних фракций, выделения и компримирования легких нефтяных фракций. Согласно имеющимся литературным данным, попутные нефтяные газы Западно-Сибирских месторождений отличаются повышенным содержанием ценных углеводородов – C_6 и выше [242].

В настоящее время на территории Российской Федерации производство фракций легких *n*-парафинов и бутановой фракции осуществляется на ООО «Киришинефтеоргсинтез», ОАО «Сургутнефтегаз», ОАО «Синтез-Каучук», ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез», ООО «Пермьнефтеоргсинтез» и др.

Сырьевой базой производства гидрохинона и катехола в России являются следующие предприятия производители фенола: ОАО «Уфаоргсинтез», ОАО «Казаньоргсинтез», ООО «Саратоворгсинтез», «Самараоргсинтез», ОАО «Омский каучук».

1.3 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исходя из проведенного анализа литературных данных, можно констатировать следующее: метилэтилкетон, спирты фракции C_6-C_{14} , катехол, гидрохинон являются крайне ценным сырьем для многих отраслей химической промышленности. Действующих производств данных продуктов в Российской Федерации на данный момент не имеется и спрос на продукты их переработки покрывается за счет дорогостоящих импортных аналогов.

Несмотря на огромное промышленное значение указанных способов получения, они характеризуются рядом существенных недостатков, среди которых основными являются: многостадийность процессов, использование дорогостоящих 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 про-

цесса (конверсия сырья, выход целевых продуктов), сложность аппаратурного оформления, связанная с использованием суспендированных катализаторов, трудность отделения и регенерации гомогенных катализаторов и ряд других, характерных для каждого процесса. В конечном итоге, все эти недостатки приводят к увеличению себестоимости получаемых продуктов.

Исходя из вышесказанного, с учетом постоянно возрастающих потребностей промышленного производства в данных продуктах, как в Российской Федерации, так и во всем мире, разработка новых способов получения метилэтилкетона, спиртов фракции C_6-C_{14} , катехола, гидрохинона является актуальной задачей.

Основными требованиями к вновь создаваемым технологиям являются: сокращение числа стадий процесса, использование высокоактивного и селективного катализатора, сокращение энергетических и сырьевых затрат на стадии производства, простое аппаратурное оформление процесса. Согласно мировым тенденциям в данной области, наиболее перспективным способом получения является прямое окисление *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода – «экологически чистым» окислителем. Особый интерес в качестве катализатора процесса представляет синтетический цеолит - силикалит титана (TS-1).

Анализ научной и патентной литературы показал, что в настоящее время полная информация по процессам окисления *n*-алканов пероксидом водорода на силикалите титана практически отсутствует. Кроме того, известно, что основным фактором, тормозящим процесс промышленного внедрения силикалита титана в процессах жидкофазного окисления углеводородов пероксидом водорода, является малый размер частиц силикалита титана, сильно усложняющий стадию отделения катализатора от реакционной массы, что практически исключает реализацию непрерывных промышленных процессов. Поэтому большое внимание в работе уделено разработке формованных образцов (гранул) силикалита титана, пригодных для осуществления процесса жидкофазного окисления водным раствором

пероксида водорода в непрерывно действующих реакторах со стационарным слоем катализатора.

С учетом всего вышеизложенного основными задачами, решаемыми в данной работе, являются:

- 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.

ГЛАВА 2. ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ФОРМОВАНИЯ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

2.1 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Впервые силикалит титана был синтезирован в 1983 году сотрудниками фирмы EniChem (Италия) [198]. С тех пор процесс его синтеза непрерывно совершенствуется.

В настоящее время известно несколько методов получения силикалита титана (TS-1):

- метод «смешения алкоксидов» («mixed alkoxides») [198,243];
- метод «предгидролиза» («prehydrolysis») [243,244];
- метод «сырой пропитки» («wetness impregnation») [245].

Метод «смешения алкоксидов» при получении TS-1, предложенный Taramasso [198] и используемый для промышленного производства фирмой EniChem, состоит в смешении кремнийсодержащих соединений (тетраэтилортосиликата (ТЭОС) или коллоидного кварца), титансодержащих соединений (тетраэтилортотитаната) и структурообразующего агента (тетрапропиламмоний гидроксида), выдержке полученного золя при температуре 80-90⁰С для интенсификации процесса гидролиза и удаления образовавшегося в ходе гидролиза спирта, с последующей гидротермальной кристаллизацией при температуре 100-200⁰С в течение 140-720 часов, и, наконец, промывкой и прокаливанием полученных кристаллов при 550⁰С для удаления структурообразующего агента.

Для получения силикалита титана с малым содержанием оксида титана (IV) Thangaraj и др. [244;246] предложили способ «предгидролиза». В качестве исходных веществ они использовали тетраэтилортосиликат и тетрабутилортотитанат. В методике Thangaraj тетраэтилортосиликат был гидролизован в водном растворе тетрапропиламмоний гидроксида, к кото-

рому тетрабутилоортотитанат (ТБОТ) добавляли в безводном изопропиловом спирте, чтобы избежать осаждения диоксида титана (IV).

Метод «сырой пропитки», разработанный Padovan и др. [245], заключается в обработке предварительно полученного гидролизом тетраэтилоортосиликата и тетрабутилоортотитаната, высушенного аморфного согеля $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ требуемым количеством раствора тетрапропиламмоний гидроксида. Последующая термическая обработка полученной суспензии приводит к формированию TS-1 без образования примесей TiO_2 .

Наиболее перспективным методом получения силикалита титана является метод «смешения алкоксидов» [247].

Рассматриваемый способ обладает рядом преимуществ, обеспечивая [248]:

- высокую степень чистоты продукта;
- надежное регулирование параметров процесса, определяющих конечную структуру геля и его свойства;
- однородность химических, физических и морфологических свойств продукта;
- смешение компонентов на молекулярном уровне;
- возможность получения силикалита титана при умеренных температурах;
- возможность введения различных компонентов в одну стадию;
- возможность контролировать кинетику реакции и стабилизировать метастабильные системы.

В формировании пористой структуры силикалита титана по методу «смешения алкоксидов» условно можно выделить несколько стадий [249]:

1. Смешение реагентов.
2. Гидролиз раствора исходного вещества.
3. Поликонденсация продуктов гидролиза с образованием низкомолекулярных комплексов.
4. Гидротермальная обработка (ГТО)

5. Стадия промывки

6. Сушка и прокаливание силикалита титана.

Наиболее важными факторами, оказывающими значительное влияние на активность и селективность силикалита титана в реакциях жидкофазного окисления пероксидом водорода, 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 модельной системы для оптимизации полученных образцов катализатора использовали н-бутан, а критерием оптимизации служила селективность образования метилэтилкетона, которую оценивали по результатам каталитических испытаний на лабораторной установке периодического действия, описанной в главе 8.

2.1.1 ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

В качестве исходного сырья для получения силикалита титана в работе применяли тетраэтоксисилан (ТЭОС) и тетрабутоксититан (ТБОТ), в качестве структурообразующего агента применяли тетра-н-пропиламмоний гидроксид (ТПАГ). Характеристика чистоты исходных реагентов приведена в главе 8.

Влияние соотношения ТБОТ/ТЭОС

Для оценки влияния соотношения ТБОТ/ТЭОС была проведена серия опытов при различном мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: $H_2O=1:(0.02, 0.04, 0.06, 0.08):0.5:25$, что соответствует теоретическому содержанию TiO_2 , % масс. 2.60, 5.06, 7.41, 9.64 соответственно, в автоклаве при температуре $170^{\circ}C$ в течение 69 часов с перемешиванием со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана, полученное твердое вещество из сильно-

основного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали водой до pH=7-8, сушили в течение 12 часов при 120°C под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокаливали на воздухе при 550°C в течение 6 часов в муфельной печи.

Следует отметить, что начальное мольное соотношение ТБОТ/ТЭОС оказывает значительное влияние на каталитические свойства, получаемых образцов силикалита титана. При низком начальном содержании ТБОТ (ТБОТ/ТЭОС=0.02) в исходном геле TiO₂ количественно включается в структуру в тетераскоординированном состоянии. Увеличение соотношения ТБОТ/ТЭОС в геле выше 0.02 не приводит к повышению его содержания в кристаллической решетке образцов. На рис.2.1 представлена зависимость соотношения интенсивностей полос 960см⁻¹ (Ti-O-Si) и 550 см⁻¹ (Si-O-Si) от начального мольного соотношения ТБОТ/ТЭОС, показывающая уменьшение степени включения TiO₂ в кристаллическую решетку силикалита титана.

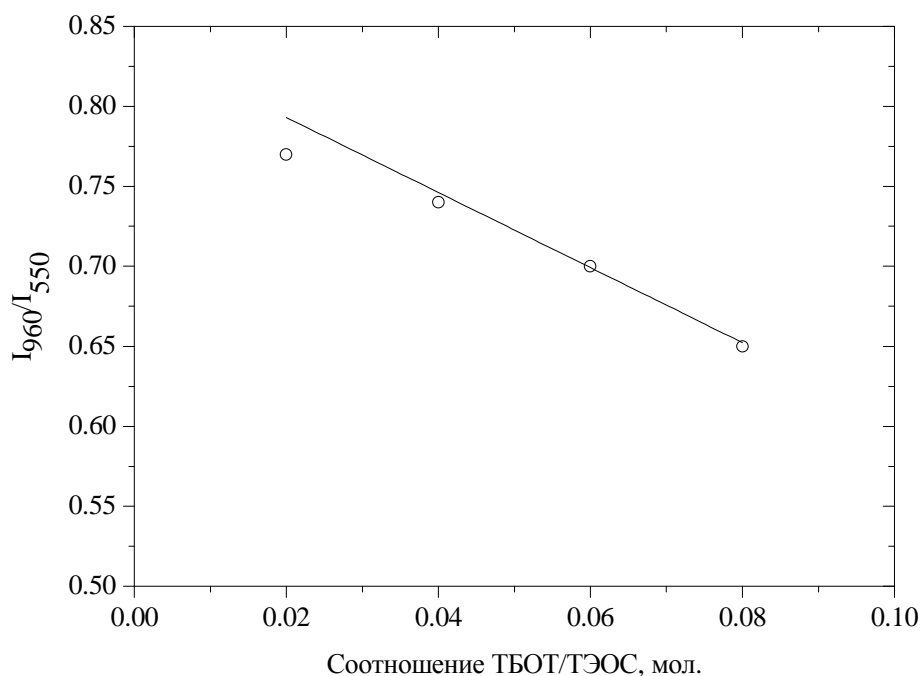


Рис.2.1 Зависимость соотношения интегральных интенсивностей полос 960 и 550см⁻¹ от начального мольного соотношения ТБОТ/ТЭОС

Избыточный TiO_2 не включается в структуру цеолита и остается в аморфной форме (анатаз). Аморфный TiO_2 (анатаз) блокирует поры силиката титана и катализирует реакцию разложения пероксида водорода. Данная теория хорошо согласуется с результатами, полученными при испытании образцов. Так зависимость селективности образования МЭК от мольного соотношения уменьшается при увеличении начального мольного соотношения ТБОТ/ТЭОС. Зависимость основных параметров процесса от соотношения ТБОТ/ТЭОС представлена на рис.2.2.

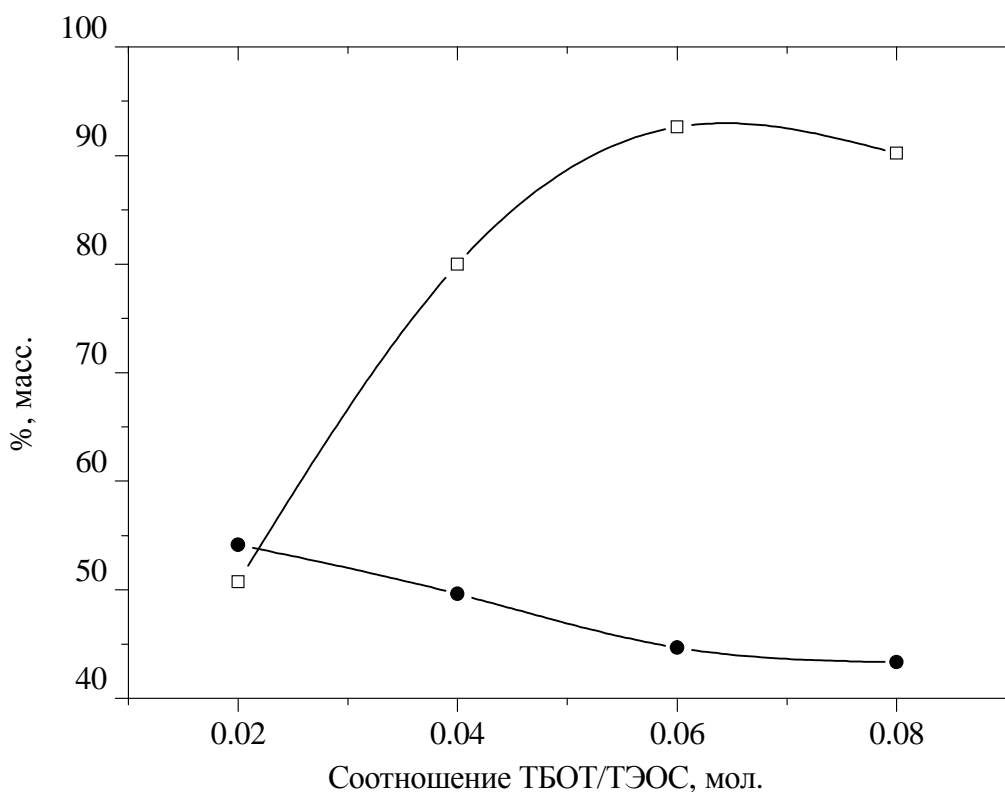


Рис.2.2. Влияние начального мольного соотношения ТБОТ/ТЭОС на основные параметры процесса: \square – степень превращения пероксида водорода; \bullet – селективность образования МЭК (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70°C , содержание катализатора 12.4 г/л)

Анализ кинетических кривых по накоплению МЭК, полученных с использованием образцов силиката титана с различным содержанием титана показывает, что оптимальное мольное соотношение

ТБОТ/ТЭОС=0.02 обеспечивает максимальную селективность образования МЭК.

Влияние соотношения ТПАГ/ТЭОС

Для оценки влияния соотношения ТПАГ/ТЭОС была проведена серия опытов по синтезу силикалита титана при различном мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: $H_2O=1:0.04:(0.083\div 0.5):25$ в автоклаве при температуре $170^{\circ}C$ в течение 58 часов с перемешиванием со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана, полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали водой до $pH=7-8$, сушили в течение 12 часов при $120^{\circ}C$ под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокачивали на воздухе при $550^{\circ}C$ в течение 6 часов в муфельной печи.

Как было показано данными ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и порошковой рентгенографии применение разного количества структурообразующего агента (ТПАГ) оказывает ключевое влияние, как на структуру, так и морфологию получаемого силикалита титана. Так при мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС меньше 0.08 образование кристаллической решетки силикалита титана 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 смесь TiO_2 (анатаза) и аморфного SiO_2 .(рис.2.3).

Порошковая рентгенография образцов также показала появление на рентгенограмме (рис.2.4)характерных пиков анатаза.

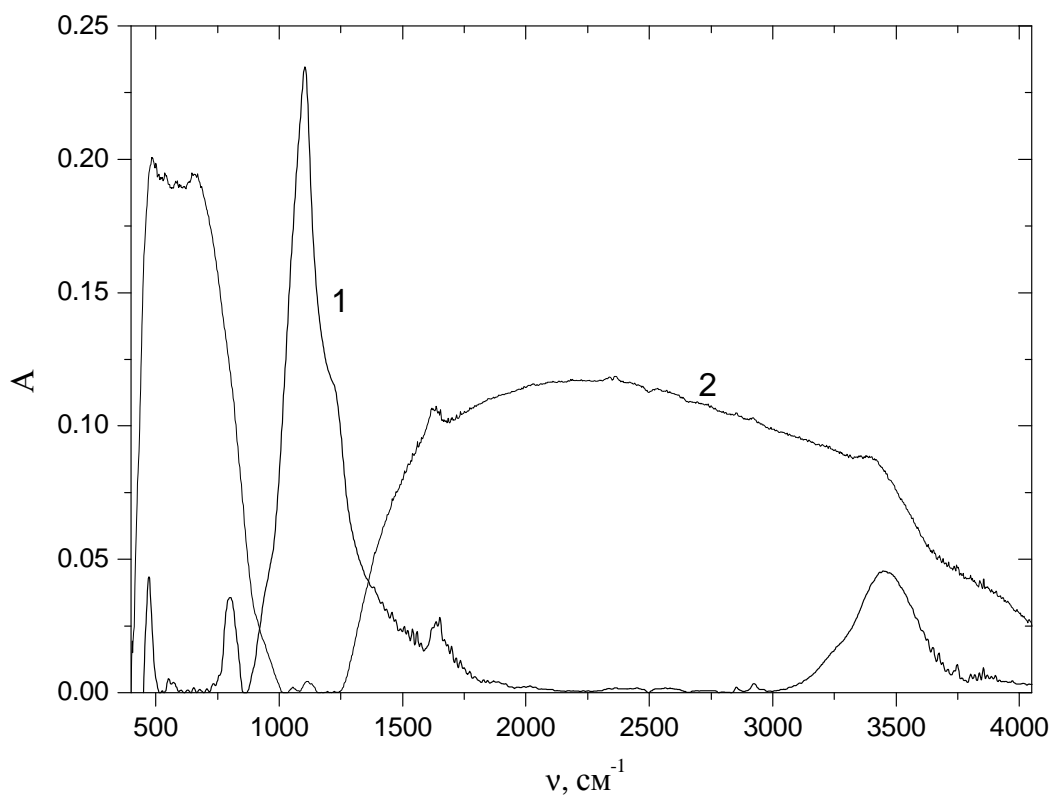


Рис.2.3. ИК-спектры образцов анатаза (2) и катализатора, полученного при начальном мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.08 (1).

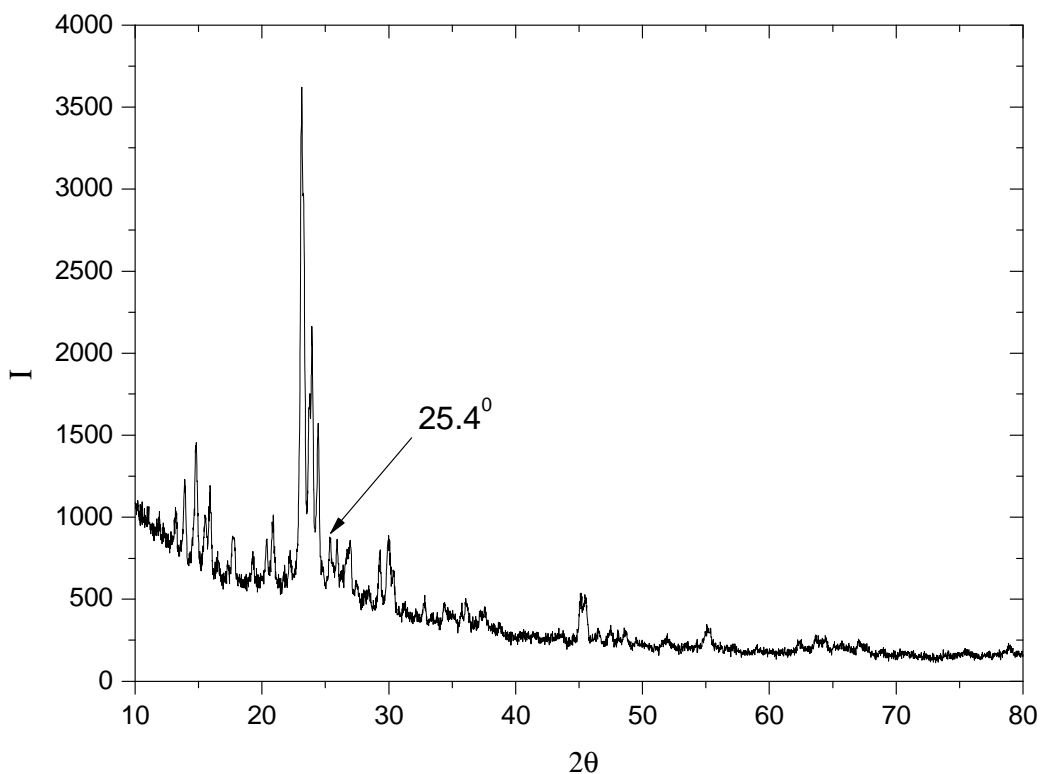


Рис.2.4. Рентгенограммы образца катализатора, полученного при начальном мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.08

По данным электронной микроскопии с увеличением начального мольного соотношения ТПАГ/ТЭОС наблюдается изменение размеров частиц катализатора (рис.2.5).

Так, при увеличении начального мольного соотношения с 0.08 до 0.5 наблюдается уменьшение размеров частиц с 1600 до 200 нм.

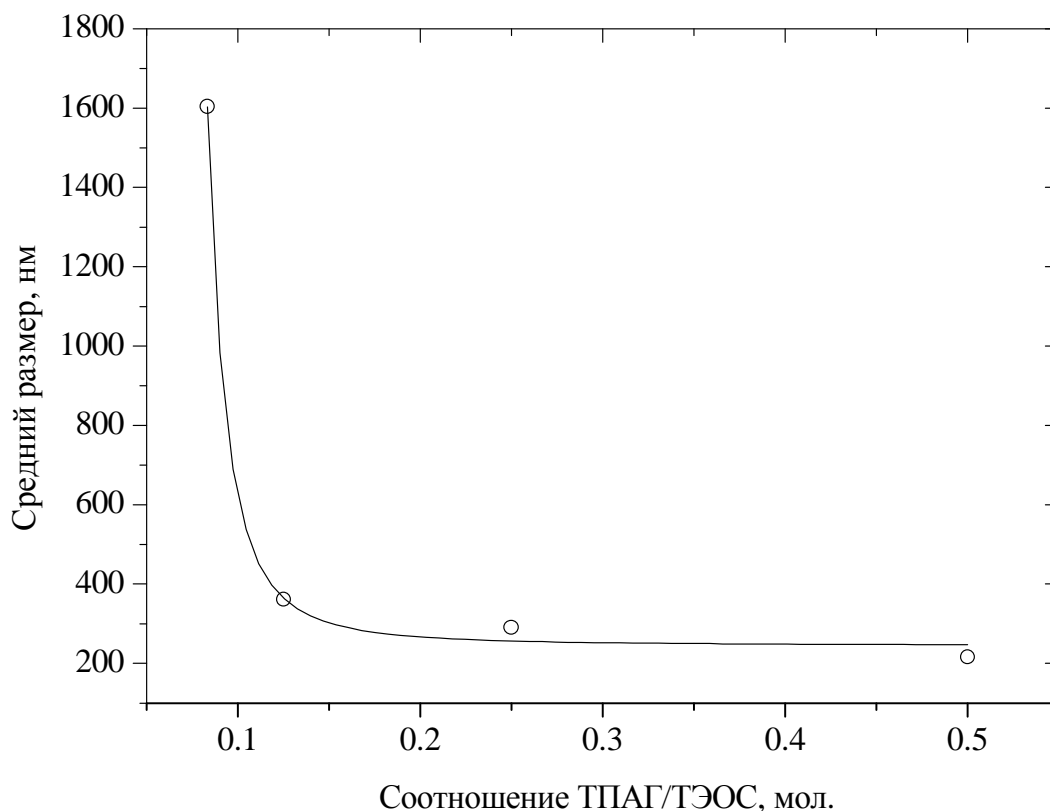


Рис.2. 5. Зависимость среднего размера частиц от начального соотношения ТПАГ/ТЭОС.

На рис.2. 6 и 2. 7 представлены микрофотографии образцов силиката титана, полученные при соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.08 и 0.5 соответственно.

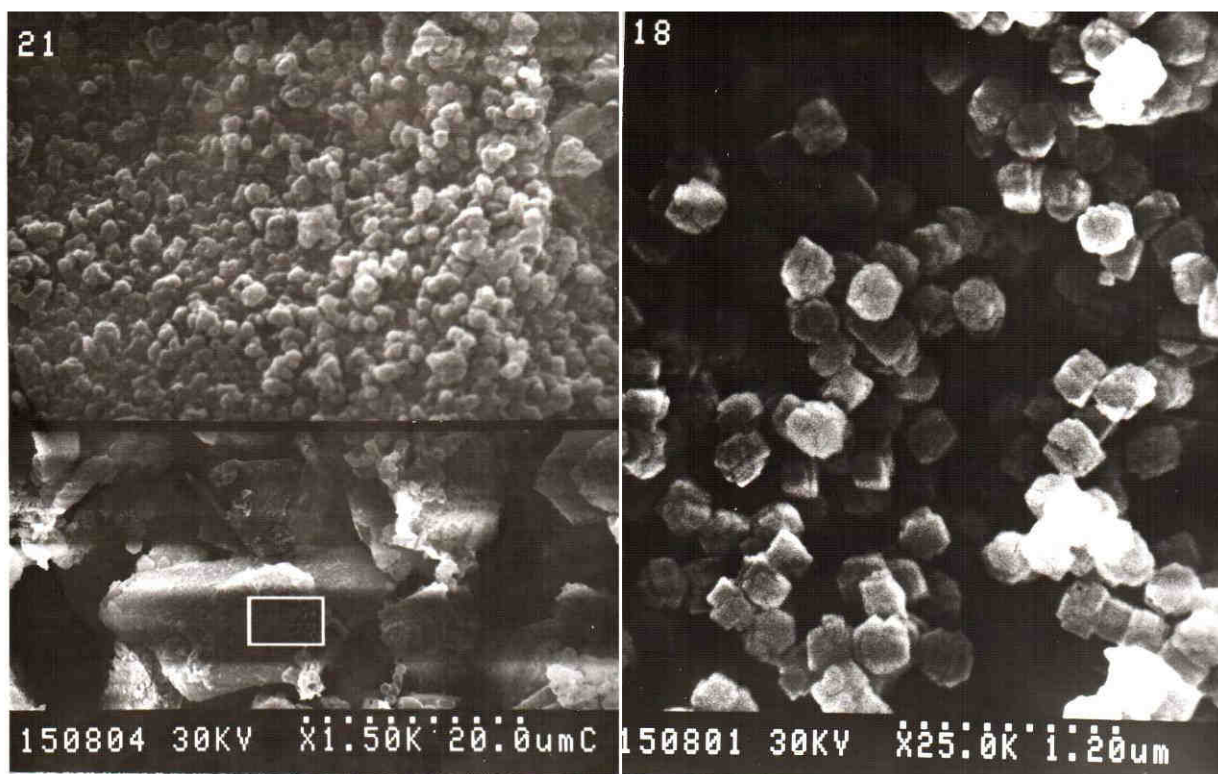


Рис.2.6. Изображение катализатора полученного при мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.08

Рис.2.7. Изображение катализатора полученного при мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.5

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора, полученного при различном начальном мольном соотношении, приведено на рис.2.8. При начальном мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС=0.08 не наблюдается образования МЭК. Незначительная степень превращения ПВ объясняется образованием устойчивого комплекса анатаза с ПВ с последующим разложением. При дальнейшем увеличении соотношения с 0.125 до 0.5 наблюдается рост селективности образования МЭК и степени превращения ПВ. Увеличение начальной скорости образования МЭК объясняется увеличением общей удельной поверхности катализатора.

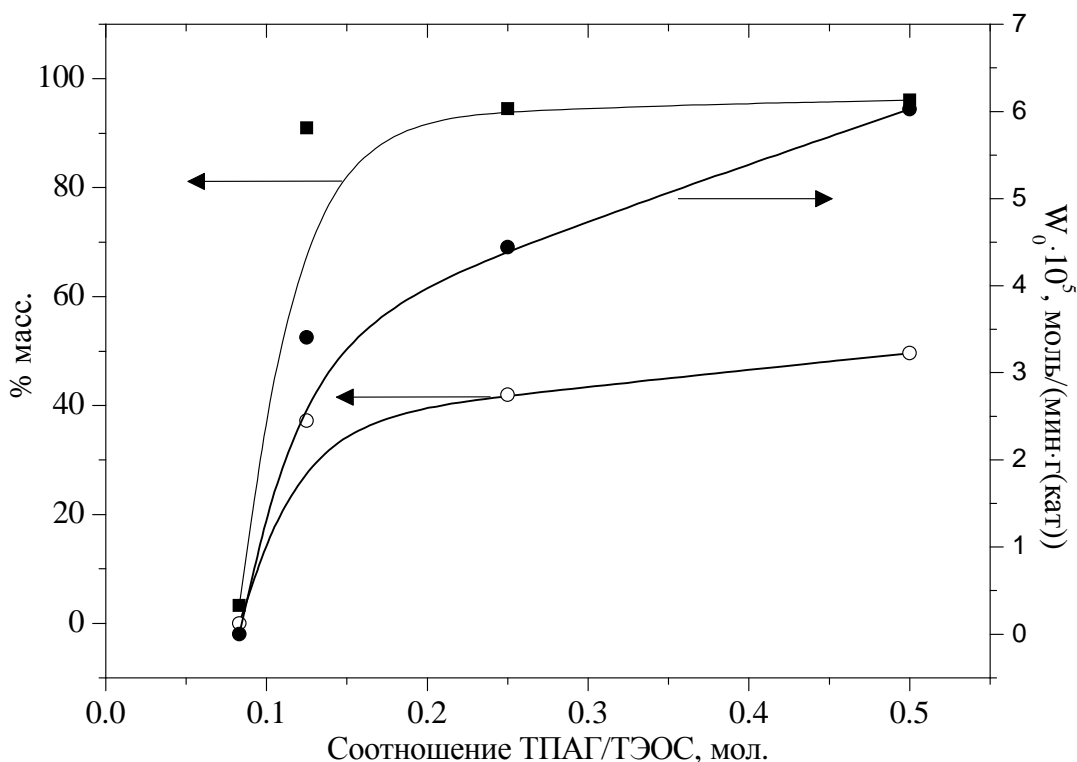


Рис.2.8. Влияние начального мольного соотношения ТПАГ/ТЭОС на основные параметры процесса: ■ – степень превращения пероксида водорода; ○ – селективность образования метилэтилкетона; ● – начальная скорость образования метилэтилкетона (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70⁰С, содержание катализатора 12.4 г/л)

Таким образом, проведенные исследования по синтезу силикалита титана с различным мольным соотношением ТПАГ/ТЭОС показывают, что соотношение ТПАГ/ТЭОС=0.5 обеспечивает максимальную селективность образования МЭК.

2.1.2 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СТАДИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Для оценки влияния перемешивания при проведении стадии гидротермальной обработки катализатора была проведена серия опытов при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: Н₂О=1:0.02:0.5:25 в автоклаве при температуре 175⁰С в течение 103 часов без перемешивания и

с перемешиванием со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана, полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали водой до $\text{pH}=7-8$, сушили в течение 12 часов при 120°C под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокаливали на воздухе при 550°C в течение 6 часов в муфельной печи. Выход силикалита титана при проведении ГТО с перемешиванием составил 80%, без перемешивания - 20%.

Для характеристики структуры и морфологии полученных образцов катализатора использовали ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). На рис.2.9 и 2.10 представлены микрофотогра-

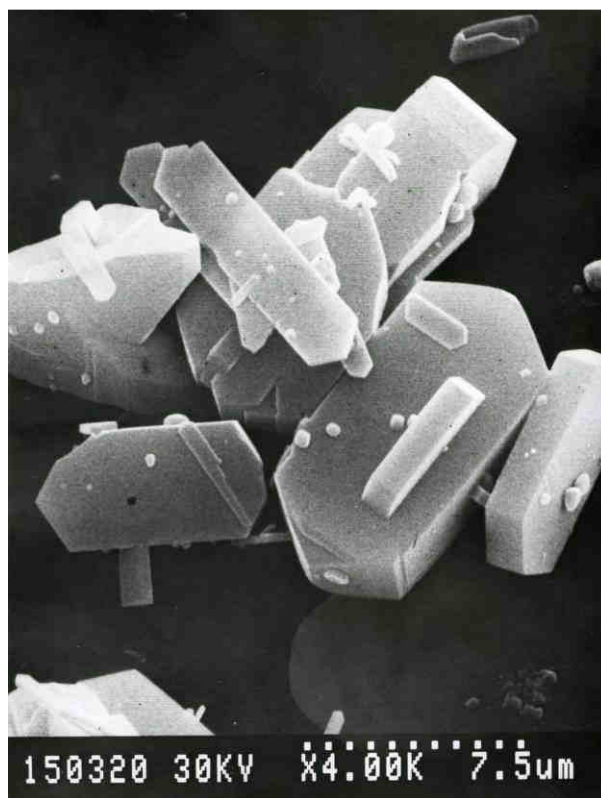
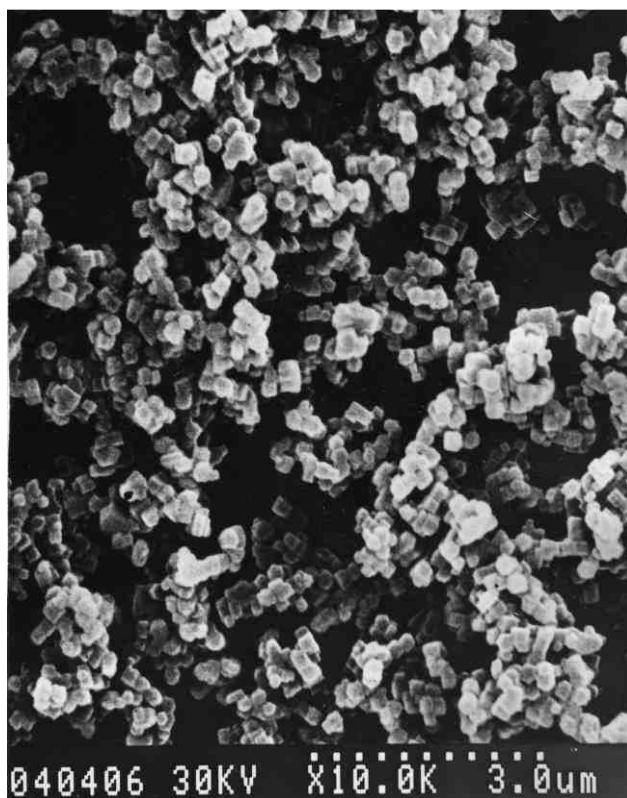


Рис.2.9 Изображение катализатора, полученного с перемешиванием (2с^{-1} , амплитуда 0.05м) на стадии ГТО. Рис.2.10. Изображение катализатора, полученного без перемешивания на стадии ГТО.

ГТО.

фий образцов силикалита титана, полученные без перемешивания и с перемешиванием на стадии ГТО.

Сравнение двух электронномикроскопических изображений показывает, что при проведении стадии ГТО без перемешивания и с перемешиванием получаются частицы разного размера и формы. Так, если для образцов, полученных с перемешиванием на стадии ГТО, преобладающей формой являются правильные призмы, то для образцов полученных без перемешивания - шестиугольные призмы с наростами. На основании данных СЭМ были построены гистограммы распределения частиц катализатора по размерам (более 250 частиц для каждой гистограммы) и с помощью статистической обработки были получены количественные данные о средних размерах частиц (табл.2.1)

Таблица 2.1

Средние размеры частиц по данным СЭМ

	Образец	D_{\max} , нм	W^* , нм
1	Без перемешивания	8170	3550
2	С перемешиванием (2 с^{-1} при амплитуде 0.05м	255	36

*-ширина распределения

Можно видеть, что в образце, полученном с перемешиванием ширина распределения довольно узкая, что отражается также на хорошем совпадении размеров частиц, без перемешивания заметно увеличена. Это объясняется тем, что при проведении ГТО без перемешивания, необходимого для интенсивного зародышеобразования, происходит рост уже имеющихся зародышей и формирование крупных частиц золя, на что указывает также увеличение средних размеров частиц, и возникающей при этом неоднородности распределения. Как следствие, средний размер частиц начинает сильно отличаться от размера, соответствующего максимуму на кривой распределения.

Явление формирования крупных частиц золя и коллоидных агрегатов также объясняется данными, полученными ИК-спектроскопией. На рис.2.11 представлены ИК спектры образцов катализатора, полученного ГТО при перемешивании (2 с^{-1}) и без перемешивания. В образце, получен-

ном ГТО без перемешивания, происходит одновременно уменьшение интенсивности полосы 960см^{-1} (Ti-O-Si) и полос 3476см^{-1} и 3743см^{-1} , отнесенные нами к колебаниям гидроксильных и концевых силанольных групп соответственно. Подобное явление может наблюдаться в случае образования агломератов за счет концевых гидроксильных или силанольных групп.

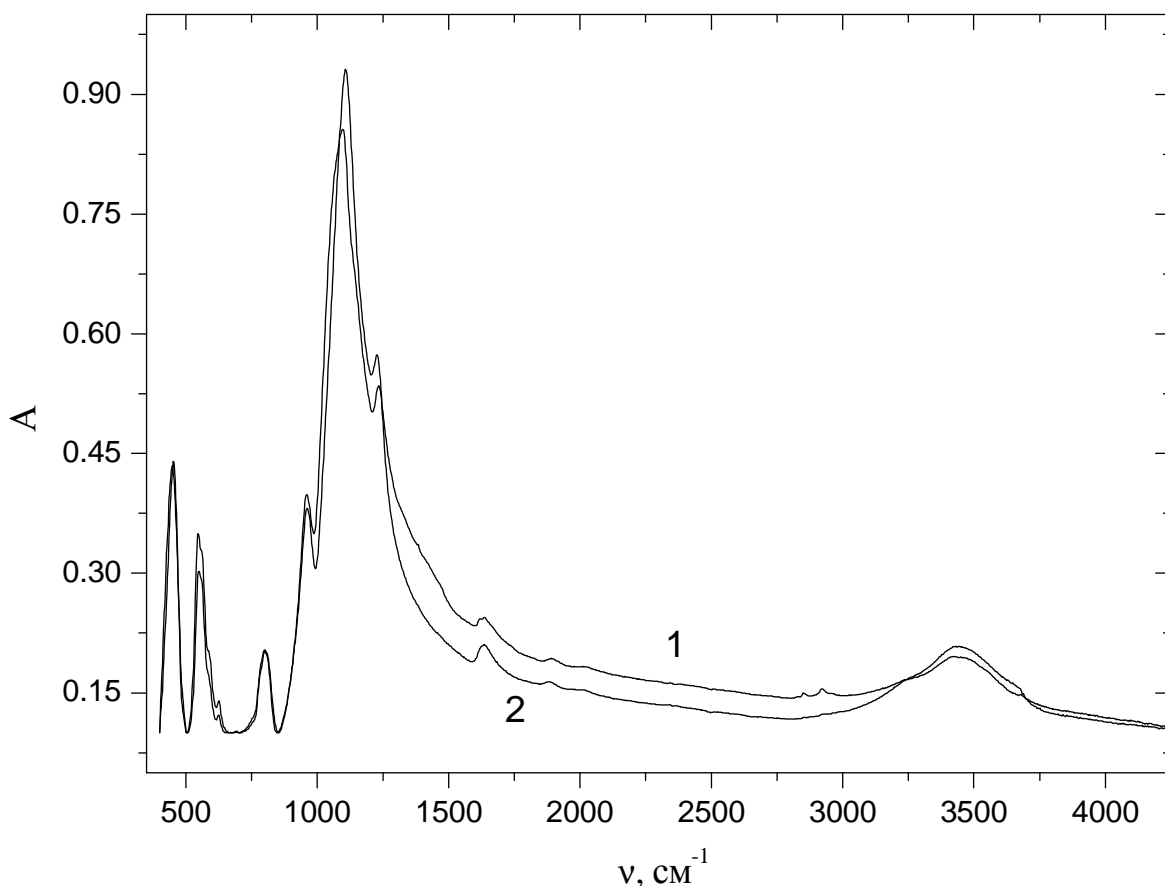


Рис.2.11 ИК спектры образцов катализатора, полученного ГТО при перемешивании (2с^{-1}) (1) и без перемешивания (2).

Уменьшение интенсивности полосы 960см^{-1} объясняется уменьшением количества активной формы титана, включенного в кристаллическую решетку цеолита.

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора, полученного при перемешивании и без перемешивания, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора

№	Условия	Селективность образования МЭК, %	Степень превращения ПВ, %	$W_0 \cdot 10^5$, моль/(мин·г(кат))
1	Без перемешивания	22.0	50.03	1.05
2	С перемешиванием (2с^{-1} при амплитуде 0.05м)	54.1	50.50	2.73

На основании каталитических экспериментов образцов силикалита титана, полученных с перемешиванием и без перемешивания, можно сделать вывод, что для обеспечения максимальной селективности образования МЭК необходимо процесс ГТО проводить при перемешивании.

Влияния температуры стадии гидротермальной обработки

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 °С в течение 75 часов с перемешиванием со скоростью 2с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана, полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали водой до рН=7-8, сушили в течение 12 часов при 120°С под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокаливали на воздухе при 550°С в течение 6 часов в муфельной печи.

Для характеристики структуры и морфологии полученных образцов катализатора использовали ИК-спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ).

С увеличением температуры гидротермальной обработки наблюдается увеличение интенсивности полосы 960 см^{-1} , т.е. увеличение количества включенного тетракоординированного титана в кристаллическую решетку, что хорошо согласуется с данными каталитических испытаний (рис.2.14).

ИК-спектры образцов, полученных при различной температуре ГТО представлены на рис.2.12.

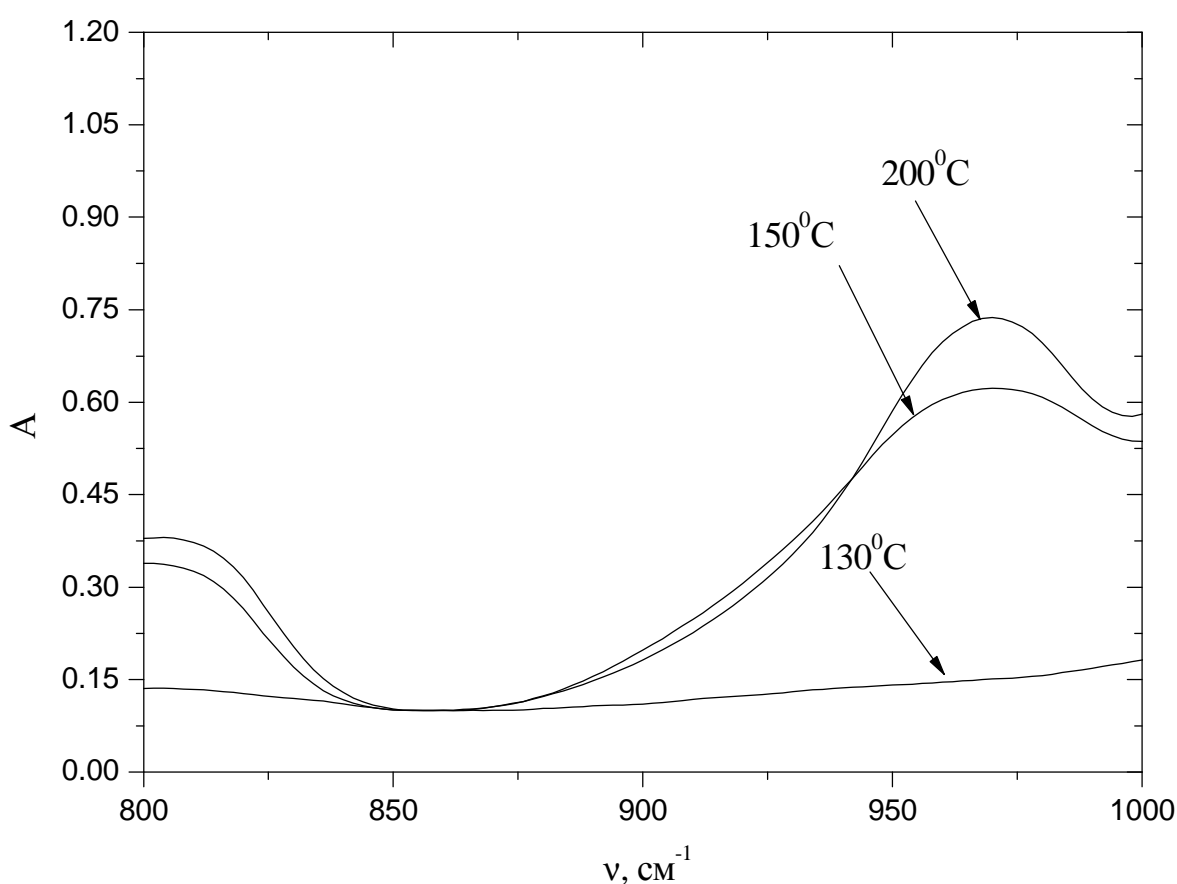


Рис.2.1.12 ИК-спектры образцов катализатора, полученного при различных температурах ГТО (1-170⁰С,2-150⁰С, 3-130⁰С)

Как было показано сканирующей электронной микроскопией, с увеличением температуры ГТО наблюдается значительное уменьшение размеров частиц катализатора. Зависимость среднего размера частиц катализатора от температуры ГТО представлена на рис.2.13.

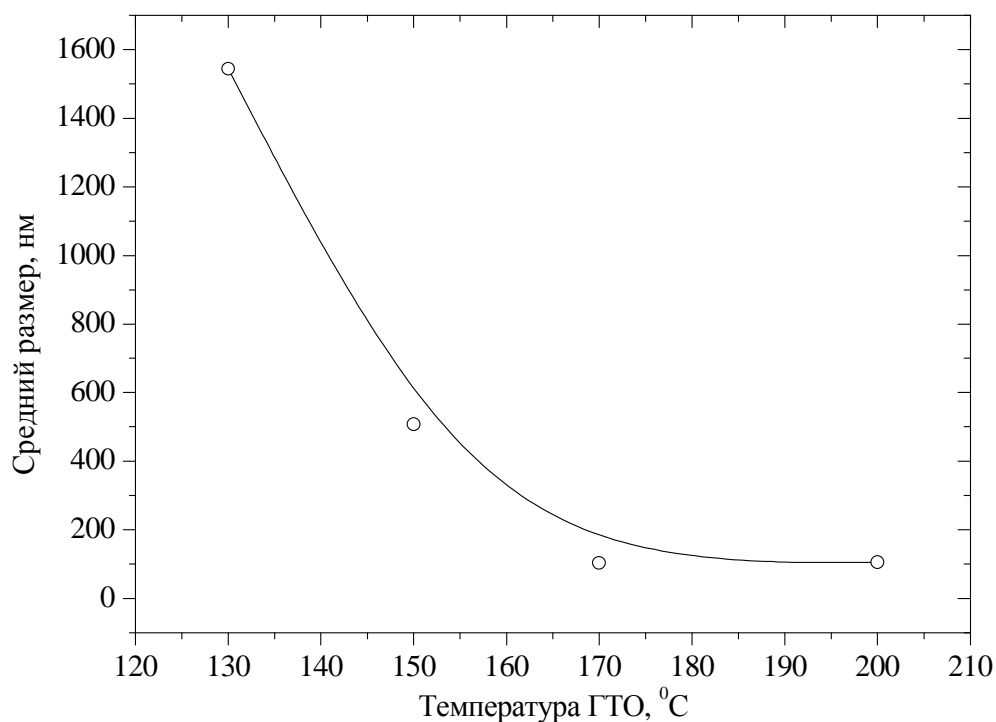


Рис.2.13 Зависимость среднего размера частиц катализатора от температуры ГТО

Увеличение температуры ГТО способствует созданию в реакторе градиента температур, что интенсифицирует процесс переконденсации, при котором происходит уменьшение среднего размера частиц.

Зависимость основных параметров процесса окисления, полученных при использовании образцов, приготовленных при различной температуре ГТО представлена на рис. 2.14.

Низкая каталитическая активность, наблюдаемая для образцов полученных при температуре ГТО 200⁰С, вероятней всего связана с разложением структурообразующего агента (ТПАГ) и образованием значительного количества смеси аморфного кремния и анатаза.

С увеличением температуры ГТО от 130⁰С до 170⁰С наблюдается увеличение как селективности образования МЭК и начальной скорости образования МЭК, так и степени превращения ПВ, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии.

При температурах ГТО 130-150⁰С наблюдается малая скорость кристаллизации, что уменьшает каталитическую активность катализатора.

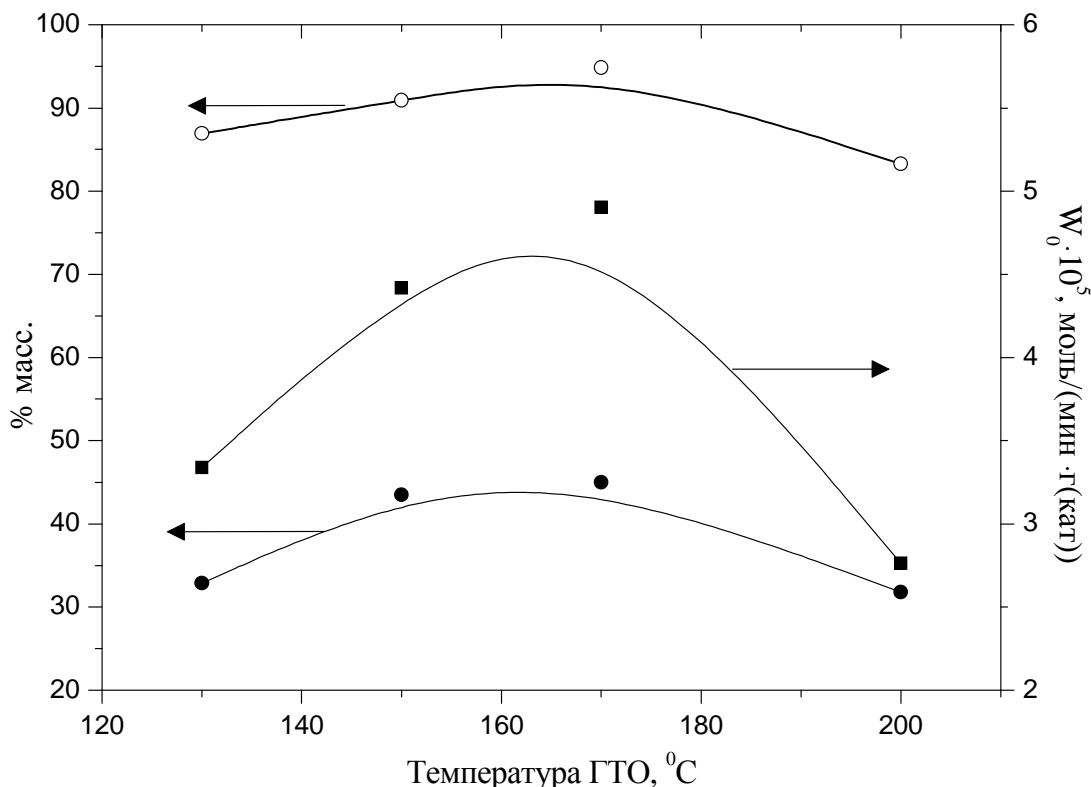


Рис.2.1.14. Влияние температуры ГТО на основные параметры процесса: ○ – степень превращения пероксида водорода; ● – селективность образования метилэтилкетона; ■ – начальная скорость образования метилэтилкетона (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70⁰С, содержание катализатора 12.4 г/л).

Таким образом, проведенные исследования показали, что температура ГТО 170⁰С обеспечивает получение образцов силикалита титана селективных в реакции окисления н-бутана в МЭК.

Влияния времени проведения стадии гидротермальной обработки

Для оценки влияния времени проведения стадии гидротермальной обработки катализатора была проведена серия опытов при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: Н₂О=1:0.04:0.25:25 в автоклаве

при температуре 170°C в течение 19, 40, 62, 83 часов со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силиката титана полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали водой до $\text{pH}=7-8$, сушили в течение 12 часов при 120°C под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокаливали на воздухе при 550°C в течение 6 часов в муфельной печи.

Важно отметить, что время выдержки на стадии ГТО оказывает значительное влияние на свойства получаемого силиката титана. Увеличение времени выдержки 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 (рис.2.15). Так, с увеличением времени ГТО до 40ч происходит увеличение как селективности образования МЭК, так и начальной скорости его образования. Уменьшение основных параметров процесса при увеличении времени ГТО обусловлено срастанием частиц силиката титана и образованием агломератов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при времени ГТО 40-60 часов получают образцы силиката титана, обеспечивающие максимальную селективность образования МЭК.

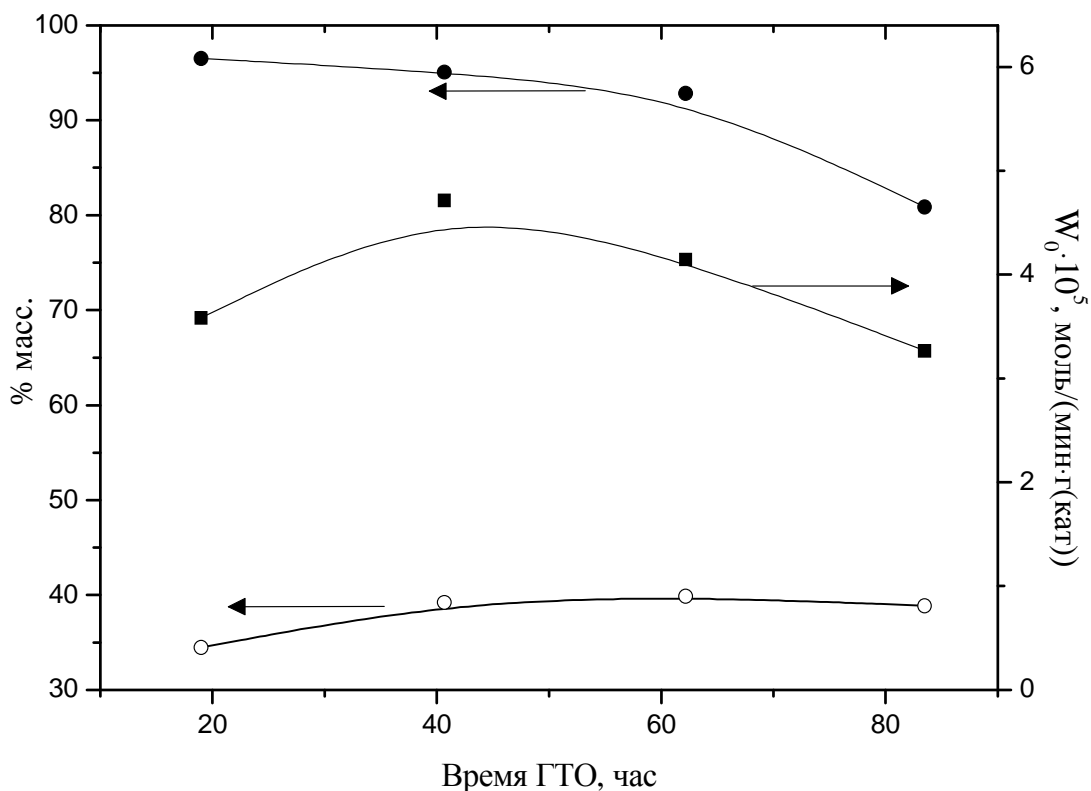


Рис.2.15. Влияние времени ГТО на основные параметры процесса: ● – степень превращения пероксида водорода; ◯ – селективность образования метилэтилкетона; ◻ – начальная скорость образования метилэтилкетона. (соотношение н-бутан/ПВ=2.9 (мол.), температура 70⁰С, содержание катализатора 12.4 г/л).

2.1.3 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТАДИИ ПОСТГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Влияние параметров стадии промывки катализатора

Для выявления наиболее эффективного растворителя, применяемого на стадии промывки, был проведен опыт при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: Н₂О=1:0.02:0.43:25 (теоретическое содержание TiO₂ -2.60%) в автоклаве при температуре 170⁰С в течение 103 часов

с перемешиванием со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана, полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ делили на части и промывали до $\text{pH}=7-8$ различными растворителями (ацетон, вода, ИПС, метанол, 3% пероксид водорода (ПВ), смесь 3% пероксида водорода (ПВ) и 3% HCl , 3% HCl), сушили в течение 12 часов при 120°C под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего прокаливали на воздухе при 550°C в течение 6 часов в муфельной печи.

Как было показано данными ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), применение различных растворителей на стадии промывки не оказывает влияния на размер получаемых кристаллов ($\approx 220-250\text{nm}$) и структуру силикалита титана.

Основной причиной различной каталитической активности образцов, по-видимому, является различная степень освобождения пор от органического структурообразующего основания.

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора, полученного с применением различных растворителей на стадии промывки приведены в таблице 2.3

Таблица 2.3

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора

№	Растворитель	Селективность образования МЭК, %	Степень пре-вращения ПВ,%	$W_0 \cdot 10^5$, моль/(мин·г(кат))
1	Ацетон	30.2	72.8	2.41
2	Вода	54.2	50.7	2.54
3	ИПС	44.6	61.8	3.09
4	3% ПВ	33.9	44.1	1.41
5	3%ПВ+3% HCl	43.5	52.9	2.46
6	3% HCl	22.7	75.9	1.80
7	Метанол	49.1	69.5	3.45
8	Непромытый	42.8	36.5	1.56

В ряду растворителей ацетон, ИПС, метанол, вода наблюдается увеличение как селективность образования МЭК, так и начальная 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. При использовании для промывки водных растворов соляной кислоты и пероксида водорода низкие значения основных показателей объясняются частичным разрушением «напряженных» связей Si-O-Ti или Si-O-Si. Результаты аналитического определения TiO_2 показывают, что при использовании для промывки водных растворов соляной кислоты и пероксида водорода не происходит вымывания активной формы титана в кристаллической решетке силикалита титана и содержание TiO_2 остается постоянным и составляет 2.1%.

На основании данных СЭМ, ИК-спектроскопии и каталитических испытаний можно предположить, что для получения катализатора жидкофазного окисления н-бутана, обладающего высокой активностью и селективностью необходимо процесс промывки силикалита титана проводить деминерализованной водой. Использование воды на стадии промывки предпочтительно и с технологической точки зрения, так как позволяет организовать замкнутый водооборот, а промывные воды использовать на стадии ГТО.

2.1.4 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТАДИИ ПРОКАЛИВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Для выявления оптимальной температуры, применяемой на стадии прокаливания, был проведен опыт при мольном соотношении реагентов ТЭОС: ТБОТ: ТПАГ: $H_2O=1:0.025:0.43:25$ (теоретическое содержание TiO_2 -3.23%) в автоклаве при температуре $175^{\circ}C$ в течение 103 часов с переме-

шиванием со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05м. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, все еще содержащего ТПАГ, промывали до $\text{pH}=7-8$ водой, сушили в течение 12 часов при 120°C под вакуумом (20 мм.рт.ст), после чего образцы прокаливали при 350°C , 550°C , 650°C , 750°C , при 550°C в токе азота и в токе воздуха (кратность циркуляции 3 мин^{-1}) в течение 6 часов в муфельной печи.

Как было показано данными порошковой рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и каталитическими испытаниями, температура прокаливания оказывает сильное влияние, как на морфологию, так и на структуру катализатора. На рис.2.16 и 2.17 представлены микрофотографии образцов силикалита титана, полученные при прокаливании при 550 и 750°C .

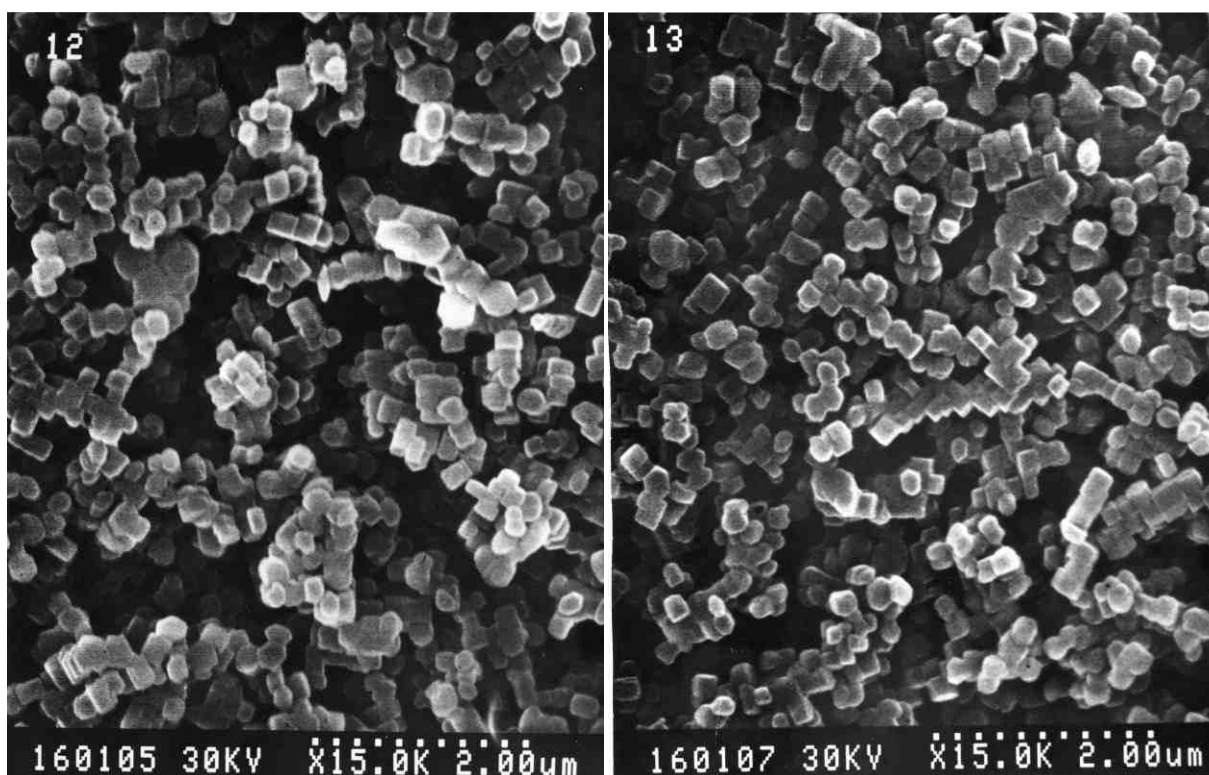


Рис.2.16. Изображение катализатора полученного прокаливанием при 550°C .
Рис.2.17. Изображение катализатора, полученного прокаливанием при 750°C .

С увеличением температуры прокаливания наблюдается как образование агломератов, так и увеличение общего размера частиц. Преобладающей формой частиц силикалита титана при прокаливании при 550°C являются правильные призмы, а при 750°C – линейные или объемные агломераты, полученные путем срастания частиц одной или несколькими гранями.

Порошковая рентгенография образцов показала появление на рентгенограмме (рис.2.18) пиков новой фазы, отнесенной нами к пикам анатаза.

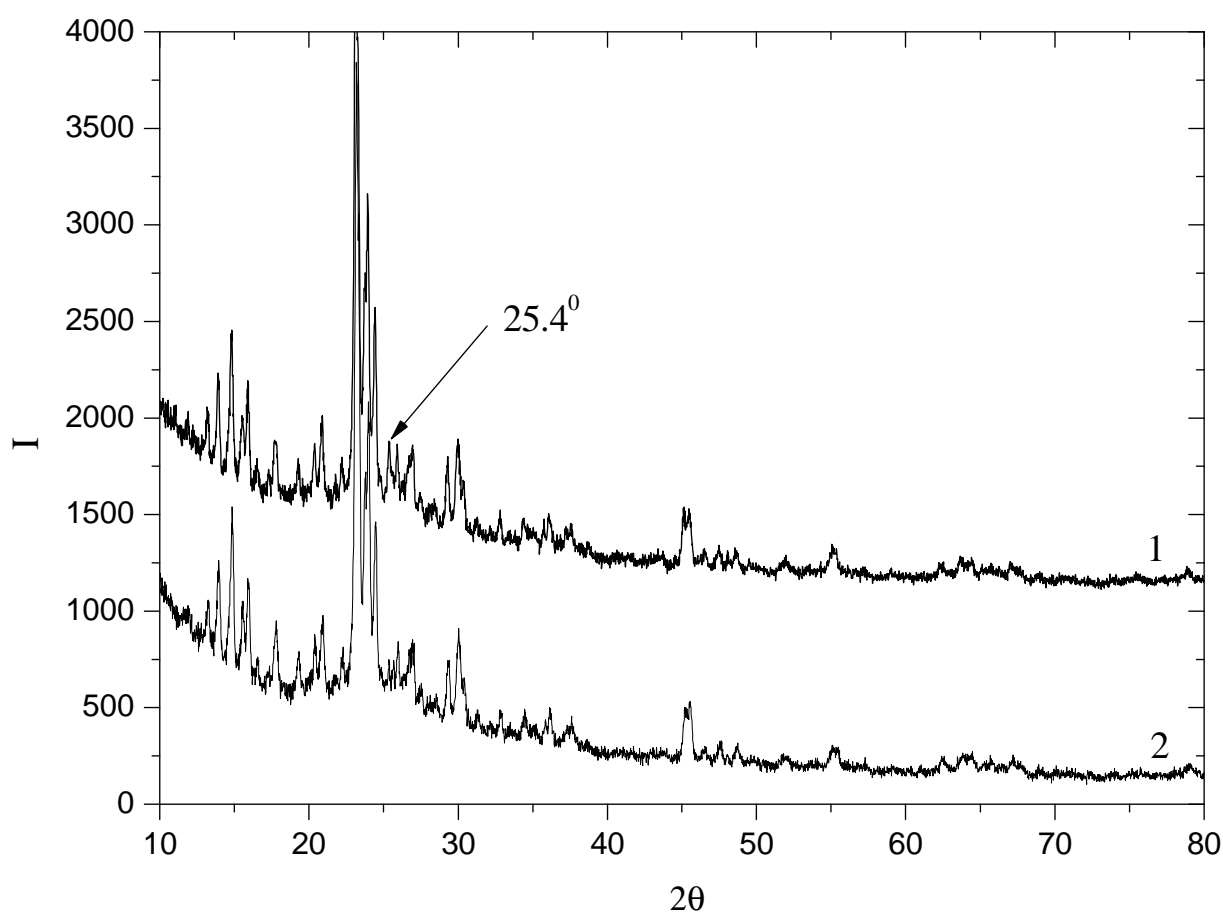


Рис.2.18. Рентгенограммы образцов катализатора, полученного прокаливанием при 550°C (1) и 750°C (2).

Появление новой фазы – анатаза должно приводить к уменьшению общей селективности процесса из-за уменьшения количества активной тетераскоординированной формы TiO_2 в кристаллической решетке.

Явление уменьшения количества активной формы титана также подтверждается данными, полученными ИК-спектроскопией.

На рис.2.19 представлены ИК- спектры образцов катализатора, полученного прокаливанием при 550⁰С и 750⁰С.

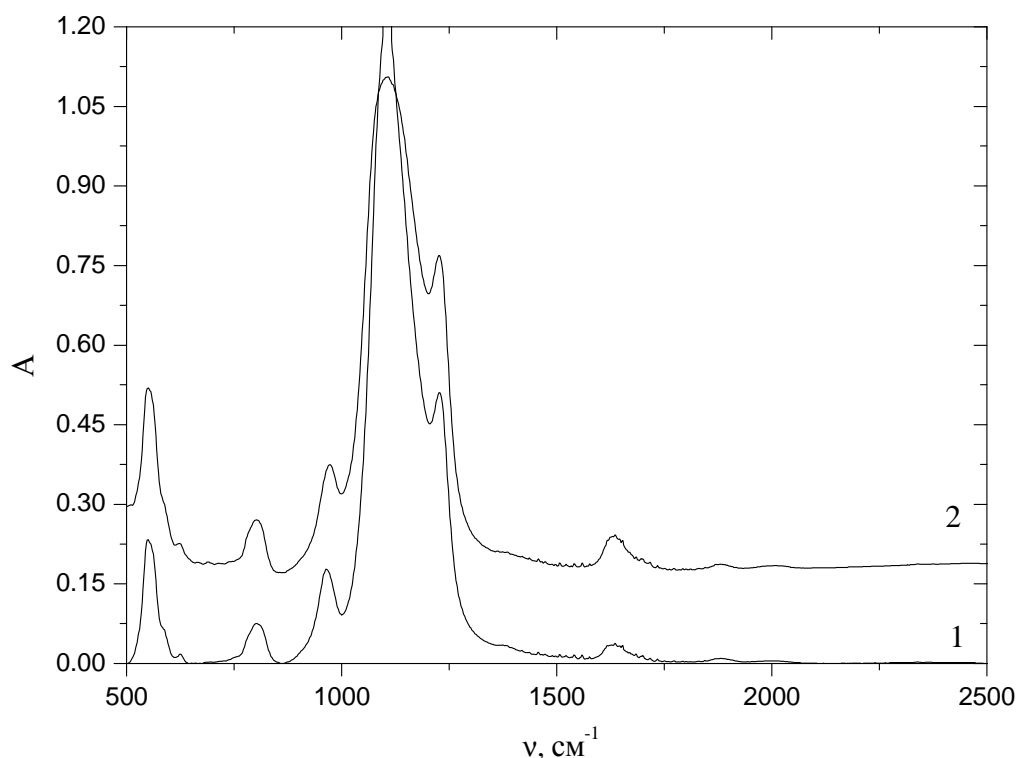


Рис.2.19 ИК-спектры образцов катализатора, полученного прокаливанием при 550⁰С (1) и 750⁰С (2).

С уменьшением содержания активной формы TiO₂ в кристаллической решетке наблюдается уменьшение отношения интегральных интенсивностей полос 960см⁻¹ и 800 см⁻¹ с 2.29 до 2.00. Также с увеличением температуры наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 3400 см⁻¹, отнесенные нами к колебаниям гидроксильных групп.

Данные, полученные с использованием методов ИК-спектроскопии, порошковой рентгенографии и СЭМ хорошо согласуются с данными каталитических испытаний. Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора полученных при различных условиях прокаливания, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов катализатора

№	Температура прокаливания, °С	Селективность образования МЭК, %	Степень превращения ПВ, %	$W_0 \cdot 10^5$, моль/(мин·г(кат))
1	350	37.1	70.36	3.05
2	550	39.2	94.89	4.12
3	650	36.1	84.77	3.11
4	750	34.5	67.65	2.43
5	550 (азот, кратность циркуляции 3 мин ⁻¹)	38.2	90.50	3.49
6	550 (воздух, кратность циркуляции 3 мин ⁻¹)	41.6	93.64	4.26
7	Без прокаливания	-	17.75	-

Для образцов, полученных без прокаливания или при температуре прокаливания 350⁰С, наблюдаются низкие значения как селективности образования метилэтилкетона, так и степени превращения пероксида водорода, обусловленные недостаточным удалением структурообразующего агента. При температурах выше 550⁰С так же наблюдается уменьшение основных параметров процесса, обусловленное не только фазовыми переходами с образованием неактивной формы TiO₂ - рутила, но и уменьшением удельной поверхности образца катализатора.

Зависимость основных параметров процесса носит экстремальный характер при 550⁰С с максимумом селективности образования МЭК. Изменение атмосферы прокаливания и кратность циркуляции оказывают незначительное влияние на основные параметры процесса.

2.1.5 ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Результаты изучения стадий приготовления силикалита титана катализатора жидкофазного окисления, набором физико-химических методов исследования и испытаниями каталитической активности полученных образцов, позволяют выявить оптимальные условия синтеза силикалита титана:

– 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 TiO_2 количественно включается в структуру в тетракоординированном состоянии. Увеличение соотношения ТБОТ-ТЭОС в геле выше 0.02 не приводит к повышению его содержания в кристаллических образцах. Избыточный TiO_2 не включается в структуру цеолита и остается в аморфной форме (анатаз). Аморфный TiO_2 (анатаз) блокирует поры силикалита титана и катализирует реакцию разложения пероксида водорода. Оптимальное мольное соотношение ТБОТ/ТЭОС составляет 0.02.

– показано, что применение разного количества структурообразующего агента (ТПАГ) оказывает ключевое влияние, как на структуру, так и морфологию получаемого силикалита титана. Так, при мольном соотношении ТПАГ/ТЭОС меньше 0.08 образование силикалита титана не наблюдается. Оптимальное мольное соотношение ТПАГ/ТЭОС составляет 0.5.

– на основании данных СЭМ, ИК-спектроскопии и каталитических испытаний можно предположить, что для получения катализатора жидкофазного окисления н-бутана, обладающего высокой активностью и селективностью, необходимо процесс ГТО обработки проводить при перемешивании, температуре 170°C в течение 40-60 часов.

– процесс промывки силикалита титана проводить деминерализованной водой, процесс прокаливания проводить при 550⁰С со скоростью подъема температуры 50⁰С/ч.

2.2 ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Использование силикалита титана в многотоннажных промышленных процессах жидкофазного окисления в настоящее время не получило широкого распространения вследствие малого размера частиц силикалита титана (200-400 нм) [250] и необходимости введения дополнительных трудоемких и энергоемких стадий выделения катализатора из реакционной массы и его регенерации. Кроме того, в настоящее время отсутствуют простые малозатратные способы получения укрупненных каталитических частиц (гранул, колец, сфер) для использования в высокопроизводительных реакторах со стационарным слоем катализатора, обладающих одновременно высокой каталитической активностью и удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, не меняющимися в процессе синтеза.

В литературе содержится недостаточно данных по способам формирования силикалита титана в частицы более крупного размера для промышленного применения и организации непрерывного процесса. Все способы получения укрупненных каталитических частиц, встречающиеся на данный момент в литературных данных, можно разделить на несколько групп: прессование порошка силикалита титана, нанесение порошка силикалита титана на различные носители, экструдирование смесей силикалита титана с органическими и неорганическими связующими, капсулирование в полимерных матрицах.

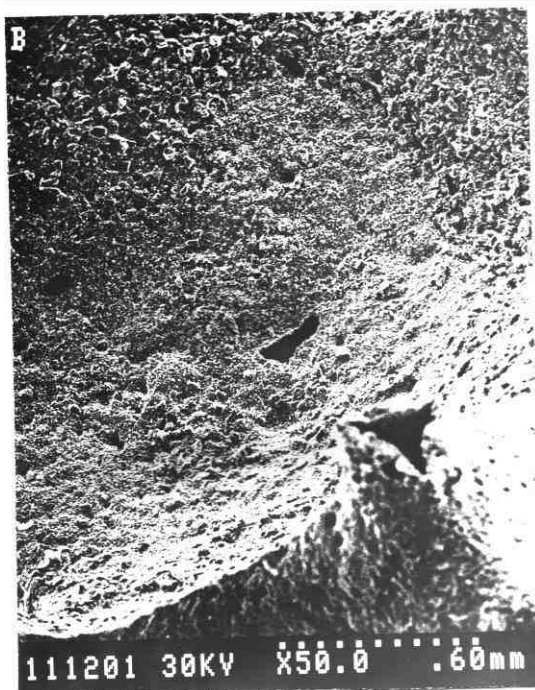
Основным недостатком катализаторов, полученных прессованием порошка силикалита титана, является относительно низкая механическая прочность, поскольку отсутствуют какие-либо взаимодействия между час-

тицами прессуемого катализатора, что приводит к быстрому разрушению (размыванию) каталитической системы в условиях процесса при использовании в реакторах со стационарным слоем катализатора [251].

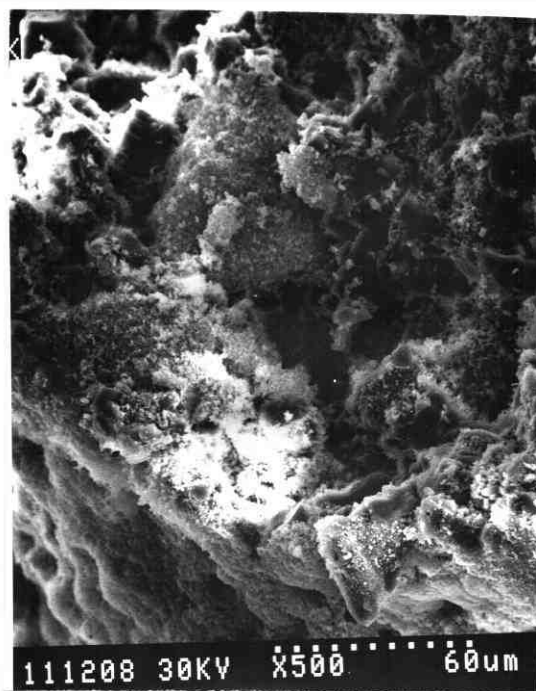
Получение укрупненных каталитических частиц силикалита титана методом нанесения на носители сопряжено с рядом трудностей, среди которых следует отметить сложность выбора подходящего носителя, который, с одной стороны, должен быть химически инертным к компонентам реакционной системы, а, с другой стороны, образовывать систему, стойкую к вымыванию силикалита титана. Нанесение силикалита титана на различные поверхности может осуществляться за счет взаимодействия гидроксильных групп кристаллов цеолита с поверхностными гидроксильными группами подложки (кремнезема) с образованием связей Si-O-Si [252].

В работе [253] предлагается способ нанесения слоя наночастиц силикалита титана на сферические гранулы SiO_2 с использованием вспомогательных органических компонентов с получением структуры, наподобие «скорлупы куриного яйца». Группой авторов [254] предложен похожий способ нанесения пленки силикалита титана на пористые гранулы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В ходе каталитических испытаний в процессе гидроксирования фенола наблюдается низкая конверсия пероксида водорода, быстрая дезактивация каталитической системы. Следует отметить, что гранулы силикалита титана, полученные нанесением на подложки из оксидов кремния и алюминия не пригодны для процессов окисления н-углеводородов пероксидом водорода, поскольку в большей степени способствуют протеканию побочного процесса разложения пероксида водорода.

Проведенные нами опыты по нанесению силикалита титана *in-situ* на подложки из ВПЯМ (покрытие оксид алюминия) показали, что данный способ малоэффективен и необходимая степень покрытия не может быть достигнута. На рис. 2.20 приведены СЭМ-фотографии образцов ВПЯМ с покрытием и без него.



а



б

Рис. 2.20 СЭМ фотографии образцов катализатора ВПЯМ с нанесенным покрытием силикалита титана (а- поверхность до нанесения, б-поверхность после нанесения)

В [255] предлагается получать гранулы катализатора, содержащего силикалит титана, смешением основы (оксид алюминия, силикагель), связующего вещества (метилгидроксицеллюлоза, полиспирты, фруктоза, пентаэритрит) с последующим формованием, сушкой и обжигом при 500-750 °С. При использовании в качестве основы оксида алюминия для процесса получения оксида пропилена в среде спирта наблюдается значительное снижение селективности, по сравнению с порошковым катализатором, так как, обладая кислотными свойствами, окись алюминия катализирует реакцию образования пропиленгликоля и алкоксипропанолов. Другой метод нанесения силикалита титана на носители включает многократную обработку подложки, обладающей «сотовой» структурой, суспензией силикалита титана (50-90 г TS-1/100 г воды) с последующей сушкой и прокаливанием [256]. Как показывает практика, подобные структуры склонны к быстрому вымыванию активного компонента в условиях процесса и облада-

ют низкой механической прочностью. Метод нанесения силикалита титана на полиуретановую основу, предложенный в [257], заключается в пропитке носителя реакционной массой, полученной гидролизом тетраэтилортосиликата в водном растворе тетрапропиламмоний гидроксида с добавлением спиртового раствора тетрабутилортотитаната и гидротермальным синтезом. После промывки и выжигания полиуретановой основы при 550 °С получают каркасный катализатор, который показывает высокую активность в процессе получения оксида пропилена, однако в ходе процесса наблюдается быстрое разрушение каркаса катализатора.

Наиболее перспективным является способ экструдирования смесей силикалита титана с различными органическими и неорганическими связующими. В большинстве случаев формовочная смесь состоит из порошка силикалита титана (активного компонента), неорганического связующего (матрицы), обеспечивающего механическую прочность получаемых частиц и органических добавок, служащих для облегчения процесса экструзии и являющихся порообразователями. В качестве неорганических связующих могут использоваться различные модификации оксидов алюминия и кремния, гидроксид алюминия, а также их различные смеси, цеолиты и минералы природного и искусственного происхождения [258-260].

В [259] предлагается получать гранулы силикалита титана размером 1-2 мм. Исходную смесь, содержащую силикалит титана, тетраметоксисилан, метилцеллюлозу и алифатический спирт (метанол, этанол, н-пропанол) подвергают экструзии с последующей сушкой при 120 °С в течение 16 часов и прокаливанию при 500 °С в течение 5 часов. Подобным способом получают гранулы силикалита титана размером 10-35 мм, используя в качестве связующих метилгидроксицеллюлозу и аморфный кремний.

Неорганические связующие могут применяться как в твердой или жидкой форме, так и в виде суспензии [255, 258]. Основным требованием, предъявляемым к связующим, является их химическая инертность в про-

цессах окисления н-углеводородов пероксидом водорода, в частности, связующие не должны являться катализаторами разложения пероксида водорода. Однако большинство из применяемых в настоящее время неорганических связующих (оксид кремния, оксид алюминия, силикагель, минералы, кремнезем, оксид алюминия и др.) обладают кислотными центрами, на которых протекает реакция неэффективного разложения пероксида водорода [261].

Проведенные нами исследования показали, что неорганические связующие на основе оксидов алюминия, кремния или гидроксида алюминия не могут использоваться для приготовления формованного силикалита титана как катализатора окисления н-алканов пероксидом водорода. Во всех экспериментах (таблица 2.5) наблюдается практически полное неэффективное разложение пероксида водорода и крайне низкий выход целевых продуктов окисления.

Таблица 2.5

Влияние типа неорганического связующего на показатели процесса окисления пероксидом водорода

Тип неорганического связующего	Селективность реакции разложения ПВ, % масс.	
	н-додекан*	н-нонан**
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	93-95	90-92
Смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ,	90-94	87-91
$\text{Al}(\text{OH})_3$	97-99	94-96

* Температура - 60 °С, соотношение н-додекан/ПВ -1.1 (мол.), конверсия ПВ - 98%, содержание силикалита титана во всех образцах - 50 % (масс.), нагрузка на катализатор - 18900 г(кат)·мин/л.

** Температура – 60 °С, соотношение н-нонан/ПВ – 1.0 (мол.), конверсия ПВ – 98 %, содержание силикалита титана во всех образцах – 50 % (масс.), нагрузка на катализатор – 9500 г(кат)·мин/л

Для увеличения пластичности и облегчения формования смеси в процессе приготовления каталитической системы применяются целлюлоза, крахмал, акрилаты, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, жирные кислоты и др. Указанные компоненты удаляются на стадии прокаливании каталитической системы. Также в экструзионных процессах формования силикалита титана применяют различные порообразователи. Чаще всего в качестве порообразователей используют полиспирты, фруктозу, пентаэритрит и др. Порообразователи разлагаются (или испаряются, в зависимости от строения и механизма действия порообразователя) в процессе сушки гранул, образуя развитую систему микро- и макропор, увеличивая тем самым удельную поверхность каталитической системы [258].

Как показывают проведенные эксперименты [261] при увеличении размера пор происходит уменьшение механической прочности образцов. С этой точки зрения необходимо проведение многочисленных исследований эксплуатационных свойств с целью определения оптимального состава каталитических систем, в том числе, определения типов и содержания связующего, порообразователя, активного компонента для каждого конкретного процесса.

С учетом имеющихся литературных и экспериментальных данных и оценки перспективы развития способов формования силикалита титана в данной работе была синтезирована серия катализаторов с использованием различных химически нейтральных в условиях процесса окисления пероксидом водорода матриц на основе доступных полимеров и неорганических связующих.

2.2.1 КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_{10} - C_{14}

Для приготовления серии образцов формованного силикалита титана для окисления n -алканов C_{10} - C_{14} в качестве неорганического связующего нами было предложено использовать полуводный гипс $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. При добавлении воды к порошку полуводного гипса получается пластичная масса, пригодная для формования, которая со временем затвердевает.

Схватывание и твердение гипсового вяжущего (ГВ) основано на реакции присоединения воды к полугидрату сульфата кальция с превращением его в двугидрат:



Для получения пластичной массы гипсового вяжущего удобной для формования необходимо 50-70 % воды (от массы сухой смеси). Время затвердевания гипсового образца можно легко регулировать путем введения различных добавок, содержание которых не превышает 0.1 % (масс.) В качестве замедлителей процесса затвердевания можно использовать лимонную кислоту [262]. Затвердевший гипс представляет собой твердое вещество с высокой пористостью, достигающей 40-60 % и более . Высокая пористость затвердевшего гипсового образца обуславливается развитой системой сообщающихся каналов и пор с размерами в пределах 1.5-3 мкм [263]. С увеличением количества добавляемой воды пористость гипсового образца возрастает, но при этом значительно снижается его прочность. Таким образом, при использовании полуводного гипса в качестве неорганического связующего и воды для приготовления образцов формованного силикалита титана не требуются специальных добавок органических веществ, придающих пластичность формовочной смеси и пористость конечным образцам катализатора. Кроме этого исключается энергоемкая стадия прокаливания образцов формованного силикалита титана для удаления органических добавок (пластификаторов и порообразователей) из структуры катализатора.

Нами был приготовлен образец катализатора на основе полуводного гипса и воды, не содержащий активного компонента (силикалита титана).

В условиях окисления н-додекана (температура 60 °С, начальное соотношение н-додекан/ПВ -1.1 (мол.), растворитель - метанол, нагрузка на катализатор – 18900 г(кат)·мин/л было оценено влияние неорганического связующего на неэффективное разложение пероксида водорода. В результате проведенных экспериментов была определена доля разлагающе-

гося пероксида водорода (от начального количества), которая составила 5-7 %, что значительно ниже показателей неэффективного разложения пероксида водорода, полученных в работе [261]. Таким образом, полуводный гипс можно успешно использовать в качестве неорганического связующего, поскольку он практически инертен по отношению к пероксиду водорода.

Основным недостатком гипсовых вяжущих является их низкая водостойкость – снижение прочности при контакте со средами, содержащими воду. По мнению многих авторов, причиной низкой водостойкости гипсовых образцов является относительно высокая растворимость гипса в воде, составляющая 2.04 г/л CaSO_4 при температуре 20°C. При наличии воды за счет растворения кристаллов двугидрата в порах гипсовых образцов образуется насыщенный раствор сульфата кальция. Вследствие этого связь между кристаллами ослабевает и прочность образцов снижается [263]. Вопрос водостойкости образцов формованного силикалита при использовании в качестве неорганического связующего полуводного гипса очень важен, поскольку в процессе окисления n-алканов в качестве исходного реагента используется водный раствор пероксида водорода. Более того, содержание воды в реакционной смеси увеличивается за счет образования реакционной воды при окислении n-алкана пероксидом водорода и за счет побочного разложения пероксида водорода. Логично предположить, что разрушение структуры образцов формованного силикалита титана будет сопровождаться нарушением целостности системы пор и каналов катализатора, в результате чего доступность активного компонента (силикалита титана), находящегося в объеме связующего, для исходных реагентов будет снижаться, что в свою очередь приведет к снижению каталитической активности. Данное предположение было подтверждено при испытании образца (гранул) катализатора – формованного силикалита титана с использованием в качестве связующего полуводного гипса в реакции по окислению n-додекана водным раствором пероксида водорода в среде ме-

танола на лабораторной установке непрерывного действия. Результаты эксперимента приведены на рис. 2.21.

Из данных рисунка 2.21 видно, что за 25 часов непрерывной работы катализатора наблюдается уменьшение как степени превращения пероксида водорода, так и выходов спиртов и кетонов. При этом поверхность гранул катализатора становилась мягкой и рыхлой.

В настоящее время доказано, что одним из основных путей повышения водостойкости гипсового вяжущего является введение в него веществ, вступающих с ним в химическое взаимодействие с образованием водостойких и твердеющих в воде продуктов как в результате химической реакции с гипсовым вяжущим, так и вследствие собственной гидратации [263].

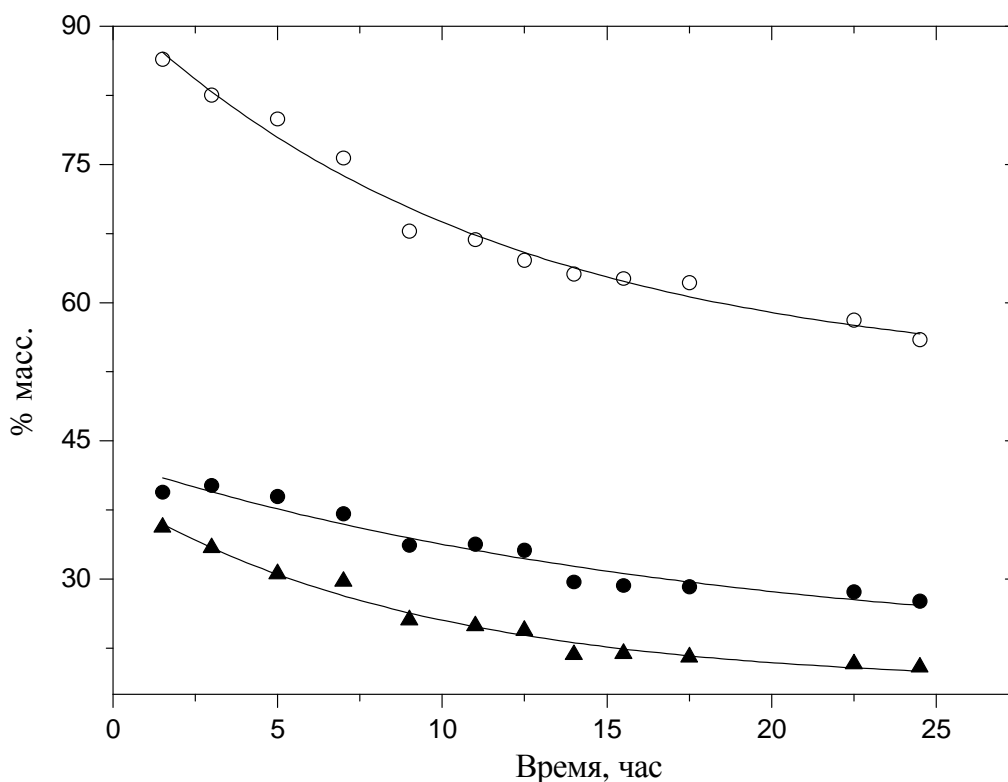


Рис. 2.21. Зависимость показателей процесса окисления н-додекана от времени работы катализатора. (○-степень превращения ПВ, ●- выход додеканолов, ▲ - выход додеканонов); температура 60 °С, соотношение н-додекан/ПВ - 1.0 (мол.), состав катализатора, % (масс.) - гипс/TS-1=60/40, нагрузка на катализатор - 18900 г(кат)·мин/л

Исследования показали, что наибольшей прочностью и водостойкостью обладают образцы полуводного гипса, полученные в сочетании с гидравлическими добавками, в качестве которых используют смесь силиката кальция, оксида кальция, алюминия, железа и кремния [263]. Получающиеся при этом смеси отличаются быстротой схватывания и затвердевания полуводного гипса, а также способностью к гидравлическому затвердеванию во влажной и даже водной среде [263]. Действие гидравлических добавок основано на переводе растворимого в воде сульфата кальция в сложные по составу нерастворимые соединения типа гидросульфоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и гидросиликоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\cdot\text{CaSiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Более подробно механизм действия гидравлических добавок на процесс твердения смешанного гипсового вяжущего и повышение их водостойкости описан в литературе [262,263]. Таким образом, для сохранения прочности и каталитической активности образцов формованного силикалита титана в неорганическое связующее необходимо вводить гидравлическую добавку.

Для приготовления образцов формованного катализатора в качестве активного компонента был использован силикалит титана (средний размер частиц $250\pm 2\text{нм}$), в качестве неорганического связующего использовался полуводный гипс с гидравлической добавкой, представляющей собой смесь силиката кальция, оксида алюминия и железа. Для придания необходимой для формования пластичности в сухую смесь добавлялась деионизированная вода. Максимальное содержание активного компонента (силикалита титана) в образцах катализатора составило 40% (масс.) от общей массы исходной сухой смеси. При больших концентрациях силикалита титана возникали трудности при формовании гранул. Описание методики получения формованных образцов (гранул) силикалита титана и методик анализа представлено в главе 8.

Полученные образцы формованного катализатора получили сокращенное название «ДП-1». Составы образцов формованного силикалита ти-

тана ДП-1 приведены в таблице 2.6. Содержание силикалита титана во всех образцах одинаково и составляет 40 % (на исходную сухую смесь). Количество добавляемой в сухую смесь деионизированной воды одинаково во всех образцах. В приготовленных образцах катализатора варьировалось содержание гидравлической добавки за счет уменьшения или увеличения содержания полуводного гипса в исходной сухой смеси. Состав гидравлической добавки, используемой для приготовления, одинаков для всех образцов. Последние цифры в марке катализатора определяют содержание (масс. %) гидравлической добавки в образце катализатора, например, состав катализатора «ДП-1-15», % (масс.) на исходную сухую смесь:

- Активный компонент (силикалит титана) – 40
- Неорганическое связующее (полуводный гипс) – 45
- Гидравлическая добавка – 15

Таблица 2.6

Составы образцов формованного силикалита титана ДП-1

№	Образец	Химический состав, % масс.*						Атомное соотношение на поверхности	
		Al	Si	S	Ca	Fe	Ti	Ti/Fe	Ti/Al
1	ДП-1-5	0.09	15.52	15.59	20.83	0.10	0.66	6.95	7.18
2	ДП-1-10	0.19	16.21	14.22	20.26	0.19	0.66	3.48	3.59
3	ДП-1-15	0.28	16.90	12.85	19.68	0.29	0.66	2.32	2.39
4	ДП-1-23	0.43	18.01	10.65	18.77	0.44	0.66	1.51	1.56
5	ДП-1-30	0.56	18.97	8.73	17.97	0.57	0.66	1.16	1.20

* кислород и водород по балансу

В ходе исследований было установлено, что увеличение содержания добавки в образцах формованного катализатора увеличивает гидравлическую стабильность, но при этом одновременно увеличивается число кислых центров на поверхности и падает удельная поверхность формованного катализатора (рис. 2.22, рис. 2.23).

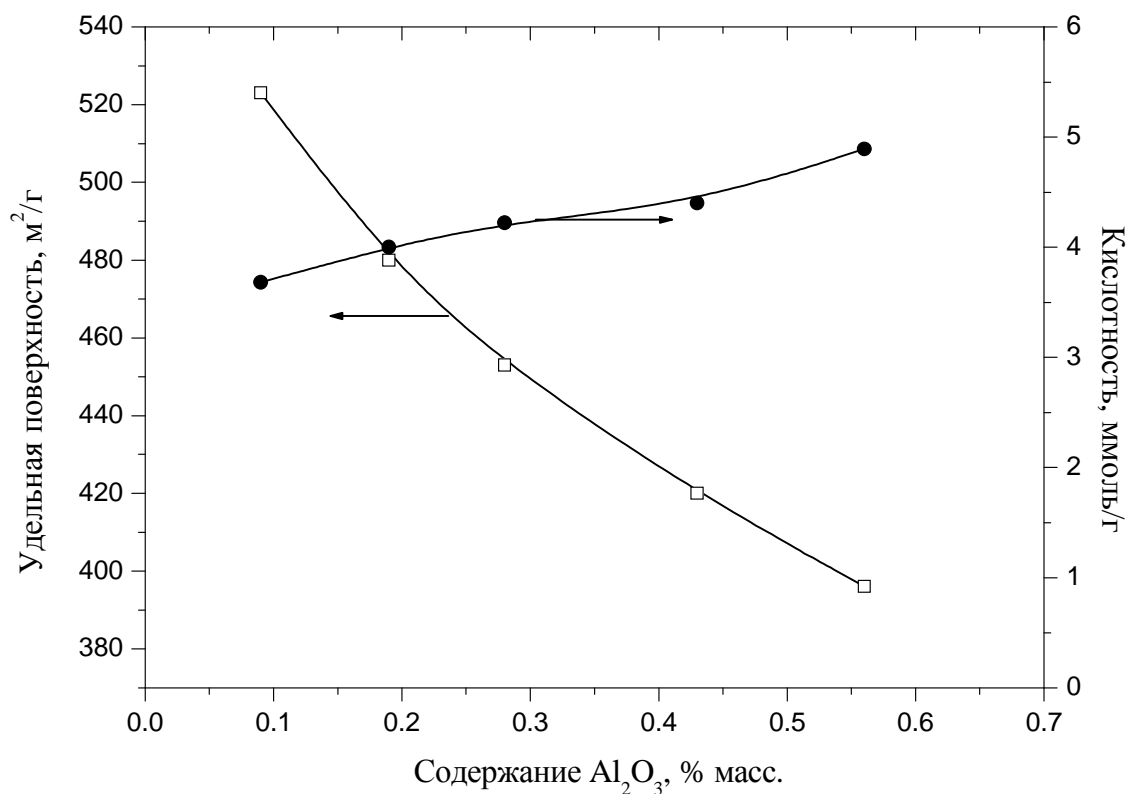
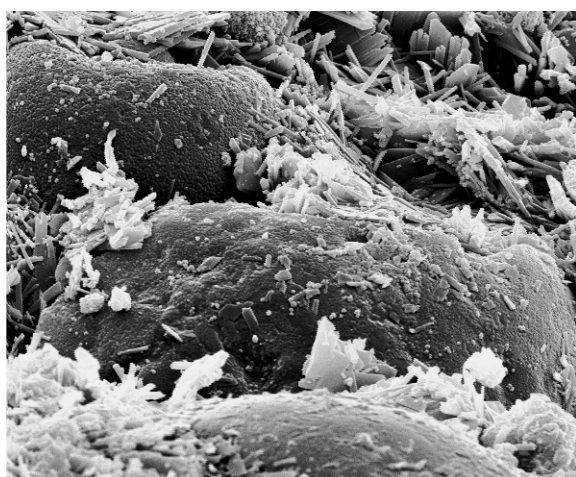
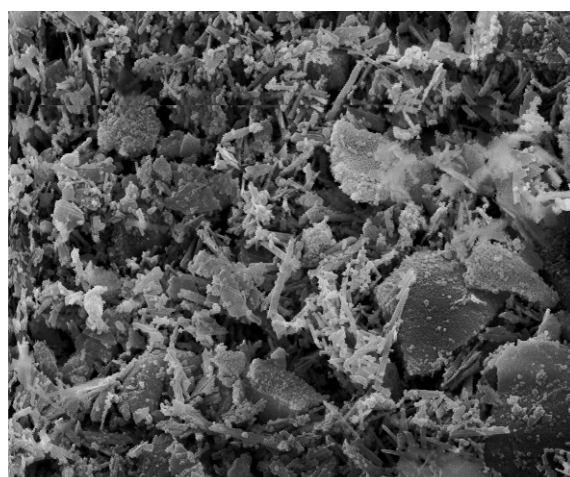


Рис. 2.22. Зависимость параметров катализатора от содержания гидравлической добавки



ДП-1-5



ДП-1-30

Рис. 2.23 СЭМ фотографии образцов катализатора (увеличение в 2000 раз)

Испытания полученных образцов формованного силикалита титана на механическую прочность (вертикальное (осевое) действие разрушающей нагрузки) показали, что с уменьшением содержания гипса (увеличе-

нием содержания добавки) в исследуемых образцах уменьшается их механическая прочность (рис. 2.24). Однако следует отметить, что 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.

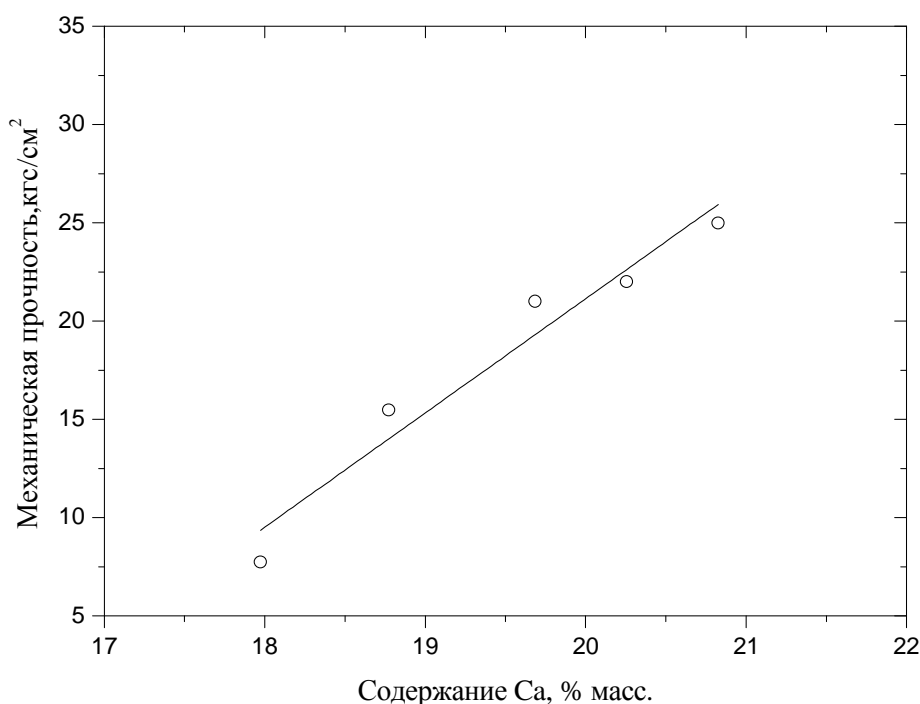


Рис. 2.24. Зависимость механической прочности на раздавливание от состава катализатора (в пересчете на кальций, см.табл. 2.6)

Полученные образцы формованного силикалита титана были испытаны в процессе окисления н-додекана водным раствором пероксида водорода в среде метанола в реакторе со стационарным слоем катализатора на непрерывно действующей лабораторной установке. 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. 2.25) Данную зависимость можно объяснить увеличением доли пероксида водорода, подвергающегося побочному разложению на поверхностных кислых центрах.

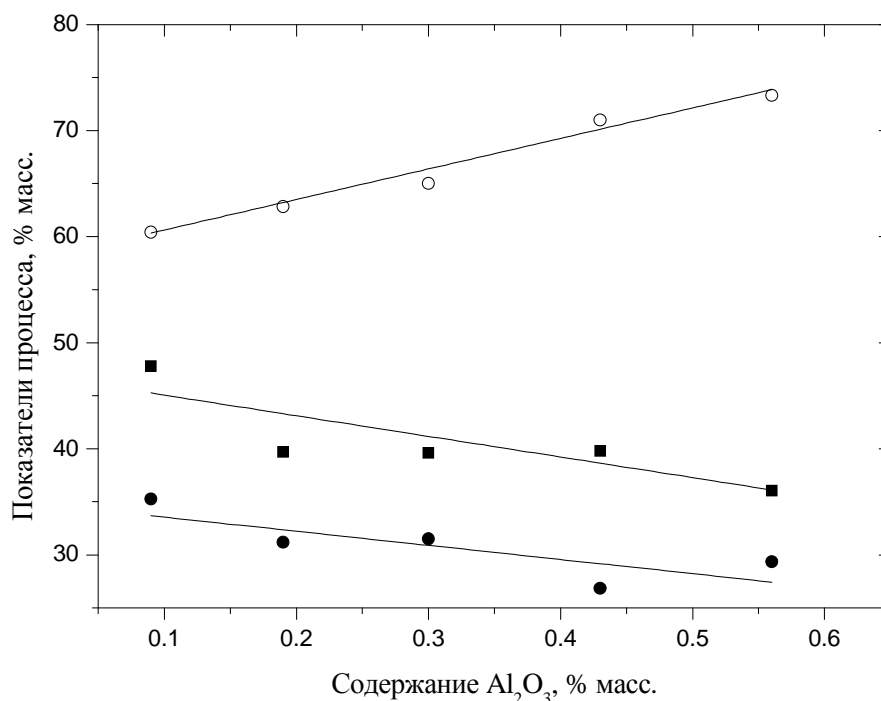


Рис. 2.25. Зависимость показателей процесса окисления n-додекана от состава катализатора (○ – степень превращения пероксида водорода, ■ – селективность образования спиртов, ● – селективность образования кетонов); температура $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; соотношение n-додекан/ПВ - 1.1 (мол.), нагрузка на катализатор - $18900\text{ г(кат)}\cdot\text{мин/л}$

Другим необходимым критерием, предъявляемым к носителям силикалита титана, является отсутствие взаимодействия тетракоординированного титана кристаллической решетки силикалита титана с матрицей в процессе эксплуатации. Из данных ИК-спектров видно, что в процессе эксплуатации не наблюдается изменения положения характеристических пиков и их интенсивности (рис. 2.26)

Для силикалита титана в ИК-области характеристическими являются полосы 960 см^{-1} и 540 см^{-1} и соответствующие тетракоординированному титану кристаллической решетки силикалита титана. Как для свежего, так и отработавшего 150 часов катализатора соотношение интегральных интенсивностей равнялось 0.52.

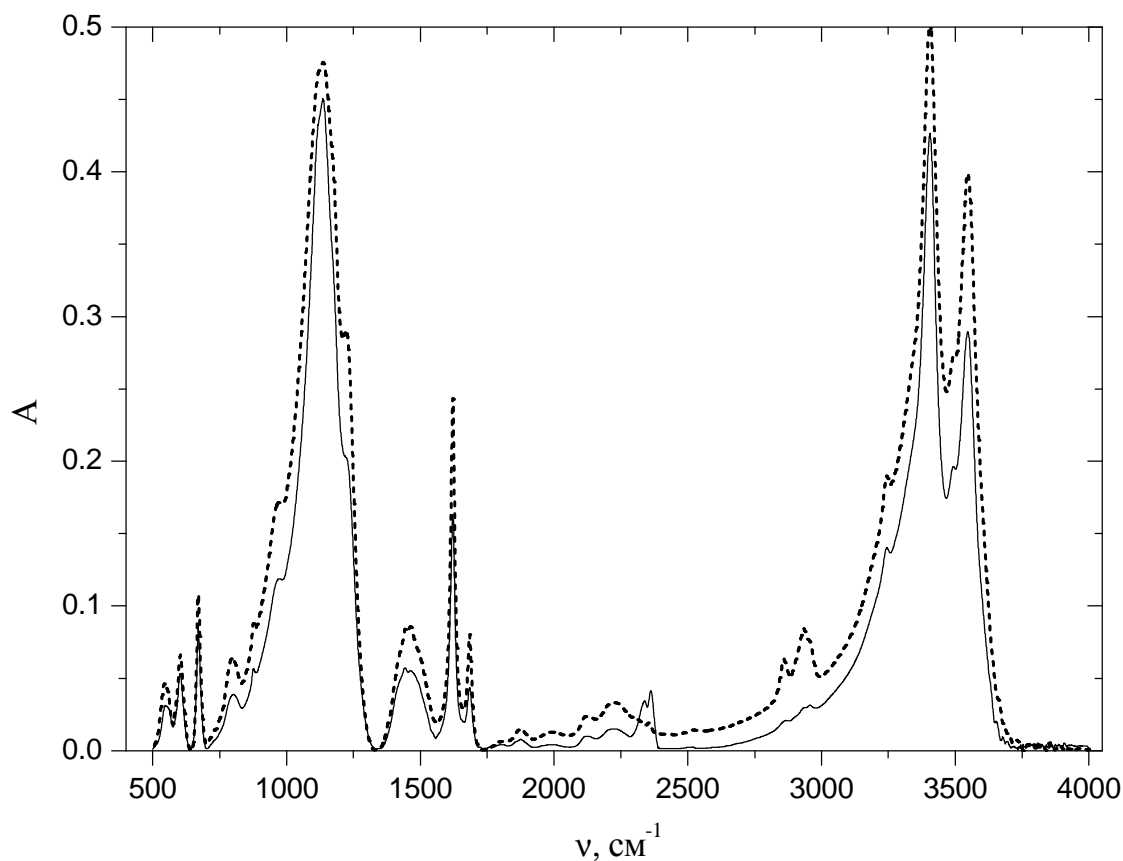


Рис. 2.26. ИК-спектры образца ДП-1-15 (сплошная линия – свежий катализатор, пунктирная линия – после 150 часов работы)

Все исследуемые образцы были подвергнуты длительным каталитическим испытаниям. Из образцов всей серии катализаторов, образец ДП-1-15 показал наилучшее соотношение показателей процесса окисления н-додекана водным раствором пероксида водорода и эксплуатационных характеристик. Так при испытаниях ДП-1-15 в течение 150 часов не наблюдалось падения каталитической активности и разрушение гранул. Истирание образца ДП-1-15, определенное по стандартной методике (глава 8) составило не более 2.5 %.

На основании данных физико-химических методов анализа и каталитических испытаний можно рекомендовать образец ДП-1-15 в качестве катализатора жидкофазного окисления н-алканов $C_{10}-C_{14}$ водным раствором пероксида водорода.

Внешний вид образцов катализатора ДП-1-15 представлен на рис. 2.27



Рис. 2.27. Внешний вид образцов катализатора ДП-1-15

2.2.2 КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C_4-C_9

На данный момент известно несколько способов капсулирования дисперсного компонента в полимерной матрице: распылительная сушка, распылительное охлаждение, напыление на носитель, распределение фаз и коасцervация, осаждение из жидкой фазы, инъекционное внедрение в поры покрытия, капсулирование в псевдооживленном слое, осаждение из паровой фазы, полимеризация *in-situ*, межфазная полимеризация *in-situ* и др.

Метод распределения фаз (коасцervации) описан Kobayashi и др. [264-267]. Способ коасцervации заключается в растворении полимерной матрицы (например, полистирола), в растворителе при повышенной температуре (например, в теплом циклогексане). Дисперсную фазу – силикат титана суспендируют в полученном растворе полимера. Затем смесь

медленно охлаждают до 0 °С, при этом наблюдается фазовое распределение и образование капсул силикалита титана в полистирольной матрице. Для укрепления структуры капсул добавляют гексан, затем капсулы отделяют, промывают, сушат.

В качестве полимеров, наиболее часто используемых в этом методе, следует отметить полимеры на основе фторсодержащих мономеров, полученных взаимодействием фторированных спиртов с акриловыми эфирами [268-270].

Метод полимеризации *in situ* основан на суспензионной, эмульсионной, межфазной или «в объеме» полимеризации смеси, состоящей из взвешенных частиц силикалита титана в растворе мономера, инициатора и других компонентов. Мономер может быть как гидрофильным, так и гидрофобным.

Метод межфазной полимеризации, являющийся частным случаем полимеризации *in situ*, описан в [271-274.]. Полимеризуемый мономер по этому способу содержится в органической фазе, а частицы активного компонента диспергированы в водной фазе, содержащей эмульгаторы и/или стабилизаторы. Полимеризация происходит на границе раздела фаз с образованием стенок микрокапсулы.

Часто для капсулирования активного компонента применяются сшитые полимеры, поскольку при использовании сшитого полимера возникает ковалентное взаимодействие матрицы и активного компонента. Кроме того, за счет высокой пористости и удельной поверхности сшитых полимерных компонентов диффузия реагентов к активным центрам и продуктов процесса в поток значительно облегчается [275-279].

Недостатком для каждого из вышеописанных способов является использование большого количества вспомогательных реагентов, что удорожает процесс получения укрупненных частиц силикалита титана. Кроме того, имеется недостаточно возможностей для варьирования размера получаемых гранул.

В процессе поиска наиболее простого способа получения каталитической системы, представляющей собой полимерный композиционный материал, в котором в качестве дисперсной фазы используется порошок силикалита титана, отдано предпочтение процессу экструзии, способному обеспечивать достаточно равномерное распределение дисперсной фазы в непрерывной фазе каталитической системы за счет смешения «в расплаве» и получение гранул необходимого размера и формы за счет различных конструкций формующей головки.

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. Для получения формованного силикалита титана применялись полипропилены различных марок, отличающиеся молекулярной массой, удельной поверхностью, плотностью, показателем текучести расплава. Содержание силикалита титана в образцах составляло от 30% до 60%. Данное содержание порошка силикалита титана обусловлено необходимостью получения композитного материала с высокой степенью однородности распределения частиц активного компонента в матрице с одной стороны и оптимизацией режима работы реактора с другой стороны. Описание методики капсулирования силикалита титана в полимерной матрице приведено в главе 8.

Температура экструзии выбиралась в интервале 160-180 °С в зависимости от температуры плавления используемого полимера, давление экструзии – 30-40 бар, массовый расход диспергируемой фазы – 0.02 г/мин, содержание силикалита титана в каталитической системе от 30 % до 60 %, основное требование к экструдату – равномерное распределение диспергируемой фазы в дисперсионной среде и высокая каталитическая активность.

Полученная каталитическая система получила название «ДП-2».

На первом этапе разработки состава катализатора подбирался подходящий порообразователь для обеспечения высокой удельной поверхности каталитической системы. Оптимальный тип и количество порообразователя выбирались исходя из механической прочности образцов и каталитической активности. В качестве порообразователей были испытаны химические порошкообразные порофоры ЧХЗ-18 (N,N'-динитрозопентаметилентетрамин), ЧХЗ-21 (диамид азодикарбоновой кислоты), ДФ-6 (фенилуретилан-*p*-сульфазид), ЧХЗ-9-а (бензолсульфазид), 476 (диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты) с температурами разложения 160-220 °С и жидкие физические порообразователи *n*-декан и *n*-ундекан [280]. В зависимости от механизма действия добавляемого порообразователя несколько меняется методика получения капсулированного силикалита титана. Содержание порообразователя в каталитической системе варьировалось от 0.5 % до 5 % от массы полимера, при постоянном содержании активного компонента силикалита титана – 50 %, в качестве полимерной матрицы использовался полипропилен Caplen ТУ 2211-015-00203521-95. Данные каталитических испытаний приведены в таблице 2.7.

Результаты измерения механической прочности на раздавливание и удельной поверхности образцов с различным содержанием порообразователя приведены на рисунке 2.28, 2.29.

Таким образом, для всех порообразователей наблюдается обратная зависимость между значениями механической прочности на раздавливание и удельной поверхности. Наилучшие результаты по совокупности механических свойств наблюдаются в случае использования химического порообразователя ЧХЗ-18 и физических порообразователей *n*-декана и *n*-ундекана.

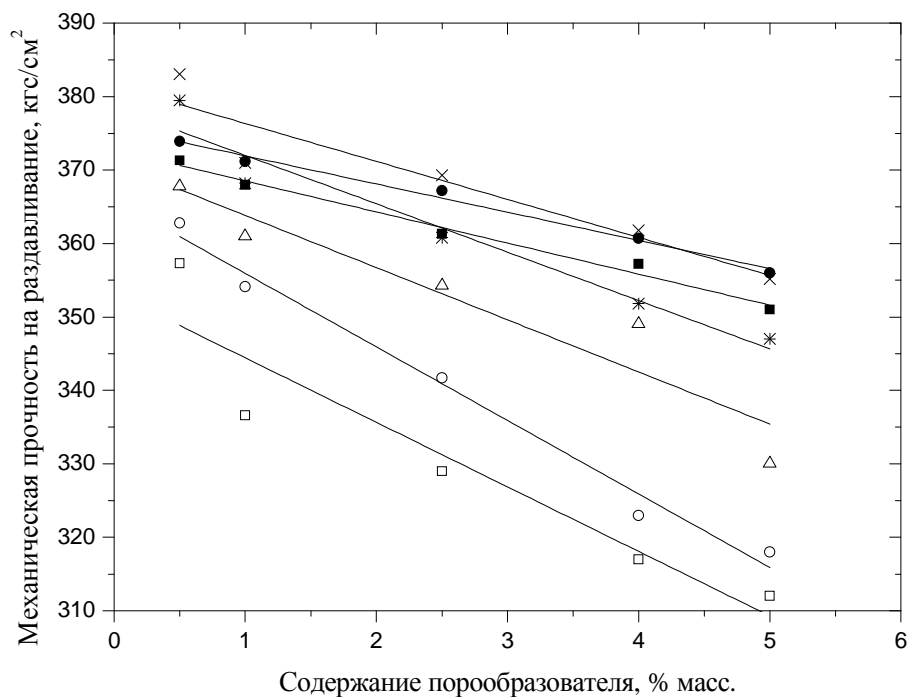


Рис.2.28 Зависимость механической прочности на раздавливание ДП-2, кгс/см², от концентрации порообразователя, % масс. (□ – ЧХЗ-18; ○ – н-декан; Δ – н-ундекан; × – ЧХЗ-21; ■ – ЧХЗ-9-а; ● – ДФ-6; * – 476)

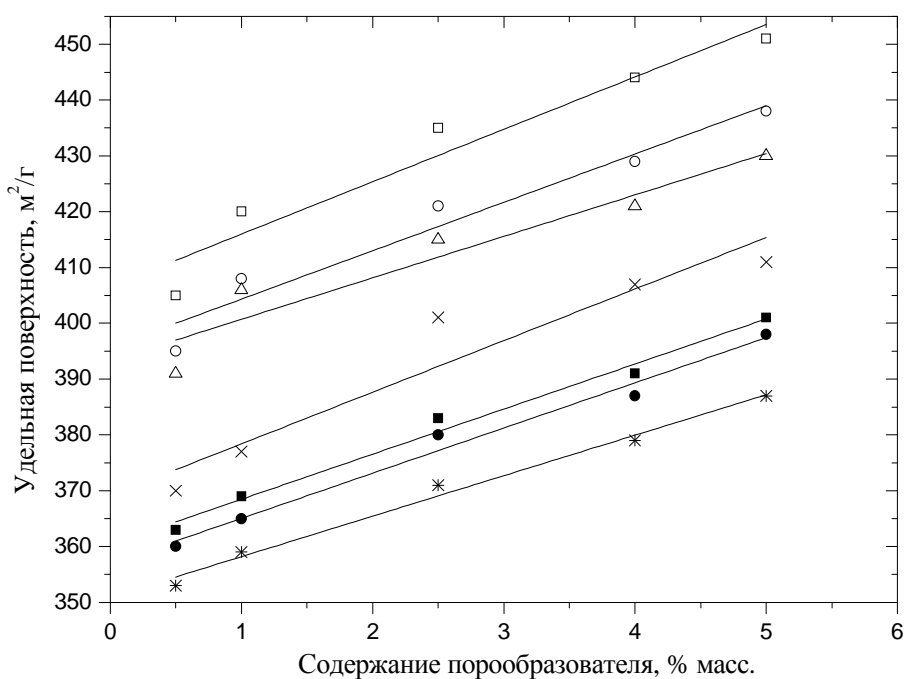


Рис.2.29 Зависимость удельной поверхности ДП-2, м²/г, от концентрации порообразователя, % масс. (□ – ЧХЗ-18; ○ – н-декан; Δ – н-ундекан; × – ЧХЗ-21; ■ – ЧХЗ-9-а; ● – ДФ-6; * – 476)

Таблица 2.7.

Результаты испытаний каталитической системы ДП-2 в зависимости от типа и содержания порообразователя***

Содержание порофора, % масс.	ЧХЗ-18		ЧХЗ-21		ДФ-6		ЧХЗ-9-а		476		н-декан		н-ундекан	
	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}	X _{ПВ}	Φ _{общ}
0.5	31.2	69.5	31.2	50.1	29.0	59.7	28.6	62.9	27.7	51.8	30.7	72.9	30.8	70.7
1.0	31.6	73.1	32.6	49.8	29.1	62.0	28.7	64.3	28.2	54.1	30.9	74.2	31.2	72.9
2.5	31.8	74.0	32.8	48.7	29.5	62.2	29.3	64.8	28.8	54.6	31.4	74.8	31.8	73.4
4.0	31.9	74.5	33.4	47.5	30.1	62.7	29.6	65.1	29.2	54.9	31.9	75.3	32.3	73.8
5.0	32.7	74.7	34.3	46.9	30.2	63.0	30.1	65.3	29.3	55.2	32.2	75.7	32.9	74.2

* Температура – 60 °С; начальное мольное отношение н-нонан/пероксид водорода – 4.0:1.0, массовое отношение н-нонан/растворитель (метанол) – 0.064:1, отношение силикалит титана/полипропилен Carlen – 1:1 (масс.), нагрузка на катализатор – 9500 г(кат)·мин/л.

** X_{ПВ} – степень превращения пероксида водорода, %, Φ_{общ} – суммарная селективность в спирты и кетоны, %.

При увеличении содержания порообразователя свыше 1% наблюдается незначительное увеличение удельной поверхности и значительное уменьшение механической прочности на раздавливание. Таким образом, использование большего количества порообразователя не целесообразно, поэтому для приготовления ДП-2 использовался порообразователь в количестве 1 % масс.

В ходе оптимизации состава катализатора установлено, что при увеличении содержания порошкообразного силикалата титана в полимерной матрице от 30 % масс. до 40-42% масс. наблюдается увеличение удельной поверхности каталитической системы и механической прочности образцов. При дальнейшем увеличении содержания силикалата 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. Высокая удельная поверхность каталитической системы обусловлена наличием системы пор размером порядка 2-3 мкм. Полученные зависимости для каталитической системы ДП-2-1 представлены на рисунке 2.30.

Наибольшее значение механической прочности на раздавливание (433.4 кгс/см^2 и 411.6 кгс/см^2) наблюдается для образцов ДП-2-2-30 и ДП-2-2-50 соответственно, а наименьшее значение (287.2 кгс/см^2 и 302.0 кгс/см^2) – для образцов ДП-2-3-50 и ДП-2-3-30 соответственно. Механическая прочность образцов ДП-2-1 имеет промежуточное значение.

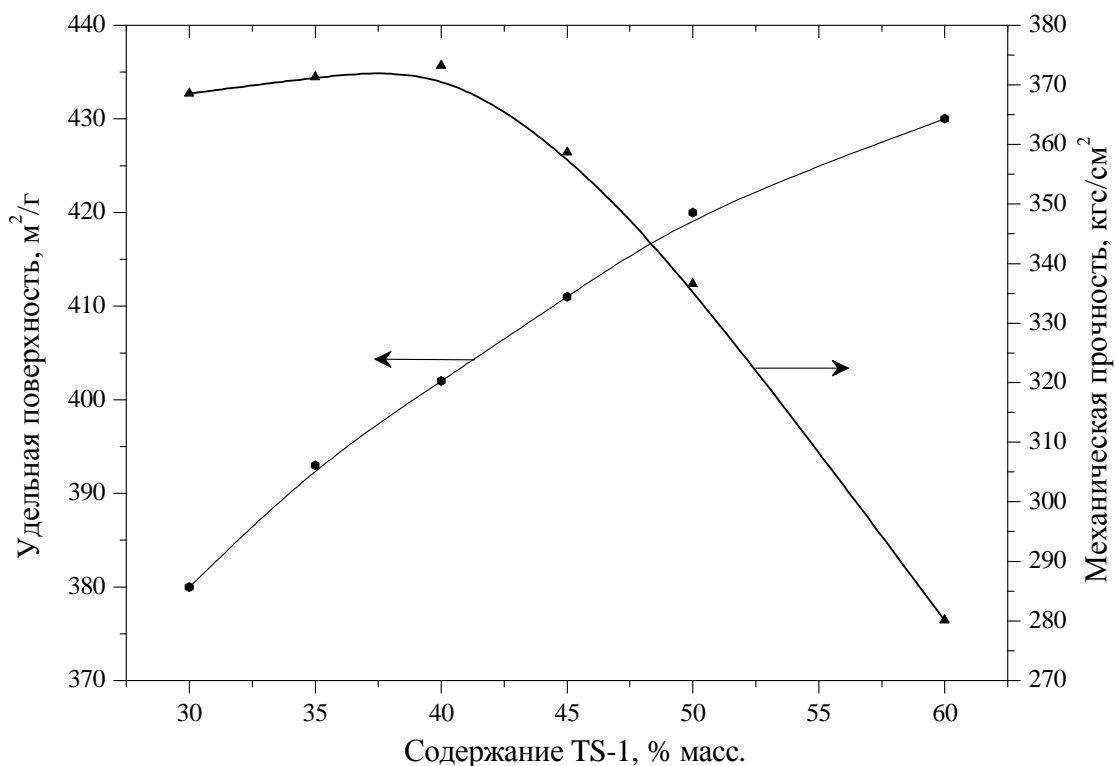


Рис. 2.30. Зависимость параметров катализатора от концентрации дисперсной фазы (порошка силикалита титана)

Для оценки однородности распределения порошка силикалита титана в полимерной матрице применялся метод оптической микроскопии тонких пленок. Полученные фотографии для образцов ДП-2-1-30 и ДП-2-1-50 приведены на рисунке 2.31.

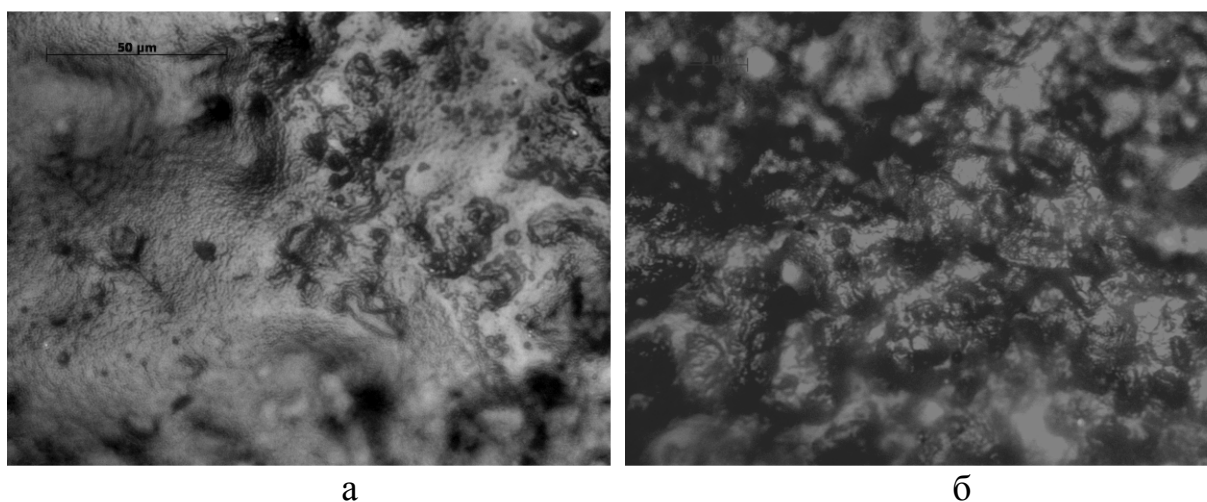


Рис. 2.31. Микрофотографии среза катализатора ДП-2-1: а – неоднородная структура образца ДП-2-1-30; б – однородная структура образца ДП-2-1-50

Из данных, представленных на рисунке 2.31 можно сделать вывод о том, что каталитическая система ДП-2-1-30 с содержанием дисперсного наполнителя 30 % масс. имеет неоднородную структуру, каталитическая система ДП-2-1-50 с содержанием дисперсного наполнителя 50 % масс. имеет однородную структуру. 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.

Характеристики полученных образцов катализатора ДП-2 с содержанием активного компонента 30 % (обладающие наименьшей удельной поверхностью) и 50 % (обладающие оптимальными по совокупности характеристиками) представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8

Составы и характеристики капсулированного силикалита титана (ДП-2)*

№	Обозначение	Содержание активного компонента, % масс.	Тип полимерной матрицы	Характеристики полимерной матрицы					
				Текучность, г/10 мин.	Массовая доля летучих веществ, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при пределе текучести, %	Механическая прочность на раздавливание, кгс/см ²	Удельная поверхность, м ² /г
1	ДП-2-1-30	30	Полипропилен «Caplen» ТУ 2211-015-00203521-95	2.9-3.5	0.09	34	10	368.5	380
2	ДП-2-1-50	50		2.9-3.5	0.09	34	10	336.6	420
3	ДП-2-2-30	30	Полипропилен 22015-16 ГОСТ 26996-86	1.1-2.0	0.09-0.20	22-25	300	433.4	300
4	ДП-2-2-50	50		1.1-2.0	0.09-0.20	22-25	300	411.6	340
5	ДП-2-3-30	30	Полипропилен «Balen» 225-01030-16 ТУ 224-020-002035-21-96	2.4-3.7	0.09	34	10	302.0	350
6	ДП-2-3-50	50		2.4-3.7	0.09	34	10	287.2	380

* Содержание порообразователя 1 % масс.

Таким образом, исходя из данных, приведенных на рисунке 2.30 и рисунке 2.31 (а,б), для исследования каталитических свойств выбраны каталитические системы с содержанием силикалита титана 50 %.

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 %). Изменения основных показателей процесса по времени в зависимости от типа полимерной матрицы представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.9

Результаты испытания каталитических систем *

Тип каталитической системы	Время, ч	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность образования спиртов, %	Селективность образования кетонов, %
ДП-2-1-50	23.3	32.2	48.2	24.5
	27.8	31.4	49.7	23.6
	30.8	31.9	50.1	22.8
	36.3	31.9	51.7	21.7
	40.3	31.9	54.2	18.2
	45.3	31.1	54.6	18.2
	47.8	31.2	54.9	18.6
	50.0	31.2	54.8	18.5
ДП-2-2-50	23.3	32.9	29.7	12.2
	27.8	32.8	30.8	11.3
	30.8	32.7	31.5	11.6
	36.3	32.6	32.0	11.8
	40.3	32.9	32.4	11.3
	45.3	32.2	32.5	11.7
	47.8	32.1	32.8	11.7
	50.0	32.6	32.1	12.0

Продолжение табл.2.9

ДП-2-3-50	23.3	33.7	33.7	18.5
	27.8	33.8	34.8	17.1
	30.8	33.4	34.4	16.9
	36.3	33.1	34.5	14.1
	40.3	33.8	34.6	14.2
	45.3	33.6	34.6	14.0
	47.8	33.4	34.4	15.0
	50.0	33.2	34.3	14.8
	Среднее значение	33.5	34.4	15.6

* Температура 60 °С, соотношение н-нонан/ПВ – 4.0 (мол.), отношение силикалит титана/полимер – 1:1 (масс.), нагрузка на катализатор – 9500 г(кат)·мин/л.

Таким образом, в ходе исследования было установлено, что наилучшие показатели процесса наблюдаются при использовании в качестве полимерной матрицы полипропилена Carlen ТУ 2211-015-00203521-95.

Из образцов всей серии исследованных катализаторов, образец ДП-2-1-50 показал наилучшее соотношение показателей процесса окисления и эксплуатационных характеристик, а именно, стойкости гранул к воздействиям реакционной среды. При каталитических испытаниях ДП-2-1-50 в течение 200 часов (таблица 2.10) не наблюдалось падения каталитической активности и изменения других характеристик каталитической системы – механической прочности, удельной поверхности.

Таблица 2.10

Длительные каталитические испытания ДП-2-1-50 в процессе окисления н-нонана 30 %-ным водным раствором пероксида водорода в среде метанола*

Время, ч	Степень превращения пероксида водорода, %	Селективность образования спиртов, %	Селективность образования кетонов, %
23.0	31.9	54.2	18.5
30.0	31.6	54.1	18.8

40.0	31.9	54.2	18.2
50.0	31.5	54.8	18.5
55.0	31.7	54.3	18.4
60.0	31.7	54.3	18.4
70.0	31.8	54.4	18.3
80.0	31.8	54.4	18.4
90.0	31.6	54.3	18.4
100.0	31.7	54.3	18.4
110.0	31.7	54.4	18.3
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.), отношение силикалит титана/полимер – 1:1 (масс.), нагрузка на катализатор – 18900 г(кат)·мин/л.

Необходимым критерием, предъявляемым к полимерным матрицам, является отсутствие взаимодействия тетракоординированного титана кристаллической решетки силикалита титана с матрицей в процессе эксплуатации, а также стойкость матрицы к условиям проведения процесса. Как видно из представленных на рисунке 2.32 ИК-спектров свежеприготовленного и работавшего 200 часов катализатора ДП-2-1-50, в процессе эксплуатации не наблюдается изменений положения характеристических пиков и их интенсивности (для силикалита титана в ИК-области характеристическими являются полосы 960 см^{-1} и 540 см^{-1} , соответствующие тетракоординированному титану кристаллической решетки силикалита титана).

На основании данных физико-химических методов анализа и каталитических испытаний можно рекомендовать ДП-2-1-50 как катализатор жидкофазного окисления углеводородов фракции C_4-C_9 . Наиболее пер-

спективным катализатором, способствующим селективному образованию спиртов и кетонов является силикалит титана, капсулированный в полимерной матрице – полипропилене Carlen ТУ 2211-015-00203521-95.

Установлено, что каталитическая система ДП-2-1-50, состоящая из силикалита титана, капсулированного в полипропилене Carlen ТУ 2211-015-00203521-95, обеспечивает 73.1 % среднюю суммарную селективность превращения пероксида водорода в соответствующие спирты и кетоны.

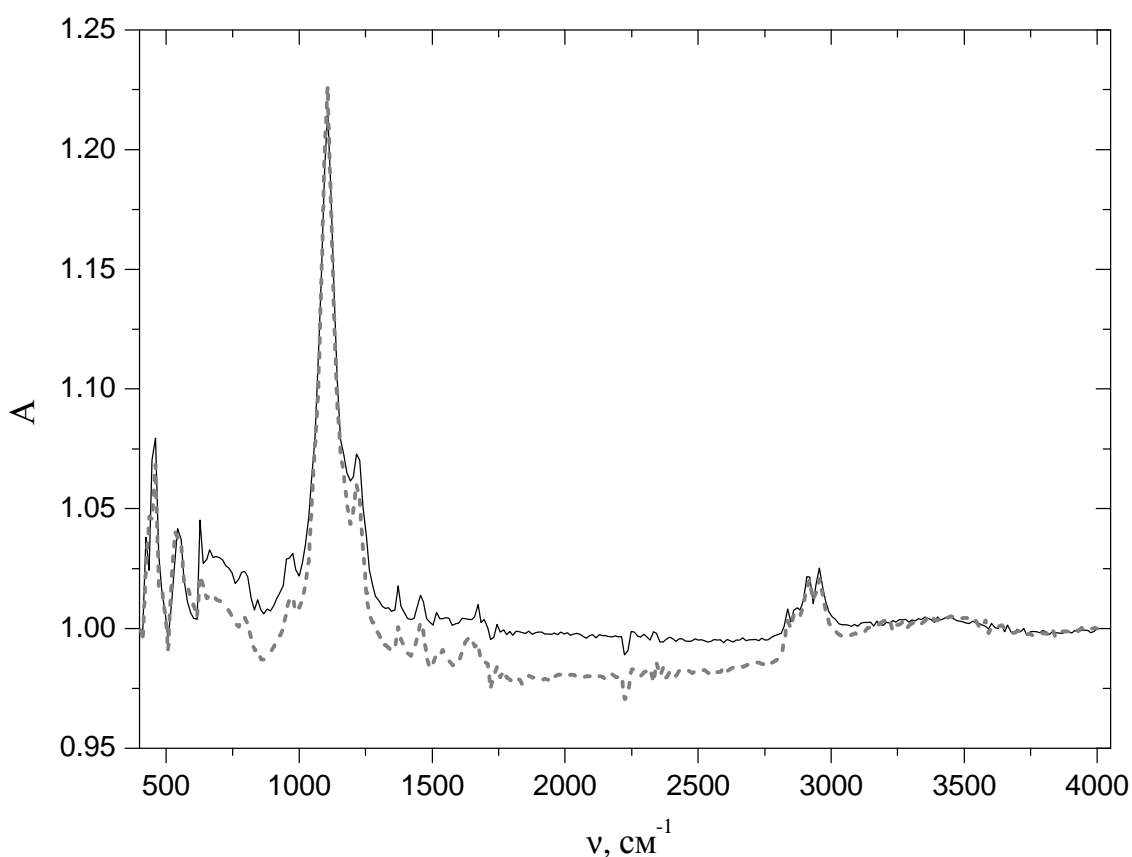


Рис. 2.32. ИК-спектры образцов ДП-2-1 (свежеприготовленного – сплошная линия и после 200 часов работы – пунктирная линия)

Внешний вид образца катализатора ДП-2-1-50 приведен на рисунке 2.33.



Рис. 2.33. Гранулы катализатора ДП-2-1

2.2.3 КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА

Из всего многообразия связующих для капсуляции силикалита титана наилучшие результаты по окислению фенола в катехол и гидрохинон были получены при использовании полистирола по ГОСТ 20262-86 и полипропилена 22015-16 по ГОСТ 26996-86 (Полученная каталитическая система получила название «ДП-3»). . Используемые полимеры обладают высокой стойкостью по отношению реакционной массе, обладают высокими физико-механическими свойствами и позволяют организовать процесс регенерации для удаления продуктов осмоления. Для увеличения поверхности катализатора был использован метод «физического» порообразования, за счет вытеснения летучего растворителя под действием повышенной температуры.



Образец катализатор на основе полистирола (увеличение x200)



Образец катализатор на основе полипропилена (увеличение x200)

Рисунок 2.34. Микрофотографии катализатора окисления фенола

Капсулирование силикалита титана в полимерной матрице проводили по следующей методике: силикалит титана смешивали с гранулами полимера в массовом соотношении равным 1:1, добавляли толуол в массовое соотношении полимер:толуол равным 1:2, нагревали до температуры 90⁰С, давая полимеру набухнуть, перемешивали в течение 30 минут и экструдировали. Внешний вид пор представлен на рисунке 2.34.

При использовании данной методики приготовления катализатора особое внимание необходимо уделять соотношению дисперсной фазы и наполнителя. Наши исследования показали, что увеличение содержания силикалита титана в полимерной матрице выше 50% негативно сказывается на механической прочности образцов за счет образования неоднородных областей и соответственно дефектов по которым и начинается разрушение образцов. [281].

Механическая прочность образцов полученных при различном содержании силикалита титана на основе полистирола по ГОСТ 20262-86 и полипропилена 22015-16 по ГОСТ 26996-86 представлена в таблице 2.10.

Таблица 2.10.

Механическая прочность образцов

№	Полимерная матрица	Содержание силикалита титана, % масс.	Механическая прочность, кгс/см ²	Адсорбция аммиака, ммоль/г
1	Полистирол ГОСТ 20262-86	А	30	
		Б	50	2.2
		С	60	
2	Полипропилен 22015-16 по ГОСТ 26996-86	А	30	
		Б	50	1.4
		С	60	

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 2.11.

Таблица 2.11.

Результаты каталитических испытаний

№	Образец	Показатели процесса				
		Селективность по пероксиду водорода, %			Степень превращения пероксида водорода, %	Содержание продуктов осмоления, %
		Катехол	Гидрохинон	Бензохинон (смесь изомеров)		
1	1Б	30.4	33.9	5.3	88.5	20.5
2	2Б	37.3	53.1	1.5	100.0	13

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

Данные каталитических испытаний хорошо коррелируются с данными по содержанию кислотных центров на поверхности катализатора (по адсорбции аммиака) (2.10). Так образцы на основе полистирола показывают увеличенное смолообразование – 20.5% против 13% у полипропилена.

Основным требованием для промышленного катализатора является устойчивость к реакционной массе. Проведенные длительные испытания полученной каталитической системы, в условиях воздействия реакционной массы, показали полное сохранение тетракоординированной структуры титана в структуре силикалита титана. Отсутствует смещение и уменьшение относительной интенсивности для полосы в области 960 см⁻¹. На рисунке 2.35. приведены ИК-спектры образцов катализатора свежеприготовленного и отработавшего в условиях синтеза 200 часов.

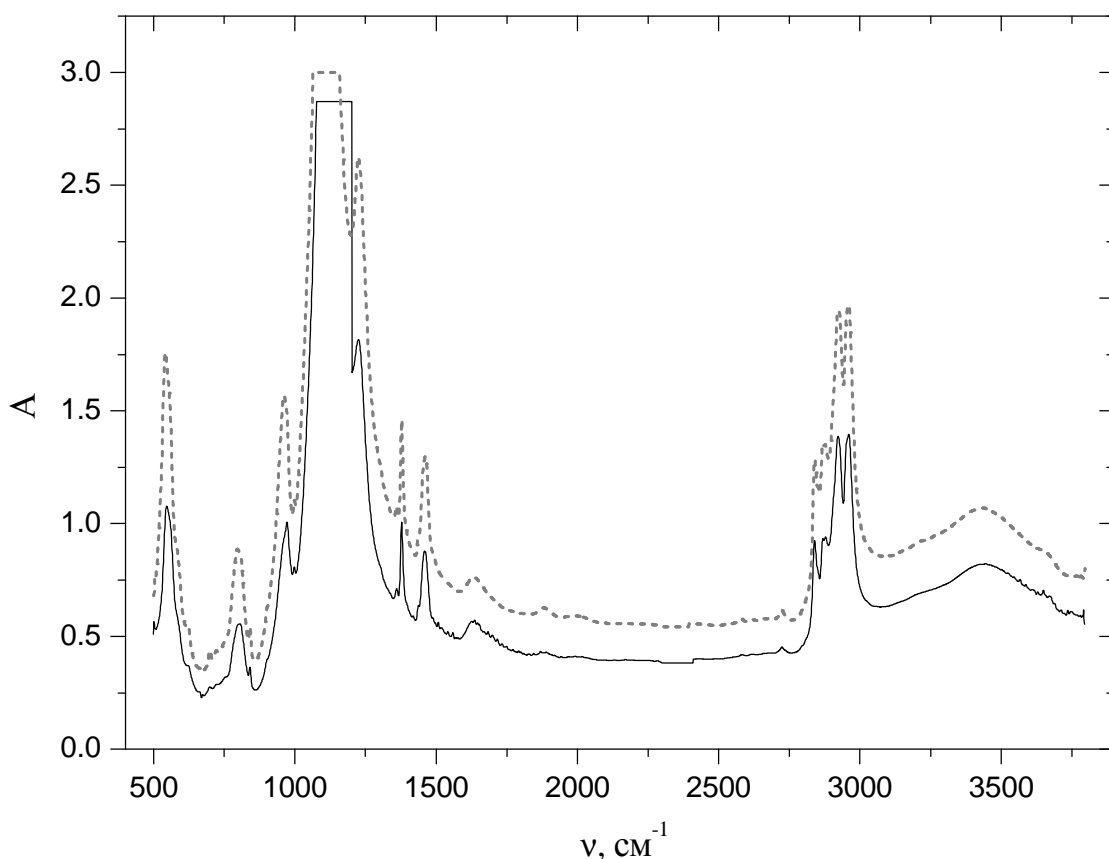


Рис. 2.35. ИК-спектры образцов катализатора ДП-3-2Б на основе полипропилена (свежеприготовленного – сплошная линия и после 200 часов работы – пунктирная линия)

В настоящее время промышленная технология получения гидрохинона и катехола базируется на порошкообразном катализаторе – силикалите титана TS-1 в периодических условиях [282]. Результаты сравнения разработанного и промышленно эксплуатируемого процессов представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12.

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 катехол/гидрохинон, масс.	1.1-1.2	0.7

Анализируя данные по эксплуатации промышленной установки EniChem (Италия) по производству гидрохинона и катехола и данные по испытаниям полученных каталитических систем можно рекомендовать катализатор с содержанием активного компонента 50% 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.

2.3 ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

Принципиальная технологическая схема получения силикалита титана

Принципиальная технологическая схема получения активного компонента формованного катализатора - порошка силикалита титана приведена на рис. 2.36. Из мерников поз.М1, М2 в реактор поз.Р1 загружается расчетное количество тетраэтилортосиликата (ТЭОС) и тетрабутилортотитаната (ТБОТ). Мерники поз.М1 и М2 и реактор поз.Р1 предварительно продуваются азотом. После смешения ТБОТ и ТЭОС смесь выдерживается в реакторе поз. 5 при температуре 30⁰С в течение 30 мин при перемешивании. Поддержание температуры в реакторе поз. 5 осуществляется путем подачи

пара в рубашку. После окончания стадии предварительного смешения реагентов смесь ТЭОС и ТБОТ охлаждается до температуры $-1-0^{\circ}\text{C}$ и начинается дозирование тетрапропиламмонийгидроксида (ТПАГ).

После окончания дозирования раствора ТПАГ и выдержки в течение 30 мин, начинается подъем температуры в реакторе со скоростью не более $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при интенсивном перемешивании. При достижении температуры $70-90^{\circ}\text{C}$ в реакторе и появлении паров в смотровом фонаре перед конденсатором-холодильником поз.Т1 начинают отбор водно-спиртовой смеси в емкость поз. Е1. Время отгона спиртов из реакционной массы должно определяться опытным путем. Для более полного удаления спиртов давление в реакторе поз.Р1 снижают до 300 мм.рт.ст. В случае увеличения вязкости геля из мерника поз. М4 доливается необходимое по соотношению количество воды.

После отгона спиртов гель из реактора поз. Р1 азотом передавливается в автоклав поз.А1. Автоклав герметизируется и начинается нагрев реакционной массы со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Одновременно контролируется давление в аппарате. После достижения температуры $150-170^{\circ}\text{C}$ автоклавирование продолжают 60-80 часов. После окончания времени автоклавирования нагрев убирают и реактор охлаждают до температуры $25-30^{\circ}\text{C}$. Остаточное избыточное давление, обусловленное газообразными продуктами разложения (аммиак, метиламин, пропилен) сбрасывают в систему очистки отходящих газов.

Взвесь загрязненного силикалита титана направляют в промывочную ультра-центрифугу поз. Ц1. Остатки порошка силикалита титана смывают со стенок автоклава водой из мерника поз. М5 и направляют в ультрацентрифугу. Количество промывной жидкости должно составлять не менее $0.05 \text{ м}^3/\text{кг}$ (катализатора). Промывку ведут до нейтральной рН ($\text{pH}=7$) среды промывочного раствора. Промывная вода направляется на утилизацию или очистку для использования на стадиях промывки оборудования.

После промывки сырой порошок силикалита титана помещают в печь поз. П1 и сушат при температуре 100-120⁰С в течение 12 часов, затем повышают температуру до 550⁰С со скоростью 1⁰С/мин и прокаливают 12 часов. Газообразные продукты разложения ТПАГ отправляют в систему очистки. Сухой порошок передают на стадию формования.

Принципиальная технологическая схема формования катализатора окисления углеводородов C₁₀-C₁₈ (катализатор ДП-1)

Принципиальная технологическая схема стадии формования порошка силикалита титана представлена на рис. 3.10. Необходимое количество силикалита титана (Б3), гипса (Б1) и формирующих добавок (Б2) перемалывают в шаровой мельнице поз. М1 в течение 0.5-1 часа и просеивают через вибросито поз. С1 с удалением частиц размером больше размера ячеек сита 020 (\approx 800 мкм). Крупные частицы отправляются в отвал, либо перемалываются с новой партией. Измельченная смесь поступает в смеситель поз. СМ1, куда из смесителя поз. Е1 заливают водный раствор с добавками, регулирующими время затвердевания формовочной смеси. Смесь перемешивается в течение 1-5 мин и отправляется в формовочную машину поз. Э1. Готовый катализатор ДП-1 сушится при температуре 30-40 ⁰С в течение 5-6 часов, а затем направляется на склад и выдерживается при 25⁰С и влажности 50-70% в течение 10 суток.

Принципиальная технологическая схема формования катализатора окисления углеводородов C₄-C₉ и фенола (катализатор ДП-2, ДП-3)

Гранулы полипропилена из бункера полимера поз. Б1 через дозатор полимера поз. Д1 подаются в экструдер поз. Э1 предназначенный для компаундирования полимеров с наполнителями и добавками и снабженный

дозатором для порошков. Порошкообразный силикалит титана из бункера поз. Б2 через дозатор для порошков подается в зону нагрева экструдера поз. Э1, аналогичным образом осуществляется подача порообразователя из бункера поз. Б3. После экструдера поз. Э1 гранулы ДП-2 подвергаются сушке в сушильной камере поз. С1 при температуре 80-90 °С в течение 5-6 часов.

Методика приготовления катализатора для окисления фенола, отличается тем, что гранулы полимера смешивали с толуолом в бункере поз. Б1, нагревали до температуры 90⁰С, давая полимеру набухнуть, перемешивали в течение 30 минут и подавали на экструдер поз.Э1. Порошкообразный силикалит титана из бункера поз. Б2 через дозатор для порошков подается в зону нагрева экструдера поз. Э1.

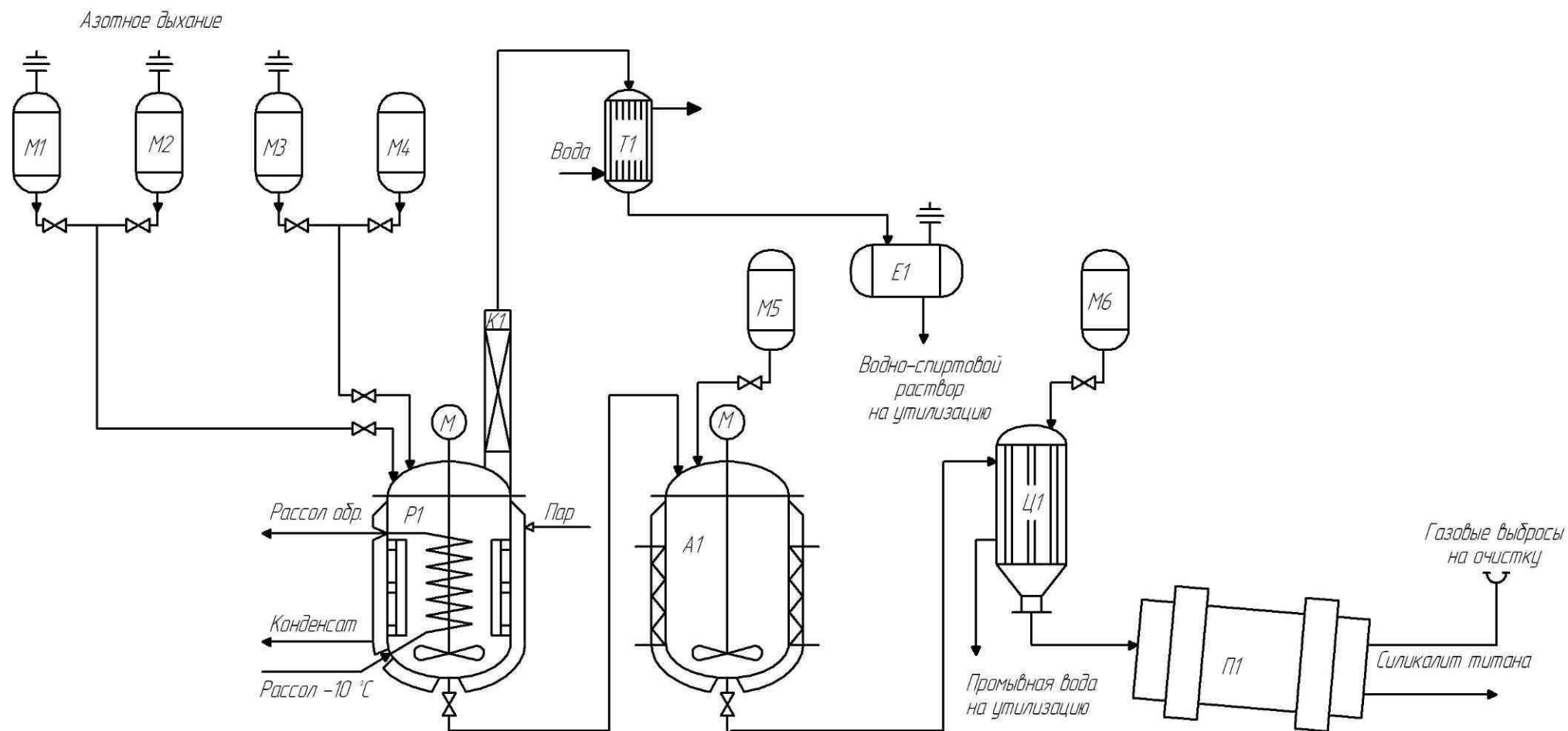


Рис. 2.37 Принципиальная технологическая схема получения силикалита титана порошка

М1-мерник ТЭОС, М2-мерник ТВОТ, М3-мерник раствора ТПАГ, М4,М5,М6-мерники деионизированной воды, Р1-реактор приготовления исходного геля, К1-отгонная колонна, Т1-холодильник-конденсатор, А1-автоклав, Е1-емкость хранения водно-спиртового раствора, Ц1-ультрацентрифуга, П1-печь сушки и прокаливания

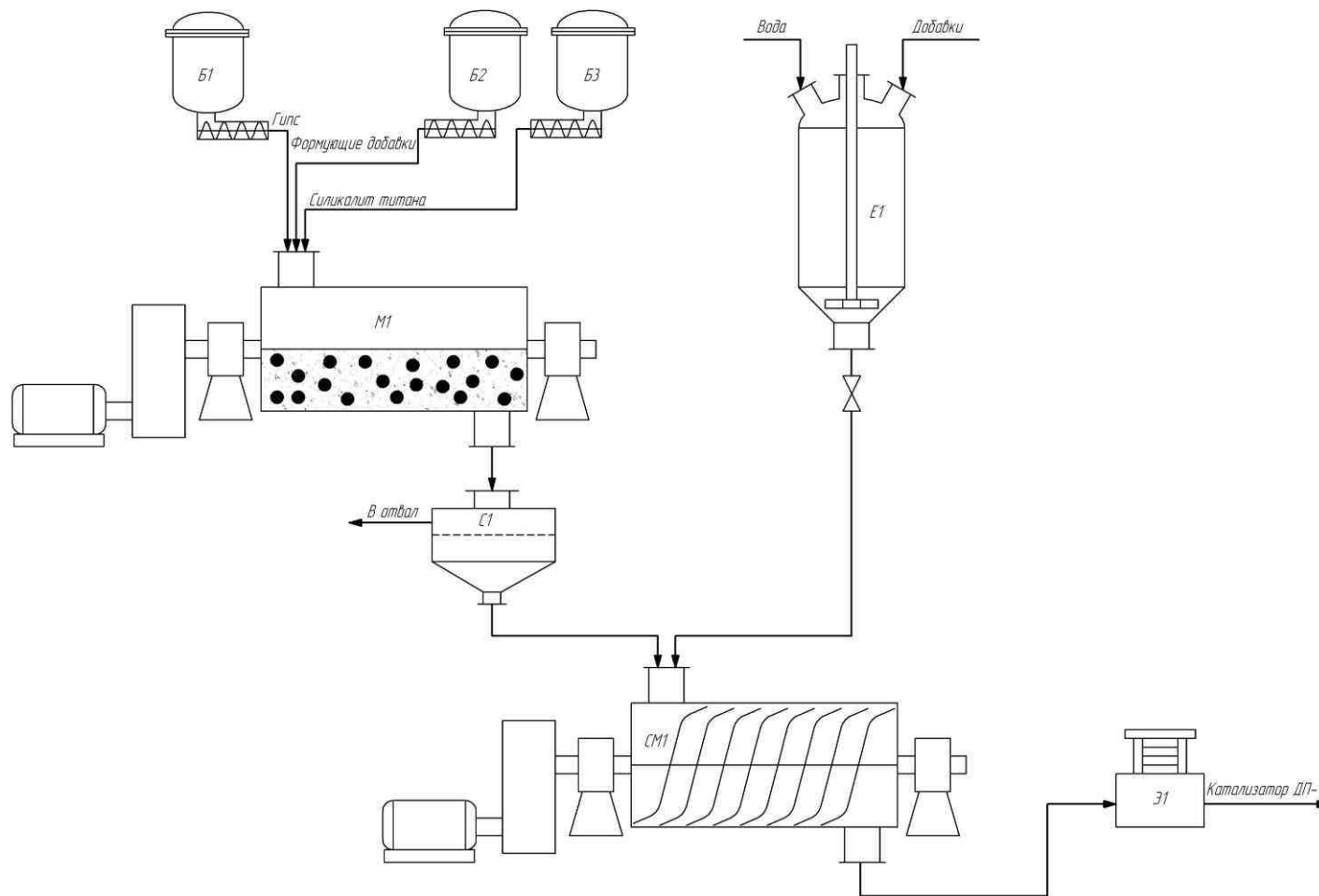


Рис. 2.38. Принципиальная технологическая схема стадии формования

Б1,Б2,Б3 – бункеры гипса, модифицирующих добавок и силикалита титана, М1-шаровая мельница, СМ1-смеситель, С1-вибро-сито, Е1-смеситель, Э1-формовочная машина

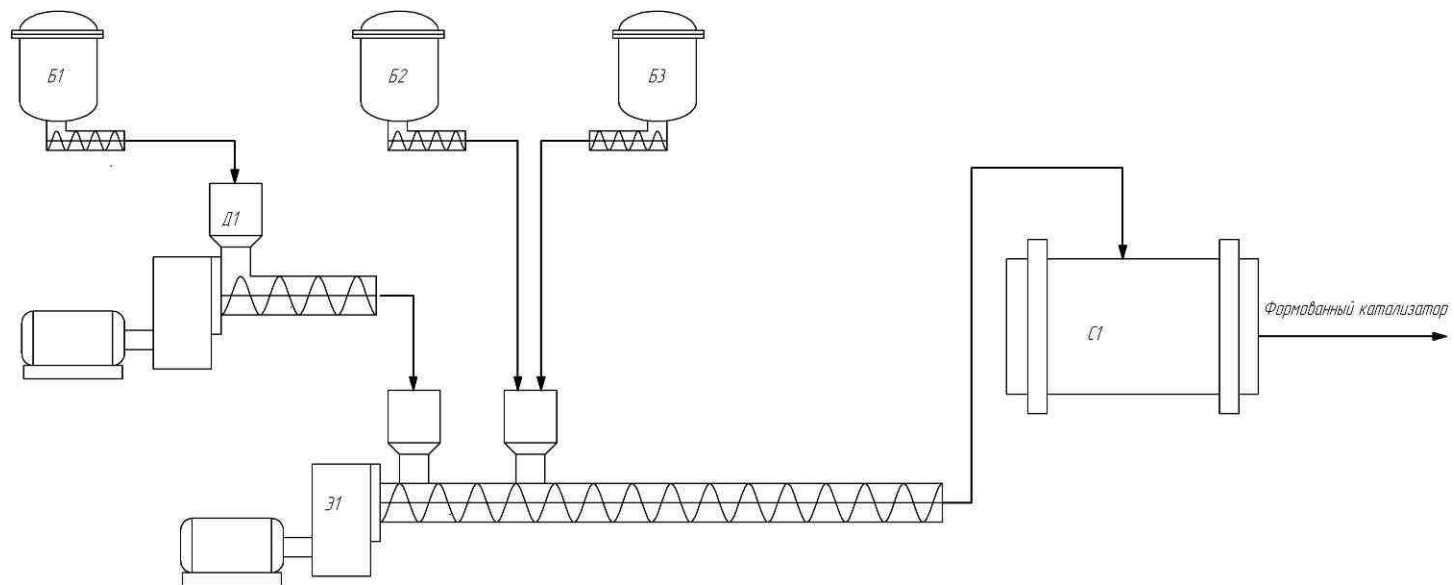


Рис. 2.39 Принципиальная технологическая схема стадии формования

Б1,Б2,Б3 – бункера полимера, силикалита титана, порообразователя, Д1-дозатор полимера, Э1-экструдер, С1-сушильная камера

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В данной 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.

При жидкофазном окислении водным раствором пероксида водорода на катализаторе - силикалите титана протекают следующие химические реакции:

а) Для алканов

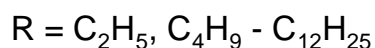
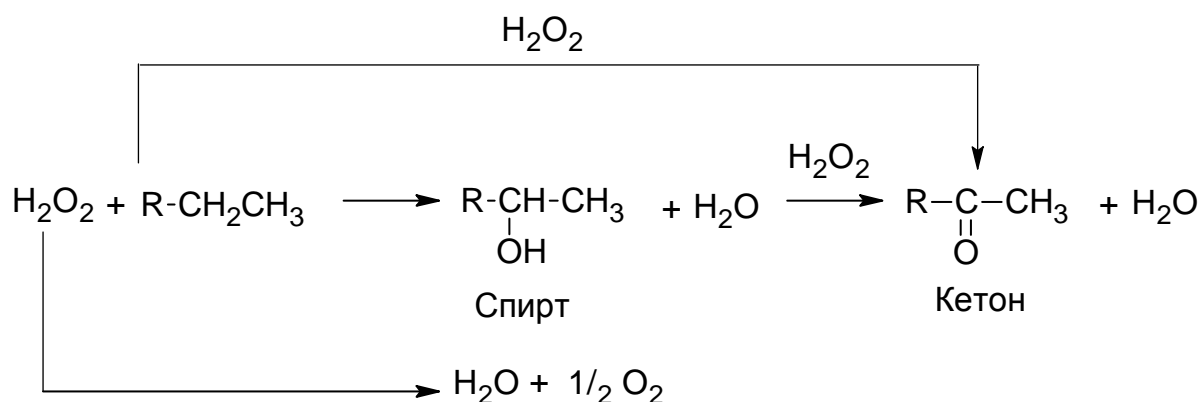


Рисунок 3.1. Реакции, протекающие при окислении n-алканов

Данными хроматомасспектрометрии было показано, что основными продуктами жидкофазного окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода на силикалите титана являются изомерные вторичные спирты и кетоны, а также кислород (в незначительных количествах), образующиеся в результате побочного разложения пероксида водорода. Изомерия

образующихся вторичных спиртов и кетонов определяется только различным положением в углеродной цепи гидроксильной или карбонильной группы, соответственно.

Из всего ряда n-алканов особняком стоит 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.

Расчет основных показателей процесса окисления проводился на суммарное количество образовавшихся изомерных спиртов или кетонов, без разделения их на индивидуальные соединения. 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 соответствующих изомерных кетонов.

б) Для фенола

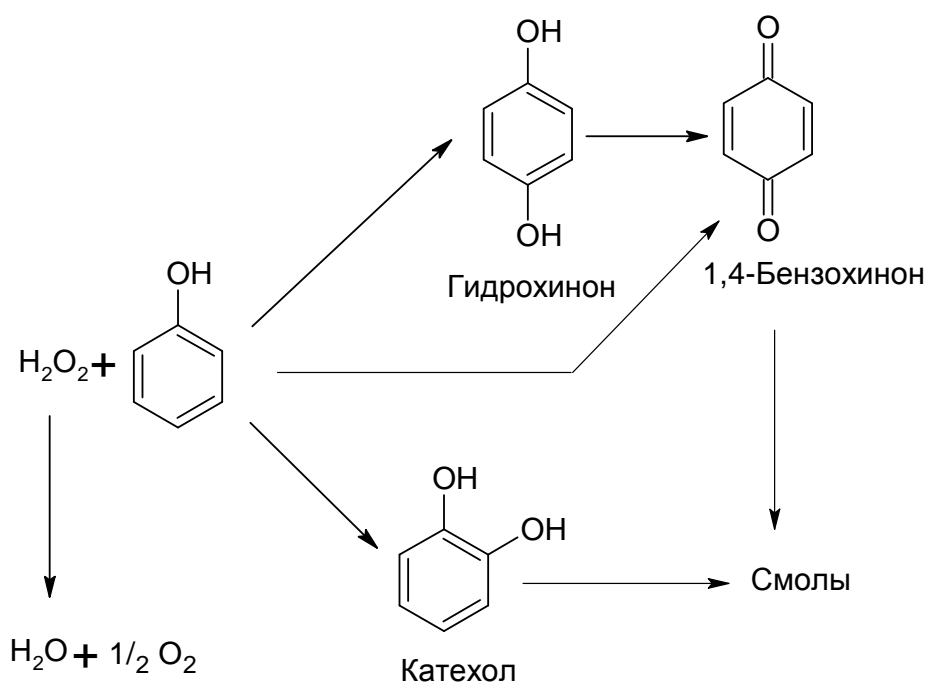


Рисунок 3.2. Реакции, протекающие при окислении фенола

В реакционной массе после окисления фенола обнаружены гидрохинон, катехол, 1,4-бензохинон и продукты конденсации (смолы).

3.1 МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ Н-АЛКАНОВ И ФЕНОЛА ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА СИЛИКАЛИТЕ ТИТАНА

В 1983 г. Тарамассо и др. [198] впервые синтезировали силикалит титана. После успешных каталитических экспериментов по окислению различных органических субстратов водными растворами пероксида водорода на катализаторе TS-1 и полученных многообещающих результатов были предложены различные варианты возможного механизма протекания реакций [283-285]. При исследовании механизмов протекания реакций особое внимание уделялось роли титана, находящегося в структуре цеолита [286, 287]. Использование различных методов исследования (ИК-, УФ-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS)) при изучении структуры силикалита титана позволили выявить наличие двух различных форм (рис.3.3): структуры тетракоординированного титана (А) и структуры, содержащие титанильные группы Ti=O (В)

Belussi и др. методами ИК-спектроскопии и изотопного обмена показали, что в основном в кристаллической решетке титан находится в тетракоординированном состоянии. Структуры с группами Ti=O могут образовываться в процессе реакции в результате гидролиза связей Ti-O-Si в присутствии воды [288].

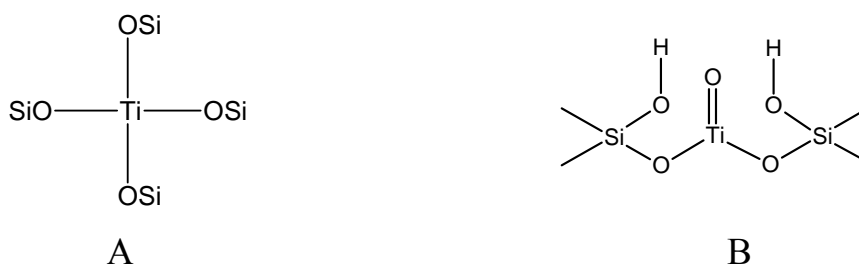


Рис. 3.3 Возможные формы координации в силикалите титана

Восcuti и др. методом УФ-спектроскопии установили, что помимо структур с группами Ti=O и тетракоординированной формы титана, возможно существование титана в виде гексакоординированной формы и TiO₂ (анатаза) [289].

Анализ литературных данных показал, что возможно существование двух вариантов механизма окисления n-алканов водным раствором пероксида водорода на силикалите титана.

1. *Механизм гетеролитического окисления.* В этом случае считается, что активными центрами протекания реакций являются атомы тетракоординированного титана (рис. 3.3, структура А). При взаимодействии молекулы пероксида водорода с атомом титана образуется активный пятичленный гидропероксотитановый комплекс (рис. 3.4, структура (S₁)). Существование комплекса (S₁) было подтверждено данными спектроскопических исследований, которые свидетельствуют о взаимодействии водного пероксида водорода и титановых центров катализатора TS-1: в видимом УФ-спектре появляется полоса поглощения 26000 см⁻¹, характерная для гидропероксогрупп [290,291]; характеристическая полоса для тетракоординированного титана в ИК-спектре (960 см⁻¹) исчезает и появляется снова когда катализатор нагревают до 330 К [292].

В случае, когда реакция окисления протекает в среде протонного органического растворителя, например метанола, активный комплекс может стабилизироваться за счет водородной связи (S₂) (рис. 2.2) [293].

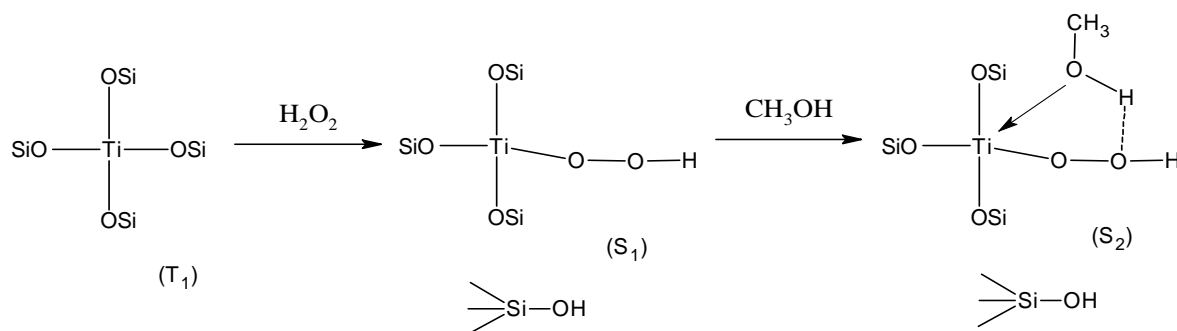


Рис. 3.4 Образование активного гидропероксотитанового комплекса

По мнению ряда авторов [294,295], адсорбция молекулы *n*-алкана на активном комплексе (S_1) или (S_2) сопровождается образованием специфической *agostic*-связи между концевым в углеродной цепи атомом углерода, атомом водорода и атомом титана (рис. 3.5):

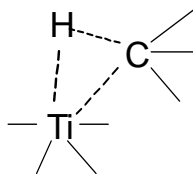


Рис. 3.5 Взаимодействие *n*-алкана с титановым центром

При этом пара электронов связи C–H становится общей для трех атомов. Образование такой связи, по мнению авторов [295], защищает от окисления концевой атом углерода и, как следствие, препятствует образованию первичных спиртов и альдегидов. Данное предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными, поскольку нами в реакционной смеси не было обнаружено ни первичных спиртов, ни альдегидов.

Атом титана в активном комплексе (S_1) или (S_2) обладает свойствами кислоты Льюиса [295], в результате происходит поляризация связи O–O в пероксогруппе и на удаленном от атома титана атоме кислорода появляется частичный положительный заряд. Таким образом, в активном комплексе (S_1) или (S_2) на удаленном атоме кислорода появляется реакционный центр, со слабыми электрофильными свойствами, что в свою очередь приводит к поляризации связи C–H в молекуле адсорбированного *n*-алкана (S_3) (рис. 3.6). Гетеролитический разрыв связи C–H дает начало нуклеофильной атаке пары электронов на электрофильный центр отдаленного атома кислорода, а атом водорода смещается от атома углерода к активному комплексу [293, 295, 296]. Возможное переходное состояние можно представить в виде структуры (S_4) (рис. 3.6). Возможная лимитирующая стадия – разрыв прочной связи C–H в переходном состоянии, на что указывает первичный изотопный эффект $k_H/k_D = 4.1$.

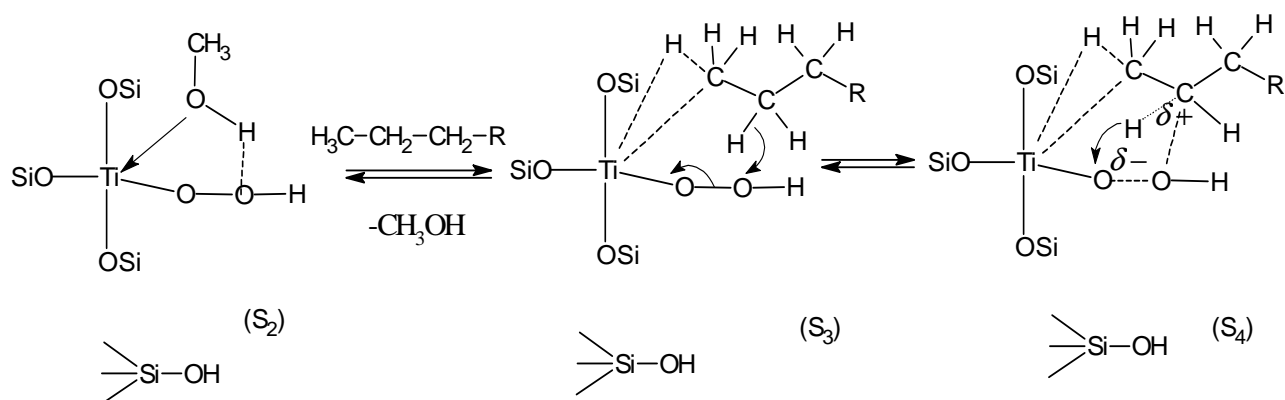


Рис. 3.6 Взаимодействие связи С–Н адсорбированного н-алкана с пероксигруппой активного комплекса

При окислении по атому углерода находящегося во втором положении в углеродной цепи образуется пятичленная структура (S_4), однако окисление также может проходить по атомам углерода, находящимся в положении 3 и 4, в результате образуются шести или семичленные комплексы (рис. 3.7), соответственно (S_9) и (S_{11}). Окисление по атомам углерода, находящимся в середине углеродной цепи (положения 5, 6 и т.д.) не происходит, по всей видимости, из-за пространственных затруднений. Данное предположение хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными. Смесь изомерных спиртов, образующаяся в условиях наших экспериментов, представлена только вторичными спиртами с гидроксильной группой в положении 2, 3 и 4.

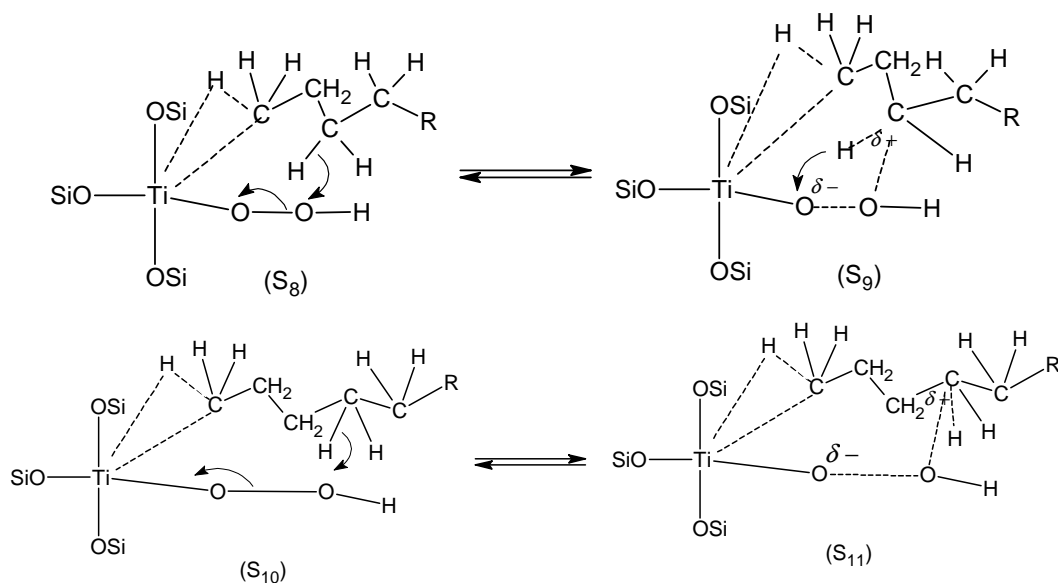


Рис. 3.7 Окисление по 3 и 4 атому углерода

В результате последовательных превращений протекающих на активном центре образуется молекула спирта и гидроксоформа активного центра (S_5), которая далее реагирует с молекулой пероксида водорода с образованием активного гидропероксокомплекса (S_1) (рис. 3.8).

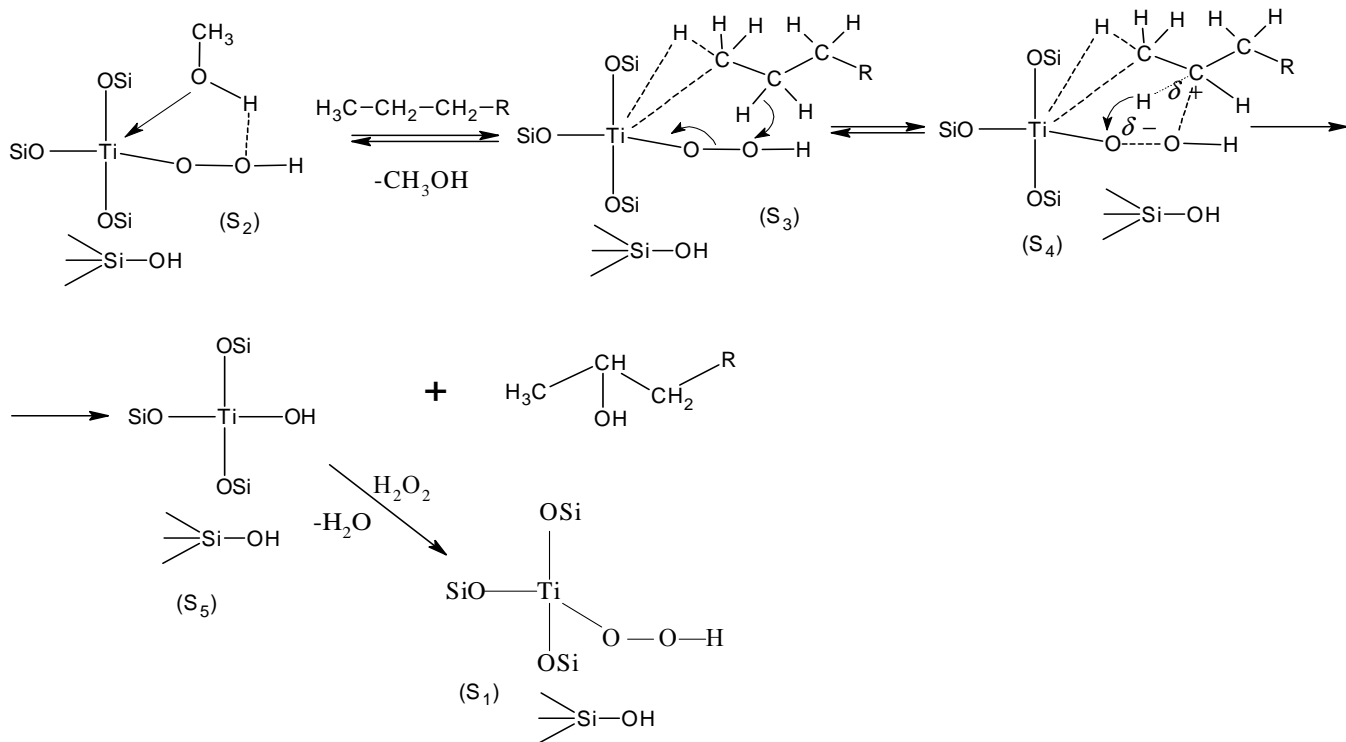


Рис. 3.8 Образование молекулы спирта

Завершение каталитического цикла возможно по двум путям: первый – взаимодействие структуры (S_5) с поверхностными свободными силанольными группами, в результате образуется исходная форма тетракоординированного титана (T_1) и молекула воды (рис. 3.9).

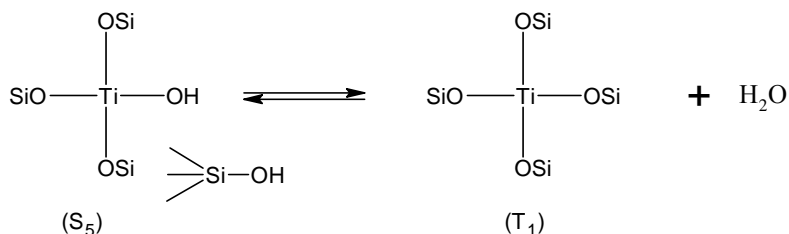


Рис 3.9 Завершение каталитического цикла

Второй путь – взаимодействие гидропероксотитанового комплекса (S_1) с поверхностными свободными силанольными группами. В результате

образуется исходная форма тетракоординированного титана (T_1), молекула воды и кислород (рис. 3.10)

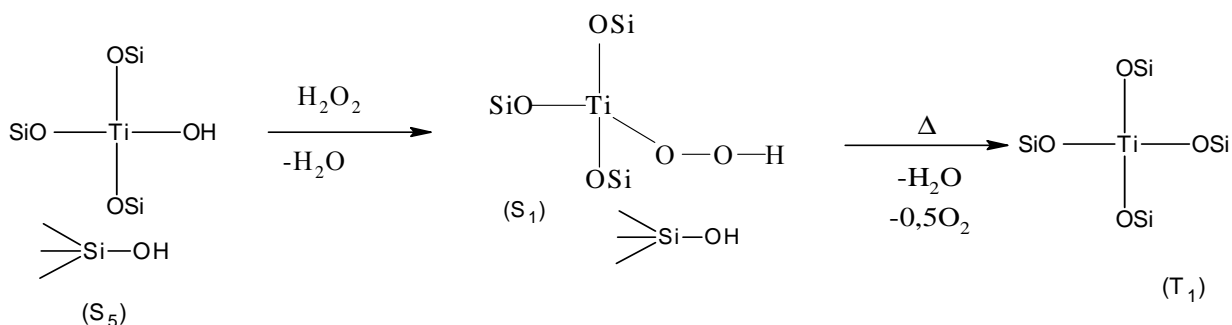


Рис. 3.10 Разложение пероксида водорода

Наличие открытой тетраэдрической структуры титанового центра (S_5) в исходном силикалите титана снижает селективность превращения пероксида водорода в результате его побочного разложения по схеме, показанной на рис. 3.10. Кроме этого, высокие концентрации поверхностных свободных силанольных групп в окрестности активного гидропероксотитанового комплекса (S_1) препятствуют адсорбции н-алкана на поверхности комплекса и также ускоряют побочную реакцию разложения пероксида водорода (рис. 3.10). Поэтому селективность превращения пероксида водорода в целевой спирт может быть увеличена за счет специальных методов подготовки катализатора, уменьшающих число свободных поверхностных силанольных групп.

Образовавшаяся молекула спирта может подвергаться дальнейшему окислению по схеме, приведенной на рис. 3.11. В данном случае стабилизация гидропероксокомплекса по всей видимости происходит уже непосредственно за счет молекулы окисляемого спирта [296,297].

В приведенных выше схемах предполагается, что молекула спирта, образовавшийся при окислении молекулы углеводорода десорбируется с активного центра, дальнейшее ее окисление в кетон происходит уже на другом активном центре. Однако следует отметить, что образование молекулы кетона, по всей видимости, может происходить последовательно из молекулы углеводорода и на одном активном центре, в случае, если воз-

можная переходная структура (S_4) будет атакована молекулой пероксида водорода (рис. 3.12) [298].

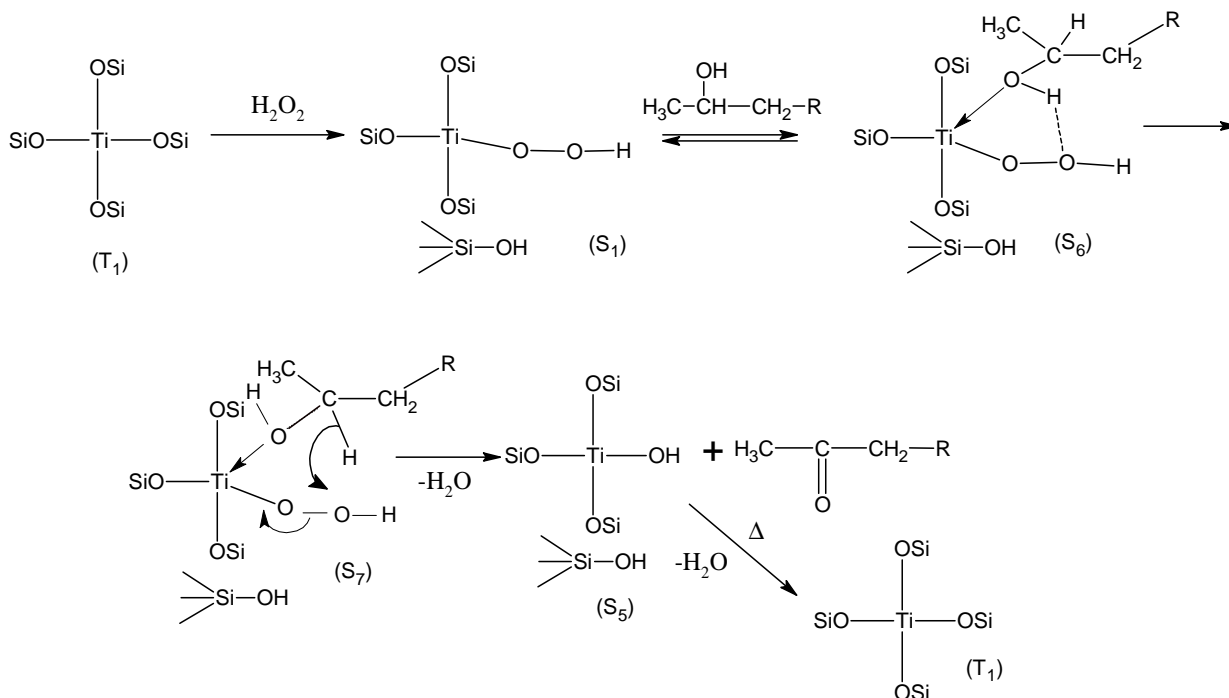


Рис. 3.11 Окисление молекулы кетона на активном центре TS-1

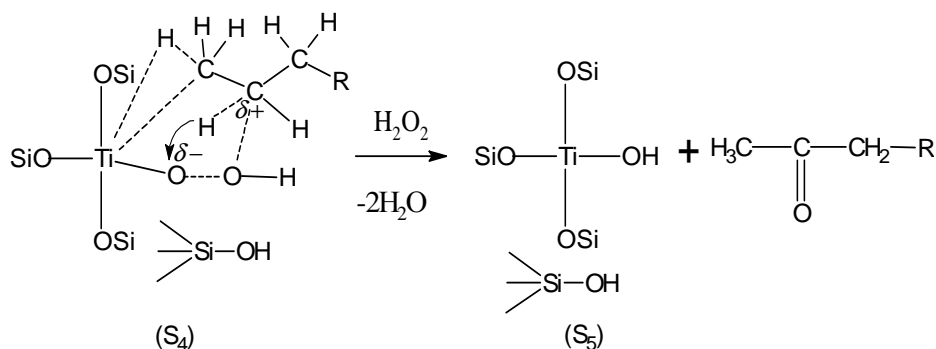


Рис. 3.12 Образование молекулы кетона на одном активном центре

Аналогичным образом протекает реакция гидроксирования фенола:

- на первой стадии образуется активный гидропероксотитановый комплекс (аналогично рис.3.4)

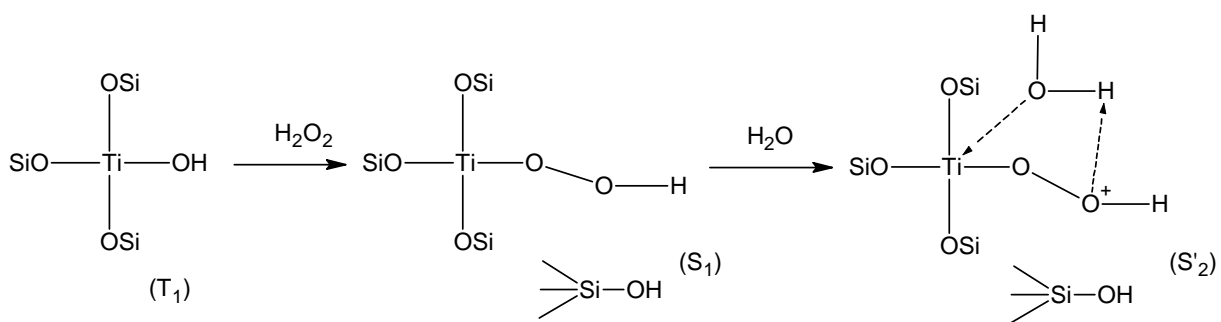


Рис. 3.13 Образование активного гидропероксотитанового комплекса, стабилизированного водой

- на второй стадии происходит гидроксилирование молекулы фенола

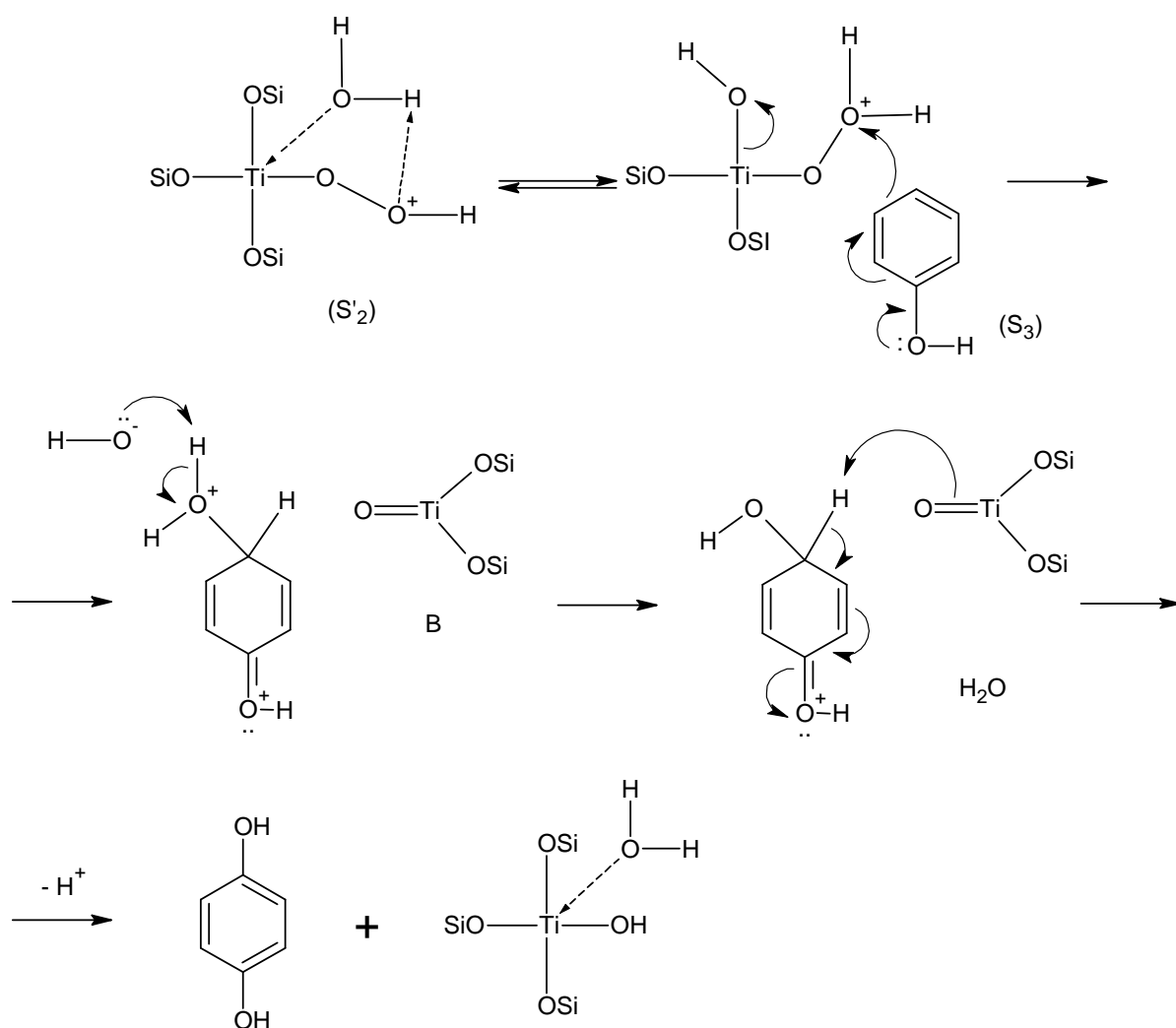


Рис. 3.14 Механизм гидроксилирования фенола в пара-положение

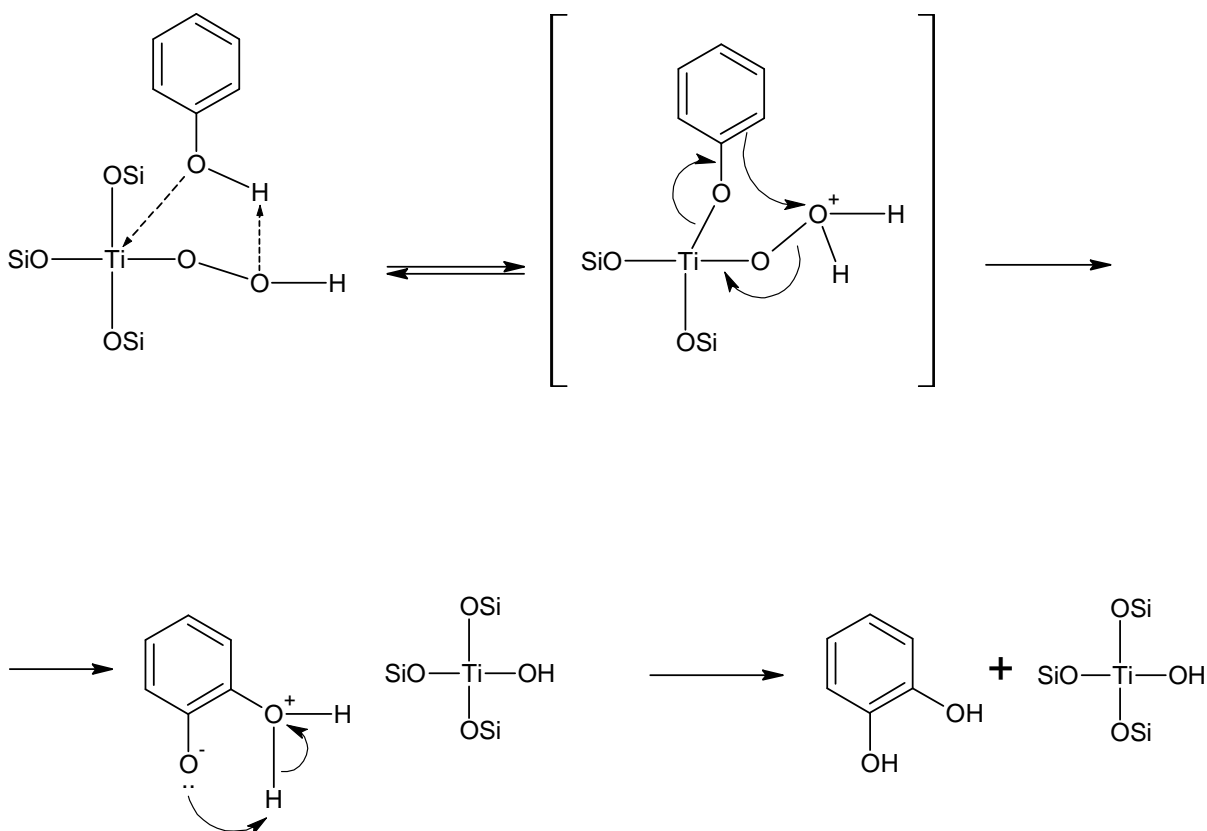


Рис. 3.15 Механизм гидроксилирования фенола в орто-положение

Распределение продуктов катехола и гидрохинона будет напрямую определяться типом используемого растворителя. Так в протонных растворителях преобладающим продуктом будет гидрохинон, протонный растворитель взаимодействует с переходными состояниями, дополнительно увеличивая их объем, тем самым, блокируя орто-гидроксилирование.

2. *Механизм гомолитического окисления.* В этом случае считается, что активные центры формируются на основе структуры с титанильными группами Ti=O (рис.3.3 структура B) [299].

При взаимодействии молекулы пероксида водорода с атомом титана (рис.3.16) образуется Ti-пероксокомплекс в гидратированной (B₁) или дегидратированной (B₂) форме, который способен распадаться с образованием бирадикала (B₃), являющегося активной частицей:

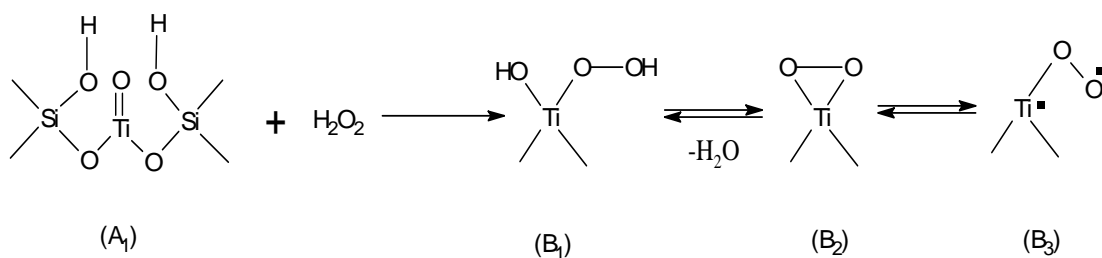


Рис. 3.16 Образование активной частицы по радикальному механизму

Образующийся Ti-пероксобирадикал (B_3) способен оторвать атом водорода от молекулы n-алкана или спирта (рис.3.17, 3.18), в результате чего образуется C-радикалы. C-радикалы отрывают от титанпероксогруппы OH-группу или один из атомов кислорода и быстро рекомбинируют с образованием соответствующих продуктов окисления и исходной Ti=O группы. Схема побочного разложения пероксида водорода приведена на рис.3.19.

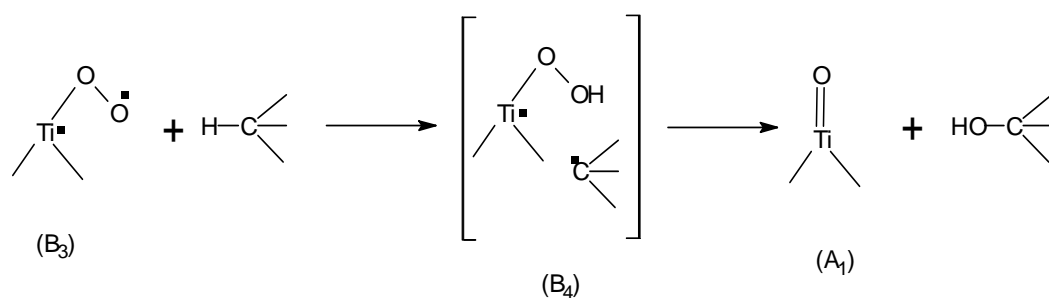


Рис. 3.17 Образование молекулы спирта

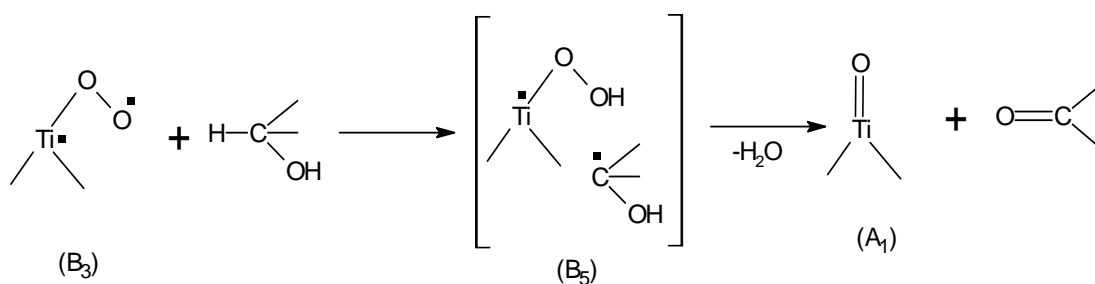


Рис. 3.18 Образование молекулы кетона

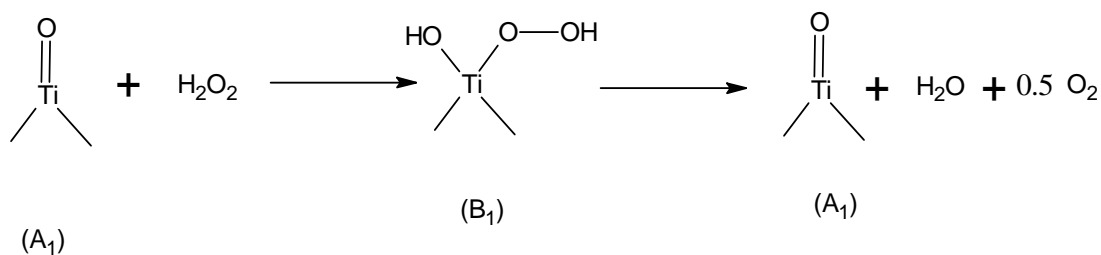


Рис. 3.19 Разложение пероксида водорода

Следует отметить, что в зависимости от способа и условий приготовления катализатора, силикалит титана может содержать в своей структуре группировки обоих типов (структуры А и В, рис. 3.3). Кроме этого, на механизм протекания процесса сильное влияние оказывают условия окисления, в частности температура. Ряд авторов полагают, что активный гидропероксотитановый комплекс (рис.3.4, структура (S₁)) устойчив до определенной температуры 55-60⁰С [292], при более высоких температурах комплекс распадается с образованием активных радикальных частиц, подобных тем, которые приведены на рис. 3.16, при температуре ниже 60⁰С более вероятно развитие механизма гетеролитического окисления.

3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₄, C₆-C₉, C₁₀-C₁₄ И ФЕНОЛА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Исследование влияния природы растворителя и рН среды

Природа растворителя оказывает существенное влияние на процесс жидкофазного окисления водным раствором пероксида водорода на силикалите титана (TS-1). В изучаемых нами процессах растворитель играет роль гомогенизатора субстрата (алкан, фенол) и пероксида водорода, 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 пероксиду водорода), быть инертным в условиях реакции.

Экспериментальные зависимости начальной скорости процессов окисления от природы растворителя в координатах уравнения Лейдлера — Эйринга приведены на рис. 3.20-3.22.

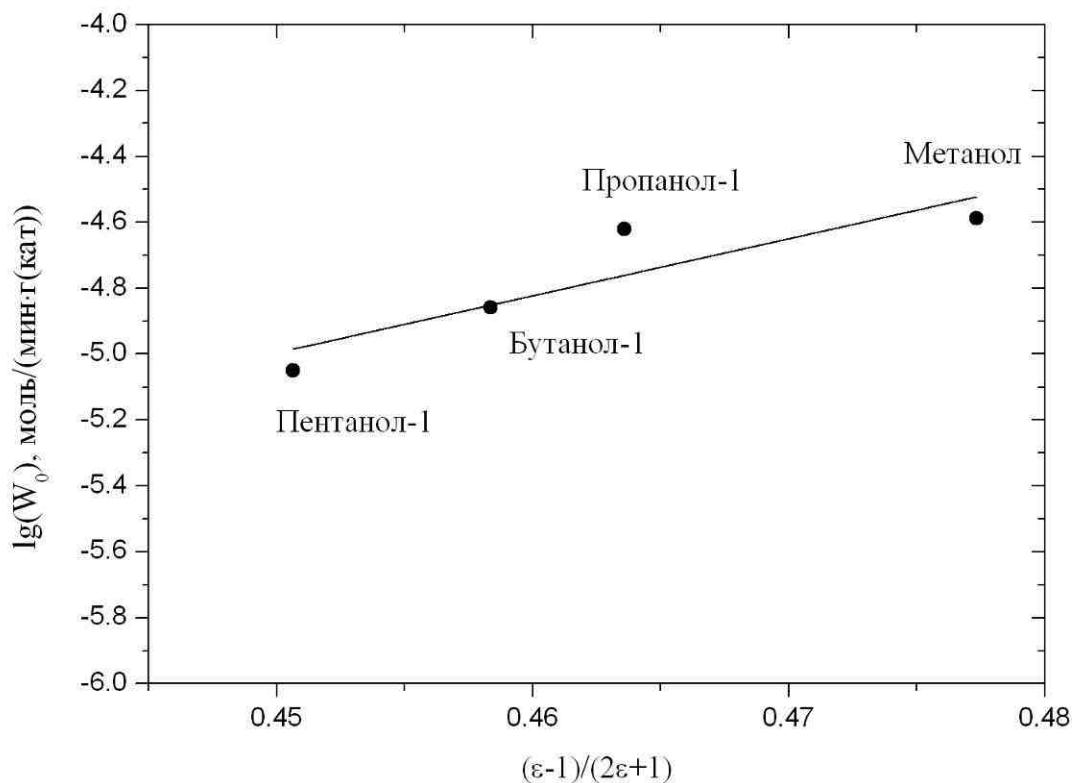


Рис.3.20. Зависимость начальной скорости процесса от типа растворителя при окислении н-бутана (температура 70⁰С, соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.), соотношение н-бутан:растворитель=0.12 (масс.), содержание катализатора 39 г/л)

Окисление н-алканов пероксидом водорода осуществляется на атомах титана, находящихся в тетракоординированном состоянии и протекает через образование активного пятичленного циклического Ti-гидропероксокомплекса. Растворитель является не только гомогенизатором смеси исходных реагентов процесса окисления, но и принимает активное участие в стабилизации Ti-гидропероксокомплекса, образованного молекулой пероксида водорода и тетракоординированным атомом титана.

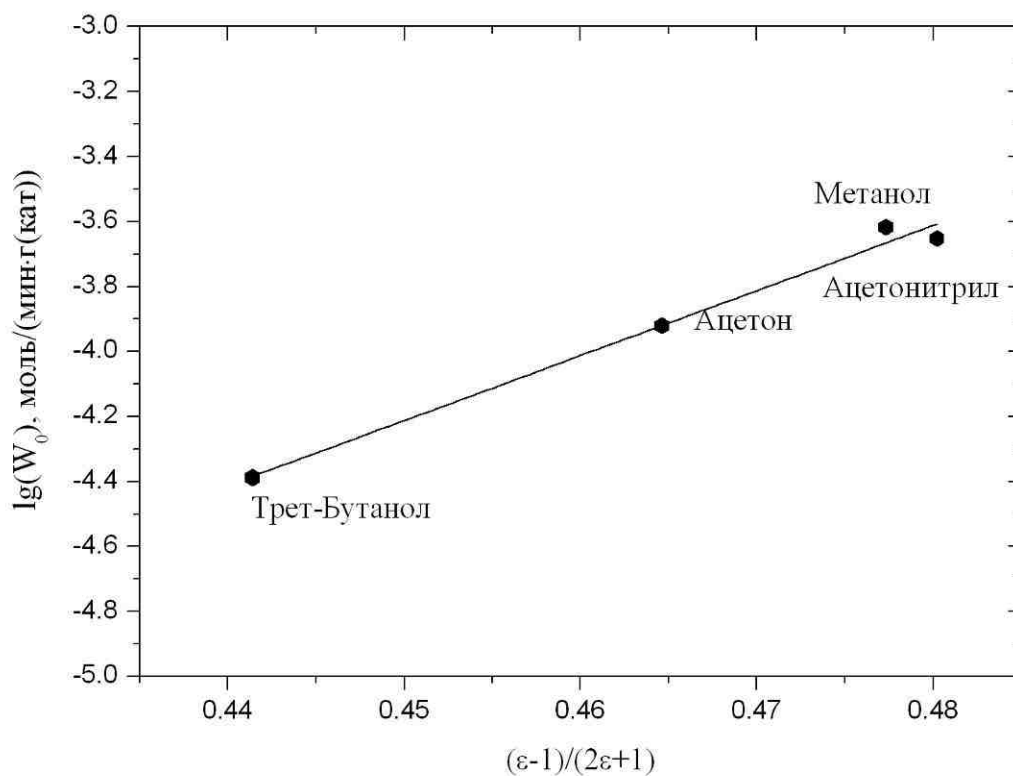


Рис.3.21. Зависимость начальной скорости процесса от типа растворителя при окислении н-декана (температура 60⁰С, соотношение н-декан:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 24.7 г/л)

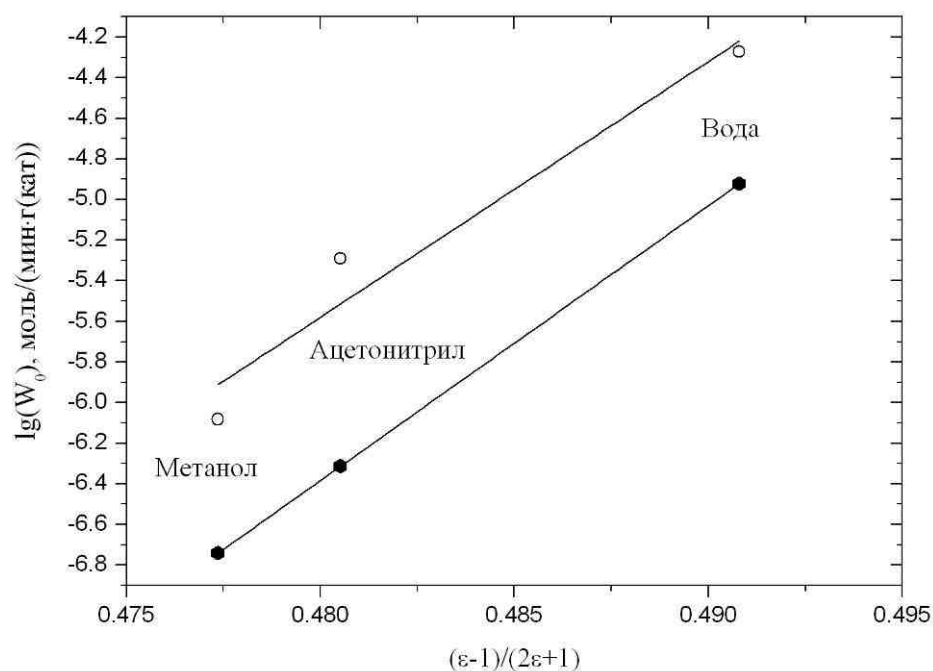


Рис.3.22. Зависимость начальной скорости процесса от типа растворителя при окислении фенола: ● - гидрохинон; ○ - катехол (температура 40⁰С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л)

Как пример, такая стабилизация возможна за счет координации молекулы растворителя с титановым центром и образования водородной связи с пероксогруппой (рис.3.23)

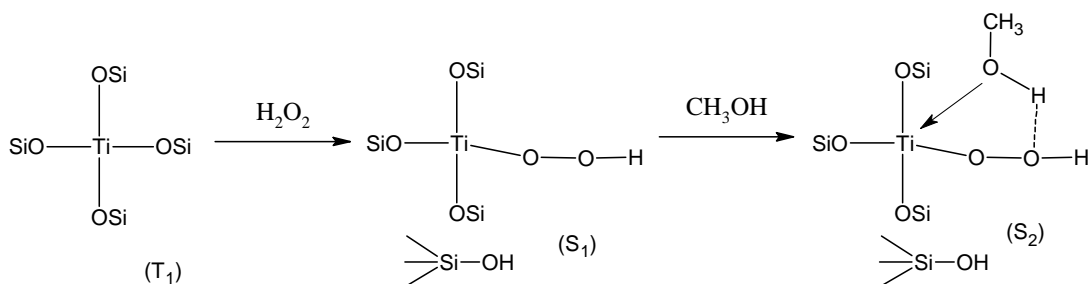


Рис. 3.23 Стабилизация активного Ti-гидропероксокомплекса

Как видно из полученных данных для окисления n-алканов (рис. 3.20, 3.21) наилучшим растворителем является метанол, обеспечивающий высокие значения скоростей образования целевых продуктов, для окисления фенола предпочтительным растворителем является - вода (рис.3.22).

Важно отметить, что в условиях синтеза возможно протекание побочных реакций, одной из которых может быть окисление растворителя. В случае использования в качестве растворителя метанола продуктов его окисления, в частности формальдегида, обнаружено не было.

Следует отметить, что увеличение размеров алкильных заместителей (рис.3.20) в молекуле растворителя пространственно затрудняет подход молекулы субстрата к активированному комплексу и его адсорбцию на поверхности и как следствие дальнейшие химические превращения с образованием продуктов реакции. Кроме того, ввиду повышения объема молекулы растворителя снижается скорость диффузии растворителя в порах катализатора, что приводит к снижению скорости и селективности процесса окисления (рис.3.24)

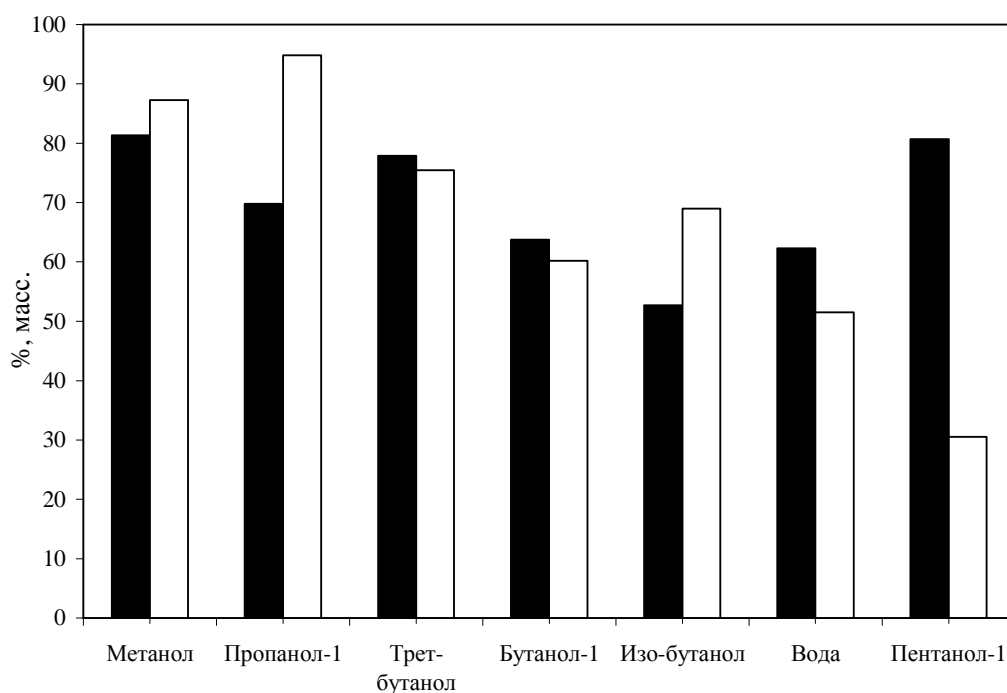


Рис.3.24. Зависимость основных параметров процесса от типа растворителя при окислении н-бутана: ■ – степень превращения ПВ; □ – селективность образования МЭК (температура 70⁰С, соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.), соотношение н-бутан:растворитель=0.12 (масс.), содержание катализатора 39 г/л)

В ходе исследований было установлено, что растворитель оказывает влияние не только на скорости процессов окисления, но и на распределение продуктов реакции. На рис. 3.25 представлена зависимость основных параметров процесса окисления н-декана от типа растворителя.

В общем виде влияние состава растворителя на распределение продуктов реакции объясняется стабилизацией переходного состояния. С увеличением полярности растворителя все больше наблюдается увеличение скорости процесса первичного окисления с н-алкана с образованием кетонов (рис.3.12), по сравнению со стадией образования спиртов (рис.3.8).

Особенностью процесса окисления н-бутана с образованием МЭК является отсутствие в продуктах реакции значительных количеств втор-бутанола, который должен образовываться исходя из общей концепции, применимой к н-алканам. Как было показано опытами по окислению втор-бутанола в среде метанола и данными по окислению н-бутана, для

данного процесса из общей схемы процесса выпадает стадия образования спирта (рис.3.8) и образование молекулы кетона, по всей видимости, происходит последовательно из молекулы углеводорода и на одном активном центре (рис.3.12).

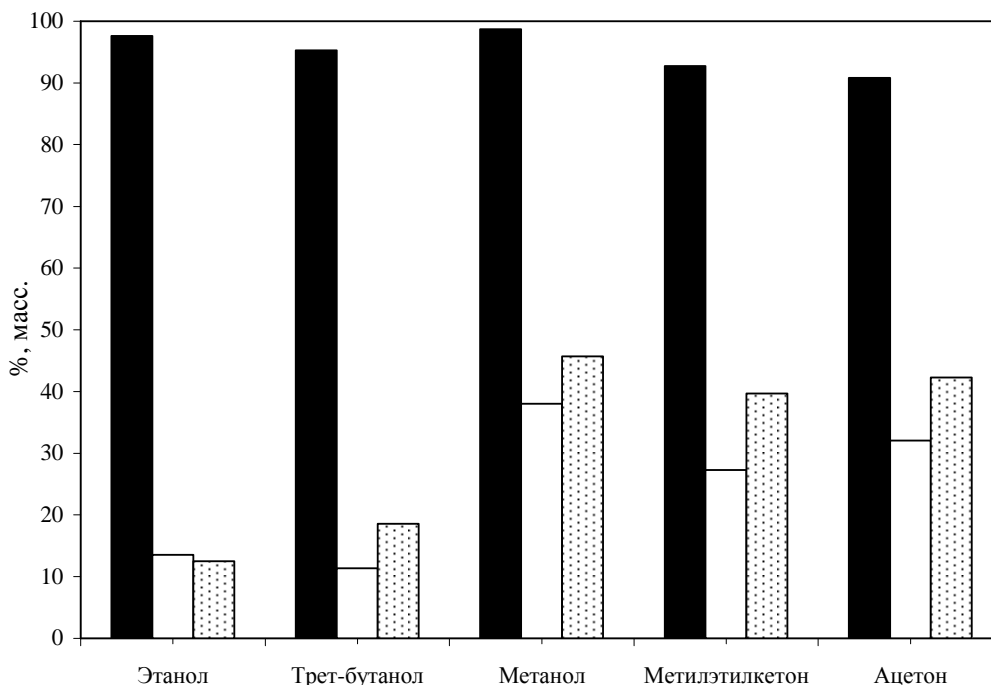


Рис.3.25. Зависимость основных параметров процесса от типа растворителя при окислении н-декана: ■—степень превращения ПВ; □ —селективность образования спиртов; ▨ - селективность образования кетонов (температура 60⁰С, соотношение н-декан:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 24.7 г/л)

Несколько иная картина наблюдается при окислении фенола с образованием катехола, гидрохинона. На рис. 3.26 представлена зависимость основных параметров процесса окисления фенола от типа растворителя.

Распределение продуктов при окислении фенола в среде метанола, ацетонитрила и воды зависит от природы растворителя: если в апротонных растворителях преобладающим продуктом будет катехол, а в протонных — гидрохинон.

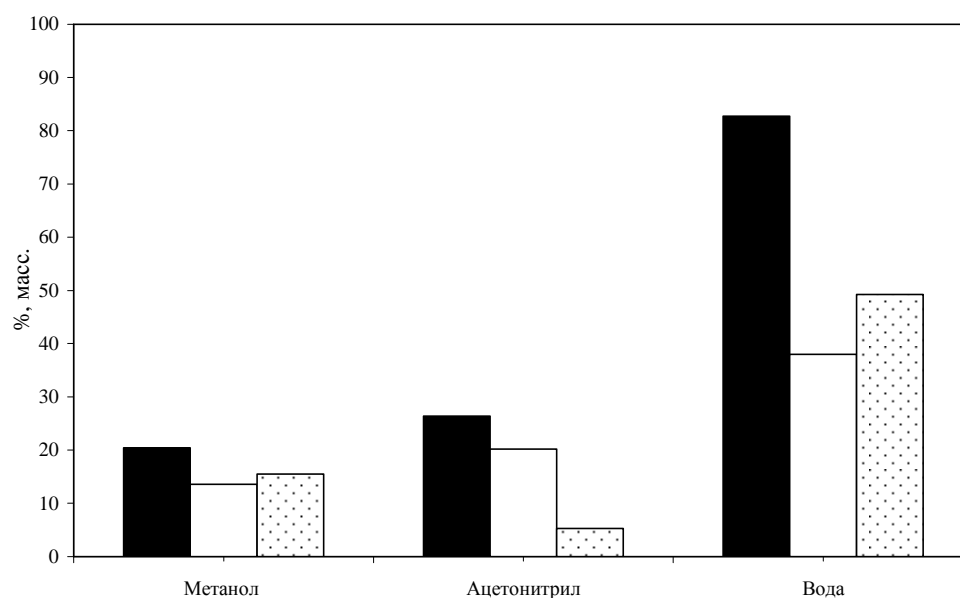


Рис.3.26. Зависимость основных параметров процесса от типа растворителя при окислении фенола: ▨ – селективность образования гидрохинона; □ - селективность образования катехола; ■- степень превращения ПВ (температура 40⁰С, соотношение фенол:ПВ=3 (мол.), содержание катализатора 14.9 г/л).

Существенное влияние на состояние катализатора и основные показатели процесса (скорость реакции, степень превращения пероксида водорода, выход спиртов и кетонов) оказывает рН. Экспериментальные данные по влиянию рН-среды на основные показатели процессов окисления приведены на рис. 3.27. и таблице 3.1.

Таблица 3.1

Влияние рН-среды на основные показатели процесса окисления*

№	Добавка	Концентрация, моль/л	Время, мин	Степень превращения ПВ, %	Выход спиртов и кетонов, %
1	–	–	180	97.8	85.1
2	HCl	0.001	94	97.4	41.2
3	NaOH	0.001	240	92.5	40.5

*Содержание катализатора – 24.7г/л, температура 60⁰С, соотношение н-додекан/ПВ – 1.0 (мол.); растворитель – метанол.

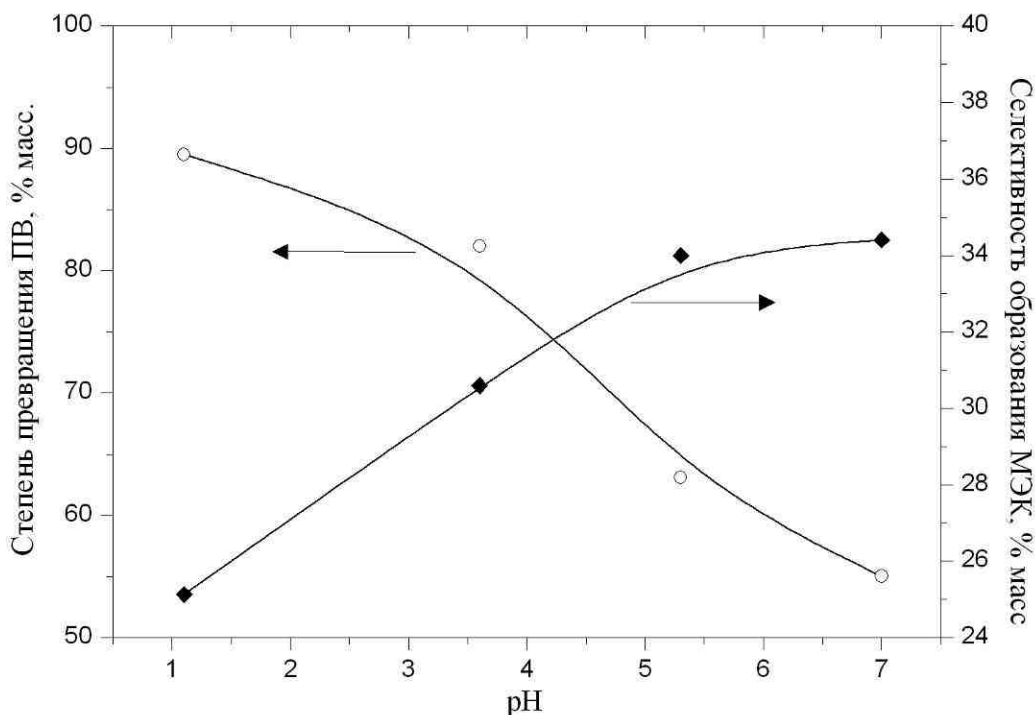


Рис.3.27. Зависимость основных параметров процесса от pH среды при окислении н-бутана (температура 70⁰С, соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.), соотношение н-бутан:растворитель=0.05 (масс.), содержание катализатора 12.2 г/л)

По своей природе пятичленный активный гидропероксокомплекс, стабилизированный молекулой растворителя (на рис. 3.28 – молекулой метанола), является слабой кислотой, способной диссоциировать в полярных растворителях на протон и анион.

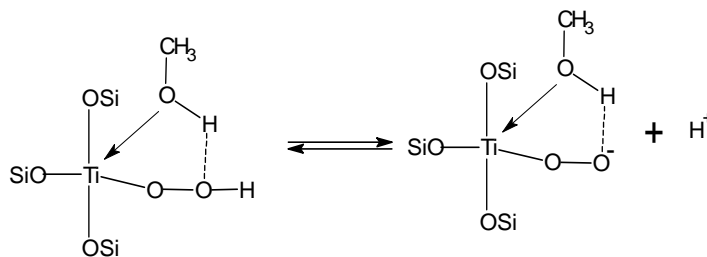


Рис.3.28 Диссоциация активного гидропероксокомплекса

Образующийся анион стабилизируется водородной связью и является менее реакционноспособным, чем исходный активный комплекс. Добавки основных соединений смещают равновесие вправо, в результате чего концентрация активного комплекса уменьшается, что в свою очередь уменьшает общую реакционная способность системы силикалит

титана/ H_2O_2 по отношению к субстрату. Противоположный эффект наблюдается при добавлении кислот, которые смещают равновесие влево и увеличивают скорость реакции. Однако введение кислот в реакционную смесь снижает селективность процесса, так как одновременно с целевой реакцией еще больше возрастает скорость побочной реакции разложения пероксида водорода.

Из рассмотрения влияния pH среды на показатели процесса умышленно исключен процесс окисления фенола: при изменении pH как в кислую сторону, так и в основную начинают усиливаться побочные реакции конденсации с участием как фенола, так и продуктов реакции (катехола и гидрохинона)

Исследование влияния соотношения реагентов

В связи с тем, что n-алканы ограниченно растворимы в водном растворе пероксида водорода и растворитель играет важную роль в процессе окисления, все опыты по окислению проводили в присутствии растворителя для поддержания системы в гомогенной области (по жидкой фазе). Для окисления n-алканов использовали метанол, а при окислении фенола – воду. Минимальное количество растворителя определяли экспериментальным путем во избежание расслаивания и образования эмульсии.

Пробные опыты показали, что если реакционная масса представляет собой гетерогенную систему (наличие 2-х-жидких фаз) общая скорость процесса полностью лимитируется массопереносом из водной фазы пероксида водорода в органическую фазу и к поверхности катализатора. При этом показатели процесса резко уменьшаются, так при окислении n-бутана в гомогенной системе, при прочих равных условиях, получен выход в 50%, против 23% в гетерогенной.

Для оценки влияния начального мольного отношения субстрат/ПВ на основные показатели процессов окисления была проведена серия экспери-

ментов, в которых начальное молярное отношение субстрат/ПВ варьировали в широком диапазоне.

На рис. 3.29 и 3.30 представлены построенные по экспериментальным данным графические зависимости параметров процесса окисления н-бутана и алканов $C_{10}-C_{13}$ от начального молярного отношения н-алкан/ПВ.

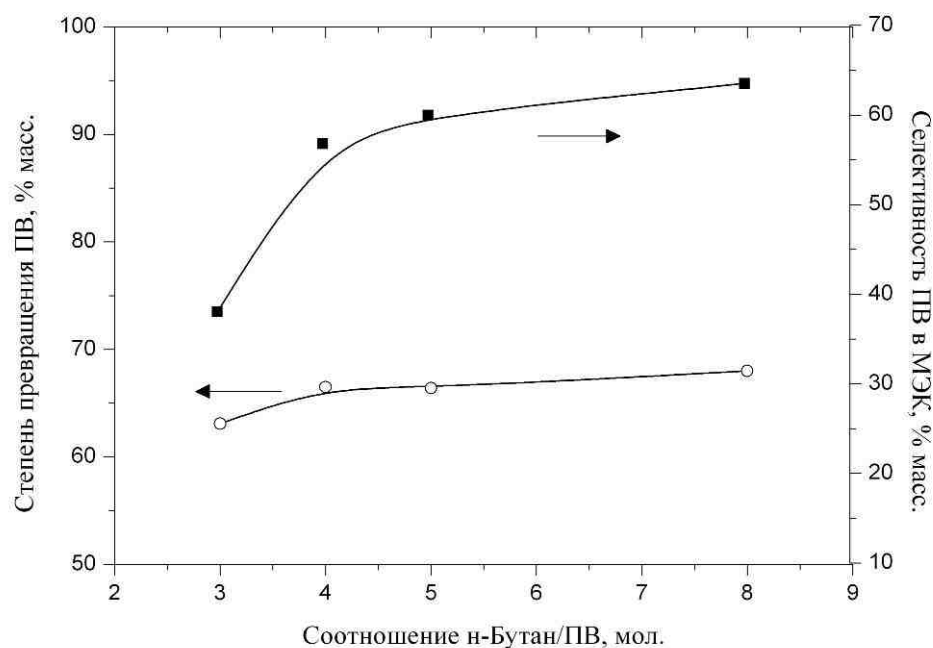
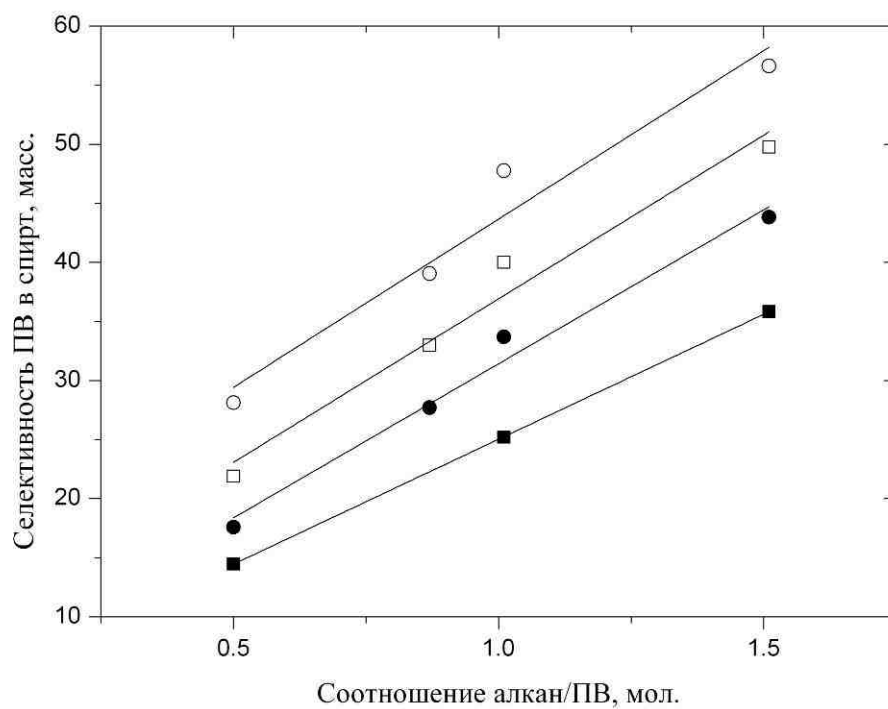


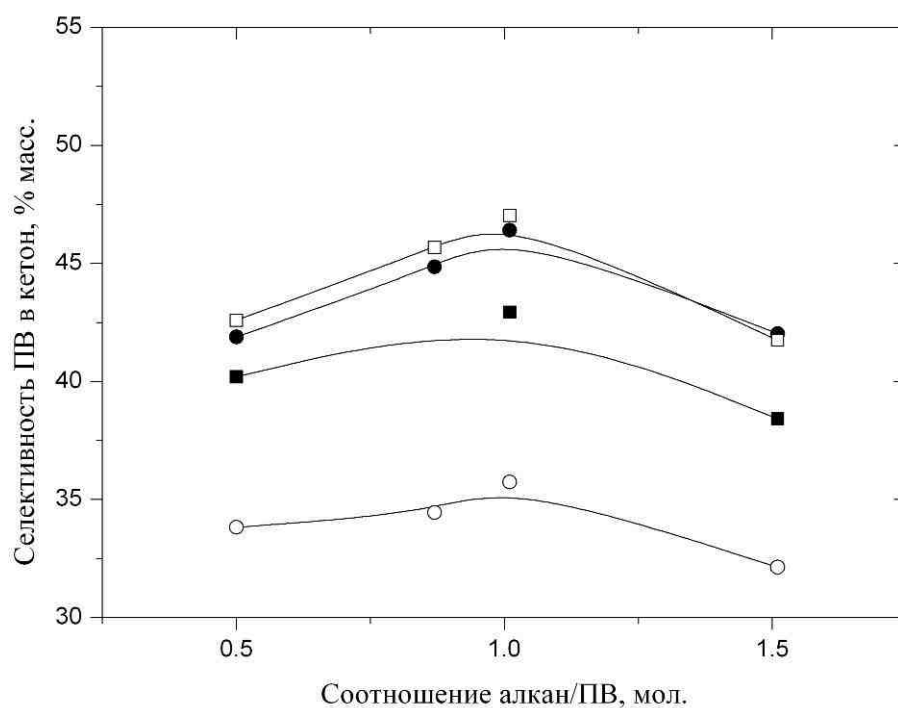
Рис.3.29. Зависимость основных параметров процесса окисления н-бутана от молярного соотношения н-бутан/ПВ : ■- селективность образования МЭК; ○-степень превращения ПВ (температура 70°C , содержание катализатора 12.3 г/л).

Из экспериментальных серий (рис.3.29 и рис.3.30) видно, что с увеличением начального молярного отношения н-алкан/ПВ выход спиртов для фракции $C_{10}-C_{13}$ увеличивается, увеличивается и выход МЭК при окислении н-бутана. Зависимость выхода кетонов (рис.3.30Б) от начального молярного соотношения н-алкан/ПВ имеет экстремальный характер с максимумом при молярном отношении н-алкан/ПВ ≈ 1.0 . Необходимо отметить, что в условиях молярного избытка пероксида водорода по отношению к н-алкану (начальное молярное отношение н-алкан/ПВ меньше 1.0 – для фракции $C_{10}-C_{13}$, и меньше 4 – для н-бутана) происходит значительное по-

бочное разложение пероксида водорода.



А



Б

Рис.3.30. Зависимость селективности образования спиртов (А) и кетонов (Б) C_{10} - C_{13} от начального мольного отношения реагентов. Субстрат: ○-н-тридекан; □-н-додекан; ●-н-ундекан; ■-н-декан. (содержание катализатора – 24.7г/л, температура реакции 60°C, степень превращения ПВ – 98 %)

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

Увеличение содержания н-алкана в исходной смеси по отношению к пероксиду водорода способствует повышению селективности превращения пероксида водорода по основной реакции образования целевых продуктов – спиртов и кетонов. При этом выход кетонов как продуктов последовательного окисления соответствующих вторичных спиртов имеет максимум при мольном отношении н-алкан/ПВ \approx 1.0, дальнейшее увеличение мольного избытка н-алкана, т.е. снижение концентрации окислителя (пероксида водорода) в исходной смеси закономерно приводит к накоплению промежуточного продукта реакции окисления – вторичного спирта, чего не наблюдается при окислении н-бутана, что еще раз подтверждает механизм процесса.

На рис. 3.31 приведена зависимость основных параметров процесса окисления фенола от мольного соотношения фенол/ПВ.

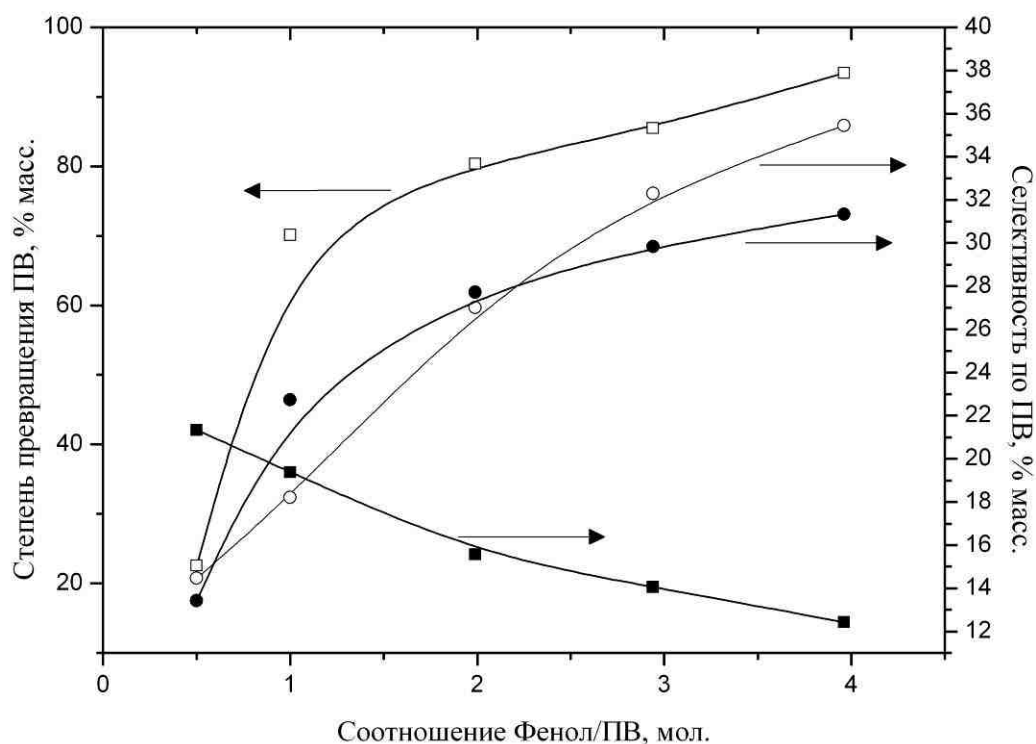


Рис.3.31 Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от мольного соотношения фенол/ПВ : ■- селективность образования 1,4-бензохинона; ○-селективность образования гидрохинона; ●-селективность образования катехола; □-степень превращения ПВ (температура 50⁰С, содержание катализатора 5.0 г/л, растворитель - вода).

Таким образом, аналогично с процессом окисления н-алканов C₁₀-C₁₃ окисление фенола водным раствором пероксида водорода целесообразно проводить в избытке субстрата, поскольку в этих условиях достигаются максимальные значения выхода целевых продуктов.

При увеличении начального мольного отношения н-алкан/ПВ увеличивается и массовое отношение изомерных спиртов к соответствующим кетонам в реакционной массе (рис.3.32). Следует также отметить, что с увеличением размеров молекулы окисляемого 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. На рисунке 3.33 представлена зависимость соотношения спирт/кетон для ряда *n*-алканов C_{10} - C_{17} .

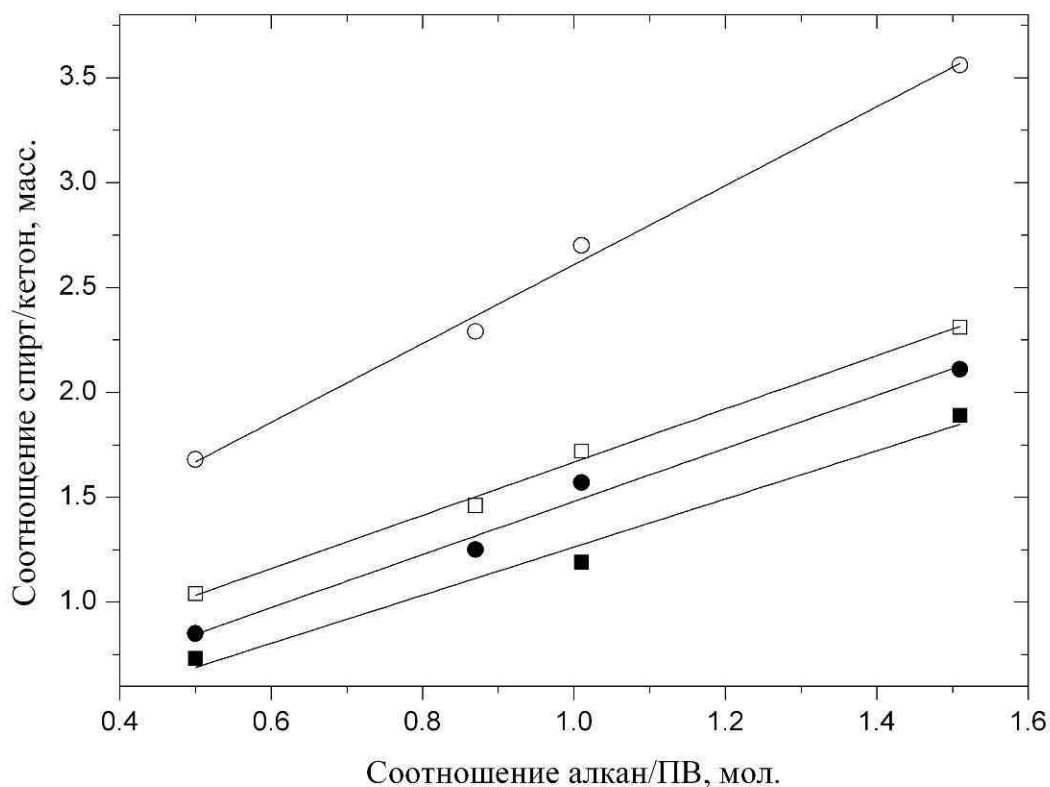


Рис.3.32 Зависимость отношения спирт/кетон (масс.) в реакционной массе от начального мольного отношения *n*-алкан/ПВ. Субстрат: \circ -*n*-тридекан; \square -*n*-додекан; \bullet -*n*-ундекан; \blacksquare -*n*-декан. Содержание катализатора – 24.7г/л, температура синтеза 60°C, степень превращения ПВ – 98 %.

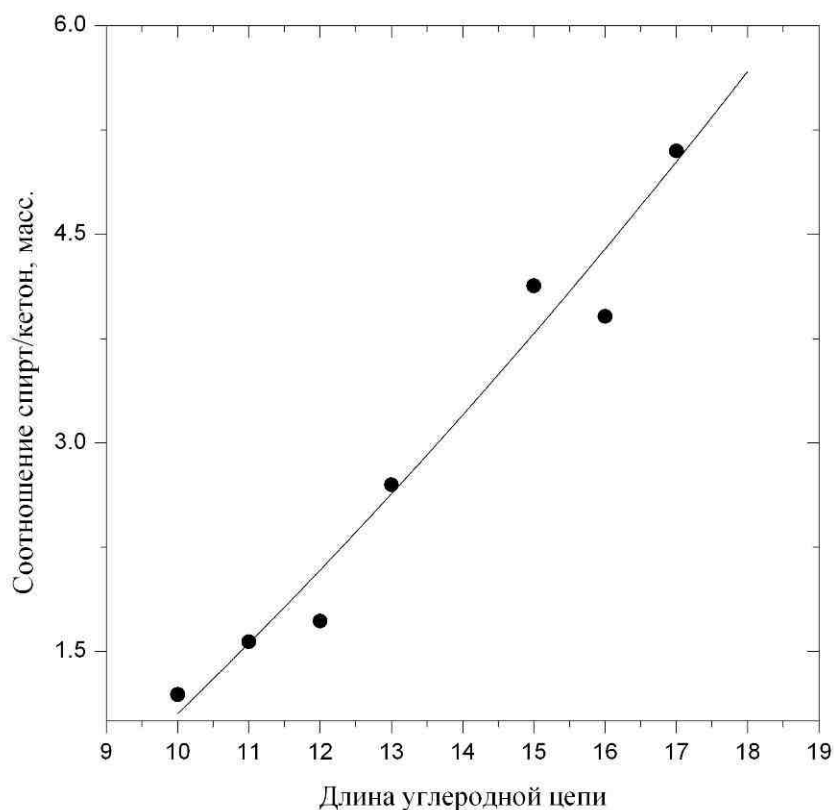


Рис.3.33 Зависимость отношения спирт/кетон (масс.) от длины углеродной цепи субстрата. Содержание катализатора – 24.7г/л, соотношение н-алкан/ПВ – 1.0 (мол.), температура 60°C.

Увеличение размера молекулы субстрата приводит к уменьшению селективности образования как спиртов, так и кетонов. В таблице 3.2 представлены данные по окислению углеводородов C₁₅-C₁₈.

Таблица 3.2

Зависимость селективности образования спиртов и кетонов от длины цепи молекулы субстрата*

Углеводород	Соотношение н-алкан/ПВ, мол.	Селективность по ПВ, % масс.		Степень превращения ПВ, % масс.
		Спирты	Кетоны	
C ₁₅	0.6	37.18	22.95	71.96
	1.0	36.70	17.94	96.60
C ₁₆	0.6	27.27	15.63	66.28
	1.0	26.13	13.49	95.11
C ₁₇	0.6	16.57	11.08	60.31

	1.0	20.13	7.95	87.41
C ₁₈	0.6	20.95	7.68	54.70
	1.0	15.91	6.92	77.60

*Содержание катализатора – 24.7г/л, температура реакции – 60°C, начальное мольное отношение н-алкан/ПВ – 1.0; растворитель – метанол.

Интересная закономерность наблюдается по зависимости начальных скоростей образования спирта и кетона от длины углеводородной цепи. На рис. 3.34 представлена зависимость начальных скоростей образования спирта и кетона от длины углеводородной цепи.

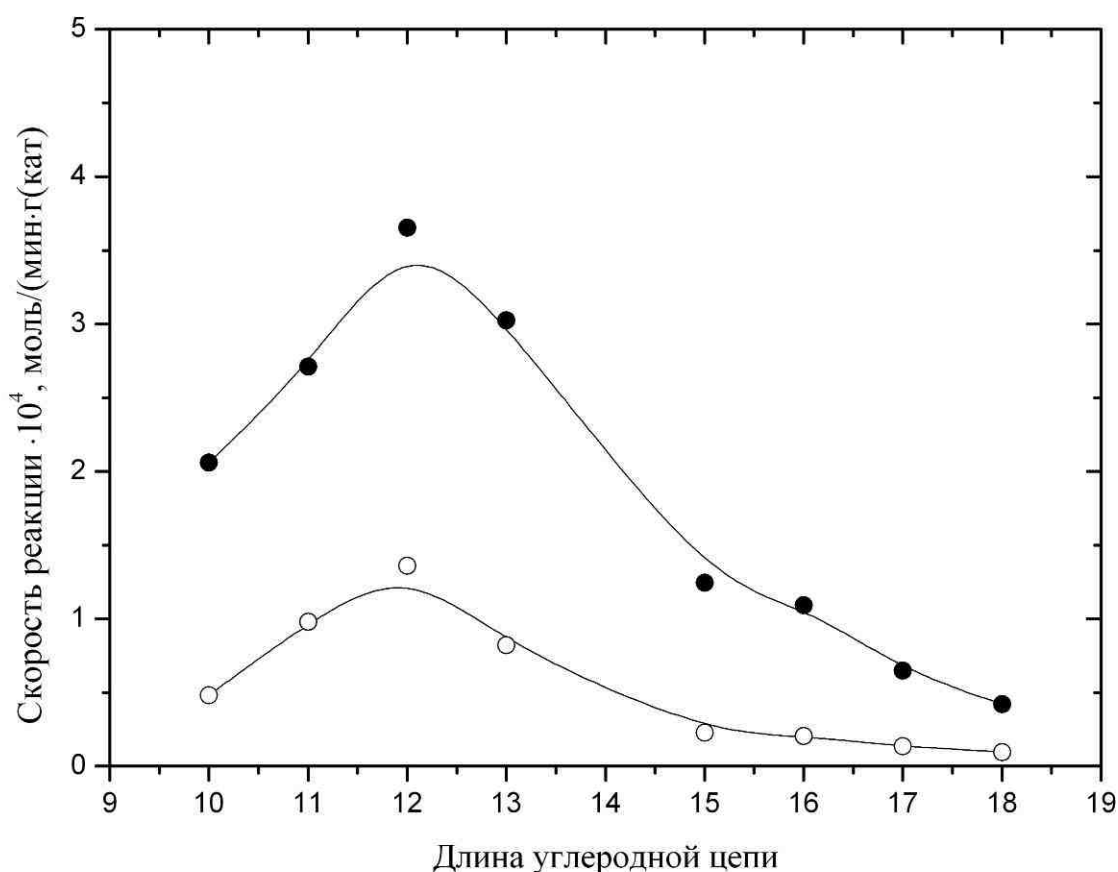


Рис.3.34 Зависимость начальных скоростей образования спирта и кетона от длины углеводородной цепи: ●-начальная скорость образования спирта; ○-начальная скорость образования кетона; содержание катализатора–24.7г/л, температура 60°C, соотношение н-алкан/ПВ – 1.0 (мол.); растворитель – метанол.).

В соответствии с теоретическими представлениями должно наблюдаться монотонное падение скоростей образования спирта и кетона, на практике наблюдается максимум, приходящийся на н-додекан. Это явление обусловлено взаимным действием реакционной способности алканов и относительной скоростью десорбции продуктов реакции, в первую очередь спиртов и затрудненный подход молекулы пероксида водорода для переокисления в кетон, приводящее к повышению в реакционной массе концентрации спиртов, что хорошо согласуется с данными, представленными на рис.3.33 [300].

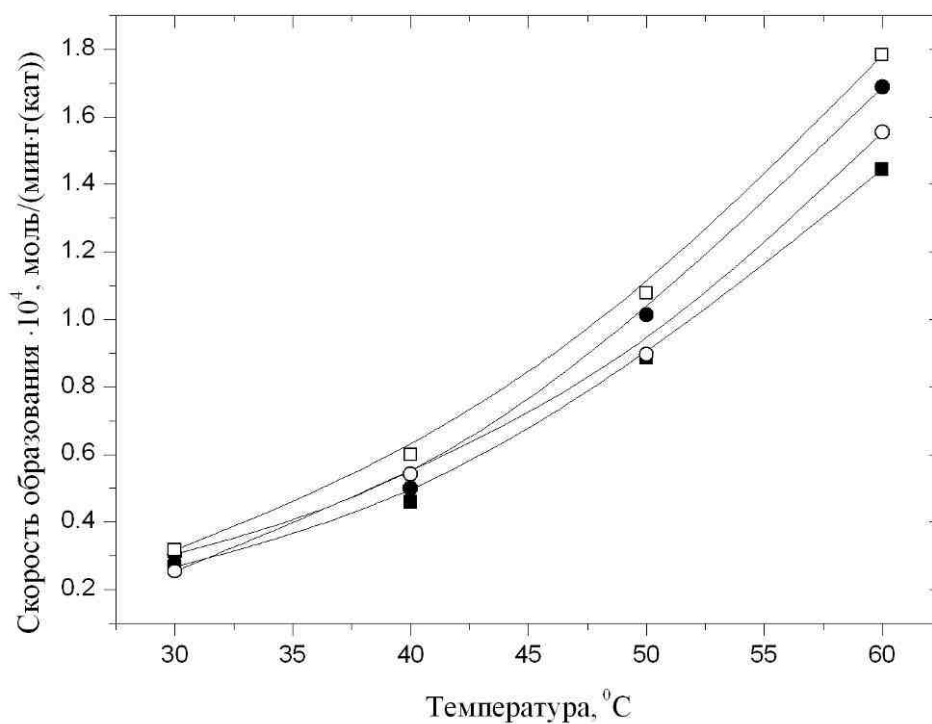
Исследование влияния температуры

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 экспериментов в интервале температур 30-70 °С.

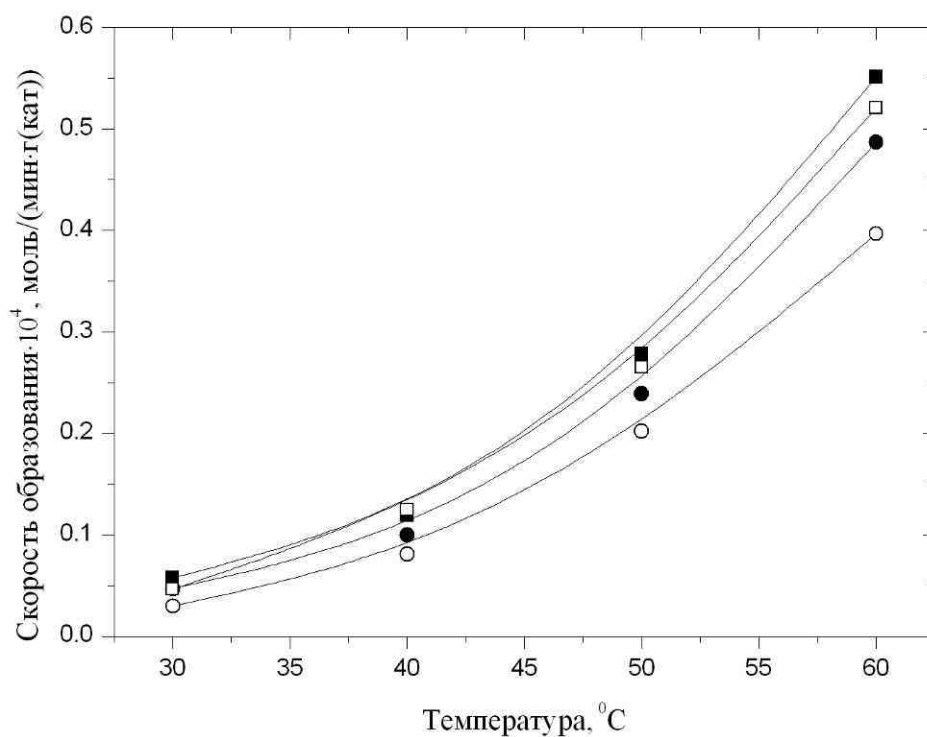
На рис. 3.35 представлена построенная по экспериментальным данным графическая зависимость начальной скорости образования высших жирных спиртов и кетонов от температуры реакции. Из данных представленных на рис. 3.35 видно, что при увеличении температуры реакции с 30 до 60 °С значительно возрастает начальная скорость образования спиртов (в 5-6 раз) и кетонов (в 9-11 раз). Данная зависимость характерна для всех исследуемых н-алканов.

Экспериментальные данные по влиянию температуры реакции на степень превращения пероксида водорода, выход спиртов и кетонов, отношение (масс.) спирт/кетон в реакционной массе в процессе окисления н-алканов C_{10} - C_{13} водным раствором пероксида водорода приведены в таблице 3.3. Значения показателей процесса окисления, приведенные в таблице 3.3, определены при одинаковом времени реакции, которое во всех опытах составляет 3 часа.

Зависимость степени превращения пероксида водорода от температуры реакции имеет одинаковый характер для всех окисляемых н-алканов



А



Б

Рис.3.35. Зависимость начальной скорости образования спиртов (А) и кетонов (Б) C_{10} - C_{13} от температуры. Субстрат: ○-н-тридекан; □-н-додекан; ●-н-ундекан; ■-н-декан. Содержание катализатора – 24.7г/л, соотношение н-алкан/ПВ – 1.0 (мол.).

Таблица 3.3

Зависимость основных показателей процесса окисления н-алканов C₁₀-C₁₃
от температуры реакции*

Углево- дород	Температура, °С	Степень превращения пероксида водорода, %	Выход спиртов, %	Выход кетонов, %
C ₁₀	30	34.15	11.44	11.00
	40	59.55	18.44	22.37
	50	91.20	27.27	37.33
	60	98.67	24.88	42.36
C ₁₁	30	41.86	15.13	14.72
	40	68.63	23.51	28.39
	50	92.15	29.16	38.89
	60	98.23	29.16	45.58
C ₁₂	30	43.25	17.92	15.42
	40	74.45	33.10	30.56
	50	93.71	37.33	39.52
	60	97.83	39.14	46.00
C ₁₃	30	32.20	14.03	7.98
	40	55.75	25.34	16.05
	50	91.25	41.85	29.46
	60	98.28	46.94	35.13

* -Содержание катализатора - 24.7г/л; соотношение н-алкан/ПВ - 1.0(мол.),
время реакции - 3 часа.

C₁₀-C₁₃. При увеличении температуры реакции от 30 °С до 60 °С происходит резкое увеличение степени превращения пероксида водорода от 33-42 до 96-98 %, что связано с ростом скорости как целевой реакции окисления н-алкана, так и побочной реакции разложения пероксида водорода. Максимальный суммарный выход спиртов и кетонов при окислении всех индивидуальных н-алканов C₁₀-C₁₃ получен при температуре 60 °С, однако массовое отношение спирт/кетон в реакционной массе при данной температуре минимальное. Более точно оценить влияние температуры на выход высших жирных спиртов и кетонов при высокой конверсии пероксида водорода (98 % и более) не представляется возможным, поскольку при температуре 30 и 40°С данная степень превращения не была достигну-

та даже после проведения эксперимента в течение 8 часов.

Зависимость основных параметров процесса окисления н-бутана от температуры представлено на рис. 3.36.

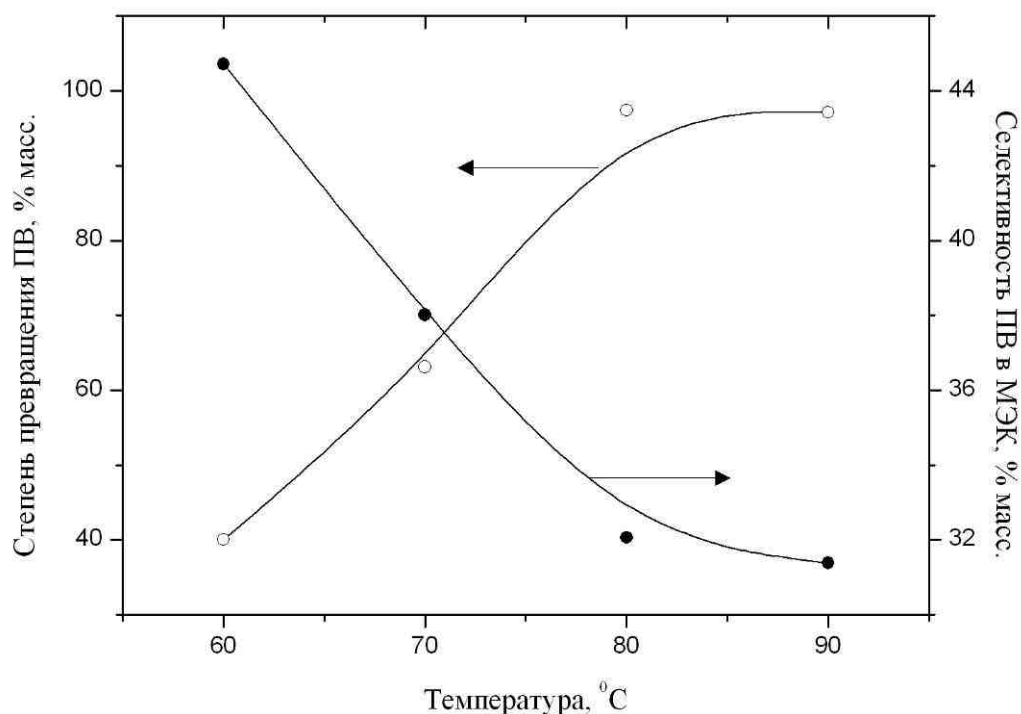


Рис.3.36 Зависимость основных параметров процесса окисления н-бутана от температуры (соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.), концентрация катализатора 12.3 г/л).

С увеличением температуры с 60⁰С до 90⁰С наблюдается уменьшение селективности образования МЭК с 44% до 32% и увеличение степени превращения пероксида водорода с 37 до 97%. Полученные показатели хорошо объясняются механизмом процесса - активный гидропероксотитановый комплекс (рис.3.4, структура (S₁)) устойчив до определенной температуры 55-60⁰С [292], при более высоких температурах комплекс распадается с образованием активных радикальных частиц, уменьшая селективность целевого использования пероксида водорода.

На рис. 3.37. представлена зависимость начальных скоростей образования гидрохинона, катехола и 1,4-бензохинона от температуры.

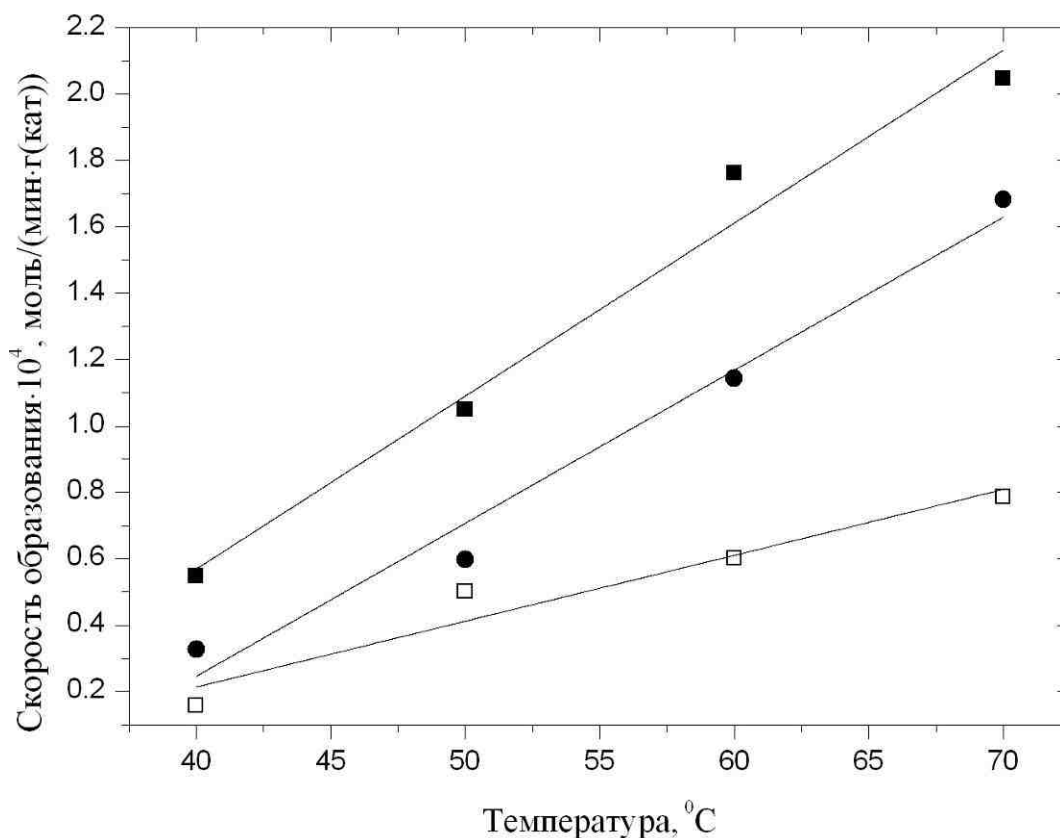


Рис.3.37 Зависимость начальных скоростей образования 1,4-бензохинона (■), катехола (●) и гидрохинона (□) от температуры (соотношение фенол:ПВ=1 (мол.), содержание катализатора 5.0 г/л).

Из представленных на рис. 3.37 данных видно, что с увеличением температуры синтеза от 40 до 70°C начальная скорость образования продуктов возрастает в 3 - 7 раз. При этом рост начальной скорости образования 1,4-бензохинона превышает рост начальной скорости образования гидрохинона, что говорит о большем ускорении реакции вторичного окисления при увеличении температуры. Если с увеличением температуры можно наблюдать значительное увеличение скорости процесса, то значения селективностей образования целевых продуктов так же резко уменьшаются (рис.3.38). Причиной этого является одновременное ускорение побочных реакций конденсации.

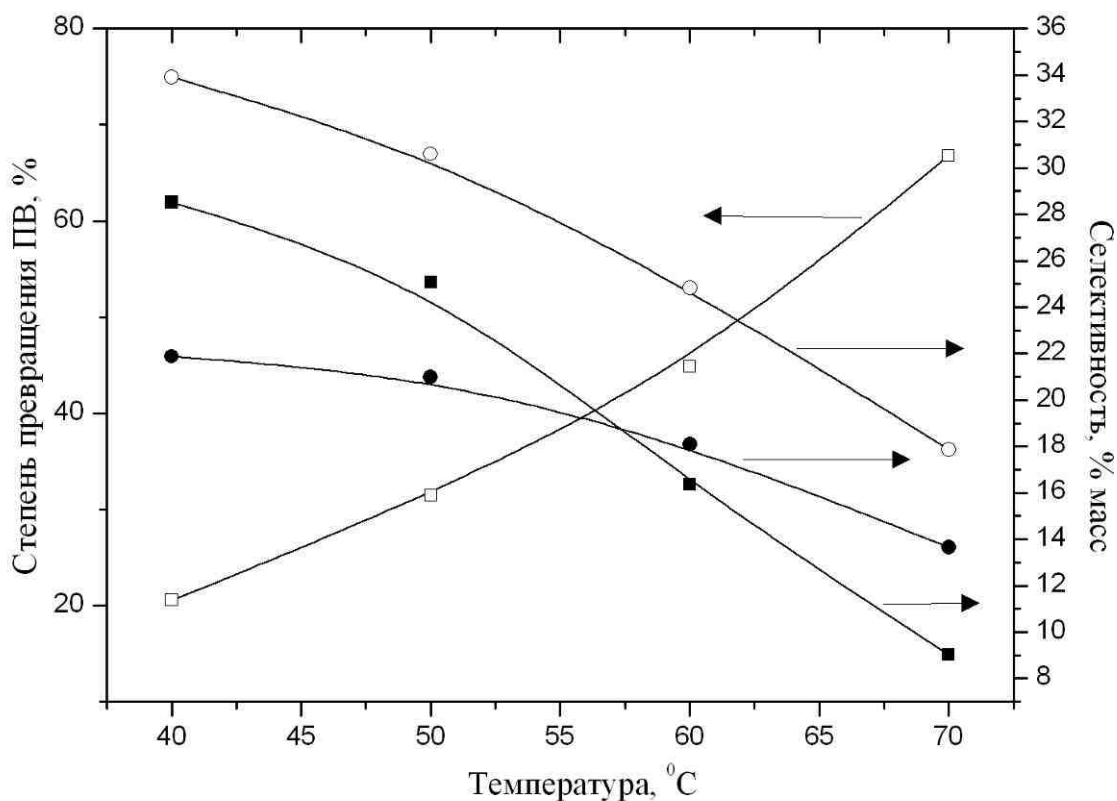


Рис.3.38 Зависимость основных параметров процесса окисления фенола от температуры: ■- селективность образования 1,4-бензохинона; ○-селективность образования гидрохинона; ●-селективность образования катехола; □-степень превращения ПВ (соотношение фенол:ПВ=1 (мол.), содержание катализатора 5.0 г/л).

Известно, что соотношение реагентов и температура протекания процесса оказывают влияние не только на основные показатели процесса, но и на распределение продуктов реакции, в частности на количество образующегося того или иного изомера при окислении *n*-алканов[171].

Влияние начального мольного отношения реагентов и температуры на изомерный состав продуктов реакции окисления *n*-алканов (спиртов и кетонов) изучалось на примере *n*-декана, *n*-ундекана, *n*-додекана и *n*-тридекана. Экспериментальные данные по количественному содержанию индивидуальных соединений в общей массе образовавшихся изомерных спиртов и кетонов представлены в таблицах 3.4, 3.5.

Из представленных данных видно, что с увеличением молекулы окисляемого n-алкана в ряду C₁₀-C₁₃ происходит заметное увеличение массовой доли спиртов с гидроксильной группой как в положении 2, так и в положении 3 и 4. Одновременно происходит снижение массовой доли соответствующих кетонов. Так, если при окислении n-декана соотношение продуктов он-2:ол-3+ол-4:ол-2 = 1.00:0.88:0.62, то при окислении n-тридекана оно значительно изменяется в сторону увеличения доли спиртов и составляет 1.00:2.06:1.15.

В таблице 3.4 представлены данные по влиянию температуры реакции на количественное содержание индивидуальных соединений в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов. На основании полученных данных можно выявить следующую закономерность, которая характерна для всех исследуемых n-алканов в ряду C₁₀-C₁₃: при увеличении температуры реакции с 30 до 60 °С массовая доля спирта с гидроксильной группой в положении 2 уменьшается, а массовая доля соответствующего кетона растет, изменение (в случае спирта – уменьшение, а в случае кетона – увеличение) составляет 10-12 % (масс). Изменение массовой доли спиртов с гидроксильной группой при 3 и 4 атоме углерода, а также соответствующих им кетонов незначительно и составляет 1-2 %, поэтому можно сделать вывод о том, что увеличение температуры синтеза практически не влияет на их содержание в общей массе образовавшихся спиртов и кетонов.

В таблице 3.5 приведены данные по влиянию начального мольного соотношения n-алкан/ПВ на количественное содержание индивидуальных соединений в общей массе образовавшихся изомерных спиртов и кетонов. На основании представленных данных можно выявить следующую закономерность, которая характерна для всех исследуемых n-алканов в ряду C₁₀-C₁₃: при увеличении начального мольного отношения n-алкан/ПВ с 0.5 до 1.5 массовая доля спирта с гидроксильной группой в положении 2 увеличивается, а массовая доля соответствующего кетона уменьшается, изменение составляет 10-15 % (масс). Таким образом, наблюдается обратная, по

отношению к случаю влияния температуры, закономерность. Изменение массовой доли спиртов с гидроксильной группой при 3 и 4 атоме, а также соответствующих им кетонов незначительно и составляет 3-5 %.

Анализ полученных данных показал, что реакционная способность метиленовой CH_2 -группы в положении 2 выше, чем в положении 3 и 4 для всех исследуемых *n*-алканов. Процесс окисления CH_2 -группы в положении 3 и 4 преимущественно заканчивается образованием гидроксильной группы, дальнейшее ее окисление незначительно, массовая доля кетонов с карбонильной группой в положении 3 и 4 в данных реакционных условиях не превышает 4 % от общей массы образовавшихся изомерных спиртов и кетонов. Гидроксильная группа в положении 2, напротив, подвергается дальнейшему окислению с образованием соответствующего кетона, массовая доля которого в зависимости от природы окисляемого *n*-алкана составляет 23-38 % от общей массы образовавшихся изомерных спиртов и кетонов в данных реакционных условиях.

Таблица 3.4

Влияние температуры на массовое распределение спиртов и кетонов*

н-Алкан	Температура, °С	Состав продуктов, % отн. **				
		деканон-4	деканон-3	деканон-2	деканол-4+деканол-3	деканол-2
C ₁₀	30	1.52	1.73	28.73	32.46	35.56
	40	1.89	2.04	34.72	32.08	29.27
	50	1.71	2.23	37.64	31.69	26.73
	60	2.07	3.23	40.89	30.27	23.54
C ₁₁		ундеканон-4	ундеканон-3	ундеканон-2	ундеканол-4+ундеканол-3	ундеканол-2
	30	0.45	2.21	30.3	33.41	33.63
	40	0.54	2.26	35.96	32.63	28.61
	50	0.74	2.47	39.85	32.35	24.59
	60	0.77	2.50	40.57	32.59	23.57
C ₁₂		додеканон-4	додеканон-3	додеканон-2	додеканол-4+додеканол-3	додеканол-2
	30	0.79	2.62	25.44	38.75	32.4
	40	0.82	2.73	28.45	38.58	29.42
	50	0.88	2.97	33.35	38.38	24.42
	60	0.90	3.02	34.75	37.81	23.52
C ₁₃		тридеканон-4	тридеканон-3	тридеканон-2	тридеканол-4+тридеканол-3	тридеканол-2
	30	0.80	1.75	14.75	48.48	34.22
	40	1.10	2.56	18.51	47.51	30.32
	50	1.25	3.41	21.27	46.58	27.49
	60	1.37	2.74	24.19	46.96	24.74

* Содержание катализатора 24.7г/л, соотношение н-алкан/ПВ = 1.0 (мол.)

** Общая масса образовавшихся изомерных спиртов и кетонов принята за 100

Таблица 3.5

Влияние начального мольного соотношения на массовое распределение спиртов и кетонов*

н-Алкан	н-алкан/ПВ, мол.	Состав продуктов, % отн. **				
		деканон-4	деканон-3	деканон-2	деканол-4+деканол-3	деканол-2
C ₁₀	0.50	2.14	4.15	46.24	29.39	18.08
	1.00	2.07	3.23	40.89	30.27	23.54
	1.50	1.94	2.91	30.46	33.92	30.77
C ₁₁		ундеканон-4	ундеканон-3	ундеканон-2	ундеканол-4+ундеканол-3	ундеканол-2
	0.50	1.43	5.38	48.12	29.08	15.99
	0.87	0.93	3.02	41.25	32.17	22.63
	1.00	0.77	2.50	40.57	32.59	23.57
	1.50	0.52	1.54	32.37	33.45	32.12
C ₁₂		додеканон-4	додеканон-3	додеканон-2	додеканол-4+додеканол-3	додеканол-2
	0.50	1.47	5.37	41.8	34.85	16.51
	0.80	0.91	3.62	36.08	37.08	22.31
	1.00	0.90	3.02	34.75	37.81	23.52
	1.50	0.58	1.93	28.39	37.70	31.40
C ₁₃		тридеканон-4	тридеканон-3	тридеканон-2	тридеканол-4+тридеканол-3	тридеканол-2
	0.50	2.69	5.72	28.84	42.61	20.14
	0.77	1.73	3.71	25.09	45.71	23.76
	1.00	1.37	2.74	24.19	46.96	24.74
	1.50	0.96	1.71	18.17	48.15	31.01

*Содержание катализатора 24.7г/л, температура реакции 60⁰С,

** Общая масса образовавшихся изомерных спиртов и кетонов принята за 100 %

Исследование влияния содержания катализатора

С целью изучения потенциальных возможностей повышения эффективности окисления н-алканов и фенола при катализе силикалитом титана было изучено влияние концентраций катализатора. Воздействие катализатора на реакцию окисления проявляется тем отчетливее, чем ниже температура.

Увеличение концентрации катализатора с 0.77 до 39.00 г/л позволяет повысить селективность образования МЭК до 90% и степень превращения ПВ в МЭК до 80.0%. В данном случае увеличение содержания катализатора приводит к увеличению содержания в реакционной массе активных пероксокомплексов, реакция которых с н-бутаном с последующим перекислением увеличивает селективность образования МЭК.

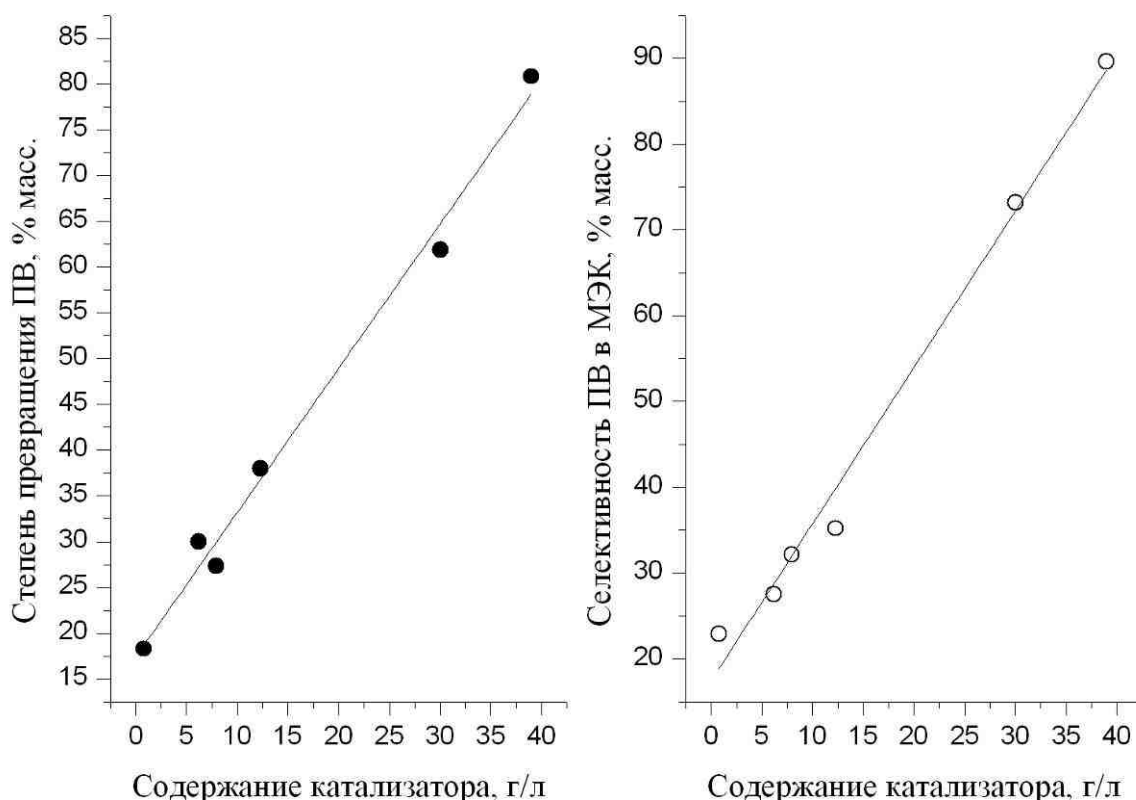


Рис.3.39 Зависимость основных параметров процесса окисления н-бутана от содержания катализатора: ○-селективность образования МЭК; ●-степень превращения ПВ (температура 70⁰С, соотношение н-бутан:ПВ=3 (мол.))

Несколько иная картина наблюдается при окислении фенола. В таблице 3.6 представлены экспериментальные данные по изучению влияния содержания катализатора в реакционной массе на основные параметры процесса.

Общая селективность и выход продуктов максимальны при содержании катализатора 15 г/л. При увеличении содержания катализатора доля катехола в реакционной массе увеличивается с 33.80 до 40.83%. Однако с ростом содержания катализатора мольный процент гидрохинона в реакционной массе, вопреки ожиданиям, снижается с 46.75 до 34.58 %, а доля 1,4-бензохинона растет с 19.45 до 24.49. Наблюдаемая зависимость связана с ростом числа активных центров, на которых гидрохинон вторично окисляется по мере его накопления в реакционной массе.

Таблица 3.6.

Влияние содержания катализатора в реакционной массе на основные показатели процесса окисления фенола*

Содержание катализатора в реакционной массе, г/л	Селективность по пероксиду водорода, %				Степень превращения фенола, %	Селективность по фенолу, %				Распределение продуктов, % мол		
	КТ	ГХ	БХ	Сумма		КТ	ГХ	БХ	Сумма	КТ	ГХ	БХ
5.14	24.20	33.47	27.84	85.50	18.54	27.71	38.33	15.94	81.99	33.80	46.75	19.45
10.17	28.26	28.97	33.27	90.51	17.25	33.73	34.52	19.89	88.14	38.26	39.21	22.53
15.14	29.12	26.77	35.77	91.66	17.42	36.45	33.50	22.40	92.35	39.48	36.31	24.21
20.25	28.93	24.58	34.72	88.22	16.04	36.51	31.01	21.90	89.42	40.83	34.68	24.49

* - соотношение фенол/ПВ– 1.0 (мол.), температура 40 °С, степень превращения пероксида водорода 21 %

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ

В данной главе представлены результаты исследования процесса жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-1, ДП-2 и ДП-3 (1Б, 2Б) в непрерывных условиях.

Окисление *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованных катализаторах ДП-1, ДП-2 и ДП-3 (1Б, 2Б) является гетерогенно-каталитическим процессом. При исследовании гетерогенно-каталитических процессов необходимо знать область, в которой протекает реакция. Принято различать кинетические и диффузионно-контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов [301-305].

Определение области протекания процесса окисления проводили на лабораторной установке непрерывного действия (см. главу 8), согласно методикам, приведенным в литературе [251].

Поскольку исследуемые *n*-алканы C₁₀-C₁₃, C₆-C₉ близки по своим свойствам, эксперименты по определению области протекания процесса окисления *n*-алканов проводили на примере окисления *n*-додекана и *n*-нонана. Полученные при этом данные можно с достаточной степенью точности распространить на всю группу исследуемых *n*-алканов.

Во избежание нарушения гидродинамического режима потока реагентов кинетические эксперименты проводили с соблюдением условия $d_p \geq 6 \div 7 d_{кат}$, где d_p - диаметр трубки реактора, $d_{кат}$ - диаметр зерна катализатора [301]. Все кинетические и балансовые эксперименты проводили в стационарных условиях работы катализатора после 20-часового холостого пробега.

При проведении кинетических и балансовых экспериментов по окислению *n*-алканов и фенола были использованы различные партии катализаторов ДП-1-ДП-3, приготовленных независимо друг от друга. Для оценки каталитических свойств приготовленных партий катализатора и воспроизводимости полученных данных проводился контрольный базовый опыт. Контрольный опыт со всеми партиями катализаторов, показал близкие значения степени превращения исходных веществ, а также селективности в целевые продукты, отклонение между партиями находилось в пределах 5-7%.

Для определения возможности протекания процесса окисления *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода во внутридиффузионной области были проведены эксперименты с фракциями зерен катализатора различного размера. Эксперименты показали, при использовании катализаторов со средним размером зерна 1.5 мм внутридиффузионным торможением можно пренебречь.

При внешнедиффузионной области гетерогенного катализа определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, a , следовательно, и диффузионное сопротивление зависит от линейной скорости исходной смеси [301-305]. Линейную скорость исходной смеси при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной массой катализатора и соответственным изменением объемного потока (подачи) реакционной смеси, чтобы сохранить постоянным отношение массы катализатора к объемной подаче исходной смеси (условное время контакта) - $m_{\text{кат}}/F_0, \Gamma_{(\text{кат})} \cdot \text{мин/л}$.

Изменение или постоянство степени конверсии исходных веществ в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения.

Экспериментальные данные по определению возможности протекания процессов окисления во внешнедиффузионной области представлены на рис. 4.1,4.2. Из данных рис.4.1 и 4.2 наглядно видно, что даже в широ-

кой области условного времени контакта и при высоких степенях превращения внешнедиффузионное торможение отсутствует.

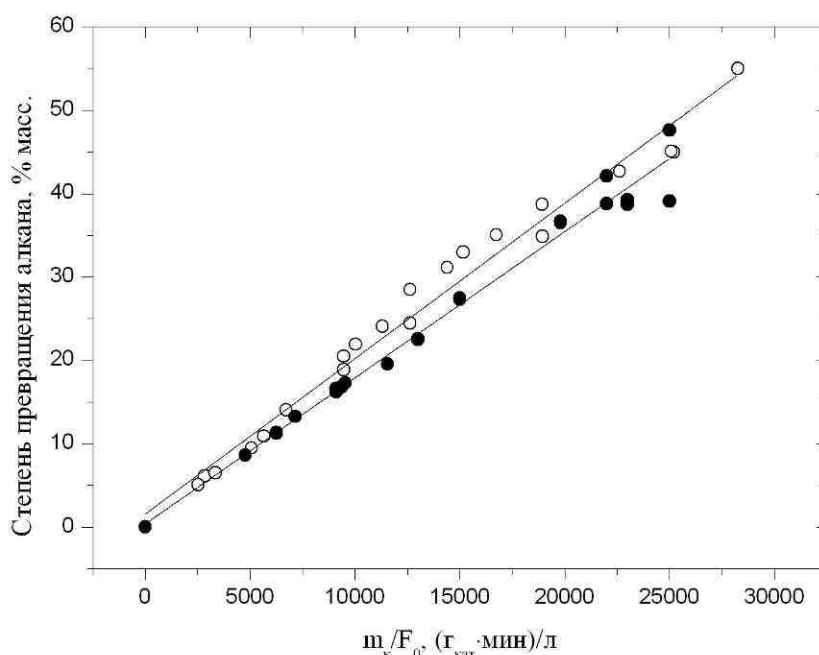


Рис.4.1 Зависимость степени превращения н-алкана от условного времени контакта: ●-н-нонан (катализатор ДП-2, температура 60 °С, соотношение н-алкан/ПВ – 4.0 (мол.); ○-н-додекан (катализатор ДП-1, температура 60°С, соотношение н-алкан/ПВ - 1.1 (мол.))

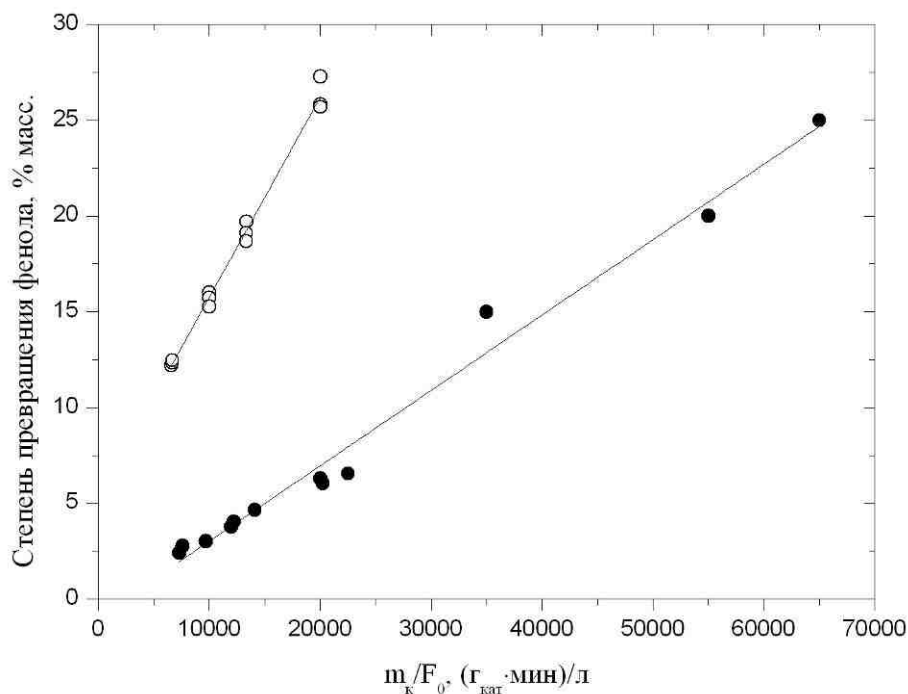


Рис.4.2 Зависимость степени превращения фенола от условного времени контакта: катализатор ●- ДП-3-1Б; ○- ДП-3-2Б (температура - 50 °С, соотношение фенол/ПВ - 3 (мол.))

4.1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ

В данном разделе обобщены результаты исследования процесса жидкофазного окисления n-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-1, ДП-2 и ДП-3 (1Б, 2Б) с целью определения влияния основных технологических параметров на показатели процесса.

На рис. 4.3 представлена построенная по экспериментальным данным графическая зависимость степени превращения ПВ от начального мольного отношения n-алкан/ПВ.

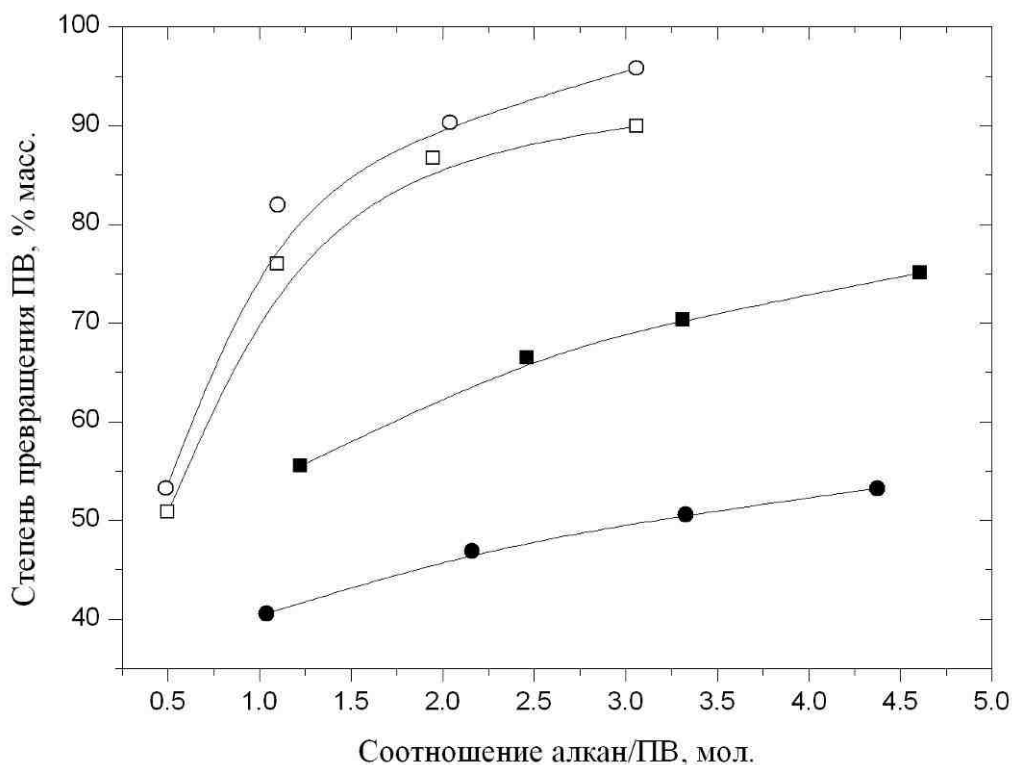


Рис.4.3 Зависимость степени превращения пероксида водорода от начального мольного отношения n-алкан/ПВ: ○-n-тридекан, □-n-декан (катализатор ДП-1, температура 60°C, условное время контакта - 18900 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л); ■-n-гексан, ●-n-октан (катализатор ДП-2, температура - 60°C, условное время контакта - 9540 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л)

Для всех окисляемых n-алканов C₆-C₁₃ форма кривых идентична. При увеличении начального мольного отношения n-алкан/ПВ от 0.5 до 4.5 степень превращения ПВ увеличивается, причем с увеличением длины углеродной цепи скорость изменения степени превращения в зависимости от начального мольного соотношения будет расти.

На рис.4.3 и 4.4 представлены зависимости основных параметров процесса окисления фенола от начального мольного соотношения фенол/ПВ для катализаторов ДП-3-2Б и ДП-3-1Б соответственно.

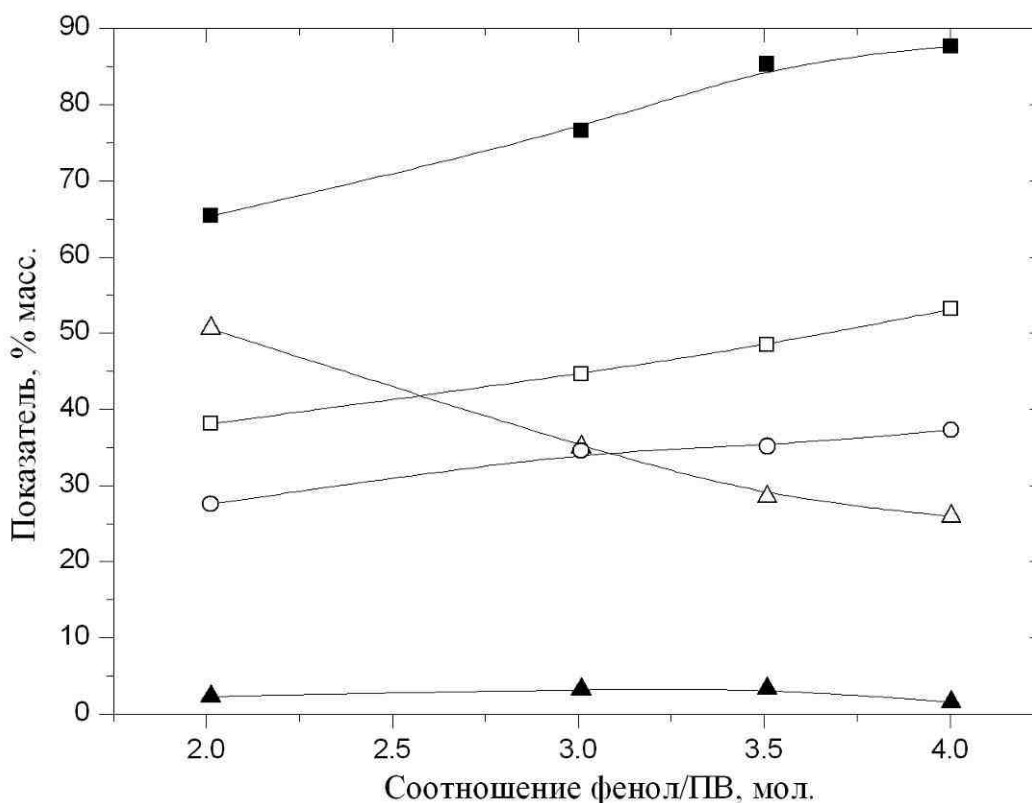


Рис.4.3 Зависимость основных показателей процесса от начального мольного отношения фенол/ПВ: ■- общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲-селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; (катализатор ДП-3-2Б, температура 80°C, условное время контакта - 10000 Г_(кат)-МИН/Л)

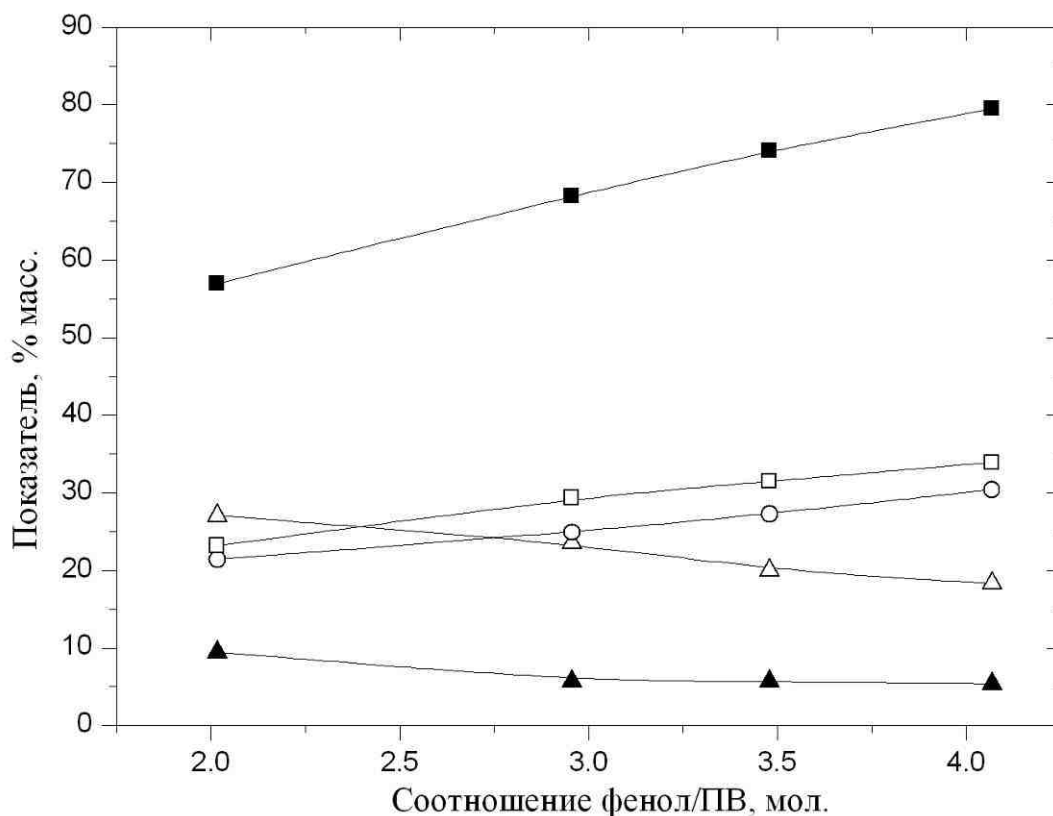


Рис.4.4 Зависимость основных показателей процесса от начального мольного отношения фенол/ПВ: ■- общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲- селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; (катализатор ДП-3-1Б, температура 80°C, условное время контакта - 10000 $\Gamma_{(кат)} \cdot \text{мин/л}$)

Анализ полученных данных показал (рис.4.3, рис.4.4), что форма графиков имеет для каждого показателя имеет подобный вид, а численное значение определяется характером влияния полимерной матрицы на доступ реагентов к каталитическим центрам. С увеличением соотношения наблюдается увеличение селективности по фенолу за счет увеличения скоростей целевых реакций и уменьшения скоростей смолообразования. Селективность образования 1,4-бензохинона практически не зависит от соотношения фенол/ПВ.

На рис.4.5 представлены зависимости суммарных выходов спиртов и кетонов в процессах окисления н-алканов от начального мольного соотношения н-алкан/ПВ.

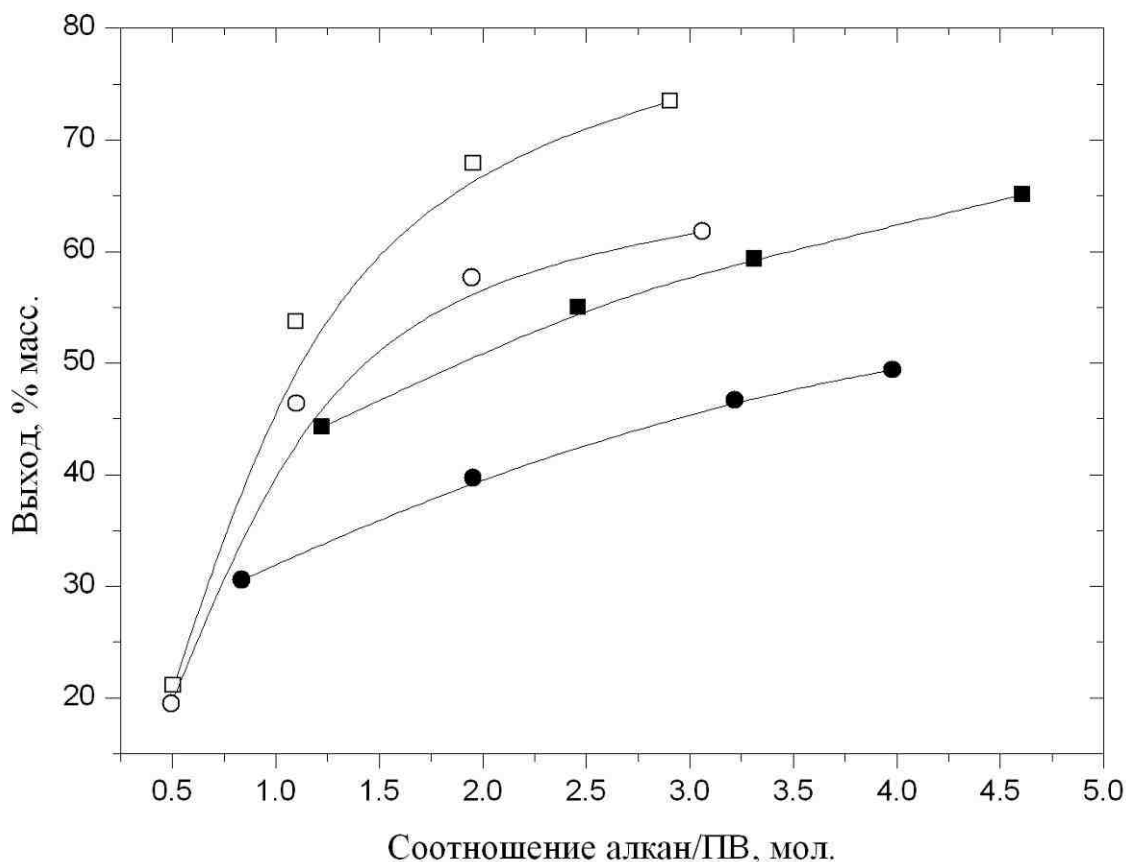


Рис.4.5 Зависимость суммарных выходов спиртов и кетонов от начального мольного отношения н-алкан/ПВ: ○-н-декан, □-н-додекан (катализатор ДП-1, температура 60°C, условное время контакта - 18900 Г_(кат)·мин/л); ■-н-гексан, ●-н-октан (катализатор ДП-2, температура 60°C, условное время контакта - 9540 Г_(кат)·мин/л)

Увеличение суммарного выхода спиртов и кетонов объясняется как увеличением степени превращения пероксида при увеличении начального мольного отношения н-алкан/ПВ, так и увеличением селективности превращения пероксида водорода по целевой реакции окисления н-алкана с образованием спиртов и кетонов. Мольный избыток н-алкана по отношению к пероксиду водорода достигается путем уменьшения концентрации пероксида водорода в исходной смеси. В результате количество побочно

разлагающегося пероксида водорода значительно уменьшается, поскольку практически весь пероксид водорода расходуется на окисление n-алкана.

На рис.4.6 представлена построенная по экспериментальным данным графическая зависимость массового соотношения спирт/кетон в реакционной массе от начального мольного отношения n-алкан/ПВ.

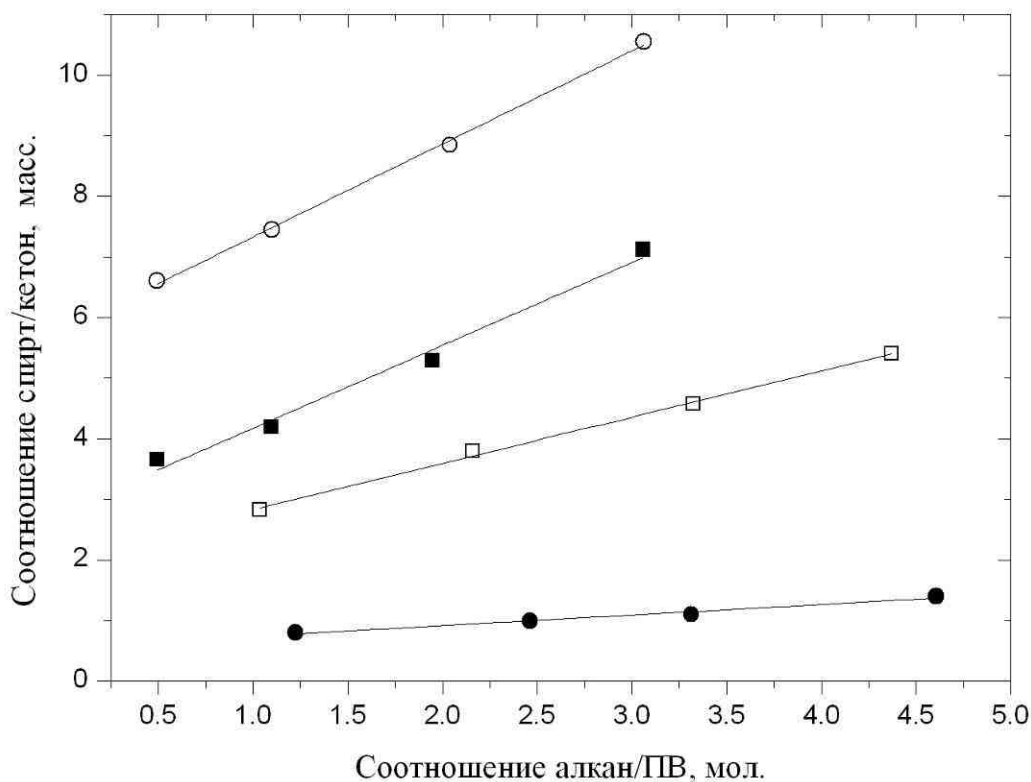


Рис.4.5 Зависимость соотношения спирт/кетон в реакционной массе от начального мольного отношения n-алкан/ПВ: ○-n-тридекан, ■-n-декан (катализатор ДП-1, температура 60°C, условное время контакта - 18900 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л); ●-n-гексан, □-n-октан (катализатор ДП-2, температура 60°C, условное время контакта - 9540 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л)

Полученные закономерности реакционной способности в ряду исследуемых n-алканов C₆-C₁₃, например выхода спиртов и выхода кетонов, степени превращения пероксида водорода, можно объяснить разнонаправленным действием пространственных и индуктивных эффектов метиленовых групп цепочки n-алкана, причем в случае каждого отдельного n-алкана один из эффектов может преобладать над другим. В частности уменьшение количества образующихся кетонов при окислении в ряду n-гексан – n-тридекан может быть связано именно с возрастающими при увеличении

числа метиленовых групп пространственными затруднениями при окислении вторичного спирта в соответствующий кетон.

Экспериментальные данные по влиянию температуры реакции на степень превращения пероксида водорода, суммарный выход спиртов и кетонов и массовое соотношение спирт/кетон процессов окисления n -алканов C_6 - C_{13} представлены на рис.4.6-4.7 (а,б).

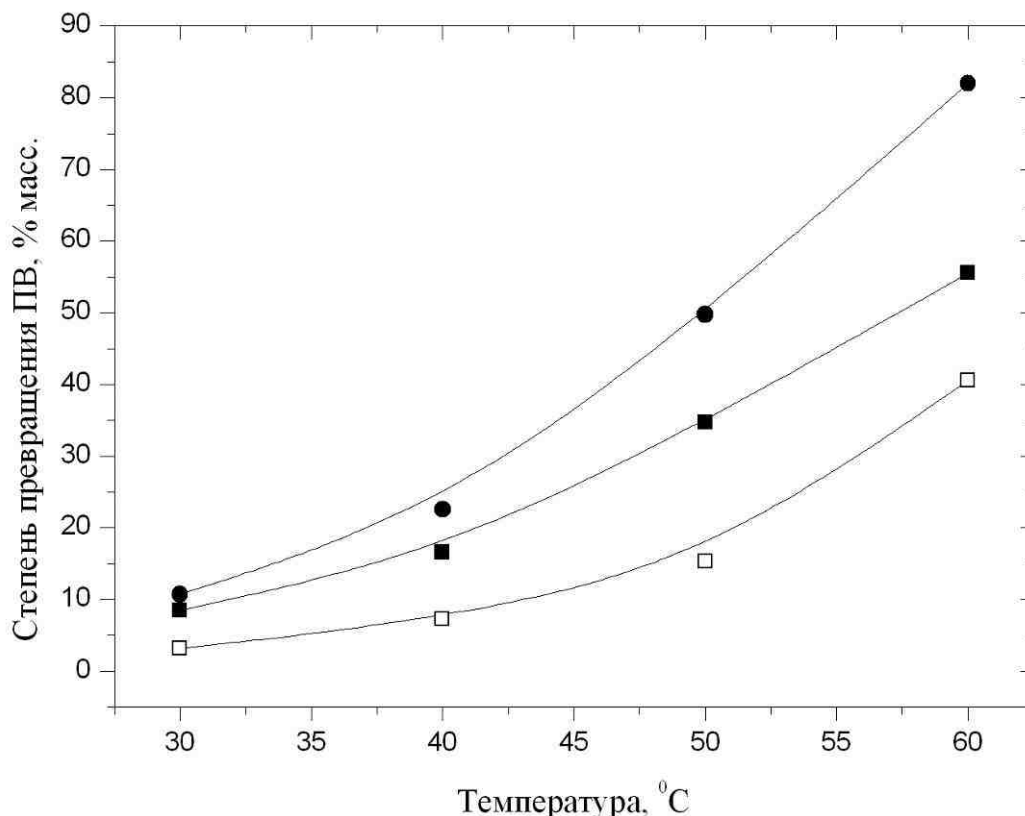
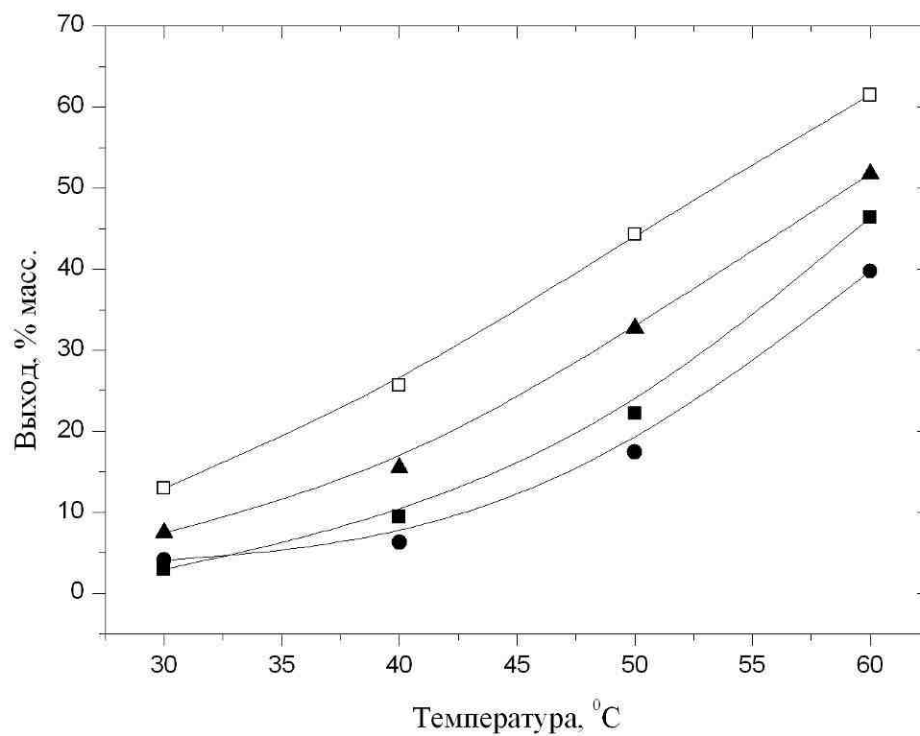
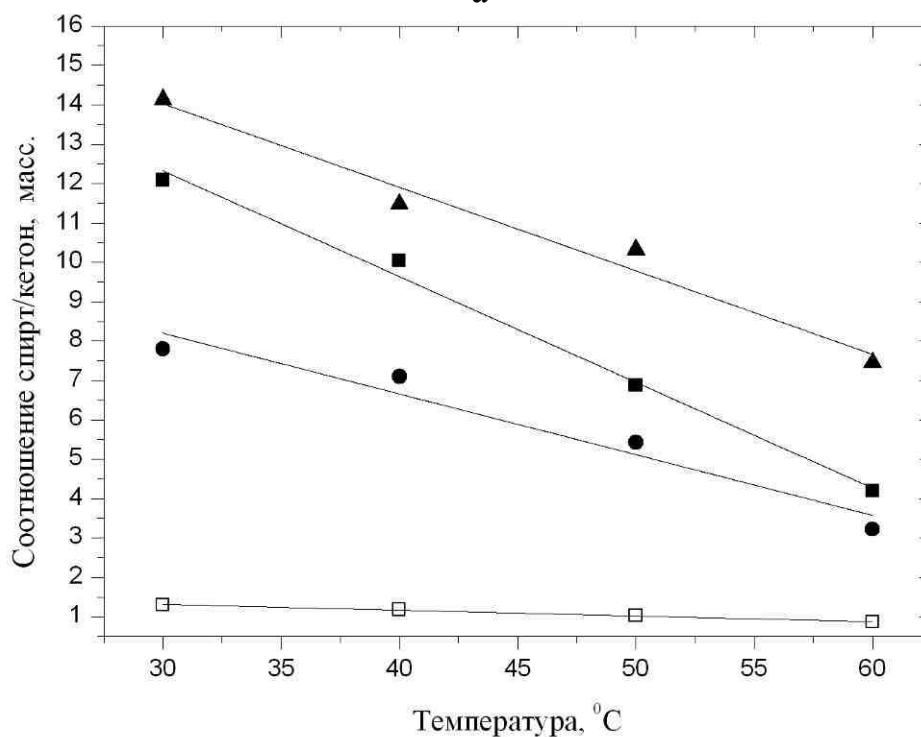


Рис.4.6 Зависимость степени превращения пероксида водорода от температуры: ●- n -тридекан (катализатор ДП-1, температура 60°C, условное время контакта - 18900 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л); ■- n -гексан, □- n -октан (катализатор ДП-2, температура 60°C, условное время контакта - 9540 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л)



а



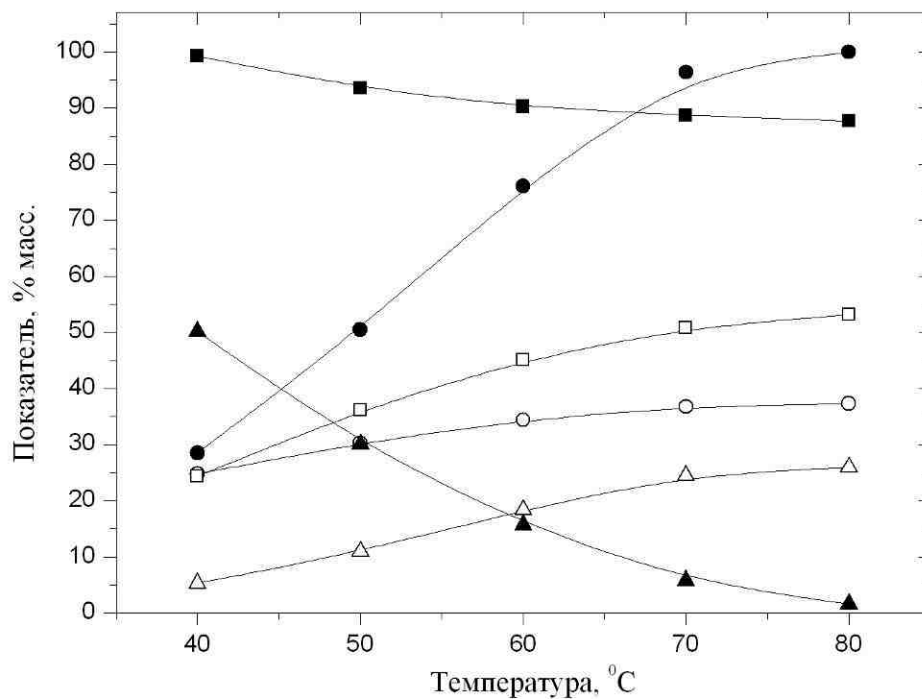
б

Рис.4.7 Зависимость суммарного выхода спиртов и кетонов (а) и соотношения спирт/кетон (б) от температуры: ▲ -н-тридекан, ■ -н-декан (катализатор ДП-1, температура 60°C, условное время контакта - 18900 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л); □ -н-гексан, ● -н-октан (катализатор ДП-2, температура 60°C, условное время контакта - 9540 $\Gamma_{(кат)}$ ·мин/л)

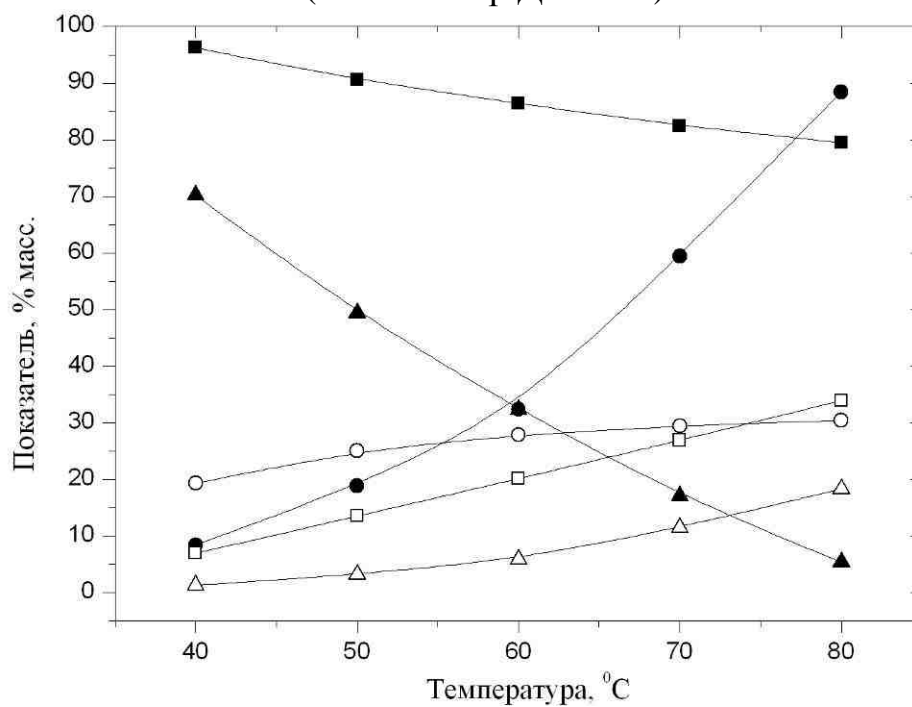
Степень превращения пероксида водорода резко возрастает при увеличении температуры реакции для всего ряда окисляемых n-алканов C₆-C₁₃. Такая форма зависимости вызвана значительным увеличением скорости как целевой (окисления n-алканов), так и побочной (разложения пероксида водорода) реакций. В зависимости от окисляемого n-алкана прирост степени превращения при увеличении температуры от 30 до 60 °С составляет от 43% для n-тридекана до 57.7 % для n-гексана. Резкий рост степени превращения приводит к увеличению выхода спиртов и кетонов, однако следует отметить, что одновременно с этим происходит незначительное уменьшение селективности окисления n-алканов в соответствующие спирты и кетоны, поскольку скорость побочной реакции разложения пероксида водорода увеличивается быстрее, чем скорость окисления n-алканов. С ростом температуры происходит закономерное уменьшение массового отношения спирты/кетоны в реакционной массе, что связано, прежде всего, с относительно высокой реакционной способностью вторичных спиртов, что приводит к увеличению скорости их окисления в кетоны и последующему накоплению кетонов в реакционной массе, в то время как скорость окисления n-алканов во вторичные спирты увеличивается в меньшей степени.

На рис.4.8 (а,б) представлена построенная по экспериментальным данным графическая зависимость основных параметров процесса окисления фенола от температуры для катализаторов ДП-3-1Б и ДП-3-2Б.

Сравнивая результаты зависимости основных параметров процесса от температуры и соотношения фенол/пероксид водорода можно проследить, что температура позволяет регулировать в широких пределах состав продуктов реакции. Варьируя температуру процесса с 40 до 80⁰С, можно получать или смесь с преобладанием гидрохинона и катехола (суммарная селективность до 60%) , или с преобладанием 1,4-бензохинона (селективность до 70%).



а (катализатор ДП-3-2Б)



б (катализатор ДП-3-1Б)

4.8 Зависимость основных показателей процесса от начального мольного отношения фенол/ПВ: ■- общая селективность продуктов по фенолу; □-селективность по гидрохинону; ○-селективность по катехолу; ▲-селективность по 1,4-бензохинону; △-степень превращения фенола; ●-степень превращения пероксида водорода (соотношение фенол/ПВ - 4.0 (мол.), условное время контакта - $10000 \text{ г}_{(\text{кат})} \cdot \text{мин}/\text{л}$)

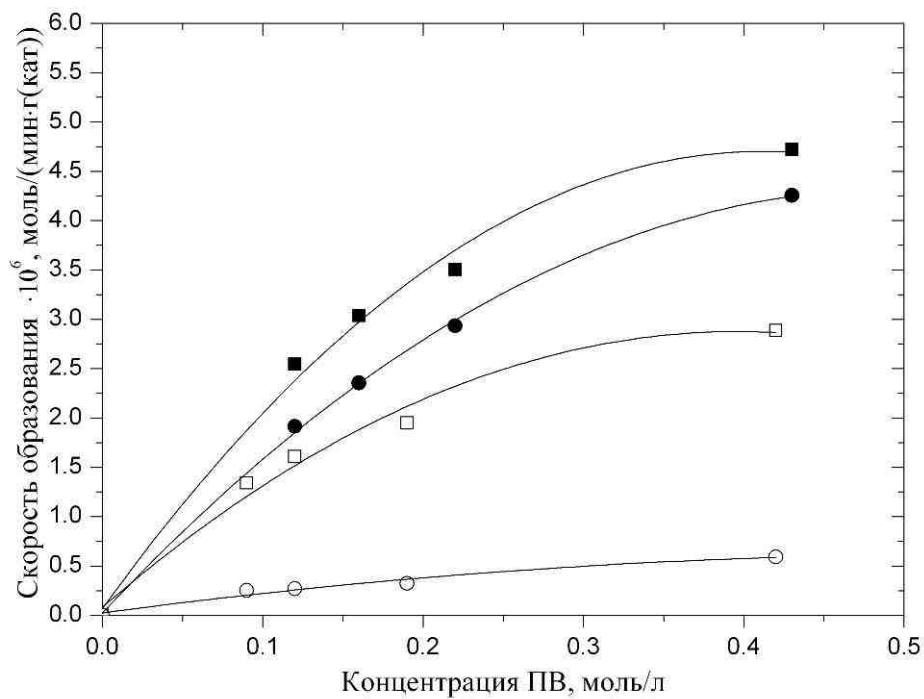
4.2 ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ, МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для моделирования реакционного узла для процессов окисления *n*-алканов и фенола необходимо иметь надежные математические модели, учитывающие все протекающие в системе реакции. В литературе эта информация освещена в недостаточном объеме. Причем, приведенные данные весьма противоречивы и не могут быть использованы в инженерных расчетах.

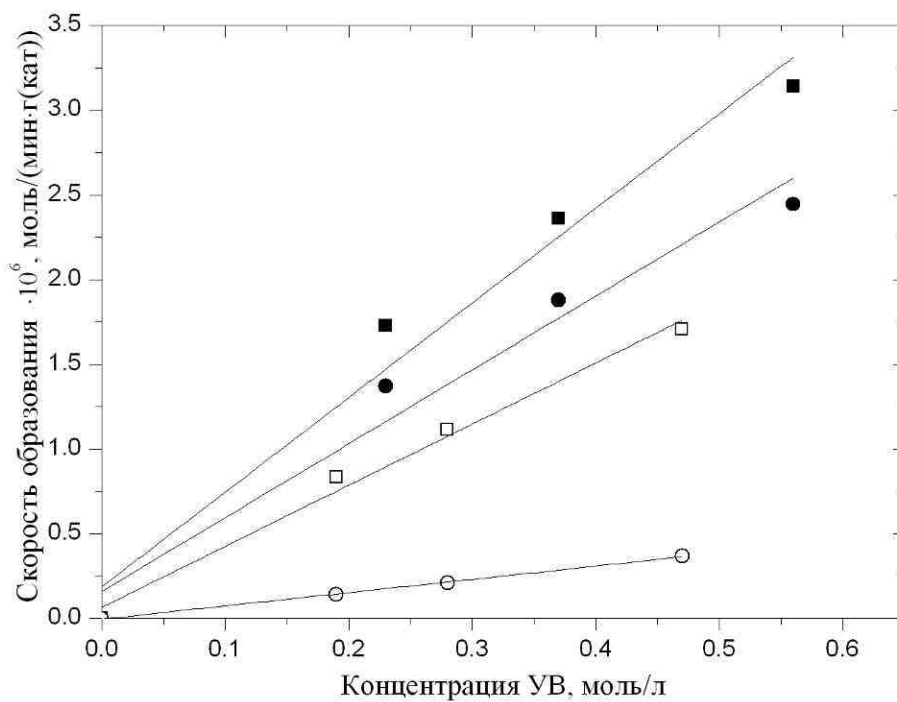
Как было показано ранее (глава 3) основными продуктами реакций окисления *n*-алканов C_6-C_{13} являются соответствующие вторичные спирты и кетоны, при окислении *n*-бутана – МЭК с примесями вторбутилового спирта, который в рассмотрении не участвует, а при окислении фенола – катехол, гидрохинон, 1,4-бензохинон и продукты осмоления, которые определяются по балансу.

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_(кат)·мин/л. На основании экспериментальных данных полученных в безградиентных условиях можно констатировать, что искусственные введенные добавки продуктов реакции не оказывают влияние на кинетику процесса.

Исходя из характера графических зависимостей, представленных на рисунке 4.9-4.11 можно сделать ряд предварительных выводов о порядке реакций, протекающих в процессе окисления *n*-алканов и фенола. Не трудно заметить, что наблюдается первый порядок реакции по *n*-алкану и дробный порядок по ПВ, при окислении фенола наблюдается дробный порядок по ПВ.

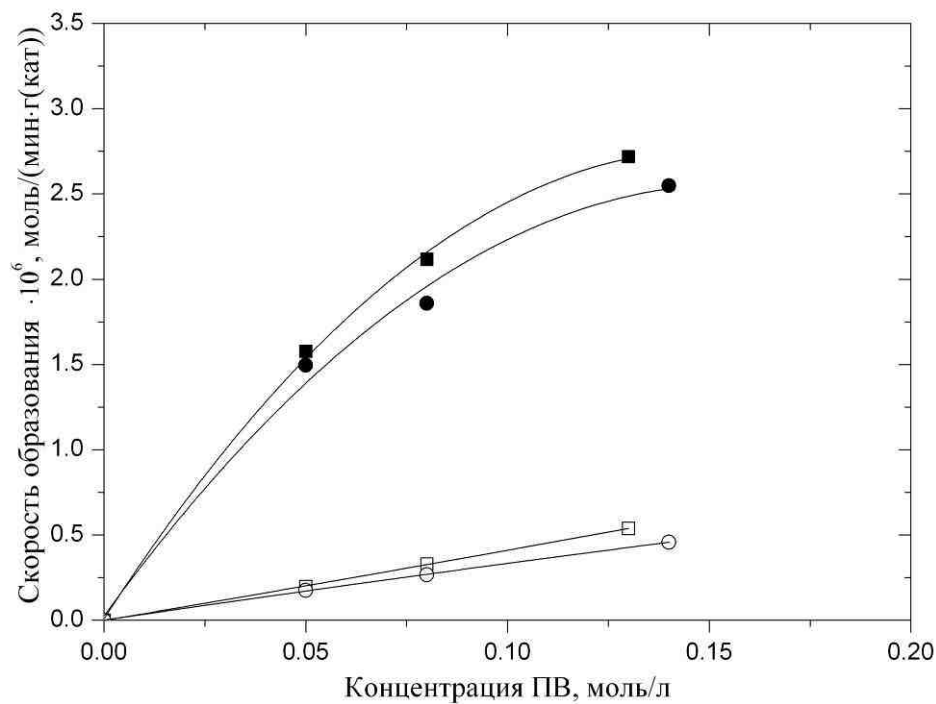


а

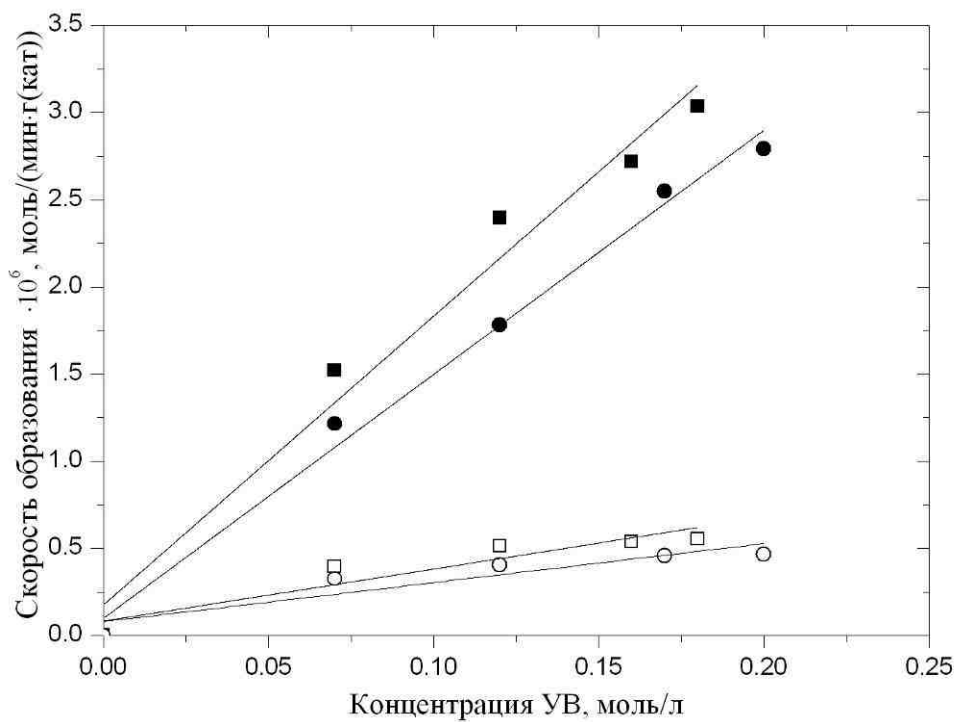


б

Рис.4.9 Влияние концентрации n-алкана и ПВ на скорость образования спиртов и кетонов. ■ – скорость образования спиртов C_6 ; ● – скорость образования кетонов C_6 ; □ – скорость образования спиртов C_9 ; ○-скорость образования кетонов C_9 (катализатор ДП-2, нагрузка на катализатор 12700 $\Gamma_{(кат)} \cdot \text{мин/мл}$, температура 50 °С.



а



б

Рис.4.10 Влияние концентрации n-алкана на скорость образования спиртов и кетонов. ■ – скорость образования спиртов C₁₂; ● – скорость образования спиртов C₁₀; □ – скорость образования кетонов C₁₂; ○-скорость образования кетонов C₁₀ (катализатор ДП-1, нагрузка на катализатор 4700 Г_(кат)·мин/мл, температура 60 °С)

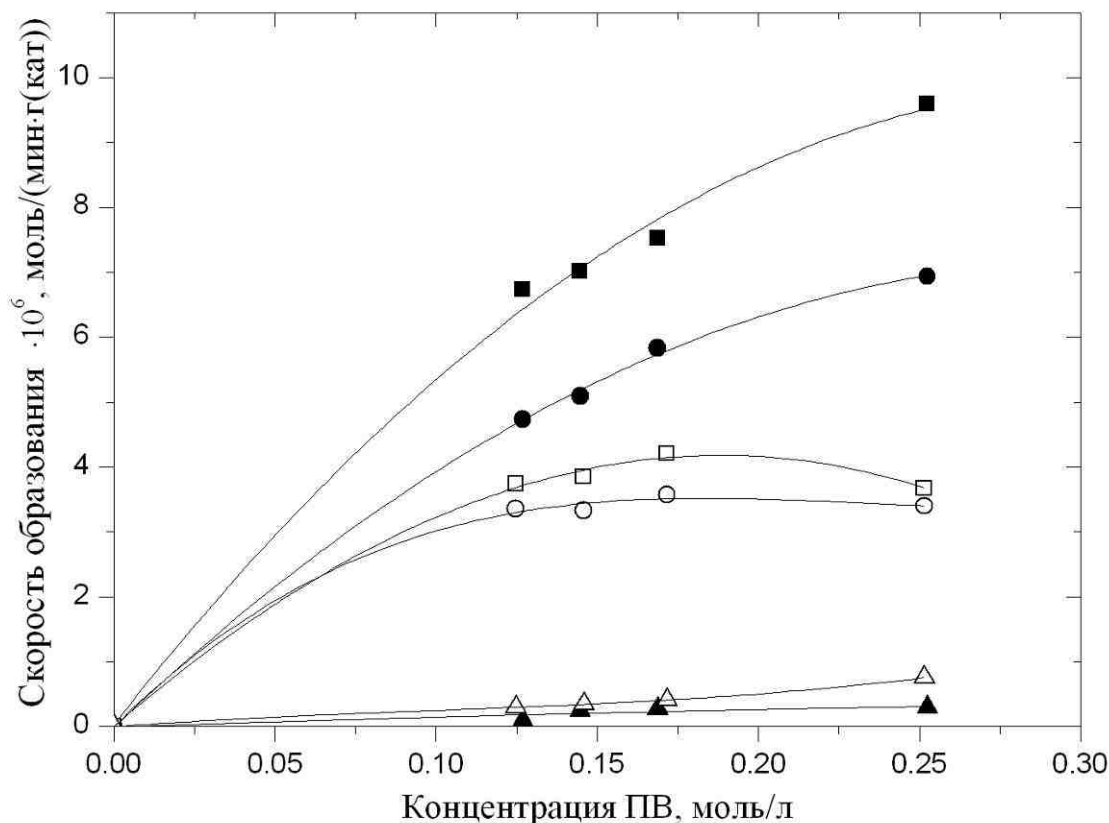


Рис.4.11 Влияние концентрации ПВ на скорость образования катехола, гидрохинона и 1,4-бензохинона: катализатор ДП-3-1Б (скорость образования: ■-гидрохинона; ●-катехола; ▲-1,4-бензохинона); катализатор ДП-3-2Б (скорость образования: □-гидрохинона; ○-катехола; △-1,4-бензохинона). (температура 80⁰С, условное время контакта - 10000 Г_(кат)·мин/л))

При выводе математического описания кинетики окисления *n*-алканов (кроме *n*-бутана) и фенола с учетом особенностей реакции, нами были приняты следующие допущения [306]:

- поверхность катализатора квазиоднородна;
- адсорбцией исходного *n*-алкана 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;

При описании температурных зависимостей констант скорости реакций и адсорбционных коэффициентов использовали уравнения Аррениуса (4.1) и Вант-Гоффа (4.2), соответственно.

$$k_i = k_i^0 \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (4.1)$$

$$b_{H_2O_2} = b_{H_2O_2}^0 \cdot e^{\frac{Q_{H_2O_2}}{RT}} \quad (4.2)$$

Для анализа предполагаемых кинетических моделей исследуемых процессов использовали модель так называемого «дифференциального реактора». «Дифференциальный реактор» в данном случае является проточным трубчатым реактором, в котором концентрации реагирующих веществ и температура по длине слоя катализатора практически не изменяются, поскольку степень превращения исходных веществ относительно невелика (не превышает 5-10 %). «Дифференциальный реактор» позволяет с достаточной точностью проводить исследования кинетических закономерностей без изучения влияния продуктов реакции на ее скорость [307-308]. Основным достоинством данного метода является отсутствие сложных математических операций, связанных с интегрированием кинетических уравнений и дифференцированием опытных данных.

«Дифференциальный реактор» крайне удобен для получения кинетических данных гетерогенно-каталитических процессов, поскольку дифференциальная скорость реакции может быть вычислена в нем непосредственно по объемной скорости потока, массе или длине слоя катализатора, начальным и конечным концентрациям вещества. Формулы для вычисления скорости расходования исходных веществ $r_{расх}$, моль/(мин·Г_(кат)) и образования продуктов реакции $r_{обр}$, моль/(мин·Г_(кат)), в данном случае будут иметь вид:

$$r_{расх} = F_0 \cdot C_{0,i} \cdot \frac{X_i}{m_{кат}} \quad (4.3)$$

$$r_{обр} = \frac{F_0 \cdot C_i}{m_{кат}} \quad (4.4)$$

где $C_{0,i}, C_i$ – начальная и конечная концентрации i -ого компонента, соответственно, моль/л;

F_0 – объемная скорость подачи реакционной массы, л/мин;

$m_{кат}$ – масса катализатора, г.

X_i – степень превращения i -ого компонента

Для оценки кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики окисления, были использован метод «дифференциальной эволюции» (differential evolution) [309], 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 отклонений и удовлетворяющие полулогарифмической зависимости от обратной температуры.

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

Кинетическая модель процесса окисления n -алканов C_6-C_{13} на катализаторе ДП-1 и ДП-2

На основании предполагаемого механизма реакции (Глава 3) и сделанных допущений были получены следующие кинетические уравнения для процесса окисления n -алканов C_6-C_{13} :

Скорость образования спиртов

$$r_{СП} = \frac{k_1 \cdot b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{УВ}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.5)$$

Скорость образования кетонов

$$r_{KET} = \frac{k_2 \cdot b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{УВ}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.6)$$

Скорость разложения ПВ

$$r_{разлПВ} = \frac{k_3 \cdot b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}}{1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2}} \quad (4.7)$$

С учетом приведенных выше кинетических уравнений и стехиометрии отдельных реакций, скорости изменения концентраций компонентов реакционной массы будут следующими, моль/(мин·Г_(кат)):

$$dC_{СП} / d\tau = r_{СП} \quad (4.8)$$

$$dC_{KET} / d\tau = r_{KET} \quad (4.9)$$

$$dC_{ПВ} / d\tau = -r_{разлПВ} - (r_{СП} - 2 \cdot r_{KET}) \quad (4.10)$$

Результаты математической обработки экспериментальных данных по предложенной кинетической модели приведены в таблице 4.1. В таблице 4.2 приведены расчетные результаты (по уравнению (4.5-4.10)) и экспериментальные значения концентраций продуктов реакционной массы окисления н-алканов C₆-C₁₃, найденные в опытах. Как видно из таблицы 4.2, наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных значений.

С целью оценки возможности применения полученной кинетической модели для процесса совместного окисления различных н-алканов проведена серия экспериментов по окислению модельных смесей. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных по окислению смесей приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.1.

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
	катализатор ДП-2				катализатор ДП-1			
k_1^0 , л/(мин·г)	$3.989 \cdot 10^2$	$8.880 \cdot 10^3$	$1.696 \cdot 10^5$	$1.050 \cdot 10^6$	$4.740 \cdot 10^5$	$4.961 \cdot 10^4$	$1.748 \cdot 10^5$	$3.976 \cdot 10^5$
k_2^0 , л/(мин·г)	$1.491 \cdot 10^4$	$7.397 \cdot 10^6$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$	$1.050 \cdot 10^7$
k_3^0 , моль/(мин·г)	$4.313 \cdot 10^5$	$1.000 \cdot 10^7$	$1.000 \cdot 10^7$	$1.000 \cdot 10^7$	$9.132 \cdot 10^6$	$1.000 \cdot 10^7$	$6.073 \cdot 10^6$	$7.062 \cdot 10^6$
$b_{H_2O_2}^0$, л/моль	0.3372	2.0879	0.8964	1.0788	0.0217	0.6458	0.0342	0.0085
E_1 , кДж/моль	45.0	53.9	61.5	66.5	53.4	56.5	52.5	50.1
E_2 , кДж/моль	54.9	75.2	76.5	76.4	68.6	76.0	68.6	74.7
E_3 , кДж/моль	68.2	78.8	76.4	76.6	66.9	76.4	68.7	64.3
$Q_{H_2O_2}$, кДж/моль	4.0	2.0	2.3	2.0	2.7	3.7	4.0	3.5
<i>СКО</i>	$5.88 \cdot 10^{-12}$	$8.27 \cdot 10^{-12}$	$1.07 \cdot 10^{-11}$	$1.45 \cdot 10^{-11}$	$5.5 \cdot 10^{-12}$	$5.89 \cdot 10^{-12}$	$1.50 \cdot 10^{-12}$	$2.08 \cdot 10^{-12}$

Таблица 4.2

Сравнение экспериментальных и расчетных значений

Начальные концентрации, моль/л		Концентрация, моль/л					
		Спирты		Кетоны		ПВ	
[ПВ] ₀	[УВ] ₀	эксп.	Расчет	эксп.	Расчет	эксп.	Расчет
ДП-2, 60 ⁰ С, 9540 Г _(кат) ·мин/л							
С ₆							
0.432	0.529	0.062	0.051	0.073	0.068	0.192	0.249
0.220	0.541	0.042	0.041	0.043	0.032	0.074	0.109
0.163	0.541	0.028	0.024	0.033	0.025	0.048	0.050
0.118	0.541	0.030	0.028	0.028	0.019	0.020	0.022
С ₇							
0.432	0.456	0.079	0.071	0.037	0.028	0.244	0.280
0.241	0.463	0.065	0.054	0.025	0.021	0.108	0.127
0.163	0.466	0.054	0.042	0.020	0.016	0.056	0.075
0.129	0.467	0.052	0.045	0.018	0.014	0.031	0.035
С ₈							
0.386	0.400	0.056	0.052	0.020	0.014	0.229	0.266
0.189	0.408	0.038	0.033	0.010	0.009	0.100	0.116
0.123	0.410	0.031	0.023	0.007	0.006	0.061	0.071
0.094	0.411	0.031	0.028	0.005	0.005	0.044	0.053
С ₉							
0.425	0.355	0.066	0.053	0.022	0.025	0.252	0.301
0.186	0.364	0.038	0.032	0.011	0.009	0.092	0.114
0.117	0.366	0.036	0.032	0.008	0.006	0.050	0.067
0.092	0.367	0.033	0.028	0.006	0.005	0.048	0.052
ДП-1, 60 ⁰ С, 19200 Г _(кат) ·мин/л							
С ₁₀							
0.163	0.186	0.034	0.039	0.004	0.004	0.064	0.080
0.095	0.186	0.025	0.024	0.002	0.002	0.013	0.045
0.061	0.188	0.012	0.016	0.002	0.002	0.013	0.019
С ₁₁							
0.144	0.170	0.035	0.036	0.007	0.007	0.034	0.039
0.083	0.170	0.023	0.023	0.004	0.004	0.018	0.023
0.057	0.171	0.020	0.016	0.003	0.003	0.006	0.020
С ₁₂							
0.133	0.159	0.045	0.034	0.008	0.006	0.024	0.035
0.081	0.158	0.030	0.022	0.005	0.004	0.014	0.018
0.054	0.157	0.024	0.015	0.003	0.003	0.005	0.008
С ₁₃							
0.120	0.141	0.038	0.033	0.005	0.005	0.023	0.028
0.070	0.143	0.021	0.021	0.002	0.002	0.007	0.010
0.047	0.143	0.018	0.014	0.002	0.002	0.002	0.003

Таблица 4.3.

Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций продуктов окисления смесей (60°C , $18950 \Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин/л}$)

Начальные концентрации, моль/л				Концентрация, моль/л													
				Спирты						Кетоны						ПВ	
[ПВ] ₀	[УВ] ₀			эксп.			Расчет			эксп.			Расчет			эксп.	Расчет
	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃		
0.138	0.100	0.091	-	0.022	0.026	-	0.018	0.017	-	0.003	0.005	-	0.003	0.003	-	0.027	0.038
0.139	-	0.100	0.093	-	0.023	0.023	-	0.019	0.021	-	0.003	0.003	-	0.004	0.003	0.037	0.042
0.140	0.100	-	0.100	0.025	-	0.026	0.023	-	0.029	0.001	-	0.002	0.004	-	0.003	0.075	0.083
0.140	0.067	0.065	0.065	0.008	0.011	0.015	0.014	0.014	0.017	0.003	0.002	0.000	0.003	0.003	0.000	0.063	0.062

Кинетическая модель процесса окисления н-бутана на катализаторе ДП-2

Предварительные опыты по окислению н-бутана в периодических и непрерывных условиях показали, что в отличие от н-алканов C_6-C_{13} , процесс окисления н-бутана сильно отличается, о чем свидетельствует отсутствие в реакционной массе втор-бутилового спирта (его переокисление в порах катализатора). На рис. 4.12 представлена зависимость концентрации МЭК и пероксида водорода от времени.

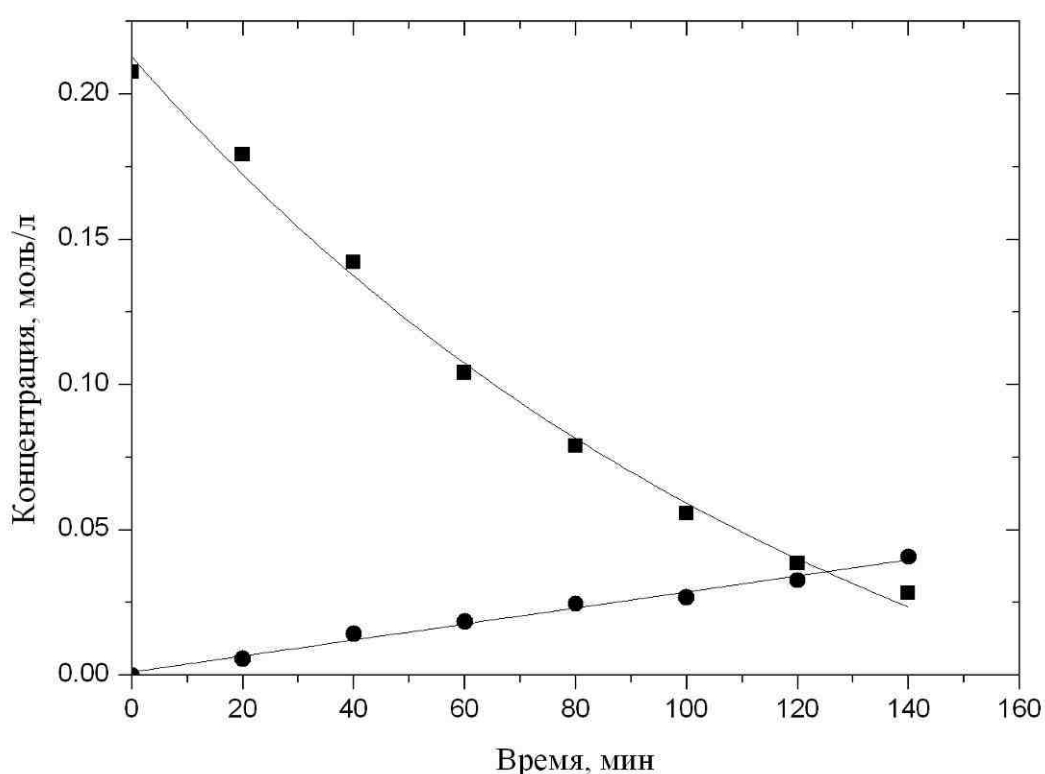


Рис.4.12 Кинетические кривые процесса окисления н-бутана (■ – МЭК, ● - ПВ) при $C_{ПВ,0}=0.2$ моль/л, температура $90^{\circ}C$

Из данных представленных на рис.4.12 четко видно, что наблюдается нулевой порядок реакции по пероксиду водорода в уравнении синтеза МЭК и первый порядок по расходованию ПВ.

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

Скорость образования МЭЖ

$$r_{МЭЖ} = k_1 \quad (4.11)$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{ПВ} = k_2 \cdot C_{H_2O_2} \quad (4.12)$$

С учетом приведенных выше кинетических уравнений и стехиометрии отдельных реакций, скорости изменения концентраций компонентов реакционной массы будут следующими, моль/(мин·Г_(кат)):

$$dC_{МЭЖ} / d\tau = r_{МЭЖ} \quad (4.13)$$

$$dC_{ПВ} / d\tau = -r_{ПВ} \quad (4.14)$$

Параметры уравнения (4.11-4.12) 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:

$$k_1 = (0.046 \pm 0.003) \exp\left(\frac{-(22.0 \pm 0.5) \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ моль}/(\text{мин} \cdot \text{Г}) \quad (4.15)$$

$$k_2 = (89.0 \pm 3.6) \exp\left(\frac{-(34.3 \pm 0.8) \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ л}/(\text{мин} \cdot \text{Г}) \quad (4.16)$$

Сравнение результатов расчетов по полученной кинетической модели вместе с исходной экспериментальной информацией представлены в рис.4.13. Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений свидетельствует о возможности применения полученной кинетической модели даже при высоких степенях превращения.

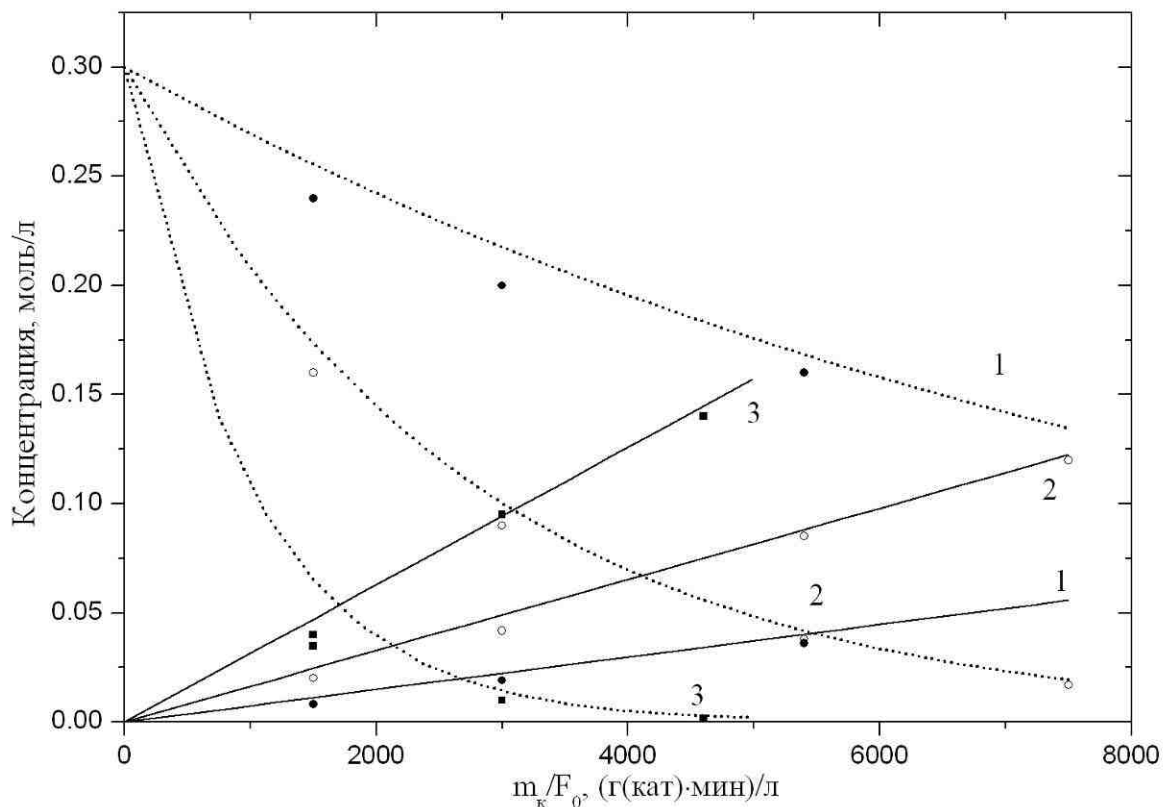


Рис.4.13 Сравнение экспериментальных и расчетных концентраций процесса окисления н-бутана ($C_{ПВ}^0=0.3$ моль/л, 1-40 $^{\circ}$ С, 2-70 $^{\circ}$ С, 3-90 $^{\circ}$ С). Сплошная линия – расчетная концентрация МЭК, пунктирная – ПВ. Точки экспериментальные данные.

Кинетическая модель процесса окисления фенола на катализаторах ДП-3-1Б и ДП-3-2Б

На основании предполагаемого механизма реакции (Глава 3), сделанных допущений и литературных данных [251] были получены следующие кинетические уравнения для процесса окисления фенола на катализаторе ДП-3-1Б:

Скорость образования гидрохинона

$$r_{ГХ} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2O_2} \cdot C_{фенол}}{(1 + b_{H_2O_2} \cdot C_{H_2O_2})^2} \quad (4.17)$$

Скорость образования катехола

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2} \quad (4.18)$$

Скорость образования 1,4-бензохинона

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2} \quad (4.19)$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2} \quad (4.20)$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2})^2} \quad (4.21)$$

на катализаторе ДП-3-2Б:

Скорость образования гидрохинона

$$r_{\text{ГХ}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4.22)$$

Скорость образования катехола

$$r_{\text{КТ}} = \frac{k_2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4.23)$$

Скорость образования 1,4-бензохинона

$$r_{\text{БХ}} = \frac{k_3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4.24)$$

Скорость расходования фенола

$$r_{\text{Фенол}} = \frac{k_4 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{фенол}}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4.25)$$

Скорость расходования ПВ

$$r_{\text{ПВ}} = \frac{k_5 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 + b_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (4.25)$$

С учетом приведенных выше кинетических уравнений и стехиометрии отдельных реакций, скорости изменения концентраций компонентов реакционной массы будут следующими, моль/(мин·Г_(кат)):

$$dC_{ГХ} / d\tau = r_{ГХ} \quad (4.26)$$

$$dC_{КТ} / d\tau = r_{КТ} \quad (4.27)$$

$$dC_{БХ} / d\tau = r_{БХ} \quad (4.28)$$

$$dC_{\text{фенол}} / d\tau = -r_{\text{фенол}} \quad (4.29)$$

$$dC_{ПВ} / d\tau = -r_{ПВ} \quad (4.30)$$

$$dC_{\text{смол}} / d\tau = r_{\text{фенол}} - (r_{ГХ} + r_{КТ} + r_{БХ}) \quad (4.31)$$

Таблица 4.4.

Результаты математической обработки экспериментальных данных

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

Результаты математической обработки по предлагаемой модели представлены в таблице 4.4. Сравнение результатов расчетов по полученной кинетической модели вместе с исходной экспериментальной информацией представлены в рисунке 4.14.

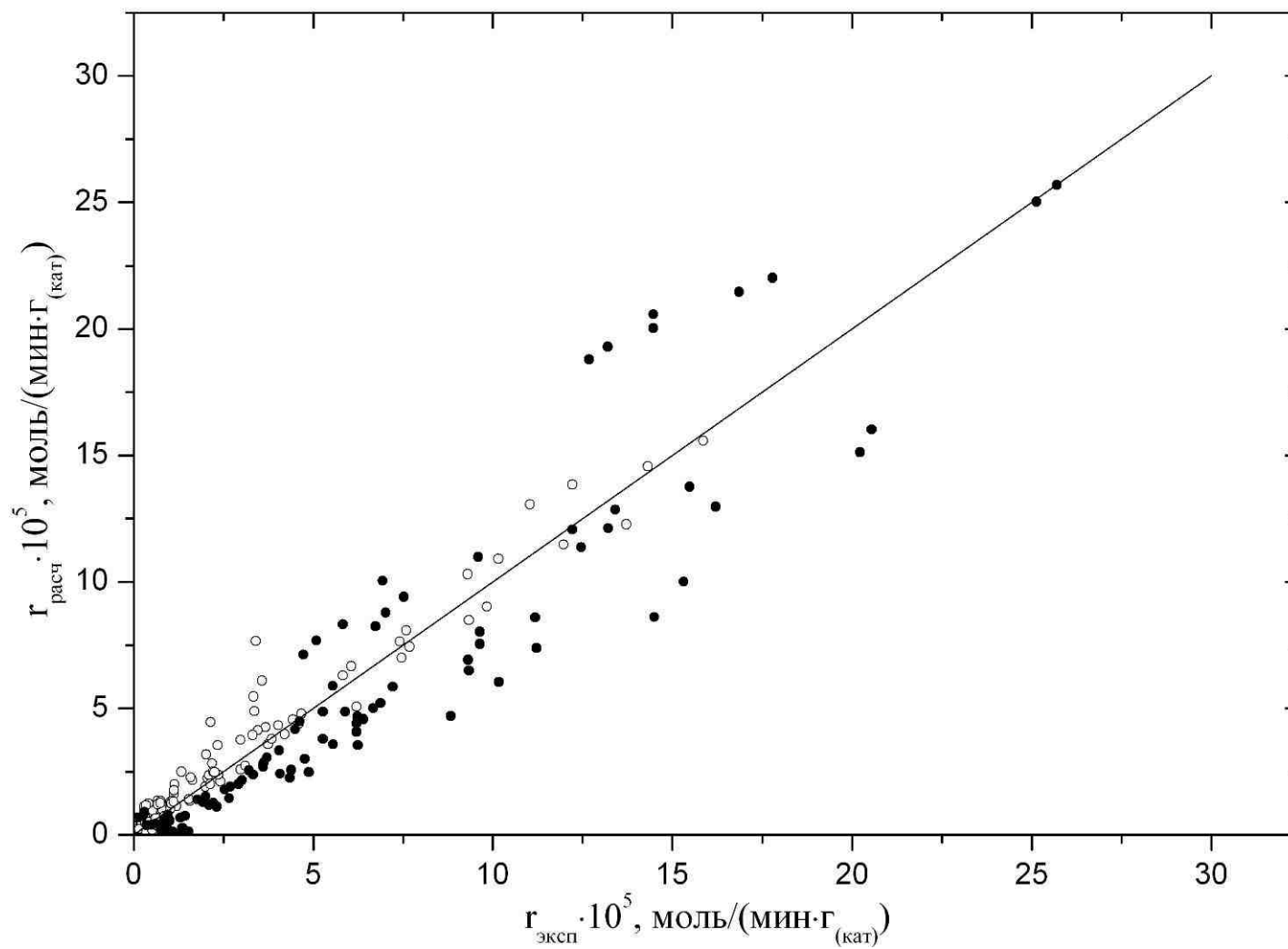


Рис.4.14 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей окисления фенола (● – ДП-3-2Б; ○-ДП-3-1Б)

На базе предложенных кинетических моделей было проведено моделирование режимов работы реакционных узлов процессов получения МЭК, спиртов фракции C₆-C₁₈, катехола, гидрохинона. Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления стадий окисления, обеспечивающие наилучшие выходы товарных продуктов при степени превращения близкой к 100%.

Таблица 4.6

Технологические параметры процессов окисления

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

ГЛАВА 5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1 ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ СТАДИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные аспекты стадий выделения и очистки МЭК

Анализ данных по использованию МЭК показал, что каждая область использования МЭК предъявляет к качеству товарного продукта специфические требования. При производстве инициатора полимеризации - пероксида МЭК, как растворителя в производстве аудио-, видео-, кассет, в парфюмерной промышленности и других отраслях, требуется МЭК высокой чистоты (99.9%), и, прежде всего, с минимальным содержанием воды и органических кислот. При использовании МЭК в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на установках депарафинизации масел и обезмасливания парафинов требования, предъявляемые к чистоте продуктов, несколько ниже.

Реакционная масса, выходящая из реактора синтеза, содержит в своем составе метанол, н-бутан, воду, кислород и МЭК. Наибольшую трудность представляет отделение товарного МЭК от воды. В литературе известны различные методы выделения МЭК из водных растворов [310-312.]: ректификация под давлением; экстрактивная ректификация; экстракция растворителем; азеотропная ректификация; обезвоживание высушиванием.

Наиболее традиционный метод концентрирования МЭК из его водных растворов – ректификация. На применение ректификации для выделения МЭК из водных растворов накладываются ограничения, обусловлен-

ные физико-химическими свойствами МЭК. Анализ литературных данных о равновесии жидкость-пар в системе МЭК - вода показывает, что в системе МЭК – вода имеется азеотроп с $t_{\text{кип}} = 73.5^{\circ}\text{C}$ с содержанием МЭК 88.4% масс. [313].

Водные растворы МЭК необычны тем, что есть область неполной растворимости (от 18 до 85 % метилэтилкетона), азеотроп с минимальной температурой кипения выпадает из пределов растворимости и поэтому образует одну жидкую фазу при конденсации [314]. Как результат, обычный процесс двухстадийной ректификации, включающий декантацию азеотропа, для разделения частично растворимых жидкостей не применим для данной системы.

Наличие большого числа азеотропов в системах, содержащих МЭК, накладывает определенные ограничения на использование метода ректификации при разделении этой смеси и делает предпочтительным использование методов экстрактивной ректификации, экстракции растворителем, азеотропной ректификации или обезвоживание высаливанием.

В патенте [315] описан процесс извлечения этанола и МЭК из смеси МЭК – этилацетат, включающей частичный гидролиз этилацетата. Смесь подвергают ректификации, получая в кубе остаток, содержащий уксусную кислоту и воду, а в дистилляте – негидролизированный этилацетат, МЭК и этанол. Проводят последующую дистилляцию, получая дистиллят, содержащий низкокипящие примеси, этилацетат и тройной азеотроп МЭК – вода – этанол, и остаток, содержащий МЭК и этанол. Смешивают остаток с водой и экстрагируют МЭК из водной смеси, используя в качестве экстрагента углеводороды, например, н-пентан.

Для очистки метилэтилкетона от этанола в работе [316] предлагается использовать в качестве экстрагентов о-,п-,м-ксилолы, нитрометан, изопропилацетат, диметиладипат, диметилкарбонат, метилбензоат, бутилбензоат, гексилформиат, диметилфталат, этилсалицилат, 2-ундеканон, 2-октанон, ацетофенон, 3-метоксиацетофенон, 2-гептанон, 2,6-диметил-4-

гептанон, фенитол, N,N-диметилэтанолламин, триэтиламин, салицилальдегид, 1-(2-гидроксиэтил)-2-пирролидона, фенол, N,N-диметилацетамид.

В методе [317] описан процесс выделения МЭК из водной смеси метилэтилкетона и этанола, заключающийся в экстракции МЭК с использованием в качестве экстрагентов изо-пентана, о-, м-, п-ксилолов или их смесей. Экстрагент отделяется от МЭК ректификацией и рециркулирует на стадию экстракции. Неудобство этого метода состоит в том, что рециркулирующий растворитель содержит относительно большое количество МЭК, это отражается в уменьшении степени извлечения МЭК и в увеличении количества энергии, затрачиваемой на извлечение МЭК из рециркулирующего растворителя.

Marchionni и др. [318] предложили извлекать МЭК из водного раствора фторпроизводными экстрагентами (гидрофторполиэфиры, гидрофторуглероды, гидрофторэфиры или их смесь).

По способу [319] предложено выделять МЭК из этанола азеотропной ректификацией. Наиболее эффективными азеотропообразующими агентами при этом являются амилацетат, метилформиат, 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан. В работах [320;321] описывается способ выделения метилэтилкетона из водных и спиртовых растворов при помощи циклогексана, бензола или о-,п-,м-ксилолов как азеотропообразующих агентов.

Meissner и др. [311;322] провели исследование системы МЭК – вода – неорганические соли (хлорид и сульфат лития, хлорид кальция, хлорид натрия, ацетат натрия, ацетат калия, хлорид и сульфат магния, йодид калия, бромид натрия). Максимальная степень обезвоживания была достигнута при использовании хлорида лития (МЭК содержит всего 0.3 % масс. воды). В методе [323] предложено проводить непрерывное противоточное обезвоживание МЭК концентрированным рассолом хлорида кальция в распылительной колонне. Для удаления следовых количеств воды применяется осушка силикагелем, активированной окисью алюминия, сульфатом каль-

ция, карбонатом натрия, оксидом кальция, сульфатом натрия или хлоридом кальция [324].

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод об эффективности применения того или иного метода выделения метилэтилкетона из его растворов различной концентрации. Так, метод непосредственной ректификации эффективен лишь для выделения метилэтилкетона из концентрированных растворов, азеотропная и экстрактивная ректификация могут быть использованы для выделения метилэтилкетона из растворов любой концентрации, но потери продукта и энергетические затраты возрастают с уменьшением содержания метилэтилкетона в исходном растворе. Наиболее эффективным методом выделения метилэтилкетона из водных растворов МЭК является экстракция его органическим растворителем с последующей ректификацией для выделения товарного продукта и регенерации растворителя.

Основные аспекты стадий выделения и очистки спиртов C₆-C₉

При использовании спиртов в качестве растворителей, и особенно, в производстве присадок и пластификаторов, требования к их качеству достаточно высоки. Товарный продукт должен характеризоваться высоким содержанием спиртов и иметь ограниченное содержание нежелательных примесей – альдегидов, кислот, кетонов, сложных эфиров, ацеталей [65;80]. Высшие спирты, применяемые в производстве флотореагентов, обычно не требуют высокой степени очистки. На территории Российской Федерации действует ГОСТ 19652-89 «Спирты синтетические первичные жирные фракции C₇-C₉», устанавливающий требования к спиртам, используемым в производстве пластификаторов, пеногасителей и других продуктов органического синтеза. Кроме того, имеется ряд внутренних стандартов предприятий, использующих данные спирты в процессах производства ценных химических продуктов.

Реакционная масса процесса жидкофазного окисления n-алканов пероксидом водорода содержит в своем составе непрореагировавшие углеводороды C₆-C₉, метанол, воду, смесь соответствующих изомерных вторичных спиртов и кетонов C₆-C₉. В зависимости от нужд потребителя смесь вторичных спиртов и кетонов, очищенная от метанола, воды и исходных n-алканов может подвергаться либо четкому фракционированию с выделением отдельных компонентов – как спиртов, так и кетонов, либо селективному гидрированию кетонов в спирты.

Анализ многочисленных литературных данных по равновесиям жидкость - пар и жидкость - жидкость в системах исходных веществ и продуктов реакции показал наличие следующих бинарных азеотропов: гомогенный азеотроп метанол - n-алкан, гетерогенные азеотропы n-алкан - вода, вторичный спирт - вода, кетон - вода. Причем температуры кипения бинарных азеотропов метанол - n-алкан, n-алкан - вода значительно ниже, чем температуры кипения бинарных азеотропов вторичный спирт - вода, кетон - вода, что позволяет разделить две пары этих азеотропов ректификацией. Кроме того, следует отметить, что температуры кипения гомогенных бинарных азеотропов метанол - n-алкан, n-алкан - вода отличаются между собой достаточно сильно, что также позволяет проводить их разделение с использованием процесса ректификации. Согласно имеющимся литературным данным, а также результатам проведенных экспериментов по разделению реакционных смесей, тройных азеотропов в системе исходных веществ и продуктов реакции не обнаружено.

Основные аспекты стадий выделения и очистки спиртов C₁₀-C₁₄

Анализ данных по применению высших жирных спиртов показал, что каждая область применения предъявляет к качеству высших жирных спиртов специфические требования. Высшие жирные спирты, применяе-

мые в качестве исходного сырья для синтеза поверхностно-активных веществ, пластификаторов, присадок к маслам и топливам, должны соответствовать ГОСТ 13937-86 «Спирты высшие жирные первичные фракций $C_{10}-C_{18}$ и $C_{12}-C_{16}$ ». Требования к качеству высших жирных спиртов, используемых как флотореагенты, избирательные экстрагенты солей тяжелых металлов, растворители лакокрасочных материалов и синтетических смол, ускорители вулканизации, компоненты пеногасителей, несколько ниже.

Реакционная смесь, поступающая на стадию выделения и очистки высших жирных спиртов, содержит метанол, непрореагировавшие *n*-алканы $C_{10}-C_{14}$, высшие жирные спирты и кетоны $C_{10}-C_{14}$, воду.

Анализ литературных данных показал, что используемый при синтезе высших жирных спиртов органический растворитель – метанол не образует азеотропных смесей ни с одним из компонентов реакционной смеси. Температура кипения метанола значительно ниже температуры кипения остальных компонентов, поэтому он может быть легко выделен из реакционной смеси ректификацией под атмосферным давлением.

Непрореагировавшая фракция *n*-алканов $C_{10}-C_{14}$, высшие жирные спирты и кетоны $C_{10}-C_{14}$ практически нерастворимы в воде [325], поэтому разделение реакционной массы, освобожденной от метанола, на органический и водный слой не представляет значительных трудностей и может быть легко осуществлено классическими методами.

Наибольшую трудность в системе выделения и очистки высших жирных спиртов представляет отделение непрореагировавшей фракции *n*-алканов $C_{10}-C_{14}$ от смеси, содержащей целевые высшие жирные спирты и кетоны $C_{10}-C_{14}$. Использование в качестве исходного сырья для синтеза высших жирных спиртов широкой фракции *n*-алканов $C_{10}-C_{14}$ значительно усложняет разделение смеси *n*-алканов и высших жирных спиртов и кетонов с помощью метода вакуумной ректификации, поскольку некоторые

целевые спирты, кетоны и исходные углеводороды имеют близкие температуры кипения.

Основные аспекты стадий выделения и очистки катехола и гидрохинона

Гидрохинон и катехол представляют собой продукты, широко используемые в различных областях в качестве ингибиторов полимеризации, антиоксидантов при производстве эластомеров или в качестве промежуточных продуктов при синтезе медицинских препаратов. Другой областью применения является фотография. Соответственно различным областям применения катехола и гидрохинона требуется разная степень чистоты.

В самом деле, если некоторые области применения удовлетворяются техническим гидрохиноном с содержанием основного вещества 99% [326], то другие, в частности, фотография или производство медицинских препаратов, требуют более высокой степени очистки (содержание основного вещества минимум 99.4%) [327].

Реакционная смесь, поступающая на стадию разделения и очистки катехола и гидрохинона, содержит воду, непрореагировавший фенол, катехол, гидрохинон и смесь изомерных бензохинонов.

Согласно имеющимся литературным данным, а также результатам проведенных экспериментов по разделению реакционных смесей основная проблема выделения заключается в том, что гидрохинон и катехол представляет собой продукты, чувствительные к окислению и конденсации с образованием интенсивно окрашенных веществ. Скорость этих процессов возрастает с увеличением температуры. Европейскими и американскими стандартами накладываются жесткие ограничения по оптическим характеристикам гидрохинона и катехола технического и фотографического назначения. Именно поэтому к стадии выделения и очистки предъявляются высокие требования. Как правило, для решения таких задач используют

многоступенчатые методы очистки, в которых процесс разделения осуществляется при пониженных температурах и давлениях.

5.2 ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза МЭК

Имеющаяся в литературе количественная информация по равновесию жидкость-жидкость недостаточна для проведения сравнительного анализа эффективности использования и очистки МЭК методами ректификации и жидкостной экстракции, а так же сравнения эффективности действия различных экстрагентов.

Анализ литературных данных показал, что наибольшим коэффициентом распределения метилэтилкетона между органическим растворителем и водой обладают ароматические и алифатические углеводороды. В связи с этим, нами было изучено равновесие жидкость-жидкость в системах метилэтилкетон-вода-ароматические углеводороды (толуол, о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол), метилэтилкетон-вода-алифатические углеводороды (н-пентан).

На рис.5.1-5.6 показаны диаграммы равновесия жидкость-жидкость в системах метилэтилкетон-вода-толуол, метилэтилкетон-вода-о-ксилол, метилэтилкетон-вода-п-ксилол, метилэтилкетон-вода-м-ксилол, метилэтилкетон-вода-изопропилбензол, метилэтилкетон-вода-н-пентан при 20⁰С. Как видно из диаграмм, наибольшая область гетерогенности наблюдается в системах метилэтилкетон-вода-о-ксилол и метилэтилкетон-вода-п-ксилол. Наклон нод при использовании в качестве экстрагентов толуола, о-ксилола, п-ксилола, м-ксилола, изопропилбензола практически одинаков.

Значительно больший наклон нод, а, следовательно, и коэффициент распределения МЭК наблюдается при использовании н-пентана как экстрагента.

С увеличением доли углеводородного заместителя в ряду экстрагентов толуола, о-ксилола, п-ксилола, м-ксилола, изопропилбензола происходит уменьшение растворимости воды в органическом слое. По сравнению с другими углеводородами н-пентан и толуол обладают значительно большей растворимостью по отношению к воде, что создает дополнительные трудности на стадии регенерации экстрагента. Различие плотностей водной и органической фаз для всех рассмотренных экстрагентов достаточно велико для быстрого расслаивания сосуществующих фаз.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наибольшая эффективность процесса осушки МЭК путем жидкостной экстракции будет достигнута при использовании в качестве экстрагентов о-ксилола, п-ксилола, м-ксилола, изопропилбензола. Среди исследованных углеводородов о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол хотя и имеют относительно небольшие коэффициенты распределения метилэтилкетона, но, учитывая широкую область расслаивания в системе метилэтилкетон-вода-о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол и незначительную растворимость МЭК, можно сделать вывод, что они имеют преимущество перед другими углеводородами для использования в качестве экстрагентов.

Для получения количественной информации по равновесию жидкость-жидкость в системах метилэтилкетон-вода-углеводород (толуол, о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол (ИПБ), н-пентан) обработку полученных нами экспериментальных данных проводили, используя уравнения: NRTL и UNIQUAC с помощью встроенных процедур системы компьютерного моделирования ChemCad 6.2. Параметры бинарного взаимодействия для каждой модели приведены в таблицах 5.1, 5.2.

Таблица 5.1

Параметры бинарного взаимодействия, рассчитанные по модели UNIQUAC

МЭК(1)- углеводород(2)	Параметры уравнения	
	$U_{12}-U_{22}$	$U_{21}-U_{11}$
	кал/мол	
Толуол	-994.34	449.58
о-Ксилол	451.57	-868.92
п-Ксилол	186.08	227.50
м-Ксилол	-952.50	331.61
Изопропилбензол	776.76	-626.01
н-Пентан	307.93	-999.87

Таблица 5.2

Параметры бинарного взаимодействия, рассчитанные по модели NRTL

МЭК(1) - углеводород(2)	Параметры уравнения*		
	B_{12}	B_{21}	α
Толуол	-510.60	-507.83	0.191
о-Ксилол	-951.96	-170.17	0.200
п-Ксилол	-992.91	509.39	0.200
м-Ксилол	-833.84	-496.53	0.200
Изопропилбензол	-977.71	-786.41	0.200
н-Пентан	-826.45	-996.81	0.200

*-единицы измерения ChemCad 6.2

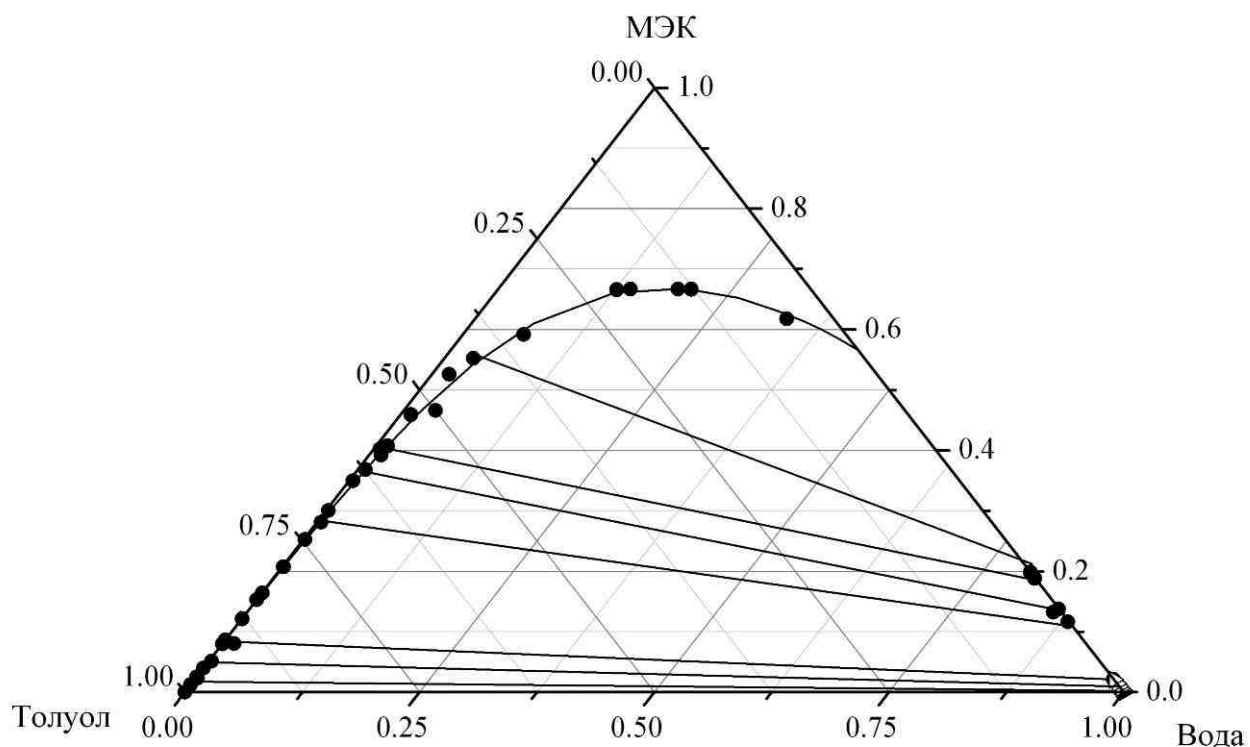


Рис.5.1 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-толуол при 20⁰С.

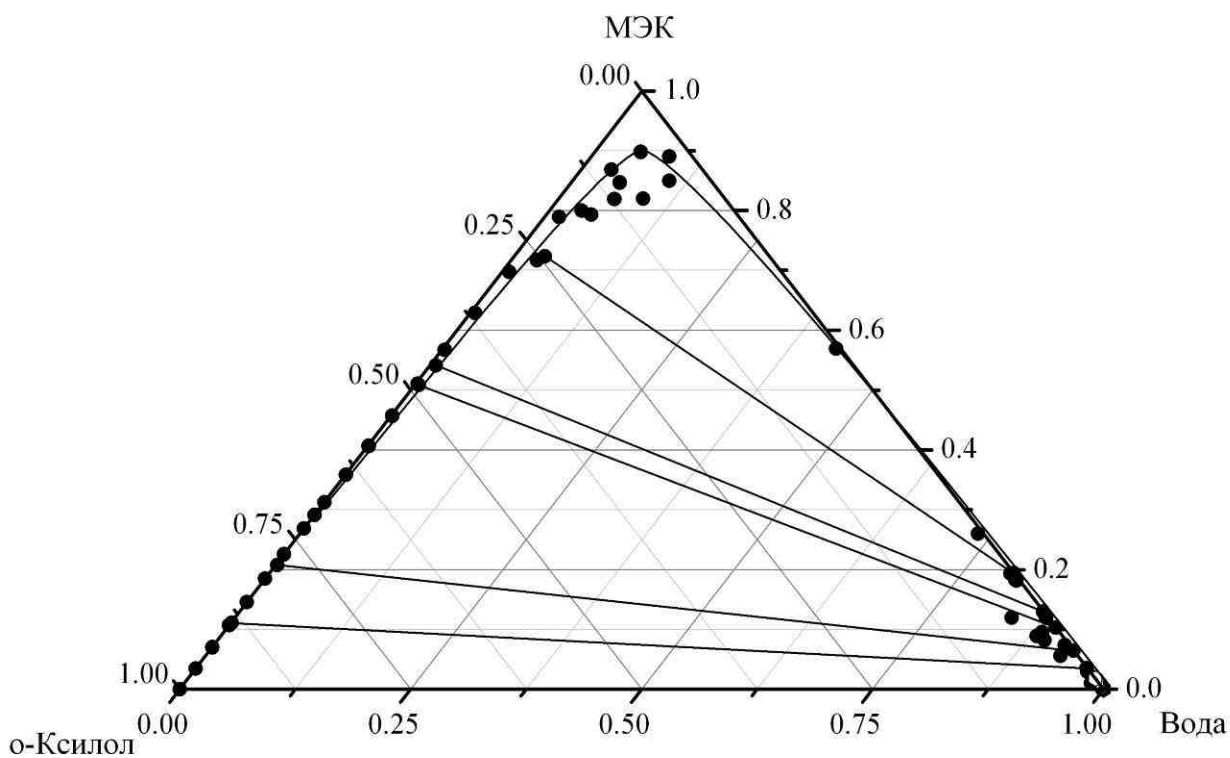


Рис.5.2 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-о-ксилол при 20⁰С

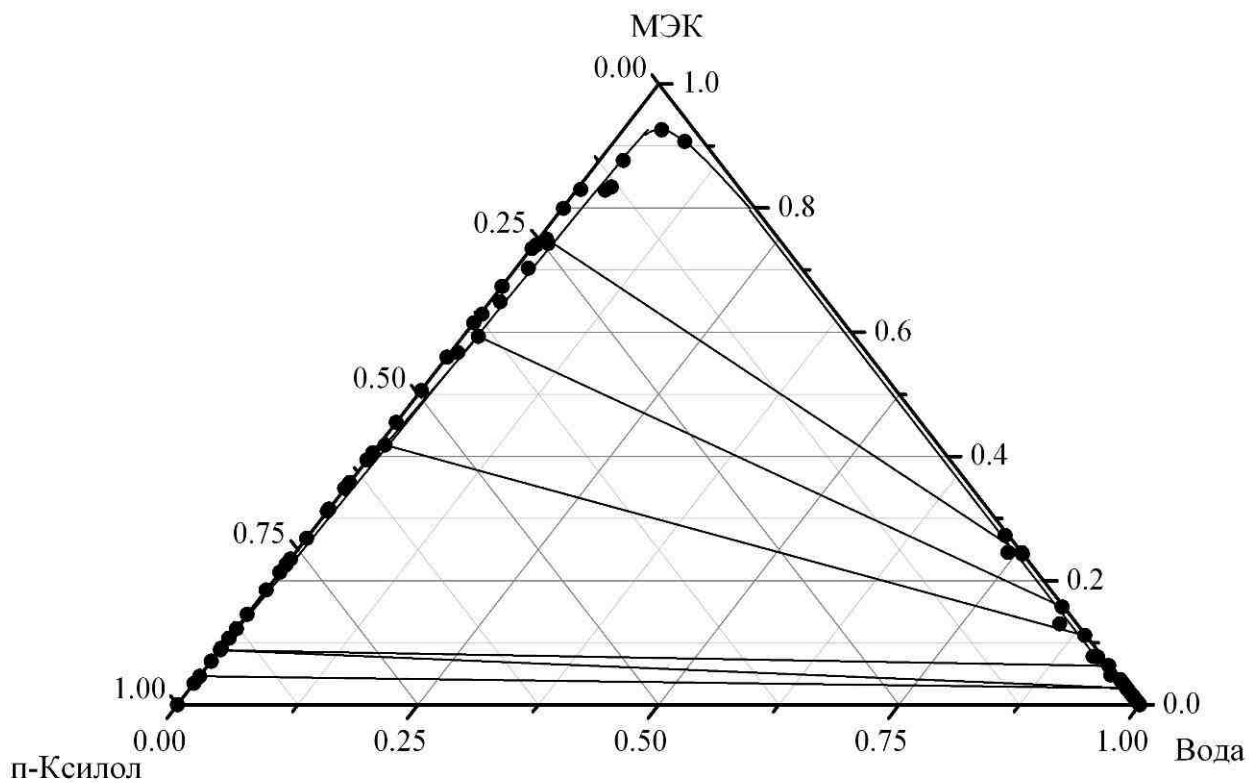


Рис.5.3 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-п-ксилол при 20⁰С

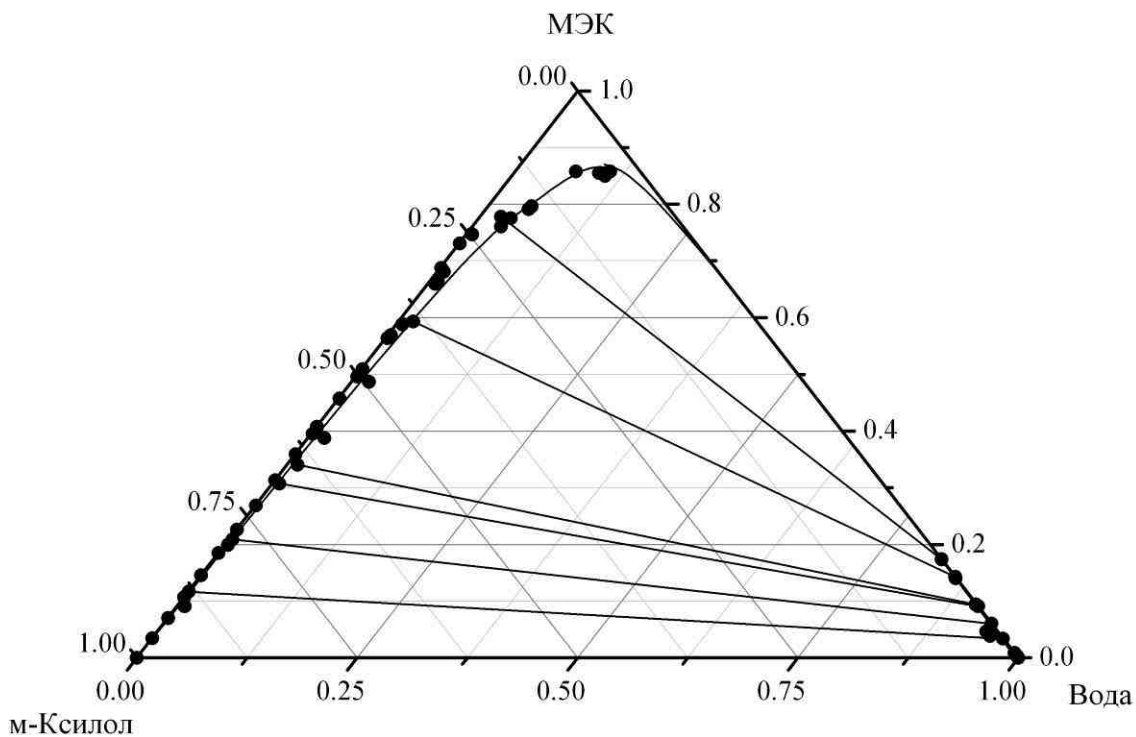


Рис.5.4 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-м-ксилол при 20⁰С

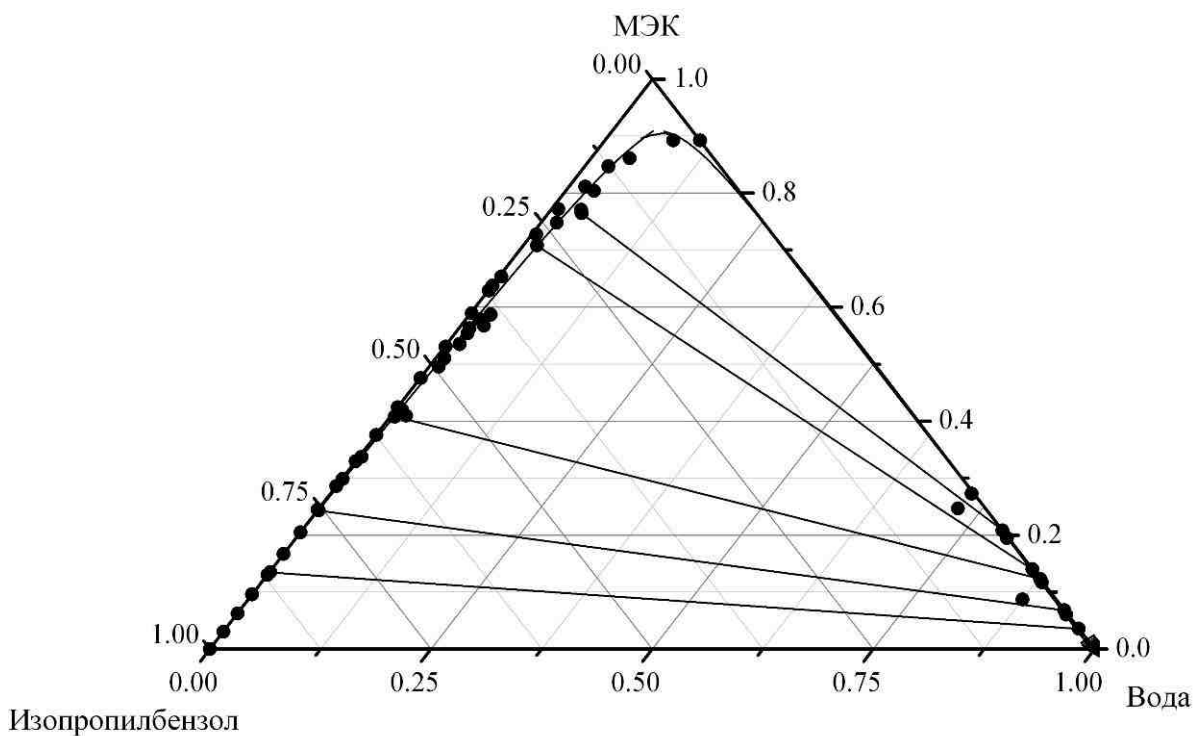


Рис.5.5 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-изопропилбензол при 20⁰С

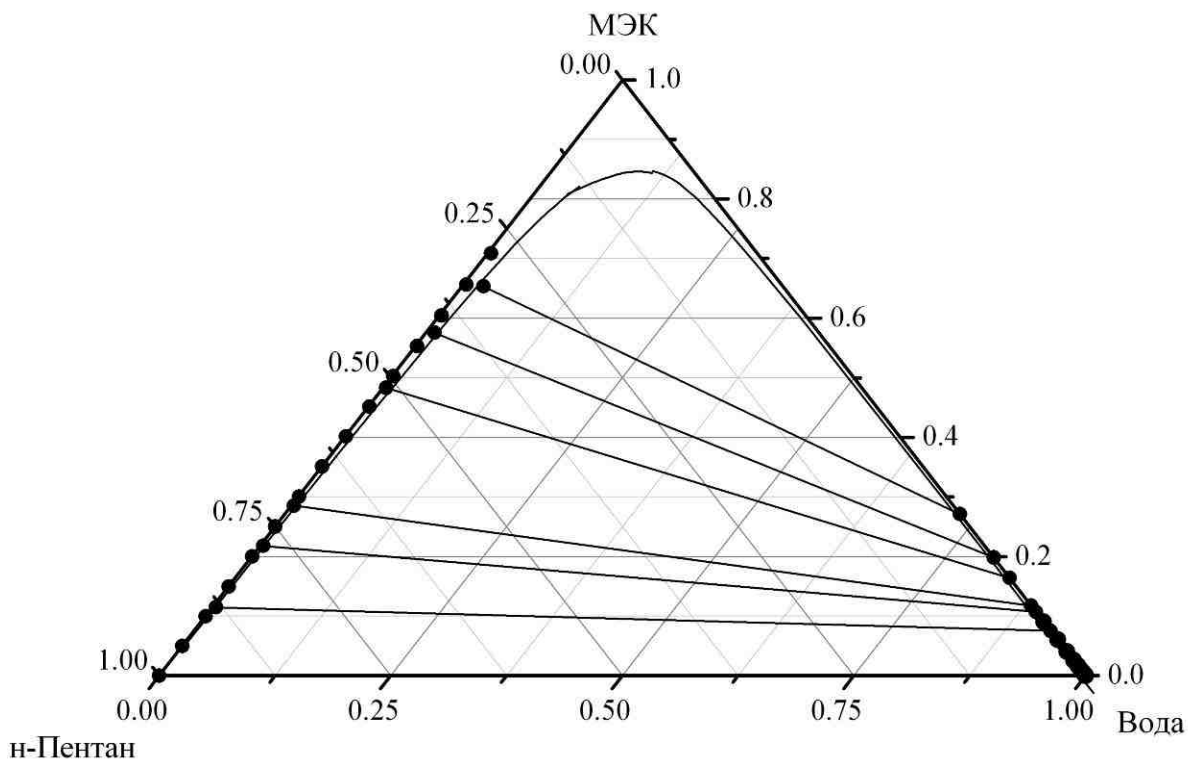


Рис.5.6 Диаграмма равновесия жидкость-жидкость в системе метилэтилкетон-вода-н-пентан при 20⁰С

Моделирование узла выделения МЭК в системе компьютерного моделирования технологических процессов CHEMCAD 6.2 на основе экстракции с последующей ректификацией показало, что совокупность наилучших показателей достигается при использовании в качестве экстрагента – п-ксилола. Результаты моделирования представлены в таблице 5.3. Выбор п-ксилола в качестве экстрагента обусловлен его присутствием на рынке в необходимых объемах, чистотой и хорошими показателями по качеству получаемого МЭК, потерям растворителя и энергетическими затратами.

Изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза спиртов

C₆-C₁₄

Для расчета технологического оборудования, используемого в системе выделения и очистки высших жирных спиртов, 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.

Имеющиеся литературные данные по составу и температурам кипения системе азеотропов были подтверждены экспериментами. Сравнение расчетных и экспериментальных данных приведено в таблице 5.4.

Таблица 5.3

Результаты моделирования узла выделения МЭК с использованием различных экстрагентов

№	Растворитель	Температура кипения экстрагента, °С	Концентрация МЭК в товарном продукте, % масс	Затраты энергоресурсов		Потери экстрагента, кг/т МЭК
				Оборотная вода, м ³ /т (Δ=15 °С)	Пар (Р=6 ат), т/т	
1	Толуол	110.63	99.94	31.58	1.193	6.34
2	о-Ксилол	144.43	99.51	33.91	1.276	0.89
3	п-Ксилол	138.36	99.78	33.63	1.266	0.75
4	н-Декан	174.15	99.23	33.46	1.251	0.01
5	ИПБ	152.41	99.33	33.64	1.263	0.20
6	н-Пентан	36.07	99.97	29.18	1.103	2.33

Таблица 5.4

Состав и свойства азеотропов (расчетные и экспериментальные данные)

№	Азеотроп	Содержание н-алкана в азеотропе, % (масс)		Температура кипения азеотропа, °С при P = 760 мм. рт.ст.	
		расч.	экспер.	расч.	экспер.
1	н-Гексан – вода*	94.7	93.9	61.5	61.4
2	н-Гептан – вода*	87.0	87.2	79.2	79.2
3	н-Октан – вода*	75.2	74.9	89.3	89.4
4	н-Нонан – вода*	59.3	60.0	94.9	95.0
5	н-Декан – вода*	42.4	41.7	97.5	97.3
6	н-Ундекан – вода*	27.0	27.1	98.8	99.0
7	н-Додекан – вода*	15.7	15.5	99.4	99.2
8	н-Тридекан – вода*	9.3	9.5	99.7	99.8
9	н-Гексан – метанол	72.2	72.5	50.1	50.1
10	н-Гептан – метанол	49.8	51.0	59.1	59.2
11	н-Октан – метанол	29.3	30.1	62.9	62.9
12	н-Нонан – метанол	11.8	11.7	64.3	64.5

*-гетерогенный азеотроп

Следует отметить, что н-алканы, вторичные спирты и кетоны C₆-C₁₄ практически нерастворимы в воде, что облегчает процесс разделения соответствующих гетерогенных азеотропов с водой. Диаграммы равновесия жидкость - жидкость для систем н-гексан - гексанол-2 - вода и н-декан-деканол-2-вода приведены на рисунках 5.7 и 5.8 соответственно. Следует отметить, что с увеличением числа углеродных атомов в спиртах и кетонах их растворимость при прочих равных условиях уменьшается.

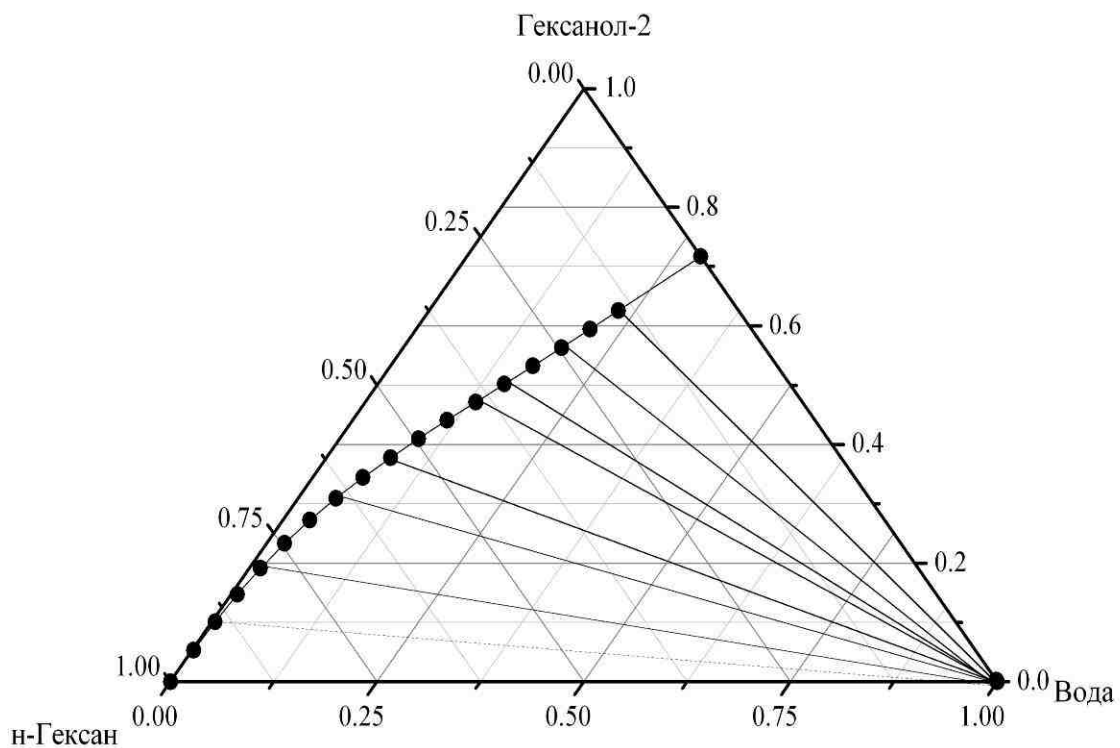


Рис. 5.7 Диаграмма равновесия жидкость - жидкость в системе н-гексан - гексанол-2 - вода при 25 °С и 760 мм.рт.ст.

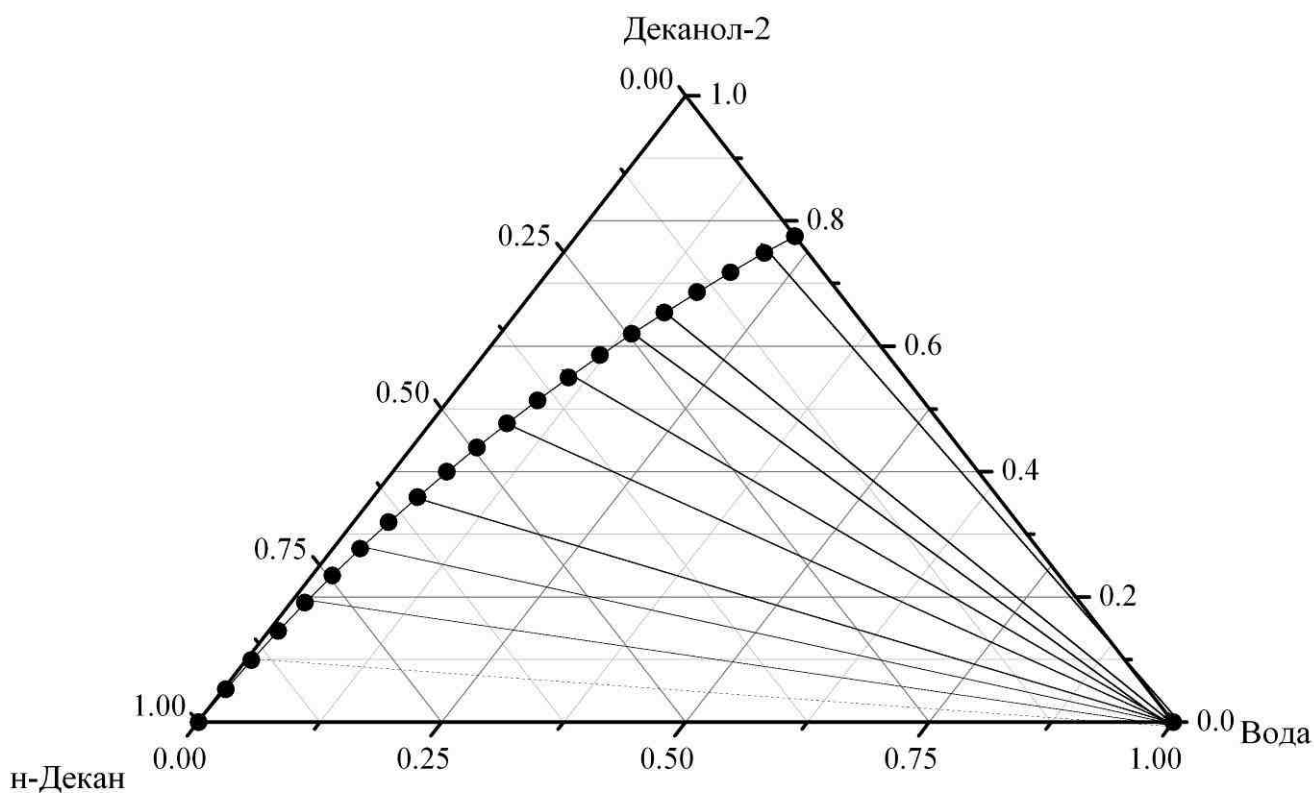


Рис. 5.8 Диаграмма равновесия жидкость - жидкость в н-декан–деканол-2–вода при 25 °С и 760 мм.рт.ст.

Как было сказано ранее поиск неизвестных параметров бинарного взаимодействия для уравнения NRTL проводился двумя путями: с использованием небольшого числа литературных данных [328-332], а также с помощью полученных методом UNIFAC (Aspen Plus 7.1) псевдоэкспериментальных данных. В таблице 5.5, как пример, приведены параметры бинарного взаимодействия в системе вода–метанол–декан–деканол-2–деканон-2.

Таблица 5.5.

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL
в системе вода–метанол–декан–деканон-2–деканол-2*

<i>i-j</i>	Параметры уравнения		
	B_{ij}	B_{ji}	α
Вода – метанол	425.32	-127.76	0.30
Вода – н-декан	4504.28	1959.41	0.20
Вода – деканол-2	2754.38	393.16	0.30
Вода – деканон-2	2569.16	744.02	0.30
Метанол – н-декан	868.78	448.77	0.30
Метанол – деканол-2	548.13	-209.82	0.30
Метанол – деканон-2	513.48	-42.44	0.30
н-Декан – деканол-2	715.09	-69.22	0.30
н-Декан – деканон-2	313.49	-6.11	0.30
Деканол-2 – деканон-2	65.63	127.04	0.30

*-единицы измерения ChemCad 6.2

Полученные данные по равновесиям жидкость - жидкость и жидкость - пар, рассчитанные параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL были использованы для разработки принципиальной технологической схемы получения вторичных спиртов C₆-C₁₄.

Изучение фазовых равновесий в системе продуктов синтеза катехола и гидрохинона

Реакционная масса процесса жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода содержит в своем составе фенол, воду, катехол, гидрохинон, бензохинон и продукты осмоления. На основании литературных дан-

ных было установлено, что в системе продуктов реакции имеется только азеотроп фенол-вода [333-335], существующий в широком диапазоне давлений, что не препятствует выделению товарных продуктов - катехола и гидрохинона. Основной проблемой при очистке и выделении товарных продуктов является наличие в реакционной массе продуктов осмоления, количество которых в процессе разделения смеси будет только увеличиваться.

Для решения данной проблемы, был использован экстрактивный метод выделения органической фазы из водного раствора. Результаты по экстракции продуктов реакции представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6

Коэффициенты распределения между водной и органической фазами гидрохинона, катехола и 1,4-бензохинона

Экстрагент	Коэффициент распределения между водной и органической фазами*		
	Катехол	Гидрохинон	1,4-Бензохинон
2-этилгексанол	4.902	5.597	0.918
Хлороформ	0.285	0.054	0.286
Толуол	0.057	0.022	0.063
Диэтиловый эфир	10.296	6.355	2.485
Четыреххлористый углерод	0.031	0.016	0.086
Бензол	0.159	0.034	0.202
н-Гексан	0.033	0.020	0.048
м-Ксилол	0.033	0.005	0.060
Бутилацетат	11.696	10.488	1.657
Изопропилбензол	0.046	0.014	0.064
Гексанон-2	13.846	31.848	1.696
Ацетофенон	29.229	29.791	3.994

* - соотношение органическая фаза/водная фаза =1

Необходимо отметить, что некоторые растворители (диэтиловый эфир, бутилацетат, гексанон-2, ацетофенон) показывают почти количественное извлечение катехола и гидрохинона, но образуется устойчивая эмульсия, что делает процесс экстракции не применимым для промышленной реализации.

Для реализации классического ректификационного метода выделения и очистки гидрохинона и катехола была использована схема, основанная на применении вакуумных колон с последовательным выделением каждого продукта. Проведенные исследования термической стабильности катехола и гидрохинона показали, что вакуумная ректификация позволяет выделять товарные продукты, соответствующие по содержанию основного вещества и цветности мировым аналогам. Данные по термической стабильности приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7

Термическая стабильность гидрохинона и катехола

Температура, °С	Время, мин	Цветность по бихроматной шкале, ед.		Содержание основного вещества, %	
		Гидрохинон	Катехол	Гидрохинон	Катехол
100	30	1	1	99.99	99.99
	60	1	1	99.98	99.99
	90	1	1	99.98	99.98
150	30	3	3	99.82	99.86
	60	9	10	99.79	99.79
	90	13	15	99.64	99.58
200	30	9	10	99.11	98.81
	60	16	18	98.75	98.21
	90	20	22	98.22	96.42

Для определения недостающих параметров бинарного взаимодействия для уравнений NRTL был проанализирован обширный литературный материал по равновесиям жидкость-твердое и жидкость-пар для основных компонентов системы.

Экспериментальные и расчетные значения для равновесий жидкость-пар катехол-вода, фенол-вода и жидкость-твердое для системы гидрохинон-вода представлены на рис.5.9-5.11.

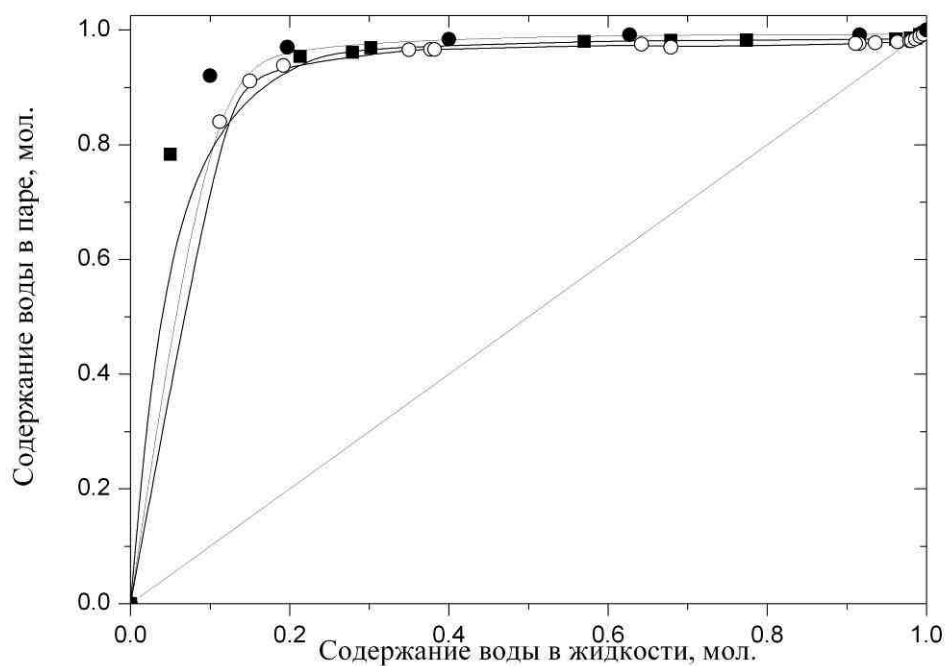


Рис.5.9 Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость-пар для системы фенол-вода при давления от 10 до 760 мм.рт.ст. (■-давление 40 мм.рт.ст; ● – давление 260 мм.рт.ст; ○-давление 760 мм.рт.ст). [333-335]

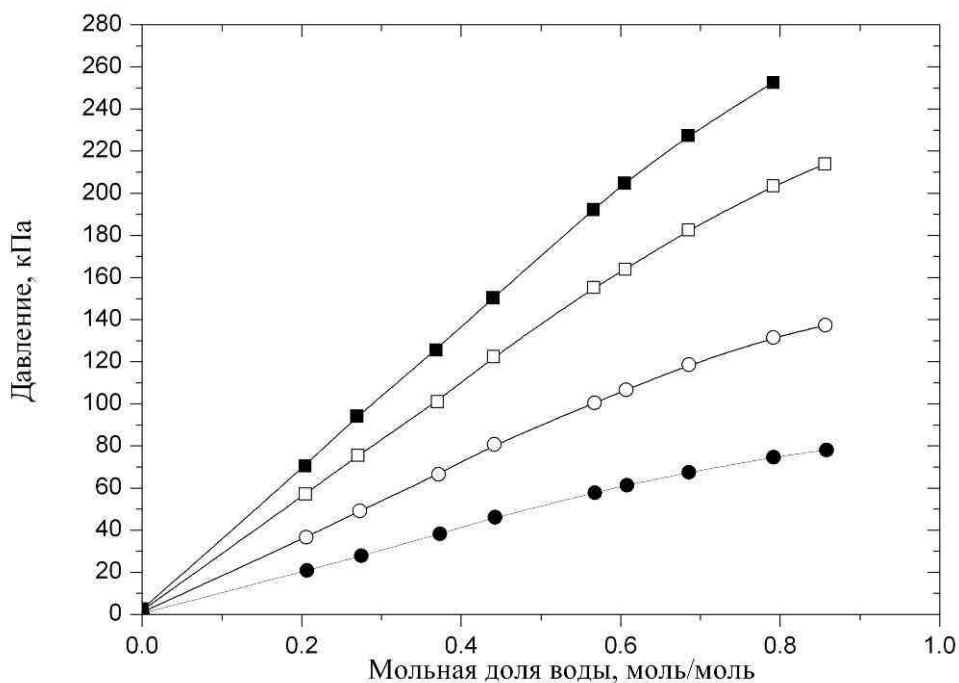


Рис.5.10 Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость пар для системы катехол-вода (■-405 К; □-397.7К; ○-384К; ●-367.8К) [336]

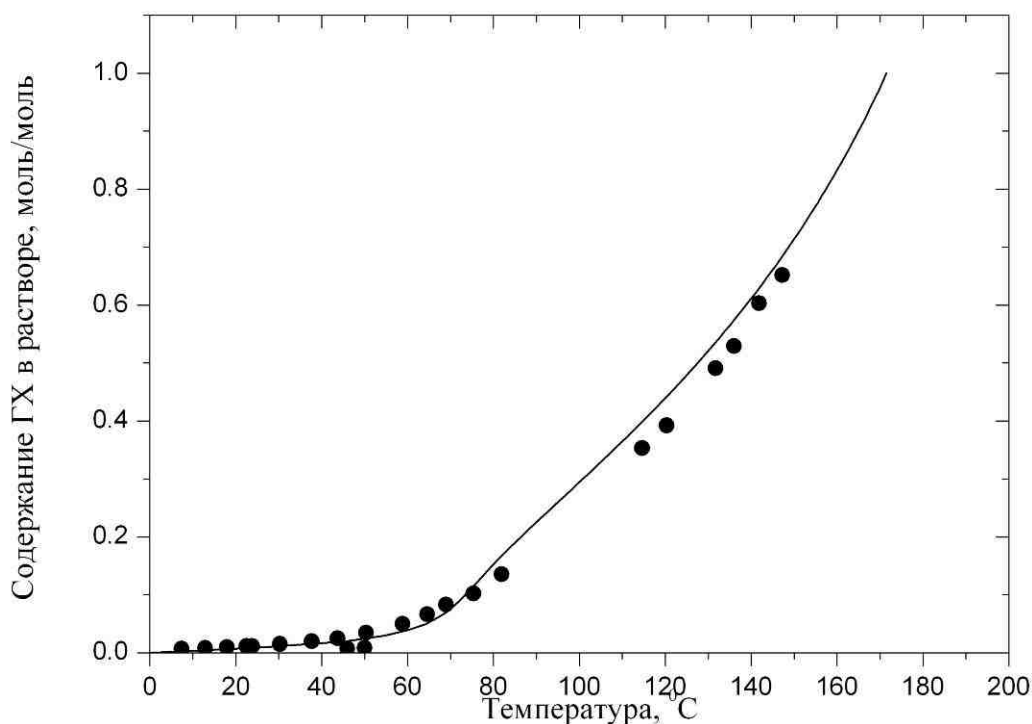


Рис.5.11 Расчетные (линия) и экспериментальные (точки) данные по равновесию жидкость-твердое для системы гидрохинон-вода. [337,338]

В таблице 5.8 приведены рассчитанные параметры бинарного взаимодействия для равновесий жидкость-пар катехол-вода, фенол-вода и жидкость-твердое для системы гидрохинон-вода.

Таблица 5.8.

Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL

$i-j$	Параметры уравнения *		
	B_{ij}	B_{ji}	α
Вода – фенол (Ж-П)	1144.03	-26.21	0.259
Вода – катехол (Ж-П)	-109.07	2218.88	0.367
Вода – гидрохинон (Ж-Т)	-449.52	1338.26	0.348
Гидрохинон-вода (Ж-П)	-581.16	1032.9	0.200
1,4-Бензохинон-вода (Ж-П)	1044.5	-1526.1	0.577
Гидрохинон-фенол (Ж-П)	-137.69	241.01	0.283
Катехол-фенол (Ж-П)	-158.65	271.68	0.287
1,4-Бензохинон-фенол (Ж-П)	-2495.5	-462.54	0.396

*-единицы измерения ChemCad 6.2

5.3 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

После отделения товарных спиртов от непрореагировавших н-алканов, воды и метанола в них может содержаться до 20% соответствующих кетонов. Такое качество высших жирных спиртов 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 0.1%. Наиболее распространенным способом снижения содержания карбонильных соединений, в частности кетонов, в готовом продукте является гидроочистка высших жирных спиртов [65]. В результате гидроочистки содержащиеся в целевом продукте кетоны восстанавливаются до соответствующих высших жирных спиртов. Данный способ очистки широко используется в других технологиях, особенно при получении высших жирных спиртов методом гидроформилирования (оксосинтеза).

Особое внимание на данной стадии следует уделить подбору катализатора, позволяющего обеспечивать максимальную селективность гидрирования кетонов в спирты. Для подбора наиболее селективного катализатора был проведен анализ литературных данных по процессам гидрирования карбоксильной группы. Следует отметить, что существующие в настоящее время катализаторы гидрирования позволяют осуществить практически количественное превращение кетонов в соответствующие спирты.

К катализаторам гомогенного гидрирования относятся комплексные соединения на основе платиновых (Pt, Ru, Rh, Ir) и других переходных металлов, например, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона), $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$ и др. Нанесенные оксидные катализаторы гидрирования,

применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из растворов их солей на пористый носитель или пропиткой последнего раствором соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление. Пористые катализаторы, применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в реакции гидрирования металл, например Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Re [339].

Широкое применение в промышленности на данный момент получили катализаторы MoS_2 на угле, $\text{NiS} \cdot \text{WS}_2$ на Al_2O_3 и другие катализаторы на основе сульфидов никеля, кобальта и молибдена. Однако процесс гидрирования на данных катализаторах протекает недостаточно селективно. Более высокая селективность достигается в случае использования цинк-хромовых катализаторов при температурах 200-400 °С и давлениях 15-30 МПа. При модифицировании указанного катализатора метанолом селективность процесса возрастает. Введение алюминия также может улучшить свойства цинк-хромового катализатора [80].

В работе [340] отмечается, что в качестве катализаторов гидрирования с целевым получением спиртов могут использоваться катализаторы на основе Ni, нанесенного на оксиды алюминия или кремния, сплав Ni Ренея с алюминием, сплав никеля с серебром, а также медь, нанесенная на оксид кремния, хромит меди и др.

Исходя из результатов анализа литературных данных нами были выбраны несколько катализаторов процесса для определения возможности гидрирования кетонов в соответствующие вторичные спирты. Эксперименты проводились согласно методике, описанной в главе 8. Результаты испытаний приведены в таблице 5.9.

Согласно результатам, приведенным в таблице 5.9, наиболее удовлетворительные показатели в процессах гидрирования кетонов в спирты показали Ni Ренея и ячеистый катализатор $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При селективности процесса гидрирования кетонов в спирты, близкой к 100 %, степень превра-

щения кетонов для Ni Ренея составляет 99.8 %, для Pd/Al₂O₃ – 98.7 %. Таким образом, кетоны практически полностью превращаются в соответствующие спирты. При этом спирты не подвергаются побочному гидрированию в n-алканы, что позволяет получить товарный продукт с содержанием основного вещества – вторичных спиртов, превышающем 99 %.

Таблица 5.9

Условия и результаты процесса гидрирования

№	Тип катализатора	Тип	T _{нач} , °C	P _{нач} , атм	Селективность образования спиртов, %
1	Ni Ренея	C ₉	72	3.5	99.9
2	Pd/Al ₂ O ₃	C ₉	110	5.0	99.9
3	ПКА-2 0.2 % Pd на Al ₂ O ₃	C ₉	101	4.0	7.3
4	G-33	C ₉	72	3.5	3.7
5	NiCrO ₃	C ₉	72	3.5	4.0
6	Pd/Al ₂ O ₃	C ₁₂ ~20%, C ₁₃ ~60%, C ₁₄ ~20%.	110	11	99.9

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследования, результаты которых приведены выше, 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 в системе исходных веществ и продуктов реакции позволяют перейти к решению вопросов, связанных с разработкой конкретных производств.

При расчетах режимов работы промышленных реакторов были использованы кинетические уравнения для скоростей образования целевых и побочных продуктов и разложения пероксида водорода, а также уравнения связи между реагентами и продуктами реакции с учетом селективности процесса и мольного соотношения продуктов реакции.

Для всех расчетов были приняты следующие условия и показатели процесса: производительность опытно-промышленной установки – 10 тонн/год; число рабочих часов в году – 8000 ч.

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. Основные характеристики продуктов аналогов по содержанию примесей представлены в таблицах 6.1 и 6.2.

В результате оптимизации технологических схем были определены параметры работы оборудования опытных установок (10т/год) и расход-

ные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок.

6.1 РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Разработка и оптимизация технологической схемы получения МЭК

Принципиальная технологическая схема получения метилэтилкетона представлена на рис.6.1.

н-Бутан под давлением 7 атм поступает в смеситель, где смешивается с растворителем (метанолом) и водным раствором пероксида водорода. Объединенный поток подогревается в теплообменнике Т1 до 70⁰С и поступает в реактор синтеза Р1.

Реактор окисления (Р1) представляет собой кожухотрубчатый теплообменник, в трубном пространстве которого находится катализатор ДП-2-1-50. Процесс ведут при температуре 70⁰С и давлении 7атм.

Реакционная масса после реактора Р1 дросселируется до давления 2 атм и поступает в сепаратор С1, в котором происходит выделение неконденсирующихся газов (в основном кислорода).

Освобожденная от кислорода реакционная масса поступает в колонну КР1 в которой происходит отделение непрореагировавшего н-бутана от смеси метанола и воды. Колонна отделения н-бутана работает под давлением 2 атм. н-Бутан охлаждается рассолом в теплообменнике Т3 до температуры 5-10⁰С и насосом, смешиваясь со свежим потоком, возвращается в узел синтеза.

Из куба колонны КР1 отводится смесь метанола, воды и метилэтилкетона, которая поступает в колонну КР2, работающую под давлением 7атм. В дистилляте колонны выделяется растворитель (метанол), который последовательно проходит теплообменник Т4, подогревая исходную реак-

ционную массу перед колонной КР2. В теплообменнике Т2 поток растворителя охлаждается до 50⁰С и насосом подается в узел синтеза.

Из куба колонны смесь МЭК и воды направляется на экстракцию в противоточный экстрактор Э1. Смесь проходит через теплообменник Т7, нагревая смесь МЭК и экстрагента перед колоннами КР3 и Т6, при этом охлаждаясь до температуры 20⁰С. После теплообменника Т7 реакционная масса дросселируется до атмосферного давления.

В экстракторе Э1 поток питания подается сверху, а экстрагент вводится снизу экстрактора. Экстракция проходит при температуре 20⁰С и атмосферном давлении. Снизу экстрактора отбирается водная фаза.

Экстракт, содержащий примерно 52 % МЭК, 48 % экстрагента и небольшое количество воды, выходит сверху экстрактора и направляется на выделение товарного МЭК в колонну ректификации КР3. Дистиллят колонны КР3 представляет собой товарный МЭК. Из куба колонны КР3 отбирается экстрагент, который после охлаждения до 20⁰С в холодильнике Т8 подается на рециркуляцию в экстрактор Э1 на нижнюю тарелку.

В результате оптимизации технологической схемы получения МЭК были определены оптимальные параметры работы оборудования опытной установки (10т/год) и расходные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок (50000т/год), представленные в таблицах 6.3, 6.4.

Таблица 6.3

Оптимальные параметры работы оборудования

Позиция по схеме	Наименование оборудования	Давление, атм	Температура, ⁰ С	Примечание
КР1	Колонна отгонки н-бутана	2		Число теоретических тарелок – 10; тарелка питания – 5; Паровое число – 0.139.
Э1	Экстрактор	1	20	Число теоретических тарелок – 20; Соотношение (МЭК-вода) /экстрагент – 5.

КР3	Колонна выделения товарного МЭК	1		Число теоретических тарелок – 20; тарелка питания – 14; Флегмовое число – 3.7; Паровое число – 4.22.
КР2	Колонна выделения МЭК	7		Число теоретических тарелок – 60; тарелка питания – 4; Флегмовое число – 1.85; Паровое число – 13.64.

Таблица 6.4

Таблица расходных коэффициентов для производства МЭК (50000т/год)

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну Товарного МЭК
1. Бутановая фракция	кг	809
2. Пероксид водорода, (30 %-ный водный раствор)	кг	3212
3. Метанол	кг	5

Разработка и оптимизация технологической схемы получения жирных спиртов C₆-C₉

Принципиальная технологической схемы получения жирных спиртов C₆-C₉ представлено на рис.6.2. Метанол, фракция н-алканов C₆-C₉, 30 %-ный водный раствор пероксида водорода вместе с рециркулирующими потоками поступают в смеситель СМ1. Далее смесь исходных веществ подогрывается в теплообменнике Т1 до температуры синтеза 60 °С и поступает в трубное пространство кожухотрубного реактора Р1, в трубках которого находится катализатор ДП-2-1-50. В межтрубное пространство реактора Р1 подается охлаждающая вода для снятия тепла экзотермической реакции окисления.

Реакционная масса после реактора Р1, состоящая из жирных спиртов и кетонов C₆-C₉, метанола, воды, непрореагировавших н-алканов C₆-C₉, отделенная от побочного продукта разложения пероксида водорода – кислорода в газовом сепараторе С1 поступает в колонну отгонки азеотропов н-алкан - вода, н-алкан - метанол КР1. В дистилляте колонны КР1 отбира-

ются азеотропы н-алкан - вода, н-алкан - метанол, которые затем подступают на разделение в колонну отгонки азеотропа н-алкан - метанол КРЗ, а из куба колонны КР1 отводятся гетерогенные азеотропы вторичные спирты - вода, кетоны - вода. В дистилляте колонны КРЗ отгоняется азеотроп н-алкан - метанол, поступающий на смешение с исходным сырьем в смеситель С1, в кубе колонны КРЗ отбирается водный раствор метанола. Смесь метанола и воды разделяется в ректификационной колонне КР4, в дистилляте которой отбирается метанол, отправляющийся в рецикл, а в кубе – вода, поступающая на стадию очистки.

Из куба колонны КР1 смесь вторичных спиртов, кетонов и воды поступает сначала в холодильник Х2, где охлаждается рассолом до температуры 5-10 °С, а затем в фазоразделитель Ф1, где происходит разделение гетерогенных азеотропов вторичный спирт - вода и кетон - вода. Органический слой отводится из верхней части фазоразделителя Ф1 и поступает в колонну отгонки воды КР2. Из куба колонны КР2 отводится смесь вторичных спиртов и кетонов, поступающая либо на стадию четкого фракционирования, либо на стадию селективного гидрирования кетонов в спирты в зависимости от нужд потребителя, а в дистилляте колонны КР2 отбирается вода, поступающая на стадию очистки. Водный слой фазоразделителя Ф1 также отводится на стадию очистки воды.

Верхний слой, представляющий собой смесь спиртов и кетонов С₆-С₉ направляется в реактор гидрирования, а нижний слой – в смеситель СМ2.

Реактор гидрирования представляет собой колонный аппарат с неподвижным слоем катализатора. Гидрирование кетонов протекает в жидкой фазе при температуре 100-200 °С, давлении 1-2 МПа и 10-20-кратном мольном избытке водорода, при этом происходит восстановление кетонов до соответствующих спиртов. Смесь целевых спиртов С₆-С₉ и водорода после реактора гидрирования охлаждается в теплообменнике-рекуператоре, нагревая исходную смесь спиртов и кетонов С₆-С₉ и водорода, дросселируется до атмосферного давления и направляется в сепаратор СЗ для отде-

ления водорода. Освобожденная от водорода смесь высших жирных спиртов C₆-C₉ направляется в колонну дистилляции КР5 для дополнительной очистки. С верха колонны КР5 отбирается товарный продукт – смесь высших жирных спиртов C₆-C₉, а в кубе остаются продукты осмоления и высококипящие примеси, содержащиеся в исходной фракции n-алканов C₆-C₉.

В результате оптимизации технологической схемы получения жирных спиртов C₆-C₉ были определены оптимальные параметры работы оборудования опытной установки (10т/год) и расходные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок (50000т/год), представленные в таблицах 6.5, 6.6.

Таблица 6.5

Оптимальные параметры работы основного оборудования

Позиция по схеме	Наименование оборудования	Давление, атм	Температура, °С	Примечание
Р1	Реактор	2	55-60	Кожухотрубный аппарат; Диаметр кожуха - 273 мм; диаметр труб - 25×2 ; высота труб - 1.5 м; число труб - 37 шт.; площадь поверхности - 4.5 м ² ;
КР1	Колонна отгонки азеотропов	2	55-139	Число теоретических тарелок - 10; тарелка питания - 5; флегмовое число - 4; диаметр колонны - 610 мм;
КР2	Колонна очистки спиртов и кетонов	1	139-140	Число теоретических тарелок - 5; тарелка питания - 2; флегмовое число - 2; диаметр колонны - 150 мм;
КР3	Колонна отгонки азеотропов	1	64-65	Число теоретических тарелок - 4; тарелка питания - 2; флегмовое число - 5; диаметр колонны - 460 мм;

КР4	Колонна выделения метанола	1	60-71	Число теоретических тарелок - 4; тарелка питания - 2; флегмовое число - 5; диаметр колонны - 150 мм;
-----	----------------------------	---	-------	--

Таблица 6.6

Таблица расходных коэффициентов для производства жирных спиртов C_6-C_9 (50000т/год)

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну товарных жирных спиртов C_6-C_9
1. Фракция н-алканов C_6-C_9	кг	870.6
2. Пероксид водорода, (30 %-ный водный раствор)	кг	970.4
3. Метанол	кг	10.7
4. Водород	м ³	18.3

Разработка и оптимизация технологической схемы получения жирных спиртов $C_{10}-C_{14}$

Принципиальная технологическая схема получения жирных спиртов $C_{10}-C_{14}$ представлена на рис.6.3.

Метанол, фракция н-алканов $C_{10}-C_{14}$ и водный раствор пероксида водорода поступают в обогреваемый смеситель СМ1 с вынесенным циркуляционным контуром. Смесь исходных веществ нагревается до температуры 50-60 °С и насосом Н2 подается в реактор синтеза Р1, представляющий собой кожухотрубный аппарат, в трубках которого находится катализатор ДП-1-15. Тепло, выделяющееся в процессе реакции, снимается охлаждающей водой, подаваемой в межтрубное пространство реактора. После реактора Р1 реакционная масса, содержащая высшие жирные спирты и кетоны $C_{10}-C_{14}$, непрореагировавшую фракцию н-алканов $C_{10}-C_{14}$, метанол, воду и кислород, поступает в сепаратор С1, где происходит отделение газообразного кислорода, образовавшегося в результате разложения пероксида водорода. Выделившийся из реакционной смеси газы поступают в холодильник Х1, где охлаждаются до температуры 5-10 °С, пары метанола конден-

сируются и направляются в рецикл, очищенные абгазы выбрасываются в атмосферу. Освобожденная от кислорода реакционная масса подается в ректификационную колонну КР1. С верха колонны КР1 отбирается растворитель – метанол, который направляется на стадию синтеза.

Из куба колонны КР1 освобожденная от метанола реакционная масса поступает в смеситель СМ2, где смешивается с избыточной водой и далее направляется в колонну азеотропной ректификации КР2. С верха колонны КР2 отбираются гетерогенные азеотропы н-алкан–вода и вода, которые конденсируются и направляются далее в фазоразделитель Ф1. Верхний органический слой, представляющий собой фракцию непрореагировавших н-алканов C_{10} - C_{14} направляется на стадию синтеза, а нижний водный слой частично идет на орошение колонны азеотропной ректификации, а частично на смешение в смеситель СМ2. Из куба колонны КР2 отводится смесь воды, спиртов и кетонов C_{10} - C_{14} , которая направляется далее в фазоразделитель Ф2. Верхний слой, представляющий собой смесь спиртов и кетонов C_{10} - C_{14} направляется в реактор гидрирования, а нижний слой – в смеситель СМ2. Реактор гидрирования представляет собой колонный аппарат с неподвижным слоем катализатора. Гидрирование кетонов протекает в жидкой фазе при температуре 100-200 °С, давлении 1-2 МПа и 10-20-кратном мольном избытке водорода, при этом происходит восстановление кетонов до соответствующих спиртов. Смесь целевых спиртов C_{10} - C_{14} и водорода после реактора гидрирования охлаждается в теплообменнике-рекуператоре, нагревая исходную смесь спиртов и кетонов C_{10} - C_{14} и водорода, дросселируется до атмосферного давления и направляется в сепаратор С2. Освобожденная от водорода смесь высших жирных спиртов C_{10} - C_{14} направляется в вакуумную колонну дистилляции КР3 для дополнительной очистки. С верха колонны КР3 отбирается товарный продукт – смесь высших жирных спиртов C_{10} - C_{14} , а в кубе остаются продукты осмоления и высококипящие примеси, содержащиеся в исходной фракции н-алканов C_{10} - C_{14} .

В результате оптимизации технологической схемы получения жирных спиртов $C_{10}-C_{14}$ были определены оптимальные параметры работы оборудования опытной установки (10т/год) и расходные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок (40000т/год), представленные в таблицах 6.5, 6.6.

Таблица 6.7

Оптимальные параметры работы основного оборудования

Позиция по схеме	Наименование оборудования	Давление, атм	Температура, °С	Примечание
P1	Реактор	1.0	55-60	Кожухотрубный аппарат; Диаметр кожуха - 273 мм; диаметр труб - 25×2; высота труб - 1.5 м; число труб - 37 шт.; площадь поверхности - 4.5 м ² ;
KP1	Колонна отгонки метанола	1.0	64.5-99.3	Число теоретических тарелок - 10; тарелка питания - 5; диаметр колонны - 150 мм;
KP2	Колонна азеотропной отгонки н-алканов	1.0	99.8-105.5	Число теоретических тарелок - 9; тарелка питания - 5; диаметр колонны - 150 мм;
KP3	Колонна выделения товарных спиртов	0.05-0.1	170-250	Число теоретических тарелок - 5; тарелка питания - 2; диаметр колонны - 150 мм;

Таблица 6.8

Расходные коэффициенты по сырью на 1 тонну ВЖС $C_{10}-C_{14}$ (40000т/год)

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну товарных ВЖС $C_{10}-C_{14}$
1. Фракция н-алканов $C_{10}-C_{14}$	кг	910.8
2. Пероксид водорода, (30% водный раствор)	кг	969.9
3. Метанол	кг	27.5
4. Водород	м ³	17.9

Разработка и оптимизация технологической схемы получения гидрохинона и катехола

Принципиальная технологическая схема получения гидрохинона и катехола представлена на рис.6.4.

Вода, фенол, 30 %-ный водный раствор пероксида водорода вместе с рециркулирующими потоками поступают в смеситель Е1. Далее смесь исходных веществ подогревается в теплообменнике Т1 до температуры синтеза и поступает в трубное пространство кожухотрубного реактора Р1, в трубках которого находится катализатор ДП-3-2Б. В межтрубное пространство реактора Р1 подается охлаждающая вода для снятия тепла экзотермической реакции окисления.

Реакционная масса после реактора Р1, состоящая из катехола, гидрохинона, воды, непрореагировавшего фенола, отделенная от побочного продукта разложения пероксида водорода – кислорода в газовом сепараторе С1 поступает в колонну отгонки азеотропа фенол-вода с примесью 1,4-бензохинона КР1. В дистилляте колонны КР1 отбирают азеотроп фенол-вода, которые затем поступают на разделение в колонну отгонки азеотропа фенол-вода КР2, а из куба колонны КР1 отводится смесь катехола, гидрохинона и смол. В дистилляте колонны КР2 отгоняется азеотроп фенол-вода, поступающий на смешение с исходным сырьем в смеситель Е1, в кубе колонны КР2 отбирается водный раствор 1,4-бензохинона, направляемый на кристаллизацию для очистки до товарного продукта. Смесь катехола и гидрохинона отделяется от смол в ректификационной колонне КР3, в дистилляте которой отбирается смесь катехола и гидрохинона, а в кубе – смолы, поступающие на термическое обезвреживание.

Дистиллят колонны КР3 направляется на разделение товарных гидрохинона и катехола в колонну КР4. В дистилляте отбирается катехол, а из куба колонны КР4 - гидрохинон.

В результате оптимизации технологической схемы получения гидрохинона и катехола были определены оптимальные параметры работы обо-

рудования опытной установки (10т/год) и расходные коэффициенты по сырью на производительность действующих установок (10000т/год), представленные в таблицах 6.9, 6.10.

Таблица 6.9

Оптимальные параметры работы оборудования

Позиция по схеме	Наименование оборудования	Давление, атм	Температура, °С	Примечание
КР1	Колонна отгонки азеотропа фенол-вода	0.8	93-186	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 0.5.
КР2	Колонна выделения 1,4-бензохинона	1	78-209	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 0.1; паровое число – 21.
КР3	Колонна очистки от смол	0.001	104-145	Число теоретических тарелок - 4; тарелка питания - 1; паровое число – 23.
КР4	Колонна выделения товарных продуктов	0.001	110-180	Число теоретических тарелок - 8; тарелка питания - 4; флегмовое число – 3;

Таблица 6.10

Таблица расходных коэффициентов для производства гидрохинона и катехола (10т/год)

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну смеси гидрохинона и катехола*
1. Фенол	кг	939
2. Пероксид водорода, (30 %-ный водный раствор)	кг	1131

* - соотношение катехол/гидрохинон=0.7

6.2 РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНЕНИЯ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Для сопоставления технико-экономических показателей производства метилэтилкетона, жирных спиртов фракции C_6-C_{14} , катехола и гидрохинона, получаемых по различным технологиям, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну товарного продукта (или 1 тонну смеси для катехола и гидрохинона).

Для определения расходных коэффициентов по сырью и энергетике действующих технологий использовали литературные данные [341]. При расчете себестоимости товарных продуктов, производимой по действующим технологиям и по разработанным технологиям, учитывались только затраты на сырье и энергетику, поскольку они вносят основной вклад в итоговую себестоимость. Стоимость исходного сырья, электроэнергии, пара, технологической и оборотной воды, природного газа, азота и сжатого воздуха оценивалась по рыночным ценам и тарифам для промышленных предприятий на 2013 год (Восточный промузел, г.Дзержинск).

Результаты сравнения технико-экономических показателей приведены в сводной таблице 6.11.

Таким образом, исходя из приведенных в таблице 6.11 данных энергосырьевых издержек на производство, можно сделать вывод о том, что себестоимость продукции по разработанной технологии на 5-70% ниже, чем для аналогичных продуктов, произведенных по имеющимся на данный момент технологиям.

Таблица 6.1

Спецификации продуктов аналогов

№	Параметр	МЭК (Sasol)	ALFOL® 12	Oliol® C ₁₂ -C ₁₄	ALFOL® 610	LINEVOL® 79
1	Основное вещество, % не менее	99.7	98 (C ₁₀ <2%, C ₁₂ >97%, C ₁₄ <1%)	98(C ₁₀ <2%, C ₁₂ =65-71%, C ₁₄ =22-28%, C ₁₆ =4-8%)	99.8 (C ₆ =4.8%, C ₈ =43.2%, C ₁₀ =51.3%, C ₁₂ =0.7%)	99.6 (C ₆ <2%, C ₇ =44%, C ₈ =22%, C ₉ =33%, C ₁₀ <2%)
2	Содержание воды, % не более	0.1	0.01	0.1	0.03	0.1
3	Кислотность, % не более	0.003	0.1	0.1	0.002	0.0005
4	Цвет (Pt-Co), не более	10	10	10	10	10
5	Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	0.805-0.807	0.830	-	0.824	0.826
6	Предел выкипания, ⁰ С	79-80.5	254.4-258.8	-	177-237	-
7	Гидроксильное число, мгКОН/г	-	299	280-290	401	-
8	Содержание карбонильных соединений, ppm, не более	-	100	-	30	80
9	Содержание углеводов, %, не более	-	-	1	-	0.5

Таблица 6.2

Спецификации продуктов аналогов

№	Параметр	Гидрохинон (Eastman)		Катехол (IRO)		1,4-Бензохинон (Parchem)
		Фотографическое качество	Технический	1 сорт	Очищенный	
1	Основное вещество, % не менее	99.4	99.0	99.0	99.9	99.0
2	Содержание воды, % не более	0.6	1.0	-	0.03	-
3	Температура плавления, °C	171	169	104-106	104	112-116
4	Содержание железа, ppm	10	-	-	-	-
5	Содержание катехола, ppm	50	-	-	-	-
6	Содержание фенола, ppm	-	-	-	0.03	-
7	Содержание гидрохинона, ppm	-	-	-	150	-

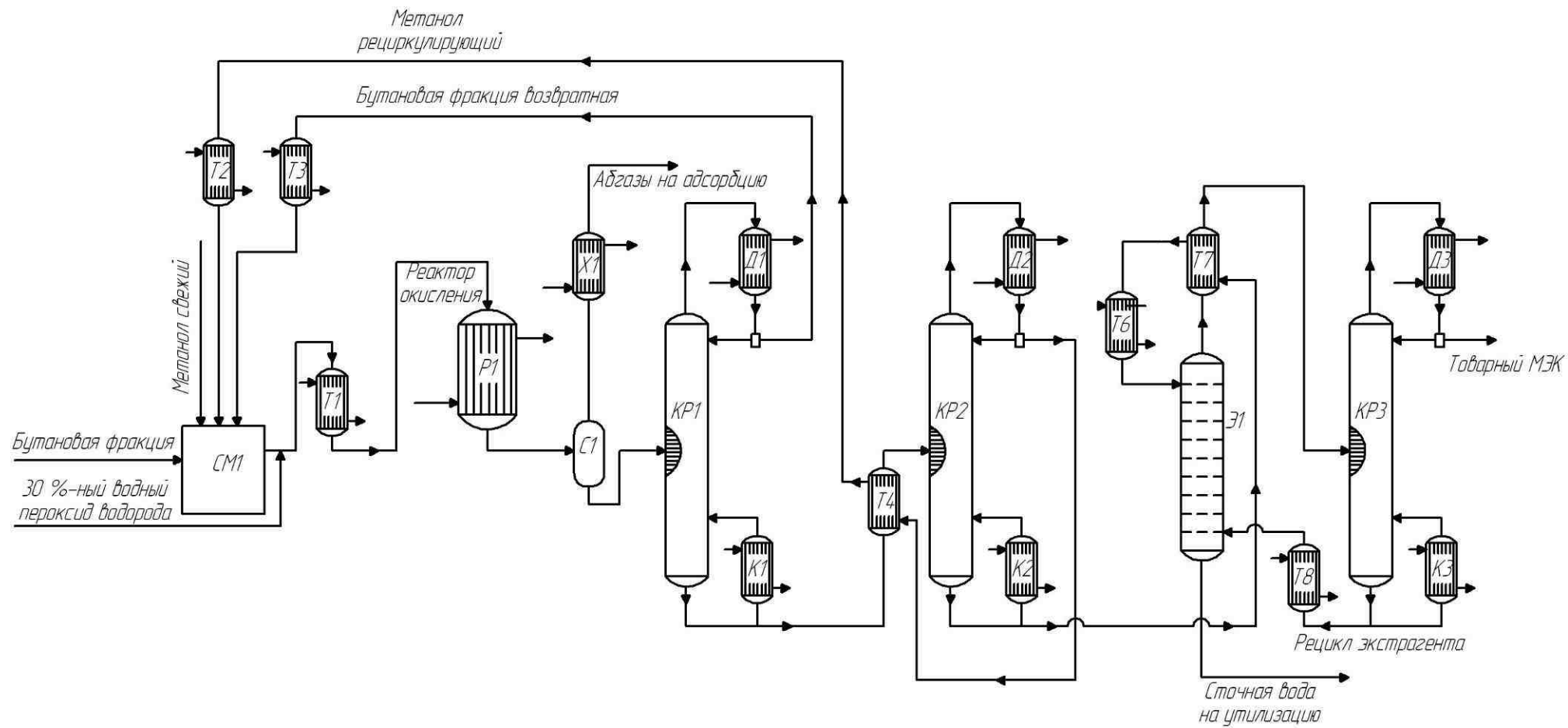


Рис.6.1 Принципиальная технологическая схема получения метилэтилкетона

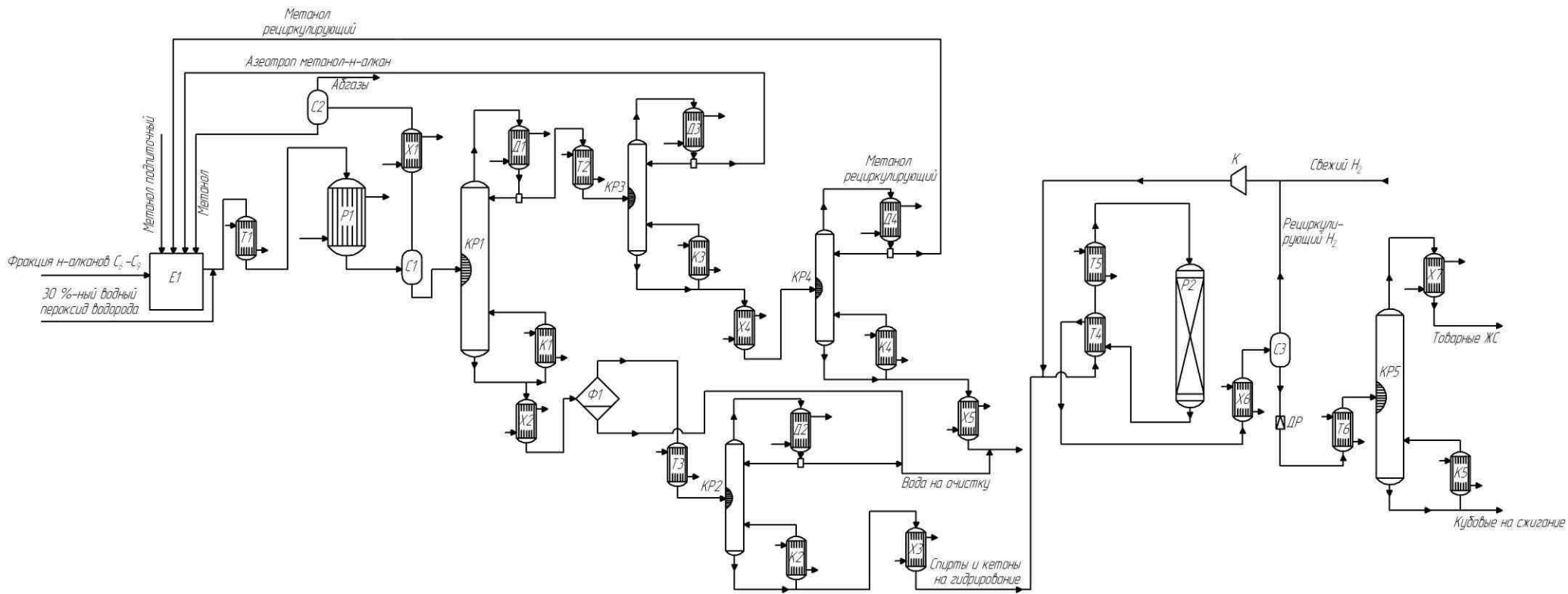


Рис.6.2 Принципиальная технологическая схема получения жирных спиртов C₆-C₉

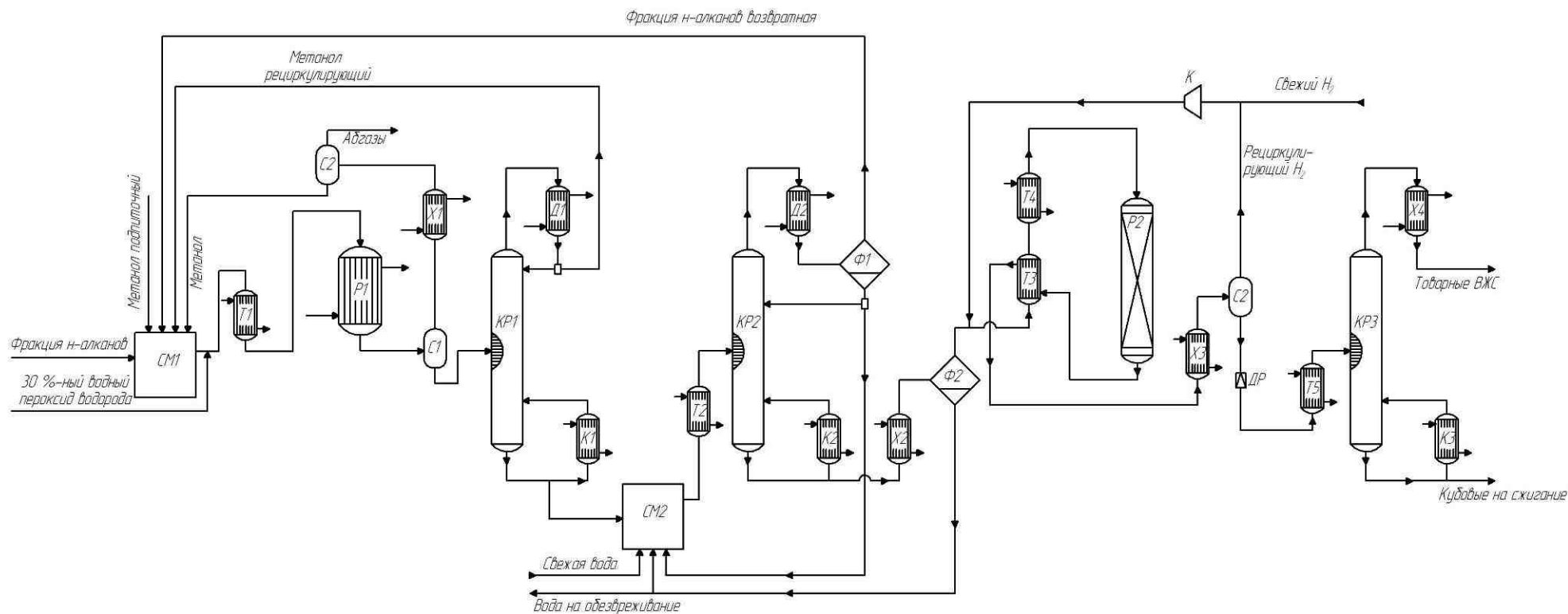


Рис.6.3 Принципиальная технологическая схема получения жирных спиртов C₁₀-C₁₄

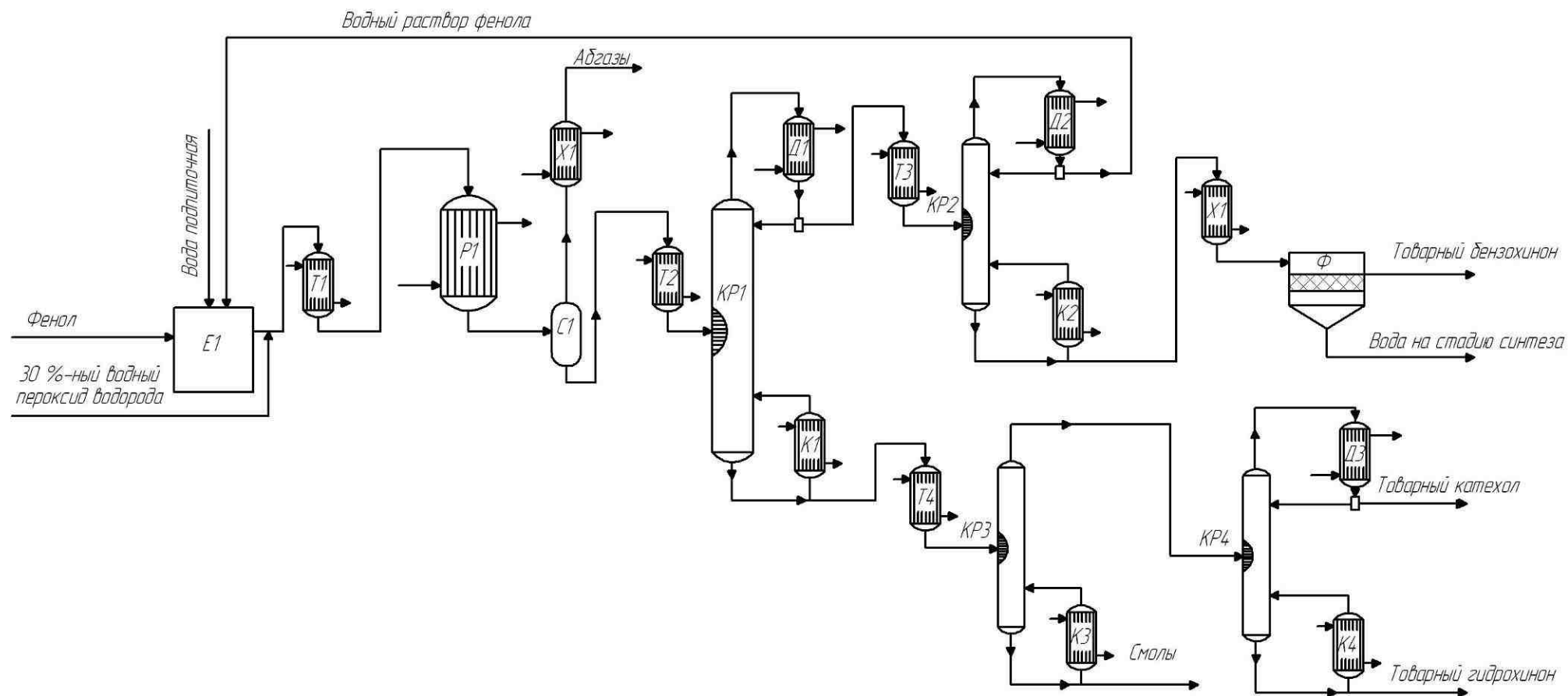


Рис.6.4 Принципиальная технологическая схема получения гидрохинона, катехола

Таблица 6.11.

Результаты сравнения технико-экономических показателей

№	Производитель	Затраты на сырье, р/т	Затраты на энергетику, р/т	Общая себестоимость, р/т	Отходы, т/т	Литературный источник
Получение МЭК (50000 т/год)						
1	Разработанная технология окисления н-бутана	46720	29516	76236	-	Расчетные данные
2	Окисление н-бутилена на бесхлоридном катализаторе (ИК СО РАН, Матвеев К.И.)	49175	39317	88492	-	Расчетные данные
3	Окисление н-бутилена на хлоридном катализаторе (Waker-процесс)	70582	6792	77374	0.25	[341, 342]
Получение спиртов фракции C ₆ -C ₉ (50000 т/год)						
1	Ruhrchemie	65715	6357	72072		[341]
2	Shell	49200	5701	54901	0.10	[341]
3	Celanese	49265	4558	53823	0.10	[341]
4	Conoco, Condea Chemie, Vista (ALFOL-процесс)	61933	2811	64744	-	[341]
5	Разработанная технология окисления фракции алканов C ₆ -C ₉	34117	2704	36821	-	Расчетные данные

Продолжение табл.6.11

№	Производитель	Затраты на сырье, р/т	Затраты на энергетику, р/т	Общая себестоимость, р/т	Отходы, т/т	Литературный источник
Получение спиртов фракции C ₁₀ -C ₁₄ (40000 т/год)						
1	Henkel, Synfina-Oleofina	57489	2538	60026	-	[343]
2	Ruhrchemie	71667	6997	78664	-	[341]
3	Shell	51770	4236	56006	-	[341]
4	Conoco, Condea Chemie, Vista (ALFOL-процесс)	61715	2795	64509	-	[341]
5	Разработанная технология окисления фракции алканов C ₁₀ -C ₁₄	47321	1994	49314	-	Расчетные данные
6	Nippon Shokubai (Japan Catalytic Chemical) (Метод Башкирова)	50046	4100	54145	-	[341]
Получение ГХ и КТ (10000 т/год)						
1	Разработанная технология гидрохинона, катехола	64077	13890	77967	-	Расчетные данные (соотношение КТ/ГХ=0.7)
2	EniChem	65547	15585	81132	-	[282] (соотношение КТ/ГХ=1.15)

ГЛАВА 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ ФРАКЦИИ C₁₂-C₁₄ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНИОННЫХ ПАВ

В СССР в конце 1980-х годов ежегодные объемы производства ПАВ превышали 450 тыс. т и ассортимент насчитывал более 150 наименований (по химической структуре). На производство 1 млн. т синтетических моющих средств (примерно 4 кг на человека в год при гигиенической норме 10-12 кг) использовалось примерно 150 тыс. т ПАВ, остальные 300 тыс. т применялись в промышленности и сельском хозяйстве [344]. Отсутствие отечественного производства высших жирных спиртов привело к значительному сокращению производства на их основе быстроразлагаемых (биологически мягких) поверхностно-активных веществ, что привело к увеличению доли трудноразлагаемых с 30 до 70%. Создание отечественной сырьевой базы вторичных ВЖС позволит уменьшить долю трудноразлагаемых ПАВ и сократить общую долю импорта ПАВ.

Многочисленные исследования по изучению процессов биоразложения ПАВ на основе ВЖС показали, что скорость разложения ПАВ на основе вторичных ВЖС, значительно превышает скорость разложения ПАВ на основе первичных спиртов [345,346].

На основе вторичных жирных спиртов налажено производство ПАВ спиртов серии TERGITOL 15S (Union Carbide), Leocol SC, ECOSURF LF (DOW), Nikkol BT, SOFTANOL (Ineos). Данные серии ПАВ допущены к применению, как для технического использования, так и для производства моющих средств бытового назначения. Испытания физико-химических показателей, проведенные как фирмами производителями, так

и независимыми лабораториями показывают, что ПАВ на основе вторичных спиртов обладают одинаковыми свойствами с ПАВ, полученными на основе первичных спиртов, но по некоторым параметрам значительно превосходят.

На основании разработанной технологии получения вторичных спиртов фракции C_{10} - C_{14} на укрупненной лабораторной установке была наработана опытная партия в объеме 500 г товарных спиртов (содержание основного вещества – 99%, остаточное содержание углеводов – 0.1%, фракционный состав C_{12} ~20%, C_{13} ~60%, C_{14} ~20%.)

В настоящее время активно развивается направление использование ПАВ в высокотехнологичных процессах, в частности в процессах эмульсионной полимеризации с получением акриловых и стирол-акриловых дисперсий широкого спектра применения. На основании рекомендаций по оксиэтилированию [347,348] и сульфированию [349,350] на лабораторной установке был синтезирован аналог наиболее часто применяемого ПАВ в процессах эмульсионной полимеризации – DISPONIL FES32 IS.

Основные характеристики и описание полученного продукта приведены в приложении П1. Тестирование полученного продукта в ИЦ САД ООО «Компания Хома» в процессах получения дисперсии НОВОПОЛ 110 и лакокрасочного материала на ее основе ХОМАТОНа показало возможность использования в промышленном производстве с улучшением потребительских свойств (приложение П1).

7.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ СПИРТОВ ФРАКЦИИ C_{12} - C_{14} ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Среди продуктов, используемых в качестве добавок к полимерам, пластификаторы доминируют и составляют более половины от общего

объем их производства. В 2003 г. общеевропейский объем потребления добавок к полимерам составил 2.3 млн.т, пластификаторов - 1.3 млн.т. Емкость рынка пластификаторов определяется их потреблением в производстве пластиков ПВХ. Доля пластификаторов, используемых для производства ПВХ изделий, составляет около 80%. Известно более 300 пластификаторов различных видов, из них около 50 находят промышленное применение. [351].

Фталатные пластификаторы отличаются достаточно большим многообразием спиртовой составляющей. Для их производства используют линейные и разветвленные первичные спирты C_4-C_{13} . Около 80% (и более) производимых пластификаторов всех видов приходится на фталаты - C_8-C_{10} , остальное составляют фталаты других спиртов, а также тримеллитаты, адипинаты и др. Отказ многих производителей от использования токсичного ди(2-этилгексил)фталата позволил перераспределить рынок в сторону других спиртовых составляющих.

По методике [352] был синтезирован образец пластификатора. Основные характеристики полученного продукта приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1.

Основные характеристики пластификатора

Параметр	Значение
Внешний вид	Вязкая жидкость светло-желтого цвета
Состав спиртовой группы, %	
втор- C_{12}	20
втор- C_{13}	60
втор- C_{14}	20
Содержание основного вещества, %	98.7
Плотность, г/см ³	0.952
Содержание воды, %	0.05

Тестирование полученного пластификатора в ЦИиР ОАО «ДОС» в процессах получения блочного пластифицированного органического стекла марки ТОСП-У ТУ 2215-271-05757593-2001 «Стекло органическое крупногабаритное» показало возможность замены используемого в настоящий момент пластификатора дибутилфталата по ГОСТ 8728-88 без снижения свойств готовой продукции со значительным снижением дозировки (приложение П2).

7.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КАТЕХОЛА ПРИ СИНТЕЗЕ 1,3,2-БЕНЗОДИОКСАБОРОЛА (КАТЕХОЛБОРАНА)

Катехол имеет широкое применение как реактив при проявке фотоматериалов, краситель при глубоком окрашивании галантерейных кож и мехов. Используется для получения адреналина и его аналогов, ализарина (служит преимущественно в производстве полиграфических и художественных красок), гваякола (производство душистых веществ: ванилина, санталидола, эвгенола и изоэвгенола; лекарственных препаратов папаверина и фтивазида; как отдушка в пищевой и парфюмерной промышленности).

Применение катехола при производстве фармацевтических препаратов накладывает дополнительные требования к чистоте используемого продукта.

На основании разработанной технологии получения катехола и гидрохинона на укрупненной лабораторной установке была наработана опытная партия в объеме 50 г товарного катехола. Исследования проведенные ЦЛ ОАО «Авиабор» показали, что опытная партия по характеристикам соответствует нормативной документации (ТУ 6-09-4025-83). На основе опытной партии катехола был проведен лабораторный синтез 1,3,2-бензодиоксиборола (катехолборана), качественные показатели которого соответствуют требованиям, предъявляемым для синтеза

биологически активных веществ по реакции кросс-сочетания Судзуки.
(приложение ПЗ).

ГЛАВА 8 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

В качестве исходных реактивов в кинетических и балансовых экспериментах были использованы следующие вещества: бутанол-2 марки «ч.»; метанол марки «ч.»; 2-метил-пропанол-2 марки «ч.»; этанол марки «ч.»; ацетон марки «ч.»; бутанол-1 марки «ч.»; пентанол-1 марки «ч.»; ацетонитрил марки «ч.» метилэтилкетон марки «ч.д.а.»; пероксид водорода марок «о.с.ч.» и «техн.»; н-бутан марки «техн.»; 2-метил-пропанол-1 марки «ч.»; уксусная кислота марки «ч.»; толуол марки «х.ч.»; о-ксилол марки «х.ч.»; м-ксилол марки «х.ч.»; п-ксилол марки «х.ч.»; изопропилбензол марки «ч.»; н-пентан марки «х.ч.»; н-гексан марки «х.ч.»; н-гептан марки «х.ч.»; н-октан марки «х.ч.»; н-нонан марки «х.ч.»; н-декан марки «ч.»; н-ундекан марки «ч.»; н-додекан марки «ч.»; н-тридекан марки «ч.»; фенол марки «ч.»; гидрохинон марки «о.с.ч.»; катехол марки «ч.»

Тетрабутоксититан марки «х.ч.», тетраэтоксисилан марки «х.ч.», тетра-н-пропиламмоний гидроксид марки «х.ч.» использовали без дополнительной обработки.

Аммиак водный марки «техн.», с содержанием основного вещества не менее 25.0%; бензол марки «х.ч.»;

Деионизированная вода соответствует требованиям ГОСТ 6709-72

8.1 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Методика приготовления порошкообразного силикалита титана

Расчетное количество ТЭОС помещали в стеклянный реактор емкостью 300 мл, в котором с помощью азота создавали инертную атмосферу, добавляли при перемешивании необходимое количество ТБОТ и образо-

вавшуюся смесь охлаждали до 1.0°C. Далее при интенсивном перемешивании при этой же температуре добавляли расчетные количества 20-25% раствора ТПАГ и деионизированной воды.

С целью завершения гидролиза и для отгонки образовавшегося этанола реакционную смесь нагревали вначале до 80°C, а затем выдерживали в течение 1 часа при 95°C. Отогнанный водно-этанольный азеотроп замещали таким же объемом деионизированной воды. Содержание этанола в реакционной массе после отгонки контролировали хроматографическим методом.

Далее синтезированный золь переносили в 600 мл автоклав и в течение 120 мин нагревали до температуры 170°C, а затем выдерживали при этой температуре в течение заданного опытом времени. После охлаждения образовавшейся суспензии силикалита титана полученное твердое вещество из сильноосновного маточного раствора, содержащего примеси ТПАГ, промывали до нейтральной реакции, сушили в течение 12 ч при 120°C под вакуумом, после чего прокачивали на воздухе в течение 6 ч в муфельной печи при заданной температуре.

Методика приготовления образцов формованного силикалита титана (ДП-1)

Образцы формованного силикалита титана готовили следующим образом. Порошок силикалита титана с размером частиц 200-400 нм смешивали с тонко измельченным гипсом и гидравлической добавкой (смесь силиката кальция, оксида алюминия, железа и кремния). К полученной сухой смеси добавляли воду в количестве, необходимом для образования пластичной массы. Далее пластичную массу тщательно перемешивали в скоростном смесителе в течение 5-7 минут и формовали с получением гранул цилиндрической формы необходимого размера. Полученные гранулы сушили при заданной температуре 30-40°C в течение 5-6 часов.

Методика приготовления образцов капсулированного в полимерной матрице силикалита титана (ДП-2)

Методика приготовления капсулированного силикалита титана несколько отличается при использовании физических и химических порообразователей:

1. Приготовление капсулированного силикалита титана с физическими порообразователями.

Расчетное количество гранул полимера смешивали с физическим порообразователем (н-декан или н-ундекан) и нагревали до температуры набухания полимера (120-140°C). В получившуюся пасту, направляемую в экструдер, добавляли расчетное количество порошка силикалита титана. В активных зонах экструдера происходит дальнейший нагрев смеси, перемешивание и распределение дисперсной фазы в непрерывной, испарение порообразователя. На выходе из экструдера смесь проходит через формующую головку с образованием гранул цилиндрической формы.

2. Приготовление капсулированного силикалита титана с химическими порообразователями.

Гранулы полимера подаются в экструдер, предназначенный для компаундирования полимеров с наполнителями и добавками и снабженный дозатором для порошков, где нагреваются до температуры плавления (160-180°C). Порошкообразный силикалит титана и порообразователь через дозаторы для порошков подается в зону нагрева экструдера. В активных зонах экструдера происходит перемешивание и распределение дисперсной фазы в непрерывной, разложение порообразователя с выделением газообразных продуктов термического превращения. На выходе из экструдера смесь проходит через формующую головку с образованием гранул цилиндрической формы.

Методика приготовления катализатора для окисления фенола, отличается тем, что гранулы полимера смешивали с толуолом, нагревали до

температуры 90⁰С и давали полимеру набухнуть, перемешивали в течение 30 минут и подавали на экструдирование совместно с силикалитом титана.

Каждая из описанных стадий заканчивается сушкой полученной каталитической системы, которая осуществляется при температуре 80-90 °С в течение 5-6 часов. Укрупненные гранулы подвергались измельчению с получением частиц необходимого размера для каждого конкретного эксперимента.

Исследование структуры, химического состава и морфологии катализаторов

Для характеристики структуры и морфологии образцов порошкообразного и формованного силикалита титана (TS-1) использовали ИК-спектроскопию, порошковую рентгенографию и сканирующую электронную микроскопию

ИК-спектры образцов порошкообразного силикалита титана и формованного были записаны на воздухе при комнатной температуре на спектрометре Perkin-Elmer 221 в таблетках KBr в области 400-4000 см⁻¹.

Рентгенограммы образцов порошкообразного силикалита титана снимали на дифрактометре Shimadzu LAB XRD-6000 (Cu-K_α, Ni-фильтр, напряжение 30кВ, ток 30мА) при непрерывном вращении кюветы с образцом. Скорость движения счетчика 2 град⁻¹, съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов 2θ=5-80⁰. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке PDF-4.

Изучение внешней поверхности и химического состава образцов порошкообразного силикалита титана и формованных катализаторов выполнено на электронном микроскопе Hitachi S-2500 с системой микроанализа INCA Energy (Oxford Instruments). На исследуемые частицы предварительно с помощью вакуумной установки напылялся слой золота для устранения возникновения поверхностного заряда и предохранения от теплового разрушения в процессе сканирования. Диапазон исследуемых увеличений

2000-15000 раз. Статические исследования проводились с использованием программы OriginPro 7.0, исходя из снимков не менее, чем в 250 частиц.

Оценка однородности распределения частиц силикалита титана в полимерной матрице проводилась методом тонких пленок на оптическом микроскопе Axioskop 40A Pol (Carl Zeiss).

Концентрацию кислотных центров на поверхности формованного силикалита титана определяли методом хемосорбции аммиака образцом катализатора. Перед испытанием образцы катализатора предварительно просушивались при температуре 80⁰С и помещались в вакуумный эксикатор. Эксикатор вакуумировали до остаточного давления 10 мм.рт.ст, а затем подавали газообразный аммиак. Образцы катализатора выдерживали в течение 24 часов при постоянной температуре 20⁰С. Концентрацию кислотных центров определяли по увеличению массы испытуемого образца.

Определение удельной поверхности образцов формованного силикалита титана ДП-1 проводили согласно методике, приведенной в [353,354], по адсорбции бензола динамическим методом.

Прочность гранул формованного ДП-1 определяли с помощью прибора Testometric WinTest analysis M350-10AT. Тест на истирание формованного катализатора проводили согласно стандартной методике [355].

Методика определения общего титана в силикалите титана

Кремний удаляли путем обработки образца силикалита титана фтористоводородной кислотой с последующим прокаливанием. Остаток переводили в раствор путем сплавления с калием кислым серноокислым и последующим растворением в воде. В полученном растворе титан определяли методом, основанным на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с диантипирилметаном в солянокислой среде и измерении светопоглощения полученного раствора при длине волны $\lambda=395\text{нм}$.

8.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ И БАЛАНСОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Описание методики экспериментов по изучению процесса окисления н-бутана пероксидом водорода в периодических условиях

Изучение процесса окисления н-бутана проводили на лабораторной установке, показанной на рисунке 8.1. На аналитических весах взвешивали пустой дозатор 3 н-бутана. Затем его захлаживали смесью снега с солью и вакуумировали. После этого дозатор 3 подсоединяли к баллону с н-бутаном, заполняли его, снова взвешивали. По разности весов определяли массу н-бутана в дозаторе. На основании полученной массы н-бутана, рассчитывали загрузки основных компонентов (растворителя, пероксида водорода и катализатора). Растворитель, пероксид водорода и катализатор загружали в реактор периодического действия 1, снабженный рубашкой. Реактор закрывали крышкой, присоединяли к манометру, захлаживали смесью снега с солью.

После вакуумирования к реактору присоединяли дозатор 3 и передавливали н-бутан в реактор. Дозатор взвешивали и по разности весов находили точную навеску н-бутана загруженного в реактор.

Включали магнитную мешалку и подавали в рубашку теплоноситель из термостата. С момента начала термостатирования фиксировали время начала эксперимента. Через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание метилэтилкетона и пероксида водорода.

Отбор проб из реактора производили в специально приготовленные ампулы через стальной капилляр. В ампулы для анализа на метилэтилкетон заливали 10 мл водного раствора метанола, а для анализа на пероксид водорода 10 мл "ледяной" уксусной кислоты.

Отобранные пробы анализировали на содержание метилэтилкетона (хроматографический анализ) и на содержание пероксида водорода (йодометрическое титрование).

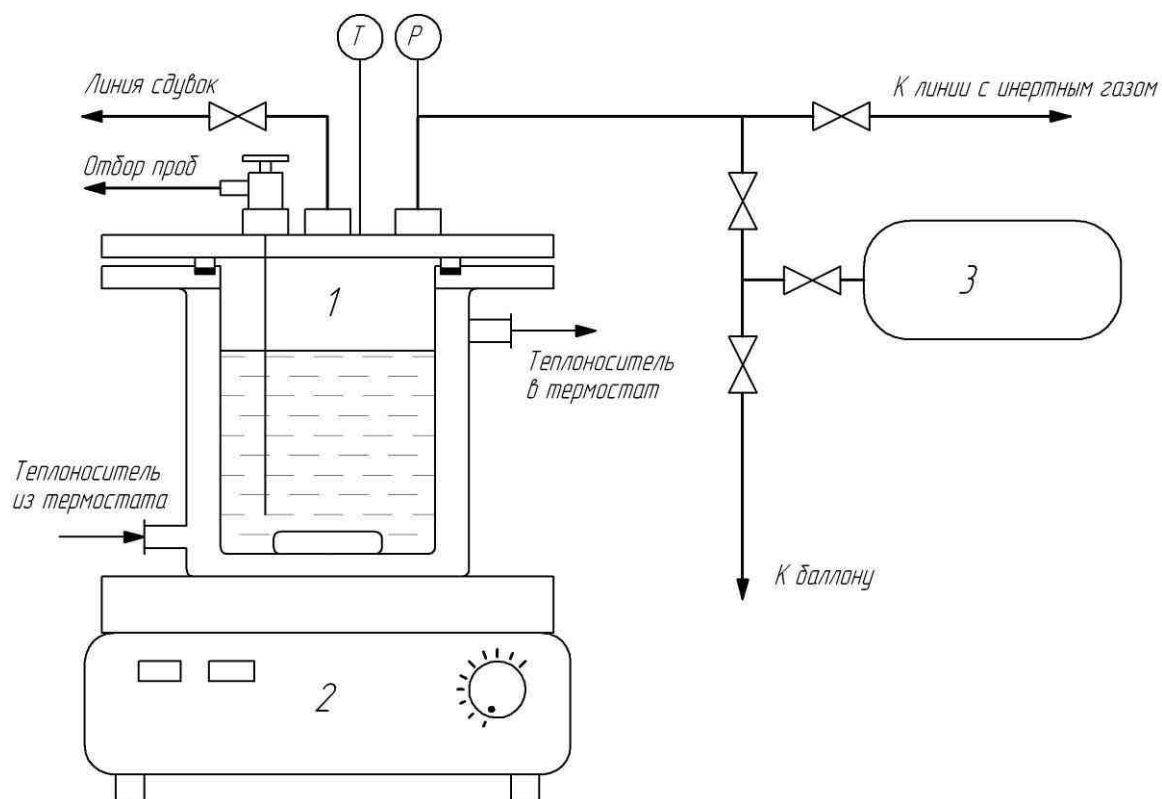


Рисунок 8.1. Установка для экспериментов по изучению процесса окисления *n*-бутана пероксидом водорода (1- реактор; 2-магнитная мешалка; 3-дозатор)

Перемешивание реакционной массы осуществляли магнитной мешалкой, число оборотов которой оставалось постоянным во всех экспериментах (850 об/мин).

Описание методики экспериментов по изучению процессов окисления *n*-алканов C_6-C_{14} и фенола пероксидом водорода в периодических условиях

Исследование процессов окисления проводили на лабораторной установке периодического действия - стеклянном реакторе с рубашкой, обратным холодильником и термометром (рис.8.2) Перемешивание реакционной массы осуществлялось магнитной мешалкой, число оборотов ко-

торой оставалось постоянным во всех экспериментах (850 об/мин) и соответствовало протеканию реакций в кинетической области.

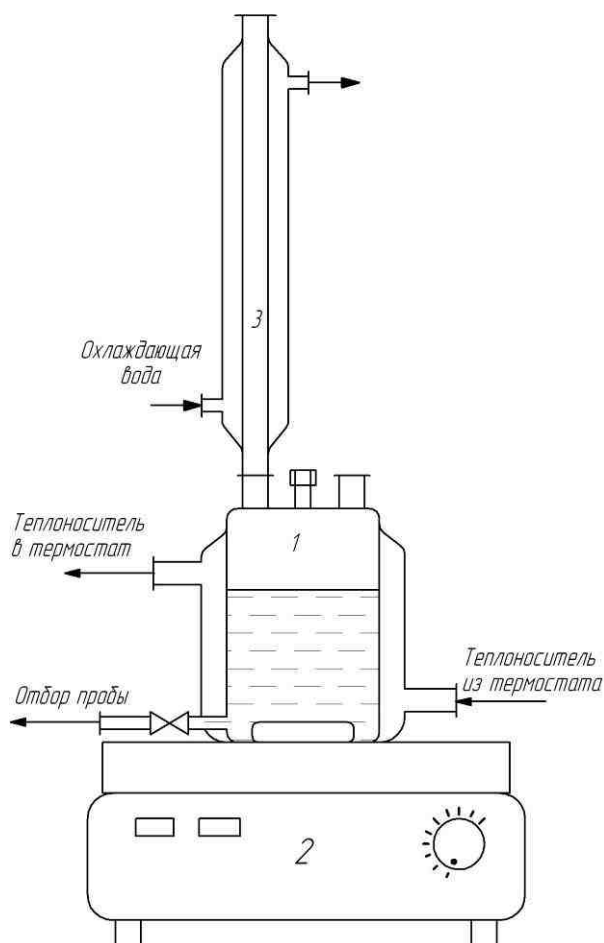


Рис. 8.2. Лабораторная установка для изучения процесса окисления н-алканов водным раствором пероксида водорода (1 – реактор; 2 – магнитная мешалка; 3 – обратный холодильник)

Расчетные количества катализатора – порошкообразного силикалита титана (TS-1), растворителя, н-алкана или фенола помещали в реактор, после этого включали магнитную мешалку и термостатировали реактор до заданной температуры. В момент введения в реактор расчетного количества водного раствора пероксида водорода фиксировали время начала реакции.

Через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание органических компонентов и пероксида водорода в реакционной смеси.

Описание методики экспериментов по изучению процессов окисления н-алканов C₄, C₆-C₁₄ и фенола пероксидом водорода в непрерывных условиях

Исследование процесса окисления н-алканов водным раствором пероксида водорода в непрерывных условиях проводили в интегральном реакторе близком к модели идеального вытеснения со стационарным слоем формованного силикалита титана на лабораторной установке, приведенной на рис. 8.3.

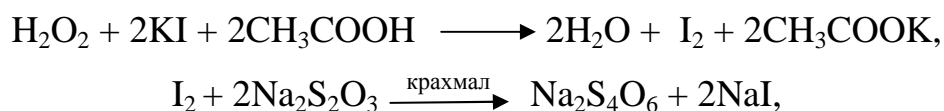
Расчетные количества растворителя, н-алкана и водного раствора пероксида водорода помещали в исходную емкость, и термостатировали до заданной температуры. Далее начинали подачу исходной смеси в реактор с постоянной объемной скоростью. После прокачки через слой катализатора смеси в объеме 4-5 объемов реактора начинали отбор проб на анализ. Отбирали 3-4 пробы реакционной смеси.

Эксперименты для разработки кинетической модели процесса окисления н-алканов водным раствором пероксида проводили в реакторе, представленном на рис. 8.3 с меньшей массой (слоем) катализатора, обеспечивающим степень превращения н-алкана не более 5-12%.

8.3 МЕТОДИКА АНАЛИЗА РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

Методика определения пероксида водорода

Определение пероксида водорода проводили йодометрическим титрованием, используя крахмал в качестве индикатора:



В две колбы емкостью 250 мл помещали пробу анализируемого вещества. Массу пробы определяли по разности весов колбы с пробой и

пустой. Взвешивание проводили на аналитических весах с точностью 0.0002 г. К навескам приливали по 10 мл «ледяной» уксусной кислоты и по 2 мл 50% водного раствора йодида калия. Пробы выдерживали в темноте в течение 20 мин и титровали стандартным водным раствором тиосульфата натрия (0.1н) с использованием свежеприготовленного раствора крахмала. Параллельно проводили холостой опыт.

Содержание H_2O_2 (масс. %) вычисляли по формуле:

$$X_{H_2O_2} = \frac{1.70 \cdot (V - V_x) \cdot K \cdot C}{g},$$

где $1.70 = \frac{34.0 \cdot 100}{2 \cdot 1000}$ – комплекс констант, включающий молекулярную массу H_2O_2 (34.0), фактор эквивалентности (2), коэффициент приведения навески анализируемого вещества к 100 г и коэффициент перевода cm^3 в литры (1000). Из двух параллельных определений находили среднее содержание H_2O_2 ;

V – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование навески исследуемой смеси, мл.;

V_x – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование холостой пробы, мл.;

C – нормальность стандартного раствора тиосульфата натрия, г-экв/л.;

K – поправка к нормальности раствора тиосульфата натрия;

g – масса анализируемого вещества, г.

Расхождение между результатами параллельных определений не превышает 0.5 % при доверительной вероятности 0.95.

Методика газохроматографического анализа продуктов реакции

Продукты окисления идентифицировали на хроматомасспектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 с колонкой BP1.

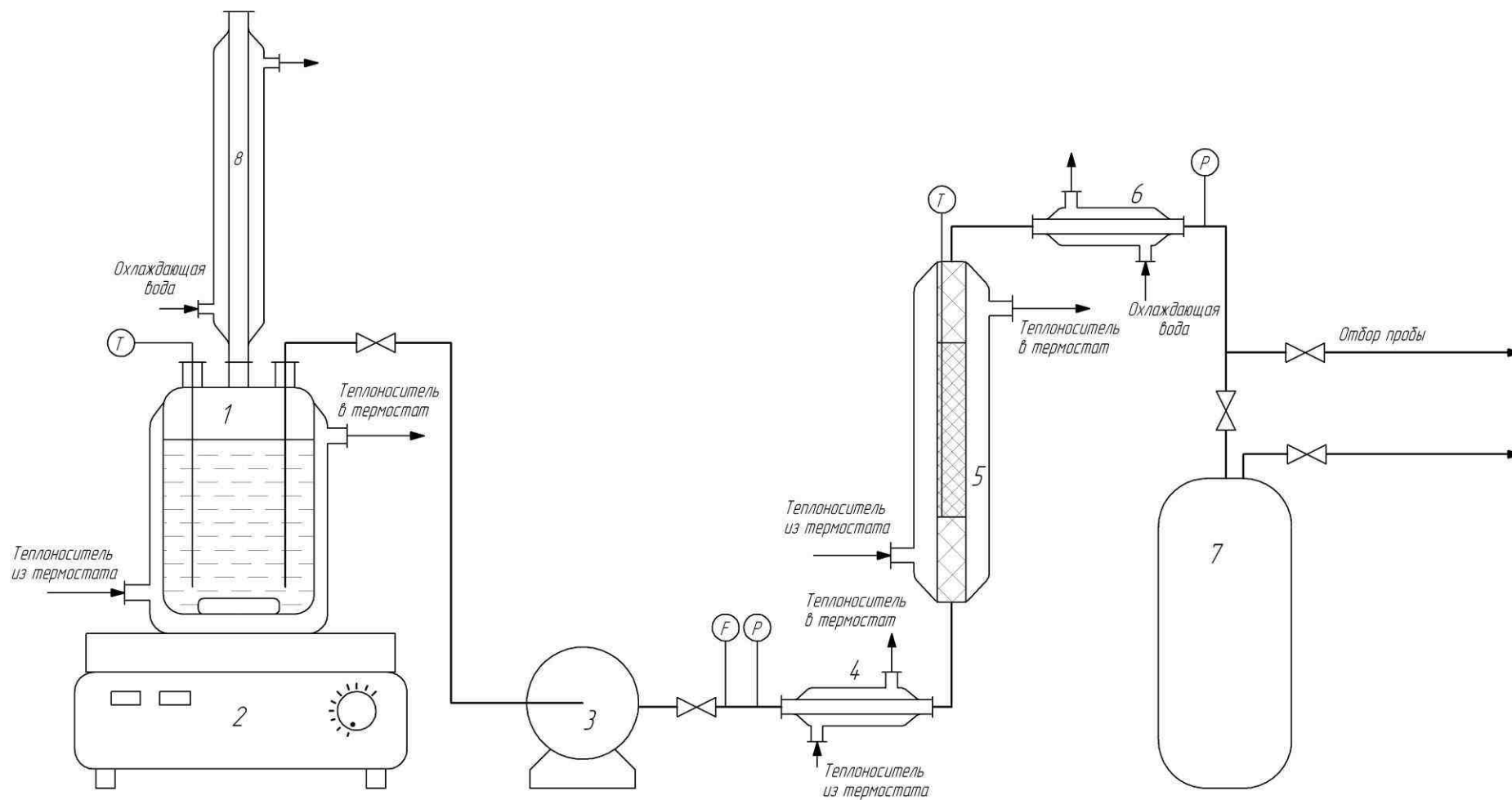


Рис. 8.3. Лабораторная установка непрерывного действия (1 – емкость с исходной смесью, 2 – магнитная мешалка, 3 – насос, 4 – теплообменник-подогреватель, 5 – реактор, 6- обратный холодильник, 7 – приемная емкость)

Газохроматографический анализ продуктов окисления н-бутана выполнялся на хроматографе типа “Цвет 100” с колонкой из нержавеющей стали (2 м × 3 мм). В качестве сорбента применялся Полисорб-1. Детектор пламенно-ионизационный. Режим работы прибора и времена удерживания веществ приведены в таблице 8.1.

Таблице 8.1

Режим работы хроматографа

Параметр	Значение параметра
Температура термостата колонки, °С	140
Температура испарителя, °С	170
Расход газа носителя (N ₂), см ³ /мин	35
Расход воздуха, см ³ /мин	300
Расход водорода, см ³ /мин	30
Время удерживания веществ, с:	
Бутан	5
Метанол	50
Метилэтилкетон	300

Анализ компонентов реакционных смесей после окисления углеводородов C₆-C₁₄ проводили методом ГЖХ на хроматографе “Хромос ГХ-1000” с металлической колонкой (3 м×3 мм), в качестве неподвижной жидкой фазы использовали Reoplex 4000 на носителе Хроматоне N-AW. Детектор пламенно-ионизационный. Относительное среднее квадратичное отклонение – 0.07-0.12 %, чувствительность метода – 0.001 %. скорость его потока через колонку варьировалась от 15 до 30 мл/мин в зависимости от типа н-алкана. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживались 250°С и 60-90 °С соответственно для ряда н-алканов C₆-C₉; 250°С и 135 °С соответственно для ряда н-алканов C₁₀-C₁₈.

Анализ компонентов реакционной смеси окисления фенола проводили методом ГЖХ на хроматографе “Хромос ГХ-1000” с капиллярной колонкой VB-5 (30 м, d = 0.32 мм, d_f = 0.5 мкм). Детектор пламенно-

ионизационный. Газ-носитель – гелий. Давление газа носителя 0.8 атм. Температуры испарителя и термостата колонок поддерживались 250 °С и 150 °С соответственно.

Показано, что основными продуктами жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола пероксидом водорода являются соответствующие вторичные гидроксиды или оксозамещенные соединения, причем изомерия образующихся соединений определяется только различным положением в углеродной цепи гидроксильной или карбонильной группы, соответственно. В качестве побочного продукта обнаружен кислород, образующийся в результате разложения пероксида водорода.

Типичная хроматограмма реакционной смеси при окислении *n*-додекана представлена на рисунке 8.4. Аналогичная картина наблюдается при окислении других *n*-алканов C₆-C₁₈.

Содержание воды в органической фазе при исследовании равновесий жидкость-жидкость определяли на хроматографе типа “Цвет 100” со стеклянной колонкой (1 м × 3 мм), в качестве сорбента применялся апиезон R, нанесенный в количестве 15% масс на фторопласт-4. Детектор - катарометр. Газ-носитель – азот, скорость его потока через колонку равна 30 мл/мин. Суммарная погрешность анализа ± 5 % отн.

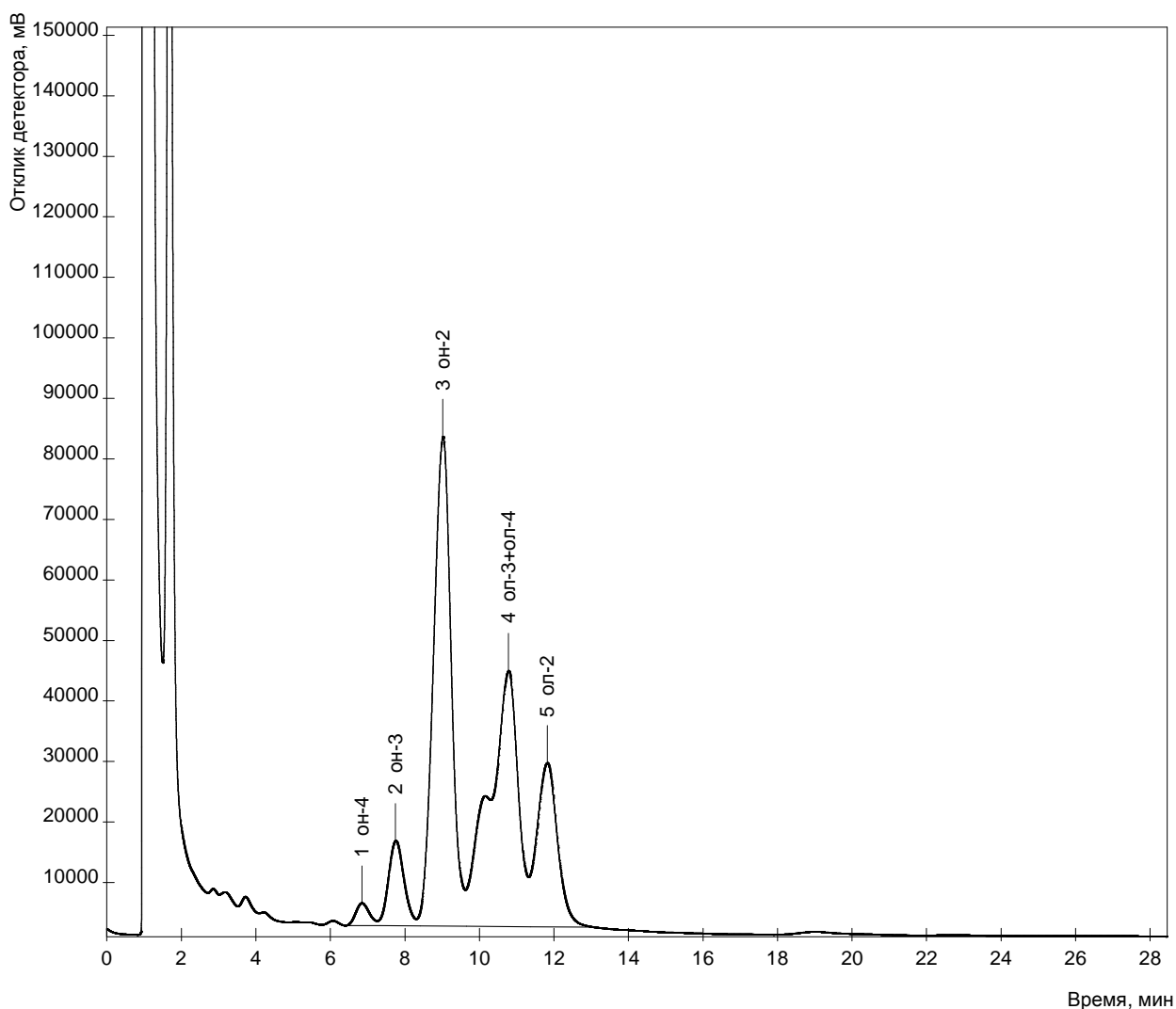


Рис. 8.4. Хроматограмма реакционной смеси после окисления н-додекана (1-додеканон-4; 2- додеканон-3; 3- додеканон-2; 4-додеканол-4+додеканол-3; 5- додеканол-2)

8.4 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ КЕТОНОВ

Исследование процесса гидрирования кетонов в спирты проводили в металлическом лабораторном реакторе со съемной крышкой и рубашкой, оборудованном датчиками измерения давления и температуры. Перемешивание реакционной массы осуществлялось с помощью магнитной мешалки.

Процесс гидрирования осуществляли следующим образом. Расчетные количества смеси спиртов и кетонов помещали в реактор объемом 250 мл, к смеси добавляли расчетное количество катализатора. Исходную смесь отбирали на хроматографический анализ. Далее герметично фиксировали крышку реактора, продували реакцию азотом. После продувки в реакторе создавали расчетное давление водорода. Далее реакцию нагревали до температуры синтеза, фиксировали давление в реакторе и изменение давления в процессе гидрирования. После прекращения падения давления водорода переключали термостат в режим охлаждения, реакцию продували азотом, смесь продуктов реакции отбирали на хроматографический анализ. Лабораторная установка гидрирования кетонов приведена на рисунке 8.5.

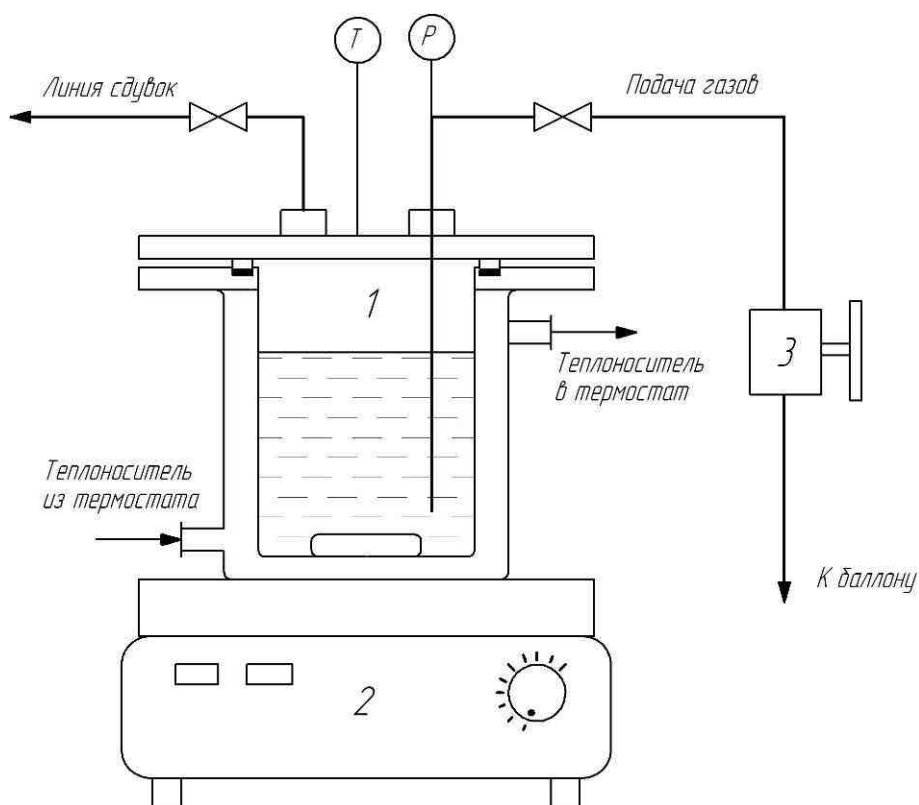
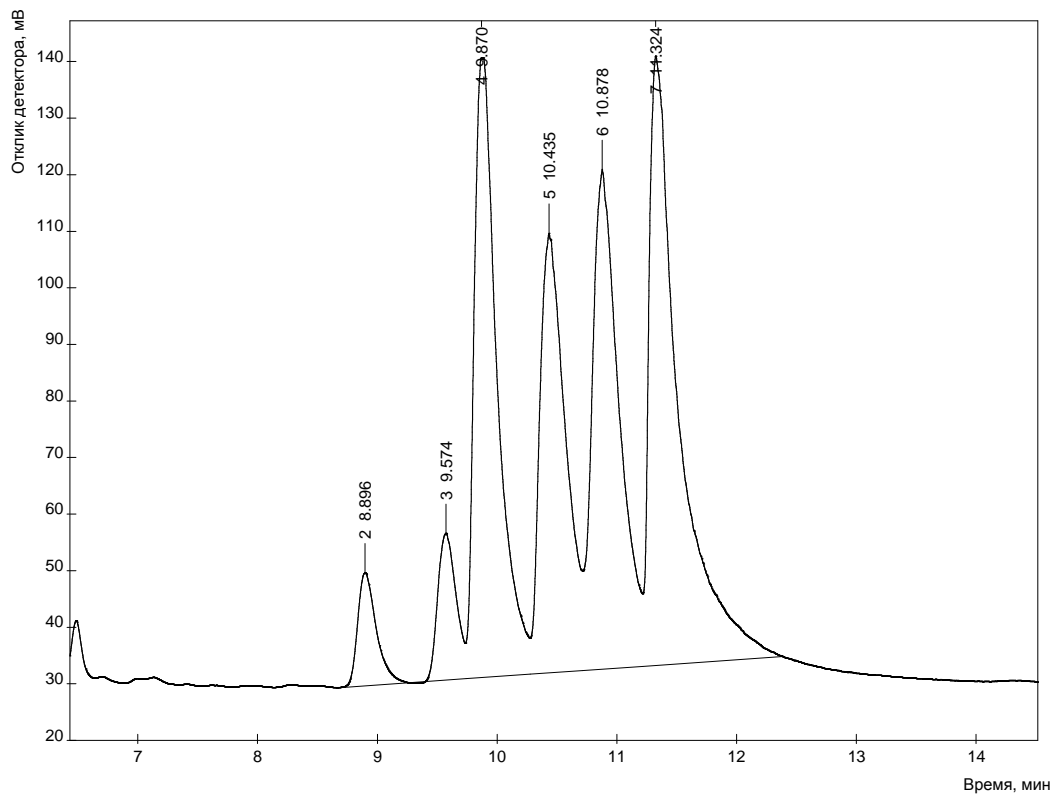
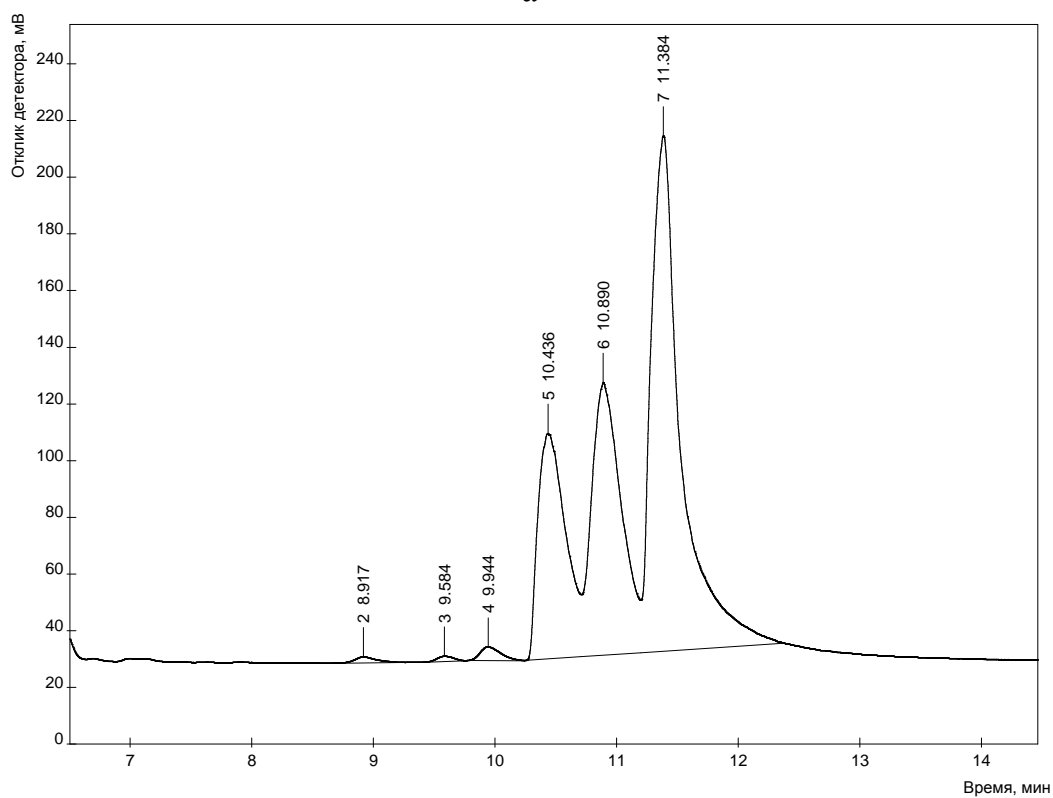


Рис. 8.5. Лабораторная установка для исследования процесса гидрирования кетонов (1 – металлический реактор с рубашкой, 2 – магнитная мешалка; 3 – редуктор)

Типичные хроматограммы реакционной массы до и после гидрирования приведены на рисунке 8.6.



а



б

Рис. 8.6. Хроматограммы реакционной массы до процесса гидрирования (а) и после процесса гидрирования (б)

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 C₁₀-C₁₄ (ДП-1). Разработаны два типа систем на основе силикалита титана, капсулированном в высокопористых полимерных носителях, применительно к процессам окисления n-алканов C₄-C₉ (ДП-2) и фенола (ДП-3), с использованием различных типов порообразующих 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 вос-

производить 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 разработанных гетерогенных катализаторах. Оптимизация процессов получения МЭК, ВЖС фракций C_6-C_9 и $C_{10}-C_{13}$, 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_6-C_9 и $C_{10}-C_{13}$, 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sampat B.G. Methyl ethyl ketone-A techno-commercial profile // Chemical Weekly. 2011. July 5. P.198-201.
2. Arora D., Sharma M. Methyl ethyl ketone-A techno-commercial profile // Chemical Weekly. 2010. April 27. P.189-194.
3. Гущевский А.Б., Колесов М.Л. и др. Современное состояние и перспективы производства метилэтилкетона. Современные проблемы химии и химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1987. вып.8.
4. Process for the continuous manufacture of sec-butyl alcohol: пат. 3040997 Германия № 19803040997; заявл. 30.10.1980; опубл. 19.05.1982.
5. Process for preparing sec-butyl alcohol and sec-butyl tert-butyl ether: пат. 4408085 США № 06/372,803; заявл. 28.04.1982; опубл. 04.10.1983.
6. Process for the production of secondary alcohols: пат. 4358626 США № US 06/290,491; заявл. 06.07.1981; опубл. 09.11.1982.
7. Petrus L., Deroo R. W., Stamhuis E. J., Joosten G. E. Kinetics and equilibria of the hydration of linear butenes over a strong acid ion-exchange resin as catalyst // Chemical Engineering Science. 1986. 41(2). P.217-226.
8. Heteropolyacid catalyst: пат. 5684216 США № 08/505,673; заявл. 21.07.1995; опубл. 04.11.1997.
9. Process and catalyst for olefin hydration: пат. 4329520 США № 06/238,842; заявл. 27.02.1981; опубл. 11.05.1982.
10. Способ получения алифатических насыщенных кетонов: пат. 482434 СССР № 1878442/23-4; заявл. 02.02.1973; опубл. 30.08.1975.
11. Азизов М.А., Каримов Р.Х. и др. Превращение спиртов в карбонильные соединения на катализаторе Д-53 // Химическая промышленность. 1982. №10. С.7-12.
12. Способ получения метилэтилкетона: пат. 107485 СССР № 3515479/23-04; заявл. 26.11.1982; опубл. 23.02.1984.
13. Ketones // Hydrocarbon Processing . 1979. 59. №11. P.182-189.

14. Preparation of methyl ethyl ketone: пат. 4075128 США № 05/745,504; заявл. 26.11.1976; опубл. 21.02.1978.
15. Способ получения метилэтилкетона: пат. 960160 СССР № 2857295/23-04; заявл. 20.12.1979; опубл. 23.09.1982.
16. Моисеев И.И. Окисление и окислительное сочетание.// Журнал ВХО им .Д.И.Менделеева. 1977. 22. №1. С.30-48
17. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, пер. англ. М.: Мир, 1973. 286 с.
18. Smidt J., Jira R. et al. Katalytische umsetzungen von olefinen an platinmetall-verbindungen das consortium-verfahren zur herstellung von acetaldehyde // Angewandte Chemie. 1959. v.71. №5.P.176-182.
19. Smidt J. Wacker can make acetone, MEK // Chemical and Engineering News. 1963. v.41. №27. P.50-51.
20. Smidt J., Krekeler H. Neue Herstellungsverfahren für Aceton und Methyläthylketon // Erdol und Kohle. 1963.v.16. № 6. P.560-563.
21. Способ получения карбонильных соединений: пат. 472928 СССР № 1804499/23-04; заявл.03.07.1972; опубл. 05.06.1975.
22. Тимофеев В.С., Серебрилов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1992. 431с.
23. Method of preparing acetaldehyde: пат. 1502818 Великобритания № 1975001997119750513; заявл.13.05.1975; опубл. 01.03.1978.
24. Черных С.П. и др. //Химическая промышленность. 1983. №1. с.38-44.
25. Method of manufacturing acetone or methyl ethyl ketone: пат. 0068866 ЕПО № 19820303361; заявл.28.06.1982; опубл. 05.01.1983.
26. Oxidation of olefins: пат. 3668257 США № 570,745; заявл.08.07.1966; опубл. 06.06.1972.
27. Process for manufacturing supported bimetallic catalysts useful for the heterogeneous phase oxidation of olefins to ketones: пат. 4155879 США № 05/838,269; заявл.30.09.1977; опубл. 22.05.1979.

28. Norman J.G., Kolari H.J. Strength and trans influence of the rhodium-rhodium bond in rhodium (II) carboxylate dimmers // Journal of the American Chemical Society. 1978. vol. 100. №3. P.791-799.
29. Strasak M., Majer I. Extrathermodynamic free energy relationships in the oxidation of alkenes by thallic salts.7.Selectivity in the oxidation of branched alkenes by thallic salts // J.Org.Chem. 1980. 45. №18. P.3580-3584.
30. Катализатор для жидкофазного окисления олефинов в карбонильные соединения: пат. 700973 СССР № 2533578/04; заявл.12.09.1977; опубл. 15.12.1994.
31. Катализатор для окисления этилена в ацетальдегид или бутилена в метилэтилкетон: пат. 822417 СССР № 2792355/04; заявл.04.07.1979; опубл. 30.11.1994.
32. Катализатор для окисления н-бутилена в метилэтилкетон и способ его приготовления: пат. 1669109 СССР № 4720922/04; заявл.20.07.1989; опубл. 20.01.1995.
33. Process for the production of methyl ethyl ketone: пат. 2077549 Канада № 1991/013852; заявл.03.05.1991; опубл. 06.09.1991.
34. Moro-Ока J., Takita J. // Some theoretical problems of catalysis; research reports.: University of Tokyo Press, 1973. №1. P.95.
35. Катализатор для окисления н-бутилена в метилэтилкетон и способ его приготовления: пат. 1584200 СССР № 4293188/04; заявл.03.08.1987; опубл. 30.11.1994.
36. Methyl-ethyl ketone producing method: пат. 2007055608 WO № 2005/000551; заявл.08.11.2005; опубл. 18.05.2007.
37. Catalytic oxidation of chain olefin in presence of oxygen using palladium compound and polyoxyanion as active component: пат. 5103064 США № 07/578,591; заявл.07.09.1990; опубл. 07.04.1992.
38. Способ получения метилэтилкетона: пат. 583117 СССР № 2350431; заявл.23.04.1976; опубл. 05.12.1977.

39. Катализатор и способ получения метилэтилкетона: пат. 2230612 РФ № 2003109070/04; заявл.31.03.2003; опубл. 20.06.2004.
40. Olefin oxidation catalyst system: пат. 4723041 США. № 06/846,554; заявл.31.03.1986; опубл. 02.02.1988.
41. Olefin oxidation catalyst system: пат. 4853357 США № 07/103,442; заявл.31.03.1986; опубл. 02.02.1988.
42. Minachev K.M. et al. Catalytic properties of a PdCl₂·CuCl₂/zeolite system in the oxidation of C₂-C₄ olefins to carbonyl compounds // Russian Chemical Bulletin.1982.31.№1.P.124-128.
43. Катализатор для окисления олефинов в альдегиды и кетоны: пат. 680533 СССР № 2506187/23-04; заявл. 11.07.1977; опубл. 23.08.1980.
44. Catalysts for the production of carbonyl compounds: пат. 3993593 США № 05/414,777; заявл.12.11.1973; опубл. 23.11.1976.
45. Izumi Y., Fujii Y. et al. The carbon-supported palladium-vanadyl sulfate-sulfuric acid catalyst system for heterogeneous wacker reactions// Journal of Catalysis.1984. 85. P.284-286
46. Process For The Manufacture Of Aldehydes And Ketanes: пат. 876024 Великобритания № 8858; заявл.04.01.1957; опубл. 01.01.1958.
47. Takita T., Moro-Oka J., Azaki A. Catalytic oxidation of olefins over oxide catalysts containing molybdenum: VI. Kinetics of propylene oxidation to form acetone over SnO₂-MoO₃// Journal of Catalysis. 1978.52. №1.P.95-101.
48. Химическая промышленность США / под ред. Коренькова Г.Л. – М.: НИИТЭХИМ. 1972.
49. Saunby I.B., Kiff B.W. Liquid-Phase Oxidation–Hydrocarbons to Petrochemical // Hydrocarbon.Process.1976.55.№11.P.247-252.
50. Chromium halogenated coordination complexes for the oxidation of butane to methylethylketone: пат. 4970348 США № 07/432,266; заявл. 06.11.1989; опубл. 13.11.1990.
51. Alkane oxidation catalysts: пат. 4803187 США № 07/076,570; заявл. 20.07.1987; опубл. 07.02.1989.

52. Ploder W.H. Isomerization of isobutyraldehyde on Eta-Alumina.// Journal of Catalyst.1971.23. P.358-364
53. Verfahren zur Herstellung von Ketonen durch Isomerisierung von Aldehyden: пат. 3384668 Германия № 1965E0030024; заявл. 01.09.1965; опубл. 12.01.1967.
54. Способ получения метилэтилкетона: пат. 825491 СССР № 2762587; заявл. 03.05.1979; опубл. 30.04.1981.
55. Isomerization of aldehydes to ketones: пат. 4329506 США № 06/182,282; заявл.12.08.1980; опубл. 11.05.1982.
56. Способ получения метилэтилкетона: пат. 782297 СССР № 2552716; заявл. 12.12.1977; опубл. 07.02.1984.
57. Bartók M., Sitkei A. et al. Investigation of interactions between metals and adsorbed organic compounds by infrared spectroscopic study of adsorbed CO: I. Infrared study of CO adsorption and desorption on Pt/Cab-O-Sil catalyst // Journal of Catalysis.1981.72. №2.P.236-245.
58. Improvement in or relating to the Production of Methylethylketone from 2,3-butyleneglycol: пат. 584788 Великобритании № 19430004851; заявл. 25.03.1943; опубл. 23.01.1947.
59. Способ получения метилэтилкетона: пат. 1328345 СССР № 3924597/23-04; заявл. 09.07.1985; опубл. 07.08.1987.
60. Preparation of ketones by catalytic reaction of ethylene and aldehydes: пат. 2517732 США № 734,536; заявл. 13.03.1947; опубл. 08.08.1950.
61. Preparation of oxo carbonyl compounds: пат. США 2432287 № 475,279; заявл. 09.02.1943; опубл. 09.12.1947.
62. Ketones by catalytic reaction of olefins with aldehydes: пат. США 2517684 № 734,537; заявл. 13.03.1947; опубл. 08.08.1950.
63. Preparation of ketones: пат. 3865881 США № 05/236,997; заявл. 22.03.1972; опубл. 11.02.1975.

64. Повышение эффективности и совершенствование технологии производства мономеров и растворителей на базе олефинового сырья: Сб. науч. тр./ ВНИИОС. 1983. 159с.
65. Локтев С. М. Высшие жирные спирты / Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзолкин В.В. М.: Химия, 1970. 328с.
66. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley. v.1. 1999.
67. Prakash D. V, Vijaykumar V. M. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of n-valeraldehyde to n-amyl alcohol over a Ru/Al₂O₃ catalyst // Chemical Engineering Science. 2005. 60. P.1881-1887.
68. Shostakovsky M. F., Mikhantyeв B. I., Neterman V. A. Synthesis of the vinyl esters of higher fatty alcohols // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. 1952. vol. 1.3. P.465- 469.
69. Способ получения линейных первичных моноспиртов: пат. 2291848 РФ № 2004100303/04; заявл.10.06.2002; опубл. 10.04.2005.
70. Liquid detergent composition in the form of lamellar droplets containing a deflocculating polymer: пат. 5147576 США № 07/689,124; заявл.22.03.1991; опубл. 15.09.1992.
71. Foamable plastisol composition and method of foaming same: пат. 3432449 США № 571724; заявл.11.08.1966; опубл. 11.03.1969.
72. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч.. ПВХ (Поливинилхлорид). Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка, Пер. с англ под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия, 2007. 728с.
73. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. Пер. англ. 6-го изд. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. СПб.: ЦОП "Профессия", 2010. 1144с.
74. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. М.: Химия, 2000. 232с.
75. Данилов А.М. Присадки к топливам. Разработка и применение в 1996-2000 г.г. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 6. С.43-50.

76. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника, 2002. 64с.
77. Динцес А.И., Дружинина А.В. Синтетические смазочные масла. М: Химия, 1958. 350с.
78. Андреев Г.П. Современные автомобильные моторные масла: учебное пособие. Орел: ОрёлГТУ, 2005. 35с.
79. Musayev K.M. Higher linear olefins in surfactants commercial production // Oil Gas Chemistry. Technologies and equipment 2005. № 2. P. 47-56
80. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть 2. Под ред. Поконовой Ю. В., Емельянова Н. В. // Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2007.1142с.
81. Method of hydrogenating esters: пат. 2091800 № 563000; заявл. 15.09.1931; опубл. 31.07.1937.
82. Catalytic hydrogenation of alicyclic carboxylic acids: пат. 2322098 США № 399928 заявл. 26.06.1941; опубл. 15.06.1943.
83. Process for the production of fatty alcohols: пат. 5364986 США № 08/150,931; заявл. 10.11.1993; опубл. 15.11.1994.
84. Suyenty E. Catalyst in Basic Oleochemicals // Sentosa H., Agustine M., Anwar S., Lie A., Sutanto E. // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis 2007. 2(2-3). P. 22-31.
85. Process for the production of fatty alcohols based on vegetable fats and oils by fractionation: пат. 5672781 США № PCT/EP94/03348; заявл. 27.04.1995; опубл. 09.05.1996.
86. Regeneration of copper chromite hydrogenation catalyst: пат. 4533648 США № 06/602,887; заявл. 23.04.1984; опубл. 06.04.1985.
87. Catalyst for ester hydrogenation: пат. 4113662 США № 05/790,366; заявл. 25.04.1977; опубл. 12.09.1978.
88. Process for preparation of alcohols: пат. 4918248 США № 07/355,292; заявл. 22.05.1989; опубл. 17.04.1990.

89. Process for the hydrogenation of fatty acid methyl ester mixtures: пат. 5043485 США № 07/464,606; заявл. 11.01.1990; опубл. 27.08.1991.
90. Continuous process of producing fatty alcohols: пат. 4259536 США № 06/100,576; заявл. 05.12.1979; опубл. 31.03.1981.
91. Acid-resistant catalysts for the direct hydrogenation of fatty acids to fatty alcohols: пат. 4935556 США № 07/356,476; заявл. 24.05.1989; опубл. 19.06.1990.
92. Acid-resistant copper oxide-chromium oxide catalyst for the hydrogenation of fatty acids and fatty esters: пат. 5206203 № 07/795,491; заявл. 21.11.1991; опубл. 17.04.1993.
93. Preparation of alcohols from carboxylic acid: пат. 2607807 США № 146,150; заявл. 24.02.50; опубл. 19.08.1952.
94. Hydrogenation of carboxylic acids: пат. 4398039 США № 06/264,755; заявл. 18.05.1981; опубл. 09.09.1983.
95. Hydrogenation of carboxylic acids: пат. 4443639 США № 06/264,755; заявл. 13.09.1982; опубл. 17.04.1984.
96. Catalytic hydrogenation of fatty acid: пат. 4104478 США № 05/854,441; заявл. 23.11.1977; опубл. 01.08.1978.
97. Production of alcohols by catalytic hydrogenation of carboxylic acids: пат. 3478112 США № 75,993; заявл. 17.05.1964; опубл. 11.11.1969.
98. Alcohol production by hydrogenation of carboxylic acids: пат. 4777303 США № 06/848,998; заявл. 07.04.1986; опубл. 11.10.1988
99. Catalyzed hydrogenation of carboxylic acids and their anhydrides to alcohols and/or esters: пат. 4985572 США № 07/282,312; заявл. 15.01.1991; опубл. 21.11.1988.
100. Process for the manufacture of high molecular aliphatic alcohols: пат. 2110483 США № 28,557; заявл. 07.07.1934; опубл. 26.06.1935.
101. Kreutzer U. R. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils // J. Am. Oil Chem. Soc. 1984. 61. P.343–348.

102. Лысогор Ю. Г., Манаков М. Н., Бавика В. И., Линчевский Ф. В. Прямое гидрирование кислот фракции C₇-C₉ до спиртов // Нефть и нефтехимия. 1978. № 1. С. 36-37.
103. Stephen M. M. Fatty Alcohols – a review of their natural synthesis and environmental distribution. The Soap and Detergent Association, 2005. P.141.
104. Giraldo L., Camargo G., Tirano J. and Moreno-Pirajan J.C. Synthesis of Fatty Alcohols from Oil Palm Using a Catalyst of Ni-Cu Supported onto Zeolite // E-Journal of Chemistry. 2010. 7(4). P.1138-1147.
105. Verfahren zur Gewinnung olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische: пат.914493 Германия № DE1943R002363D; заявл. 17.01.1943; опубл. 05.07.1954.
106. Method for producing oxygen-containing organic compounds: пат. 889293 Германия № DE1942C002311D; заявл. 20.08.1942; опубл. 09.10.1953.
107. Banks R.L.. Discovery and Development of Olefin Disproportionation // Appl. Ind. Catal. 1984. №3.P.215-274.
108. Freitas E.R. Shell's higher olefin process / C.R. Gum // Chemical Engineering Progress. 1979. 75. P.73-76.
109. Spitzer T. M. Seifen Oele Fette Wachse // ELTM. 1981. №6.P.107-141
110. Production of plasticizers from oxo alcohols of thermally cracked dearomatized catalytically cracked cycle oil: пат. 2854475 США № 582,917; заявл. 07.05.1956; опубл. 11.09.1958.
111. Пат. 3820 Германия // РЖХим. - 1954. - №23. - 50641 П.
112. Production of colorless oxo-alcohol plasticizer esters: пат.2752386 США № 179,376; заявл. 14.08.1950 ; опубл. 26.06.1956.
113. Алексеева К.А. Карбонилирование ненасыщенных соединений / Ганкин В. Ю., Гордина Н.Я., Рудковский Д.М., Трифель А.Г. М.: Химия. 1968.С.80.
114. Hill E., Wilson G., Steinle E. Production, Properties, and Uses of Fatty Alcohol // Ind. Eng. Chem. 1954. 46. P.1917-1921.

115. Wilson G. Fatty Alcohol // J.Am. Oil. Chem. Soc.1954.31. № 11.P.564-568.
116. Chevreul M. Recherches sur les corps gras / Paris .1818.P.161-169
117. Cornils B. Compend. Dtsch. Ges. Mineralolwiss Kohlechem. 1978. №1. P. 463
118. Lemke H. Select best Oxo catalyst cycle // Hydrocarbon Processing.1966. 45.P.148-152.
119. Falbe J. Synthesen mit Kohlenmonoxid / Springer Verlag. Berlin, 1967.С. III
120. Hydroformylation of olefins: пат. 3239569 США № 280,132; заявл. 13.05.1963; опубл. 03.08.1966.
121. Process for preparation of aldehydes and/or alcohols: пат. 988941 Великобритания № GB19610026417; заявл. 20.07.1961; опубл. 04.14.1965.
122. Method for producing oxygen-containing compounds: пат. 953605 Германия № DE1952В020836; заявл.18.06.1952; опубл. 06.12.1956.
123. Cornils B. New Syntheses with Carbon Monoxide // React. Struct. Concepts Org. Chem. Springer. 1980.11.P.1-225. (в книге)
124. Рудковский Д.М. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1969. 14. № 3. 297с.
125. Чатт Дж. и др. Карбонилы металлов и родственные соединения // Карбонилы металлов и родственные соединения. М.: Мир.1964.572с.
126. Абель Е. Карбонилы металлов // Успехи химии.1965.34.№ 6. С.1127-1150.
127. Способ многоступенчатого гидроформилирования олефинов C_6-C_{24} в альдегиды и/или спирты: пат. 2296739 РФ № 2001119312/04; заявл. 13.07.2001; опубл. 04.10.2007.
128. Hydroformylation of olefins: пат. 3239570 США № 293,247; заявл. 08.07.1963; опубл. 03.08.1966.
129. Bicyclic heterocyclic sec- and tert-phosphines: пат. 3400163 США № 468,572; заявл.30.06.1965; опубл. 09.03.1968.

130. Hydroformylation of olefins: пат. 3239571 США № 293,250; заявл. 08.07.1963; опубл. 03.08.1966.
131. Single stage hydroformylation of olefins to alcohols: пат. 3420898 США № 468,573; заявл. 30.06.1965; опубл. 01.07.1969.
132. Single stage hydroformylation of olefins to alcohols: пат. 3440291 США № 493,555; заявл. 06.10.1965; опубл. 04.22.1969.
133. Bicyclic heterocyclic tertiary phosphine-cobalt-carbonyl complexes: пат. 3501515 США № 755,796; заявл. 28.08.1968; опубл. 03.17.1970.
134. Murrer B.A., Russel J.H. Highly dispersed rhodium/polyphospine metal catalysts: Preparation and characterization // Journal of Catalysis. 1983.82.№1.P.171-176.
135. From olefin: пат. 6239318 США № 09/396,210; заявл. 15.09.1999; опубл. 29.05.2001.
136. Рудковский Д.М. Оксосинтез. / Трифель А.Г., Алексеева К.А // Гостоптехиздат, 1963. 51с.
137. Циглер К. в сб. «Перспективы развития органической химии», Издательство ИЛ. 1959. с.139.
138. Improvements in or relating to activation of aluminium: пат. 1155598 Франция № 1155598; заявл. 06.07.1956; опубл. 06.05.1958.
139. Preparation of aluminium trialkyl compounds: пат. 3069450 США № 779,526; заявл. 11.11.1958; опубл. 18.11.1962.
140. Method of oxidizing aluminium alkyls: пат. 2921949 США № 590,845; заявл. 12.06.1956; опубл. 19.01.1960.
141. Production of aluminum trialkoxide and aliphatic alcohols: пат. 3450735 США № 593,698; заявл. 04.11.1966; опубл. 17.06.1969.
142. Purification of organo-aluminum compounds by spray stripping: пат. 3104251 США № 41,399; заявл. 07.07.1960; опубл. 17.09.1963.
143. Mole T., Jeffery E.A. Organoaluminium Compounds. Elsevier, Amsterdam, 1972.

144. Lundeen A., Poe R. Alpha-Alcohols, in J.J. Mc Ketta, W.A. Cunningham (eds.): Encyclopedia of Chemical Processing and Design. vol. 2. Marcel Dekker., New York 1977.465p.
145. Способ получения высокомолекулярных спиртов окислением углеводородов: пат. 106914 СССР № 429780; заявл. 3.04.1948; опубл. 01.01.57.
146. Башкиров А.Н. Синтез высших спиртов жирного ряда методом прямого окисления парафиновых углеводородов // Химическая наука и промышленность. 1956. 1. №3.С.273.
147. Башкиров А.Н. Вестник технико-экономической информации. НИИТЭХим. 1957. №3. 36с.
148. Башкиров А.Н., Камзолкин В.В., Потарин М.М. // ДАН СССР. 1959. 126.С.1282
149. Крюков Ю.Б., Смирнова Р.М., Селезнев В.А., Камзолкин В.В., Башкиров А.Н. // Нефтехимия. 1963. №3. С.238.
150. Березин И.В. Изучение промежуточных реакций жирных кислот и эфиров при жидкофазном окислении парафинов с применением метода меченых атомов. / Л.Г. Березкина, Т.А. Носова // в сборнике «Окисление углеводородов в жидкой фазе», М.: АН СССР.1959.С.101-112.
151. Pritzkow W. About the auto oxidation of ketones // Chem. Ber. 1954. 87. №11. P.1668-1675.
152. Башкиров А.Н., Алентьева. Е.С.// Нефтехимия. 1964.4. С.599.
153. Способ получения высших жирных спиртов: пат. 339537 СССР № 1311520; заявл. 11.03.1969; опубл. 24.05.1972.
154. Способ получения спиртов: пат. 344645 СССР № 1322025; заявл. 17.04.1969; опубл. 07.07.1972.
155. Способ получения высших алифатических спиртов: пат. 567715 СССР № 2118625 заявл. 01.04.1975; опубл. 05. 08. 1977.
156. Способ получения вторичных высших жирных спиртов: пат. 1104127 СССР № 3428358; заявл.11.02.1982; опубл. 23.07.1984.

157. Способ получения высших спиртов: пат. 427917 СССР № 1660848; заявл.24.05.1971; опубл. 15.05.1974.
158. Способ получения высших жирных спиртов: пат. 615058 СССР №2021139; заявл.05.05.1974; опубл. 15.07.1978.
159. Kurata N. Oxidize *n*-Paraffins for sec-alcohols // Hydrocarbon Process. 1978.57.P.145-151.
160. Способ получения высших жирных спиртов: пат. 649698 СССР №1888912; заявл.02.03.1973; опубл. 28.02.1979.
161. Способ получения спиртов: пат. 252951 СССР № 1126188; заявл. 14.01.1967; опубл. 22.09.1969.
162. Kurata N. et al. Monohydric Alcohols // ACS Symp., American Chemical Society Washington, D.C. 1981. 159. P.113-157.
163. Tsuchino M et al. Secondary alcohol ethoxylates // Los Angeles, 196th National Meeting of the American Chemical Society. 1988. P.54.
164. Process for oxidation paraffinic compounds: пат. 20222241 США № 08/037,344; заявл. 25.03.1993; опубл. 25.04.1995.
165. Process for oxidation paraffinic compounds with oxygen: пат. 04699662 ЕПО № 91201835.5; заявл. 12.07.1991; опубл. 05.02.1992.
166. Method and reaction pathway for selectively oxidizing hydrocarbon compounds: пат. 5585515 США № 08/056,577; заявл. 30.04.1993; опубл. 17.12.1996.
167. Shulpin G.B. Metal-catalyzed hydrocarbon oxygenations in solutions: the dramatic role of additives: a review.// Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.2002.189. P.39-66.
168. Shulpin G.B., Kozlov Y.N. Kinetics and mechanism of alkane hydroperoxidation with tert-butyl hydroperoxide catalysed by a vanadate anion // Org.Biomol.Chem. 2003.1. P.2303-2306.
169. Shelnut J.A., Trudell D. E. Photochemically-driven biomimetic oxidation of alkanes and olefin // Fuel Science Division 6211. pp. 1402-1407.

170. Moden B. et al. Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation on MnAPO-5 catalysts // *Journal of Catalysis*.2006. 239.P.390-401.
171. Shulpin G.B et al. Regioselective alkane oxygenation with H₂O₂ catalyzed by titanosilicalite TS-1 // *Tetrahedron Letters*.2006. 47.P.3071-3075.
172. Smith J.R. et al. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn (III) porphyrins: Activity and mechanism.// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.2006. 252.P.23–30.
173. Брыляков К. П. ключевые интермедиаты и механизмы гомогенных каталитических реакций асимметрического окисления и полимеризации: результаты исследования методами магниторезонансной спектроскопии: автореф. дис. ... докт. хим. наук, Новосибирск. 2008.38с.
174. Талзи Е.П. Ключевые интермедиаты селективного окисления // *Соросовский образовательный журнал*.2000.т. 6. № 7. С.35-41.
175. Kirillova M.V. et al. Mild homogeneous oxidation of alkanes and alcohols including glycerol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a tetracopper (II) complex // *Journal of Catalysis*.2010. 272. P.9-17.
176. Karandikar P. et al. Liquid phase oxidation of alkanes using Cu/Co-perchlorophthalocyanine immobilized MCM-41 under mild reaction conditions // *Applied Catalysis A: General*.2006. 297. P.220-230.
177. Stahl S.S et al. Homogeneous Oxidation of Alkanes by Electrophilic Late Transition Metal // *Angew. Chem. Int. Ed*. 1998. 37.P. 2180-2192.
178. Yiu S. et al. Efficient Catalytic Oxidation of Alkanes by Lewis Acid/[Os^{VI}(N)Cl₄]- Using Peroxides as Terminal Oxidants. Evidence for a Metal-Based Active Intermediate.// *J. American. Chem. Soc*. 2000. 130. P.10821-10827.
179. Shulpin G.B. et al. Oxidation of alkanes and alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by complex Os₃(CO)₁₀(μ-H)⁺₂ // *Appl. Organometal. Chem*. 2010. 24. P.464-472.
180. Zirconium molecular sieve catalysts: пат. 2322364 Великобритания №19970003084; заявл.14.02.1992; опубл. 26.08.1998.

181. Heiz U., Landman U. Nanocatalysis. Springer. Berlin. 2007. **ISBN-10 3-540-32645-6**
182. Poladi Raja H.P.R., Landry Christopher C. Oxidation of octane and cyclohexane using a new porous substrate, Ti-MMM-1 // Microporous and Mesoporous Materials.2002.52. P.11-18.
183. C-alkylation of hydroquinone or monoethers thereof: пат. 5132468 США № US 07/643,181; заявл. 19.01.1990; опубл. 21.07.1992.
184. Redox-active therapeutics for treatment of mitochondrial diseases and other conditions and modulation of energy biomarkers: пат. 2564843 ЕПО № 20120195108; заявл. 01.06.2006; опубл. 06.03.2013.
185. Herbizide zusammensetzung: пат. 217694 Германия № 19830257404; заявл. 01.12.1983; опубл. 23.01.1985.
186. Pyridyl(oxy/thio)phenoxy compounds, herbicidal compositions and methods: пат. 0097460 ЕПО № 19830303353; заявл. 09.06.1983; опубл. 04.01.1984.
187. Phenoxypropionic-acid derivatives, processes for their preparation and their use as herbicides: пат. 3219789 Германия № 19823219789; заявл. 26.05.1982; опубл 01.12.1983.
188. Catechol GPS Safety Summary – Rev 1 June 2012, Rhodia: [сайт]. [2012].URL: http://www.solvay.com/en/binaries/GPS_2011_09_v1_Catechol_gb-139541.pdf (дата обращения 11.09.2012)
189. Barner V. A. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (Ed: L. Paquette). J. Wiley & Sons, New York, 2004.
190. Рынок гидрохинона в СНГ // Евразийский химический рынок. 2012. №4. [Электронный ресурс]: [сайт]. [2005]. URL: <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/2712/> (дата обращения 12.05.2012)
191. Hydroquinone [Электронный ресурс] // IHS Chemical: [сайт]. [2011]. URL: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/hydroquinone.aspx> (дата обращения 12.05.2012)

192. Control technology assessment of chemical processes. Tennessee Eastman Company Kingsport, Tennessee, February 2, National Service Center for Environmental Publications. 1982.
193. Process for the preparation of hydroquinone: пат. 3798277 США № 3798277; заявл. 18.06.1971; опубл. 19.03.1974.
194. Production of hydroquinone from nonaqueous solvent systems: пат. 4112243 США № 19770833203; заявл. 14.09.1977; опубл.05.09.1978.
195. Process for the cleavage of hydroperoxides: пат. 3928469 США № 19730362212; заявл. 21.05.1973; опубл. 23.12.1975.
196. Process for producing hydroquinone: пат.0271623 ЕПО № 19860309978; заявл. 19.12.1986; опубл. 22.06.1988.
197. Process for the preparation of hydroquinone and/or resorcinol by the leavage of dihydroperoxides: пат. 3923908 США № 19730411362; заявл. 31.10.1973; опубл. 02.12.1975.
198. Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides: пат. 4410501 США № 19820393379; заявл. 29.06.1982; опубл. 18.10.1983.
199. Oxidation of aromatics to hydroxyaromatics using aluminosilicates containing framework titanium: пат. 5233097 США № 19920961300; заявл. 15.10.1992; опубл. 03.08.1993.
200. Process for the hydroxylation of phenols and phenol ethers: пат. 0346250 ЕПО № 19890420188; заявл. 13.05.1989; опубл. 13.12.1989.
201. Process for the hydroxylation of aromatic hydrocarbons: пат. 861688 ЕПО № 19980102068; заявл. 06.02.1998; опубл. 02.09.1998.
202. Selective hydroxylation of phenol or phenolic ethers: пат. 5675042 США № 19950448530; заявл. 03.08.1995; опубл. 07.10.1997.
203. Process for the preparation of polyphenols optionally substituted by an aldehyde group: пат. 2486523 Франция №19800015753; заявл. 11.07.1980; опубл. 15.01.1982.

204. Production of 4-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,5-diene-1-one: пат. 62167740 Япония № 1986000008879; заявл.21.01.1986; опубл.24.07.1987.
205. Norena-Franco L., Hernandez-Perez I., Aguilar-Pliego J., Maubert-Franco A. Selective hydroxylation of phenol employing Cu-MCM-41 catalysts // *Catalysis Today*. 2002. № 75. P. 189-195.
206. Dai P.E., Petty R.H., Ingram C.W., Szostak R. Metal substituted aluminophosphate molecular sieves as phenol hydroxylation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1996. № 143. P. 101-110.
207. Using peroxide as oxidant and titanium silicate molecular sieve catalyst: пат. 5493061 США № 19940353819; заявл. 09.12.1994, опубл. 20.02.1996.
208. Yube K., Furuta M., Aoki N., Mae K. Control of selectivity in phenol hydroxylation using microstructured catalytic wall reactors // *Applied Catalysis A: General* 2007. № 327. P. 278-286.
209. Chao P., Tsai S., Tsai T., Mao J., Guo X. Phenol Hydroxylation over Alkaline Treated TS-1 Catalysts // *Top. Catal.* 2009. № 52. P. 185-192.
210. Hydroxylating aromatic hydrocarbons: пат. 4396783 США № 19810299546; заявл. 04.09.1981; опубл. 02.08.1983.
211. Preparation of phenol or phenol derivatives: пат. 5110995 США № 19910668085; заявл. 12.03.1991; опубл. 05.05.1992.
212. Ito S., Kunai A., Okada H., Sasaki K. Direct Conversion of Benzene to Hydroquinone. Cooperative Action of Cu(I) Ion and Dioxygen // *J. Org. Chem.* 1988. № 53. P. 296-300.
213. Varagnat J. Hydroquinone and Pyrocatechol Production by Direct Oxidation of Phenol // *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1976. V. 15. № 3. P. 212-215
214. Grieneisen J.L. Synthesis of TS-1 in fluoride medium. A new way to a cheap and efficient catalyst for phenol hydroxylation / H. Kessler, E. Fache, A.M. Govic // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V. 37. № 3.P. 379-386.

215. Liang X. Process integration of H₂O₂ generation and the ammoximation of cyclohexanone / Z. Mi, Y. Wang, L. Wang, X. Zhang, W. Wu, E. Min, S. Fu // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2004. № 79. P. 658-662.
216. Istvan H. Efficient oxyfunctionalization of n-hexane by aqueous H₂O₂ over a new TS-PQTM catalyst / A. Mukesh, S. Eric, M. Bonnie // Catalysis Today. 2003. V. 81. P.227-245.
217. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 1039500 Германия. № 1956D024351; заявл. 24.11.1956; опубл. 25.09.1958.
218. Improvements in the manufacture and production of peroxides: пат. 508081 Великобритания №19370035647; заявл. 23.12.1937; опубл. 23.06.1939.
219. Production of hydrogen peroxide: пат. 2215883 США № 19380200122 19380405; заявл. 05.04.38; опубл. 24.09.40.
220. A process for the manufacture of hydrogen peroxide: пат. 747190 Великобритания № 19530018251; заявл. 01.07.1953; опубл. 28.03.1956.
221. Verfahren zur Herstellung selektiv wirkender Nickelkatalysatoren: пат. 801840 Германия № E1949B000322; заявл. 28.10.1949; опубл. 25.01.1951.
222. Nitrile treatment of nickel catalyst to prevent nuclear hydrogenation in reduction of anthraquinones: пат. 2720532 США № 19520305712; заявл. 21.08.1952; опубл. 11.10.1955.
223. Process for preparing Raney-nickel hydrogenation catalysts of selective activity: пат. 1137719 Германия № 1960K041825; заявл. 05.10.1960; опубл. 11.10.1962.
224. Continuous process for the production of hydrogen peroxide according to the anthraquinone process: пат. 4428923 США № 06/440,347; заявл. 09.11.1982; опубл. 31.01.1984.
225. Method for carrying out gas-liquid reactions and corresponding flow reactor: пат. 2000015550 WO № 1999EP06366; заявл. 28.08.1999; опубл. 23.03.2000.

226. Continuous method of hydrogenation: пат. 1334062 ЕПО № 20010969632; заявл. 23.08.2001; опубл. 04.04.2012.
227. The separation of suspended, unsupported noble-metal catalysts: пат. 1096260 Великобритания № 19660054087; заявл. 02.12.1966; опубл. 20.12.1967.
228. Improvements in or relating to the manufacture of catalysts: пат.718306 Великобритания № 19520010687; заявл. 28.04.1952; опубл. 10.11.1954.
229. Improvements in or relating to catalytic hydrogenation: пат. 746385 Великобритания № 19530018822; заявл. 07.07.1953; опубл. 14.03.1956.
230. Improvements in or relating to the manufacture of palladium catalysts: пат. 922022 Великобритания. № 19590002433; заявл. 22.01.1959; опубл. 27.03.1963.
231. Improvements in or relating to hydrogenation: пат. 718307 Великобритания № 19520010688; заявл. 28.04.1952; опубл. 10.11.1954.
232. Process for manufacturing hydrogen peroxide: пат. 4428922 США № 19820378146; заявл. 14.05.1982; опубл. 31.01.1984.
233. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid: пат. 2003268 Германия № 19702003268; заявл. 26.01.1970; опубл. 29.07.1971.
234. Oxidation method and device by means of an anthraquinone process for producing hydrogen peroxide: пат. 8606710 ВО № 1986АТ00039; заявл. 06.05.1986; опубл. 20.11.1986.
235. Wasserstoffperoxid-Herstellungsverfahren: пат. 4029784 Германия № 19904029784; заявл. 20.09.1990; опубл. 04.04.1991.
236. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd: пат. 1002295 Германия № 1954N009955; заявл. 21.12.1954; опубл. 14.02.1957.
237. Method for obtaining hydrogen peroxide aqueous solution: пат. 1685865 СССР № 19894717460; заявл. 11.07.1989; опубл. 23.10.1991.
238. D. F. Dong, J. R. Jackson, Int. Forum Electrolysis Chem. Ind., 9th Electrosynthesis. NY.: Lancaster, 1995., P. 215-228

239. Chanchal S. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: an overview of recent developments in the process // *Applied Catalysis A: General*. 2008. № 350. P.133-149.
240. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.:ЦНИИТЭнефтехим, 2001. 415с.
241. ТУ 0255-021-05766480-2006. Парафин нефтяной жидкий, фракция C₁₀-C₁₃, с изм.1, ООО «Кинеф», 2006.
242. Андрейкина Л. В. Состав, свойства и переработка попутных газов нефтяных месторождений Западной Сибири: автореф. дис.... канд. техн. наук. Уфа, 2005,18 с.
243. Tuel A. Crystallization of TS-1 in the presence of alcohols: influence on Ti incorporation and catalytic activity // *Catalysis Letters*.1998.Vol 51.1-2.P.59-63.
244. Thangaraj A. et al. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites I. Synthesis and characterization of titanium-rich zeolites with MFI structure // *Journal of Catalysis*.1991. Vol.130.1.P.1-8.
245. Method for the preparation of titanium-silicalites: пат.0311983 ЕПО №19880116870; заявл. 11.10.1988; опубл. 19.04.1989.
246. Thangaraj A., Eapen M. J., Sivasankar S., Ratnasamy P. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1 // *Zeolites*.1992.Vol. 12.P.943-950.
247. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е. Методы получения катализаторов на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода.// *Катализ в промышленности*. 2007. № 2.С.33-36.
248. Промышленный катализ в лекциях, №1 / под ред. проф. Носкова А.С.. – М.: Калвис, 2005.136с
249. Промышленный катализ в лекциях, №2 / под ред. проф. Носкова А.С.. – М.: Калвис, 2005.128с
250. Huubrechts D.R.C., Buskens P.L., Jacobs P.A. Physicochemical and catalytic properties of titanium silicalites // *J. Mol. Catal.* 1992. 71.1.P.129-147.

251. Hong L. et al. Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor // Chem. Eng. J. 2006. 116. P. 179-186.
252. Catalyst on the basis of silicon and titanium having high mechanical strength: пат. 4859785 США № 07/075,688; заявл. 20.07.1987; опубл. 22.08.1989.
253. Wang X. et al. Preparation and performance of TS-1/SiO₂ egg-shell catalysts// Chemical Engineering Journal.2011. 175. P.408–416.
254. Wang X. et al. Preparation of titanium silicalite-1 catalytic films and application as catalytic membrane reactors // Chemical Engineering Journal.2010. 156. P. 562–570.
255. Process for production of a titanium silicalite shaped body: пат. 6849570 США № 10/204,305; заявл. 21.03.2001; опубл. 01.02.2005.
256. Catalyst based on zeolite, use and epoxidation method in the presence of this catalyst: пат. 6603027 США № 09/555,454; заявл. 23.11.1998; опубл. 05.08.2003.
257. Kim W.J. et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of TS-1 Monolith // Catalysis Letter.2003. Vol. 91. 1-2.P.123-127.
258. Epoxidation catalyst, its use and epoxidation process in the presence of this catalyst: пат. 6699812 США № 10/054,859; заявл. 25.02.2002; опубл. 02.03.2004.
259. Process for production of a zeolite-containing molding: пат. 6491861 США № 09/424,857; заявл. 05.06.1998; опубл. 10.12.2002.
260. Gang Li et al. Epoxidation of propylene using supported titanium silicalite catalysts // Applied Catalysis A: General.2002. 236.P.1-7.
261. Serrano D.P. et al. Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation // Catalysis Today.2009.143.P.151-157.

262. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. Учебник для вузов / 3-е изд., переработ. и доп. М.: Стройиздат. 1979. 476с.
263. Коровяков. В.Ф. Современные достижения в области создания водостойких гипсовых вяжущих. Сборник научных трудов (к 50-летию института) / М.: ГУП «НИИМОССТРОЙ».2006.149с.
264. Kobayashi S., Akiyama R. Renaissance of immobilized catalysts. New types of polymer-supported catalysts, 'microencapsulated catalysts', which enable environmentally benign and powerful high-throughput organic synthesis // Chem. Commun. 2003.4. P.449-460.
265. Akiyama R., Kobayashi S. Microencapsulated Palladium Catalysts. Allylic Substitution and Suzuki Coupling Using a Recoverable and Reusable Polymer-supported Palladium Catalyst // Angew. Chem. Int. Ed.2001.40. P.3469-3471.
266. Kobayashi S., Nagayama S. A Microencapsulated Lewis Acid. A New Type of Polymer-Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis // J. Am. Chem. Soc.1998. 120.P.2985-2986.
267. Yoshida1 M. et al. Structural control of core/shell polystyrene microcapsule-immobilized microbial cells and their application to polymeric microbioreactors // Journal of Applied Polymer Science. 2003.89.7.P.1966-1975.
268. Hu Y. et al. Fast and unprecedented chemoselective hydroformylation of acrylates with a fluoropolymer ligand in supercritical CO₂ // Chem. Commun. 2002.P.788-789.
269. Chen W. et al. New approaches to fluorinated ligands and their application in catalysis Original Research Article // Tetrahedron.2002. 58. P. 3889-3899.
270. Chen W. et al. Fluorous soluble polymer catalysts for the fluorous biphasic hydroformylation of olefins // Chem. Commun. 2000.P.839-840.

271. Ramarao C. et al. Encapsulation of palladium in polyurea microcapsules // Chem. Commun. 2002. P.1132-1133.
272. Ley S.V. et al. Polyurea-encapsulated palladium(II) acetate: a robust and recyclable catalyst for use in conventional and supercritical media // Chem. Commun. 2002.P.1134-1135.
273. Yu J. et al. Transfer hydrogenation using recyclable polyurea-encapsulated palladium: efficient and chemoselective reduction of aryl ketones. Chem. Commun. 2003.P.678-679.
274. Hiroyuki K. et al. Operating conditions and microcapsules generated by in situ polymerization // Advanced Powder Technology.2002.v.13.N3.P.265-285.
275. Deratani A., Darling G. D., Frechet J. M. Synthesis of new dialkylaminopyridine acylation catalysts and their attachment to insoluble polymer supports // J. Polymer.1987. 28.5. P.825-830.
276. Selkala S. A., Tois J., Pihko P. M., Koskinen, A. M. P. Asymmetric Organocatalytic Diels–Alder Reactions on Solid Support // Adv. Synth Catal. 2002. 344.9.P. 941-945.
277. Benaglia M., Puglisi A., Cozzi, F. Polymer-Supported Organic Catalysts // Chem. Rev. 2003.103.9.P.3401-3429.
278. Reger T. S., Janda K. D. Polymer-Supported (Salen)Mn Catalysts for Asymmetric Epoxidation: A Comparison between Soluble and Insoluble Matrices // J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. 29.P.6929-6934.
279. Leadbeater N. E., Marco M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis // Chem. Rev. 2002.102.10.P.3217-3274.
280. Воробьев В. А., Андрианов Р. А. Полимерные теплоизоляционные материалы. М.: Изд-во литературы по строительству. 1972.320с.
281. Данов С. М., Федосова М. Е., Федосов А. Е. Способ иммобилизации катализатора окисления углеводов силикалита титана в полимерной матрице // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. т. 3. № 2.С. 235-242

282. Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications, eds. M. G. Clerici and O. A. Kholdeeva: JohnWiley & Sons. New Jersey. 2013. 526p.
283. Khouw C.B. et al. Studies on the catalytic oxidation of alkanes and alkenes by titanium silicalite // J. Catal.1994.149.P.195-205.
284. Arends I.W.C.E. et al. Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. 36. P.1144-1163.
285. Saxton R.J. Crystalline microporous titanium silicates // Topics Catal. 1999. 9. p. 43-57.
286. Serrano D. Turning TS-1 zeolite into a highly active catalyst for olefin epoxidation // Chem. Commun. 2009.P.1407-1409.
287. Clerici M.G. et al. Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite // Journal of Catalysis.1991.v.121.P.159 -167.
288. Bellussi G. et al. Reactions of titanium silicalite with protic molecules and hydrogen peroxide // J. Catal. 1992.133.P. 220-230.
289. M. R Boccuti. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. 48. P.133-144.
290. Zecchina A.G. et al. Framework and extraframework Ti in titanium-silicalite: investigation by means of physical method // Stud. Surf. Sci. Catal. 1991. 69. P. 251-258.
291. Geobaldo F. et al. DRS UV-vis and EPR Spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalites // Catal. Letters. 1992. 16. P. 109-115.
292. Huybrechts D. R. C. et al. Factors influencing the catalytic activity of titanium silicalites in selective oxidation // Catal. Letters. 1991. 8. P. 237-244.
293. Clerici M. G. Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite // Applied Catalysis. 1991.68.P.249-261

294. Brookhart M. et al. Carbon-Hydrogen transition metal bonds // J. Organomet. Chem. 1983. 250.P. 395-403.
295. Gallot J. E. et al. Kinetic modeling of n-hexane oxyfunctionalization by hydrogen peroxide over titanium silicalites of MEL structure (TS-2) // J. Catal. 1996. 161.P.798-809.
296. Maspero F. et al. Oxidation of alcohols with H₂O₂ catalyzed by titanium silicalites // J. Catal. 1994. 146.P.476-482.
297. Corma A. et al. kinetic of the oxidation of alcohols by hydrogen peroxide on Ti-Beta zeolite. The Influence of alcohol structure on catalyst // Appl. Catal. A: General. 1996. 143. P. 87-100.
298. Gallot J. E., Kaliaguin S. Oxidation of hydrocarbons by hydrogen peroxide over Ti catalysts: kinetics and mechanistic studies // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1998. v. 76.P. 833-852.
299. Huybrechts D. R. C. et al. Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalites // Nature. 1990.345. P. 240-242.
300. Denayer Joeri F. M. et al. Molecular Competition Effects in Liquid-Phase Adsorption of Long-Chain n-Alkane Mixtures in ZSM-5 Zeolite Pores // Angew. Chem. 2003. 115.P. 2880-2883.
301. Лебедев Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец; под ред. Н.Н. Лебедева, 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1984. 376с.
302. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608с.
303. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352с.
304. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 520с.
305. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ Учебное пособие для вузов - 3-е изд. испр. и доп.- М.: Химия, 1985. 592с.

306. Liang X. et al. Kinetics of epoxidation of propylene over TS-1 in isopropanol // *React.Kinet.Catal.Lett.*2003. 80. 2. P.207-215.
307. Темкин М. И. Безградиентные методы определения скорости реакций // *Кинетика и катализ.*1962.3.С.509-517.
308. Корнейчук Г. П., в кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа, под ред. В. А. Ройтера. К.: 1973, С.203.
309. Storn R., Price K. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces // *Journal of Global Optimization.*1997. 11. P.341-359.
310. Wyczesany A. Calculation of vapour-liquid-liquid equilibria in quaternary systems // *Chemical and Process Engineering.*2012. 33. 3.P. 463-477.
311. Meissner H.P., Stokes C.A. Solvent dehydration by salting out. Prediction of maximum degree of dehydration // *Industrial and Engineering Chemistry.*-1944.v.36. №9.P.816-820.
312. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo S. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous-azeotropic distillation // *Chemical Engineering and Processing.*2004.43.3.P.327-338.
313. Othmer Donald F., Shlechter Nathan, Koszalka Walter A. Composition of vapors from boiling binary solutions // *Industrial and Engineering Chemistry.*1945. v.37.P.895-900.
314. Newman M. et al. Dehydration of Aqueous Methyl Ethyl Ketone.Equilibrium data for extractive distillation and solvent extraction. // *Industrial and Engineering Chemistry.*1949. v.41. №9.P. 2039-2043.
315. Recovery of ethanol from a methylethylketone - ethylacetate fraction such as produced by hydrocarbon oxidation: пат. 3404186 США № 525,360; заявл.07.02.1966; опубл. 01.10.1968.
316. Separation of methyl ethyl ketone from ethanol by extractive distillation: пат. 5876569 США; заявл. 29.06.1998; опубл. 02.03.1999.

317. Process of recovering methylethylketone from an aqueous mixture of methylethylketone and ethanol: пат.6121497 США № 09/173,620; заявл. 16.10.1998; опубл. 19.09.2000.
318. Liquid-liquid extraction of polar organic substances from their aqueous solutions with fluorinated extracting liquids: пат. 20030173310 США № 10/384,665; заявл. 11.03.2003; опубл. 18.09.2003.
319. Separation of methyl ethyl ketone from ethanol by azeotropic distillation: пат. 5868907 США; заявл. 29.06.1998; опубл. 09.02.1999.
320. Способ разделения смеси метилэтилкетон-циклогексанон-вода: пат.1616889 СССР № 4499033; заявл. 28.10.1988; опубл. 30.12.1990.
321. Azeotropic distillation of ethyl alcohol from methylethylketone: пат. 2528761 США № 562,268; заявл. 06.11.1944; опубл. 07.11.1950.
322. Al-Sahhaf Taher A., Kapetanovic Emina, Kadhem Qadria. Salt effects on liquid-liquid equilibria in the partially miscible systems water-2-butanone and water-ethyl acetate //Fluid Phase Equilibria.1999.157.P.271-283.
323. Meissner H.P., Stokes C.A., Hunter C.M., Morrow G.M. Solvent dehydration by salting out. Coninuous countercurrent dehydration // Industrial and Engineering Chemistry.1944. v.36. №10.P.917-921.
324. Removing water from azeotropes: пат. 2138807А Англии № 19840005417; заявл 01.03.1984; опубл.31.10.1984.
325. Справочник химика. Том II. Основные свойства неорганических и органических соединений / Изд. 3-е испр.- Л.: Химия, 1971. 1168 с.
326. Hydroquinone, Technical Grade, Sales Specification no. 3503-9, EastmanCompany, Kingsport, Tennessee.
327. Hydroquinone, Photographic Grade, Sales Specification no. 4305-1, Eastman Company, Kingsport, Tennessee
328. Epaminondas C. Voutsas et al. Correlation of liquid-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon mixtures using the CAP equation of state // Fluid Phase Equilibria.1997. 132.P. 61-75.

329. Jose L. Rivera. Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water–n-alkane and water-methanol–n-alkane systems // *Physical Review E*.2003. 67.1.P. 011603-011613.
330. Grenner Andreas et al. Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters // *Fluid Phase Equilibria*.2007. 258. P.83-94.
331. Pires Adolfo P., Mohamed Rahoma S., Mansoori G. Ali. An equation of state for property prediction of alcohol–hydrocarbon and water–hydrocarbon systems // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.2001. 32. P.103-114.
332. Yarrison Matt, G. Chapman Walter. A systematic study of methanol + n-alkane vapor–liquid and liquid–liquid equilibria using the CK-SAFT and PC-SAFT equations of state // *Fluid Phase Equilibria*.2004.226.P.195-205.
333. Klauck M. et al. Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems of Phenol or Cresols + Water, + Toluene, and + Octane and Liquid-Liquid Equilibria in Binary Systems of Cresols + Water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. 47(15). P. 5119-5126.
334. Rhodes F.H., Wells J.H., Murray G.W., Vapor Composition Relationships in the Systems Phenol–Water and Phenol–Cresol // *Ind.Eng.Chem.Ind.Ed.* 1925. 17(11). P.1199-1201.
335. Tabai S., Rogalski M., Solimando R., Malanowski S.K. Activity Coefficients of Chlorophenols in Water at Infinite Dilution // *J.Chem.Eng.Data*.1997.42(6).P.1147-1150.
336. Hahn J., Moerke K. // *FIZ Report*. 1986.P.1271 (DDBST GmbH).
337. Walker W.H., Collett A.R., Lazzell C.L. The Solubility Relations of the Isomeric Dihydroxybenzenes // *J.Phys.Chem*.1930.35.P.3259-3271.
338. X. Li, Q. Yin, W. Chen, J. Wang Solubility of Hydroquinone in Different Solvents from 276.65 K to 345.10 K // *J.Chem.Eng.Data*.2006. 51(1).P.127-129.
339. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. 552с.

340. Способ получения высших алифатических спиртов: пат. 268401 СССР № 1317344; заявл. 02.04.1969; опубл. 10.04.70.
341. Chauvel A. Petrochemical processes. Major oxygenated chlorinated and nitrated derivatives // Translated from French by N. Marshall. Editions Technip, Paris. 1989. 396p.
342. Wacker Process Can Make Acetone, MEK. Process originally developed to use ethylene extended to propylene and butane // Chem. Eng. News. 1963. 41 (27). P. 50-51.
343. Lurgi Fatty alcohol technology Prospect // Yumpu : [сайт]. [2006]. URL: <https://www.yumpu.com/hu/document/view/10551149/fatty-acid-technology-lurgi-gmbh> (дата обращения 10.05.2014)
344. Бочаров В. Как управляют нашей химической промышленностью зарубежные конкуренты // Промышленные ведомости. 2007. № 2. (Эл.версия www.promved.ru/articles/article.phtml?id=1069&nomer=39)
345. Rakutani K., Onda Y., Inaoka T., “Surfactants derived from secondary alcohols”, In: Industrial Applications of Surfactants IV, Karsa, D.R., ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge.1999.
346. Barnes, W.V., Dobson S. Surface-active Agents in Textile Processes and their Effect on Effluents // J. Soc. Dyers Colourists.1967. 83(8).P.313-320.
347. Santacesaria E., Di Serio M., Garaffa R., Addino G. Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 1. The Reaction Introduction Catalyzed by Potassium Hydroxide // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. 31.P. 2413-2418
348. Di Serio M. et al. Comparison of Different Reactor Types Used in the Manufacture of Ethoxylated, Propoxylated Products // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. 44.P.9482-9489.
349. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена, пер. с нем. М.: Химия, 1982. 752с.
350. Domingo X. Anionic Surfactants. Organic Chemistry. Surfactant Sci. Ser.1995.720p.

351. Пластификаторы ПВХ: технологии и рынок [Электронный ресурс] // Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности: [сайт]. [2006]. URL: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1265&cat_id=&word=%CF%EB%E0%F1%F2%E8%F4%E8%EA%E0%F2%EE%F0%FB%20%CF%C2%D5 (дата обращения 12.05. 2013)
352. Пластификатор: пат.2260606 РФ № 2004115876/04; заявл. 25.05.2004; опубл. 20.09.2005.
353. Рубинштейн А.М. и др. Использование динамического метода измерения адсорбции паров для определения величины поверхности катализаторов // Известия АН СССР, ОХН. 1956. № 11. С. 1294-1311.
354. Бабкин И.Ю. и др. Адсорбция и теплота адсорбции на триметилсилированной поверхности аэросила // Журн. физ. химии. 1962. Т.36, №12. С. 2448-2456.
355. ASTM D4058-96 Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers, 2006.

ПРИЛОЖЕНИЕ П1

Проверка возможности использования эмульгатора производства каф ТОВ ДПИ – натровая соль сульфэтоксилата ВЖС(вт фр С12-С14).

Отчет о проделанной работе в ИЦ САД ООО «Компания Хома».

Цель работы: Оценить возможность использования эмульгатора производства каф ТОВ ДПИ – натровая соль сульфэтоксилата ВЖС(вт фр С12-С14) в синтезе стандартной стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110.

Задачи: 1. Провести синтез получения дисперсии НОВОПОЛ 110 в условиях лаборатории. 2. Оценить свойства полученных дисперсий.

Краткое содержание и результаты выполненной работы:

В лабораторных условиях получены дисперсии с использованием эмульгатора производства каф ТОВ ДПИ – натровая соль сульфэтоксилата ВЖС(вт фр С12-С14). В рецептуре стандартной НОВОПОЛ 110 анионный эмульгатор используемый традиционно в основном производстве ООО «Компания Хома» заменен на исследуемый эмульгатор в соответствии с мольным количеством. Неионный эмульгатор использовался стандартный .. В остальном и рецептура и технология не менялась. В таблице представлены свойства полученных дисперсий в сравнении со стандартно полученным образцом– 125Л. Экзотермия реакции с использованием тестируемого эмульгатора по величине и времени развития уступает стандартной рецептуре. Размер частиц с использованием тестируемого эмульгатора составляет 100-120 нм, что соответствует стандартно полученной дисперсии. Отлична вязкость как условная, так и динамическая в меньшую сторону. МТП превышает стандартные показатели. Из дисперсий были сформированы пленки сополимера. Пленки в отличие от стандартных характеризуются большим числом напряжений, вследствие чего невозможным оказалось формирование образцов для оценки показателей деформационно-прочностных и водопоглощения. Тем не менее, на основе данной дисперсии (49С) была приготовлена рецептура краски ХОМАТОН 151, которая отправлена в НИЦ ХОМА КОЛЛОИД для оценки устойчивости к мокрому истиранию. Результаты исследований в НИЦ Хома Коллоид представлены в табл 2.

Таблица 1.

Дата синтеза	-	17.09.12	26.03.13	01.04.03
Название	-	125Л	49С	54М
	ТУ 2241-001-53912669-2012	Стандартная рецептура	Эксперимент с ПАВ ДПИ	Эксперимент с ПАВ ДПИ
Коагулюм, %мокр. на дисперсию	отс	0,002	0,007	0,005
МТП, °С	17-20	20	24	н/а
С.о. %	49-51	50,7	50	50,5
рН, усл.ед	7,5-9	8,2	8,9	8,2
Размер частиц, нм	Не норм	100	126	107
Условная вязкость ВЗ-4, с	30-55	55с и кап	33	45
Динамическая вязкость по Брукфильду, мПа*с	800-1500	2630	930	988

Эмульгатор* -ПАВ производства ДПИ

Таблица 2. Свойства образца ЛКМ, приготовленного с использованием дисперсии, учувствовавшей в тестировании экспериментального ПАВ производства ДПИ.

Наименование показателя	Нормы ТУ ХОМАТОН 1512316-001-59759080-03	Обр 19А
Внешний вид	После высыхания краска должна образовывать покрытие с ровной однородной матовой поверхностью	в таре ровная, без признаков пены поверхность.
МДОВ, %	59-63	62
рН	89	8,4
Динамическая вязкость по Бр, мПа*с	7000-9000	8590 (5/30)
Степень перетира, мкм	не более 50	20
Мокрое истирание	не более 10 мкм	3,5 мкм истертого слоя
Класс стойкости к мокрому истиранию	2	1

Стандартно Хоматон 151 изготавливается с использованием Новопол 001. Образец 19А получен на основе дисперсии - лабораторного образца Новопол 110, синтезированного с использованием ПАВ производства ДПИ. Использование дисперсии НОВОПОЛ 110 №49С в рецептуре краски ХОМАТОН 151 позволяет повысить класс стойкости покрытия к мокрому истиранию.

Выводы: Проведены синтезы получения дисперсии НОВОПОЛ 110 с использованием эмульгатора производства каф ТОВ ДПИ – натровая соль сульфэтоксилата ВЖС(вт фр С12-С14). Оценены коллоидные характеристики дисперсий – вязкость значительно ниже стандарта. Физико-механические характеристики и водопоглощение оценить не удалось из-за низкого качества свободной пленки. На основе полученной дисперсии приготовлен образец ЛКМ ХОМАТОН 151, который передан в НИЦ ХОМА КОЛЛОИД для оценки устойчивости к мокрому истиранию, что определяет основное потребительское свойство НОВОПОЛ 110. Использование образца дисперсии, полученного в рамках проверки ПАВ производства ДПИ, позволяет получить ЛКМ с соответствующими ТУ на Хоматон 151, а также улучшить класс стойкости к мокрому истиранию со 2 на 1.

Эмульгатор производства каф ТОВ ДПИ – натровая соль сульфэтоксилата ВЖС(вт фр С12-С14) может быть использован в основном производстве ООО «Компания Хома».

Руководитель ИЦ САД  Павликова С.М.

Руководитель НИЦ  Шурыгина Ю.Н.

Генеральный директор
ООО «Компания Хома»  Солодин В.А.

13.05.13



Сертификат качества

Наименование продукции	Натриевая соль сульфэтоксилата вторичных жирных спиртов фракции C ₁₂ -C ₁₄
Краткое описание	Натриевая соль сульфэтоксилата вторичных жирных спиртов фракции C ₁₂ -C ₁₄ получена на основе вторичных жирных спиртов. Вторичные жирные спирты получены на опытной установке прямым окислением углеводородов пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе ДП-1(2), с последующим оксиэтированием до степени этоксилирования 4-4.4, сульфированием олеумом и нейтрализацией гидроксидом натрия. Фракционный состав гидрофобной части: C ₁₂ -20%, C ₁₃ -60%, C ₁₄ -20%.
Область применения	Производство ПВХ-, СБ- и СБК- дисперсий. Производство винилацетатных, акриловых и стирол-акриловых дисперсий.
Масса	100г

Показатели качества	Значение
Внешний вид при t=(20±5) °С	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость без механических примесей
Массовая доля основного вещества, %	30
Показатель активности водородных ионов рН, водного раствора с массовой долей основного вещества 10 %	7
Массовая доля сульфата натрия (в пересчете на 100 % основное вещество), %	0.5
Массовая доля несulfируемых продуктов (в пересчете на 100 % основное вещество), %	3
Плотность, г/см ³	1.035
Степень этоксилирования	4
ККМ, моль/л (литературные данные)	≈5.0·10 ⁻⁴
ГЛБ (расчетная)	40.8

Зав. кафедрой ТОВ, д.т.н., проф.



С.М.Данов

Старший преподаватель кафедры ТОВ, к.х.н.



А.Е.Федосов

ПРИЛОЖЕНИЕ П2

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер ОАО «ДОС»
Д.В. Скатов
« 17 » июля 2011 г.

АКТ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ

Комиссия в составе:

главный технолог ОАО «ДОС», к.т.н. Смирнов А.С.;
начальник ЦИиР ОАО «ДОС», к.х.н. Алимжанов М.И.;
зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, д.т.н. Данов С.М.;
ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, к.х.н. Федосов А.Е.;
аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева Лунин А.В.;

составили настоящий акт о том, что на ОАО «Дзержинское Оргстекло» прошли испытания разработанных на кафедре «Технология Органических Веществ» ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева пластификаторов на основе высших жирных спиртов, полученных жидкофазным окислением углеводородов фракции $C_{11}-C_{13}$ водным раствором пероксида водорода на катализаторе ДП-1.

Данные пластификаторы применялись при производстве блочного пластифицированного органического стекла марки ТОСП-У ТУ 2215-271-05757593-2001 «Стекло органическое крупногабаритное», взамен используемого пластификатора – дибутилфталат (ДБФ) ГОСТ 8728-88.

Испытания показали, что разработанные пластификаторы на основе высших жирных спиртов полностью заменяют применяющийся ДБФ без снижения свойств готовой продукции. Положительным фактором является значительное снижение дозировки пластификатора.

Главный технолог ОАО «ДОС»

А.С. Смирнов

Начальник ЦИиР ОАО «ДОС»

М.И. Алимжанов

Зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ

С.М. Данов

Ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ

А.Е. Федосов

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ

А.В. Лунин

ПРИЛОЖЕНИЕ ПЗ

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор ОАО «Авиабор»

Осипов Н.В.

« 20 » ноября 2013 г.



АКТ ИСПЫТАНИЙ

Комиссия в составе:

Зам. технического директора ОАО «Авиабор» Поляков Д. С.

Начальник ЦЛ ОАО «Авиабор» Сучкова О. В.

Ведущий специалист новых производств и установок ОАО «Авиабор» Шишкин А. И.

Зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева, д.т.н. Данов С. М.;

Ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, к.х.н. Федосов А. Е.;

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева Орехов С. В.;

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева Федосова М. Е.

составили настоящий акт о нижеследующем:


В центральной лаборатории ОАО «Авиабор» были проведены испытания образца катехола, полученного на кафедре «Технология органических веществ» ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева методом жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе - капсулированном силикалите титана (ДП-3) (далее – «образец катехола»).

В ходе испытаний установлено:

Показатели образца катехола (содержание основного вещества, температура плавления, оптическая плотность раствора, массовая доля воды) соответствуют требованиям – ТУ 6-09-4025-83;

Показатели продукта 1,3,2-бензодиоксаборола (катехолборана), полученного на основе образца катехола, а также основные показатели процесса получения (селективность в целевой продукт) соответствуют качественным показателям на готовый продукт (массовая доля основного вещества).

бензодиоксаборола (катехолборана) (CAS № 274-07-7) – прекурсора для синтеза биологически-активных веществ.

Зам. технического директора ОАО «Авиабор»  Поляков Д. С.

Начальник ЦЛ ОАО «Авиабор»  Сучкова О. В.

Ведущий специалист
новых производств и установок ОАО «Авиабор»  Шишкин А. И.

Зав. каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Данов С. М.

Ст. преподаватель каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Федосов А. Е.

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Орехов С. В.

Аспирант каф. ТОВ ДПИ НГТУ  Федосова М. Е.