

## КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-АЛКАНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ДП-1

А.В. Лунин, аспирант, С.М. Данов, профессор,

А.Е. Федосов, старший преподаватель, М.Е. Федосова, аспирант

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева,

Нижний Новгород, 603950 Россия

Дзержинский политехнический институт (филиал), Дзержинск, 606000 Россия

e-mail: fedosov\_alex@rambler.ru

**В** данной работе была изучена кинетика жидкофазного окисления *n*-алканов  $C_{10}-C_{13}$  на гетерогенном катализаторе ДП-1 водным раствором пероксида водорода в среде метанола при температуре 40–60°C. Показано, что скорость окисления *n*-алканов в спирты и кетоны увеличивается с увеличением температуры реакции и начальной концентрации *n*-алкана и пероксида водорода. Полученные данные могут быть использованы при расчете укрупненных установок получения высших жирных спиртов фракции  $C_{10}-C_{13}$ .

**Ключевые слова:** жидкофазное окисление, кинетическая модель, высшие жирные спирты, силикалит титана.

### Введение

Как новый каталитический материал силикалит титана (TS-1) стал известен в последние три десятилетия [1], из-за его уникальной каталитической активности в процессах эпоксицирования алкенов, окисления алканов в спирты и кетоны [2]. Большинство исследований, касающихся каталитического действия силикалита титана, направлены на изучение кинетических закономерностей окисления различных веществ в периодических условиях.

Разработанная нами каталитическая система на основе силикалита титана – ДП-1 [2] позволяет проводить процессы окисления в непрерывном режиме в реакторе с неподвижным слоем катализатора. По сравнению с периодическими процессами организация непрерывного процесса имеет ряд преимуществ, например, исключает стадию фильтрования катализатора и позволяет организовать непрерывный крупнотоннажный процесс.

В данной статье изучена кинетика жидко-

фазного окисления углеводородов  $C_{10}-C_{13}$  водными растворами пероксида водорода на ДП-1 как составная часть процесса непрерывного получения высших жирных спиртов.

### Экспериментальная часть

В работе использовались реактивы: растворитель – метанол, 30% водный раствор пероксида водорода о.с.ч., *n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан.

Катализатор силикалит титана (TS-1) получали согласно [1] (содержание Ti в пересчете на  $TiO_2$  – 3.16, удельная поверхность 400 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц 250±2 нм). Получение формованного силикалита титана проводили согласно методике, описанной в [2].

Эксперименты проводили в изотермическом режиме в трубчатом реакторе в условиях, близких к идеальному вытеснению, при массовом отношении *n*-алкан/растворитель 0.04–0.05, на лабораторной установке непрерывного действия, представленной на рис. 1.

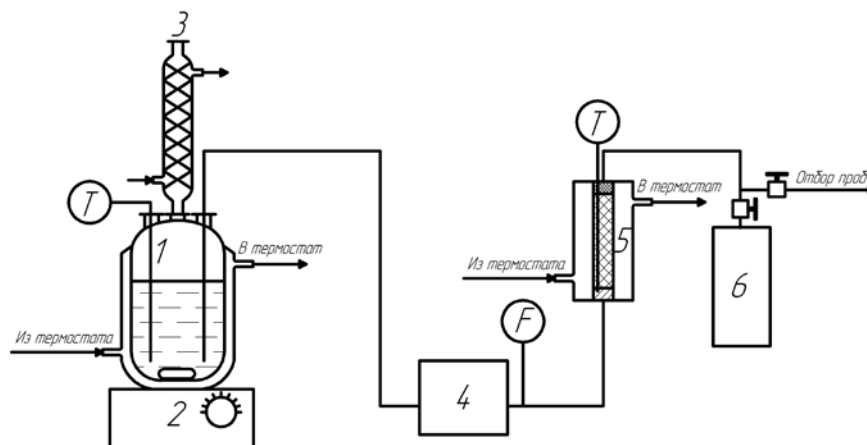


Рис. 1. Лабораторная установка непрерывного действия:

1 – емкость с исходной смесью; 2 – магнитная мешалка; 3 – холодильник;

4 – насос; 5 – реактор; 6 – приемная емкость.

Определение концентрации пероксида водорода в исходной емкости и в анализируемых пробах проводили йодометрическим титрованием.

Продукты окисления идентифицировали на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 с колонкой BP1, содержание формальдегида определялось согласно методике, описанной в [3]. Анализ компонентов реакционной смеси проводили методом ГЖХ на хроматографе типа «Хромос GX-1000» с металлической колонкой (3 м × 3 мм), в качестве неподвижной жидкой фазы использовали Reoplex 4000 на Хроматоне N-AW. Детектор пламенно-ионизационный. Газ-носитель – азот, скорость потока через колонку 15 мл/мин. Температура испарителя и термостата колонок 250 и 135°C соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Окисление *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 является гетерогенно-каталитическим процессом. При экспериментальном исследовании таких процессов необходимо знать область, в которой протекает реакция, от чего зависит вид описывающих их кинетических уравнений. Принято различать кинетические и диффузионно-контролируемые (или просто кинетические и диффузионные) области протекания гетерогенно-каталитических процессов [4–8].

Определение области протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола при катализе формованным силикалитом титана ДП-1 проводили на лабораторной установке непрерывного действия согласно методикам, приведенным в литературе [4, 9]. Поскольку исследуемые *n*-алканы C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> (*n*-декан, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан) близки по своим свойствам, эксперименты по определению области протекания процесса окисления *n*-алканов проводили на примере окисления *n*-додекана. Полученные при этом данные можно с достаточной степенью точности распространить на всю группу исследуемых *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub>.

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 [4].

Для определения возможности протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода во внутридиффузионной области были проведены эксперименты с фракциями зерен катализатора, имеющими разные размеры: 0.8–1.0, 1.0–1.5, 1.5–2, 2.0–2.5 мм.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние размера зерна катализатора ДП-1 на степень превращения *n*-додекана\*

| Размер зерна катализатора, мм | Степень превращения <i>n</i> -додекана, % |
|-------------------------------|-------------------------------------------|
| 2.0–2.5                       | 26.74                                     |
| 1.5–2.0                       | 37.39                                     |
| 1.0–1.5                       | 37.96                                     |
| 0.7–1.0                       | 37.56                                     |

\* Температура 60°C, начальное соотношение *n*-додекан/пероксид водорода 1.1 (мольн.), нагрузка на катализатор 3.17 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при использовании для кинетических экспериментов катализатора ДП-1 с размером зерна менее 2 мм, влияние внутренней диффузии на скорость протекания процесса окисления *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> может быть исключено. В дальнейших кинетических экспериментах использовался катализатор со средним размером зерна 1.5 мм.

При внешнедиффузионной области гетерогенного катализа определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой, а, следовательно, и диффузионное сопротивление зависит от линейной скорости исходной смеси [4–8]. 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) [4]:

$$W = \frac{m_{кат}}{F_0}, \text{ (кг}_{(кат)} \cdot \text{ч)/л},$$

где  $m_{кат}$  – масса катализатора, кг;  $F_0$  – объемный поток (подача) исходной смеси, л/ч.

Изменение или постоянство степени конверсии исходных веществ в таких опытах свидетельствуют о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения [4, 9].

Экспериментальные данные по определению возможности протекания процесса окисления *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> водным раствором пероксида водорода во внешнедиффузионной области представлены на рис. 2.

Из данных, представленных на рис. 2 видно, что линии, характеризующие зависимость степени превращения *n*-додекана от условного времени контакта ( $m_{кат}/F_0$ ) для трех различных масс катализатора накладываются друг на друга при  $m_{кат}/F_0 < 0.37$  (кг<sub>(кат)</sub>·ч)/л, что соответствует нагрузке на катализатор 2.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>). Поэтому, проводя кинетические эксперименты

с нагрузкой на катализатор более 2.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>), можно исключить влияние внешней диффузии на скорость протекания процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода.

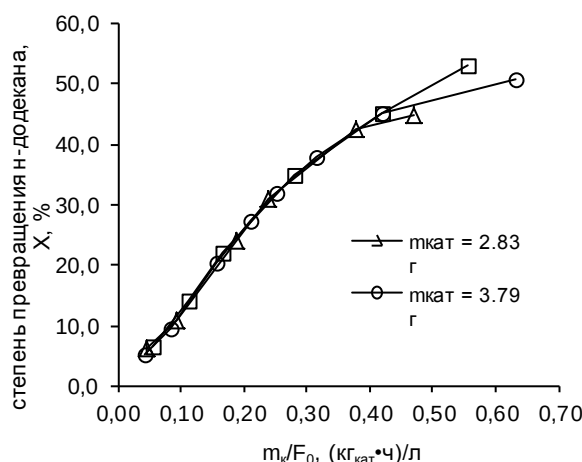


Рис. 2. Зависимость степени превращения *n*-додекана от условного времени контакта (температура 60°C, начальное отношение *n*-алкан/пероксид водорода 1.1 (мольн.)).

На основании вышеприведенных экспериментальных данных можно с достаточностью степенью точности предположить, что гетерогенно-каталитический процесс окисления *n*-алканов  $C_{10}$ – $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода будет протекать в кинетической области при использовании катализатора ДП-1 со средним размером зерна 1.5 мм и при нагрузке на катализатор более 2.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>).

Разработку кинетической модели процесса окисления *n*-алканов водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 проводили с использованием метода «дифференциального реактора». Применительно к исследуемому нами процессу скорость реакции по ключевым веществам можно рассчитать следующим образом:

$$r_{H_2O_2} = F_0 \cdot C_{0,H_2O_2} \frac{X_{H_2O_2}}{m_{кат}},$$

$$r_{cn} = \frac{F_0 \cdot C_{cn}}{m_{кат}},$$

$$r_{кет} = \frac{F_0 \cdot C_{кет}}{m_{кат}},$$

где  $r_{H_2O_2}, r_{cn}, r_{кет}$  – скорость превращения пероксида водорода, скорость образования спиртов и скорость образования кетонов, соответственно, моль/ч·г<sub>(кат)</sub>;  $F_0$  – объемный поток (подача) исходной смеси, л/ч;  $C_{0,H_2O_2}$  – начальная концентрация пероксида водорода в исходной смеси, моль/л;  $C_{cn}, C_{кет}$  – концентрация спиртов (суммарная) и концентрация кетонов (сум-

марная) на выходе из реакционной зоны, соответственно, моль/л;  $m_{кат}$  – масса катализатора, г.

Кинетические эксперименты проводили при начальном мольном отношении *n*-алкан/пероксид водорода, равном 0.5–3.0, в температурном интервале 40–60°C. При изменении начальной концентрации одного из реагентов начальную концентрацию другого реагента оставляли постоянной. Степень превращения *n*-алкана во всех кинетических экспериментах не превышала 10–12%, что с достаточной степенью точности соответствует методу «дифференциального реактора» [9]. Экспериментальные данные по влиянию концентрации реагентов *n*-додекана, пероксида водорода и температуры реакции на скорость образования додеканолов приведены на рис. 3 и 4.

Концентрация *n*-додекана  $C_{ув}$  и пероксида водорода  $C_{H_2O_2}$  на рис. 3 и 4 обозначает среднюю концентрацию *n*-додекана и пероксида водорода соответственно между их концентрациями на входе и на выходе из реактора.

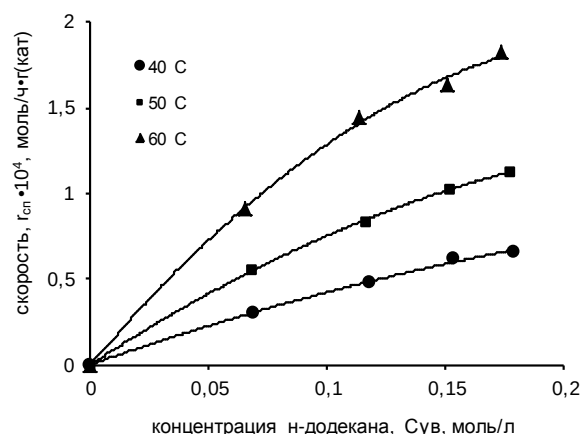


Рис. 3. Влияние концентрации *n*-додекана и температуры реакции на скорость образования додеканолов. Нагрузка на катализатор 12.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>),  $C_{0,H_2O_2} = 0.13$  моль/л.

Основная цель кинетических исследований – получение эмпирического уравнения скорости реакции, которое адекватно бы описывало влияние различных переменных параметров, прежде всего, концентраций исходных веществ и температуры на скорость протекания процесса. Для расчета реактора лучше всего выбирать простейшую форму уравнения скорости, которое хорошо согласуется с экспериментальными результатами в необходимом диапазоне рабочих условий [10].

Наиболее часто для описания кинетики различных процессов используют экспоненциальные функции, поскольку они удобны для последующих инженерных расчетов реакционной аппаратуры [9].

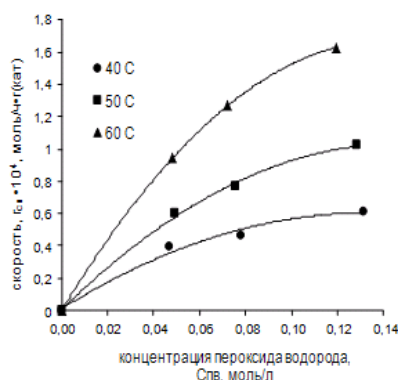


Рис. 4. Влияние концентрации пероксида водорода и температуры реакции на скорость образования додеканолов. Нагрузка на катализатор 12.7 л/(ч·кг<sub>(кат)</sub>),  $C_{\text{УВ},0} = 0.16$  моль/л.

Поэтому для описания кинетической модели процесса окисления *n*-алканов  $C_{10}$ – $C_{13}$  водным раствором пероксида водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 были использованы следующие уравнения:

- процесс окисления *n*-алкана:

$$r_i = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R}} T C_{\text{УВ}}^a \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}^b, \text{ моль}/(\text{ч} \cdot \text{г}_{(\text{кат})}), \quad (1), (2)$$

где  $C_{\text{УВ}}$  – концентрация *n*-алкана, моль/л;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  – концентрация пероксида водорода;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) – газовая постоянная;  $T$  – температура реакции, К;  $i$  – спирт и кетон, соответственно, в уравнениях 1 и 2.

- процесс разложения пероксида водорода:

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R}} T C_{\text{H}_2\text{O}_2}^b, \text{ моль}/(\text{ч} \cdot \text{г}_{(\text{кат})}). \quad (3)$$

Параметры в кинетических уравнениях (1)–(3) были определены путем статистической обработки соответствующих экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием программы DataFit 8.1 из условия минимума суммы квадратов отклонения расчетных и экспериментально найденных величин скоростей. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры кинетических уравнений

| №                                                               | <i>n</i> -Алкан | Порядок реакции по <i>n</i> -алкану, <i>a</i> | Порядок реакции по пероксиду водорода, <i>b</i> | Энергия активации, $E_{\text{эф}}$ , кДж/моль | Предэкспоненциальный множитель, $k_0$ |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| Параметры кинетического уравнения образования спиртов           |                 |                                               |                                                 |                                               |                                       |
| 1                                                               | $C_{10}$        | $0.78 \pm 0.03$                               | $0.54 \pm 0.03$                                 | $42.6 \pm 2.7$                                | $(9.6 \pm 0.3) \cdot 10^3$            |
| 2                                                               | $C_{11}$        | $0.79 \pm 0.02$                               | $0.54 \pm 0.03$                                 | $42.4 \pm 2.8$                                | $(9.1 \pm 0.4) \cdot 10^3$            |
| 3                                                               | $C_{12}$        | $0.77 \pm 0.02$                               | $0.48 \pm 0.02$                                 | $43.9 \pm 2.3$                                | $(13.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$           |
| 4                                                               | $C_{13}$        | $0.75 \pm 0.02$                               | $0.57 \pm 0.03$                                 | $44.8 \pm 4.4$                                | $(26.0 \pm 0.9) \cdot 10^3$           |
| Параметры кинетического уравнения образования кетонов           |                 |                                               |                                                 |                                               |                                       |
| 1                                                               | $C_{10}$        | $0.35 \pm 0.03$                               | $0.94 \pm 0.03$                                 | $75.1 \pm 2.1$                                | $(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^8$            |
| 2                                                               | $C_{11}$        | $0.36 \pm 0.03$                               | $0.93 \pm 0.03$                                 | $74.1 \pm 2.8$                                | $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^8$            |
| 3                                                               | $C_{12}$        | $0.38 \pm 0.02$                               | $0.94 \pm 0.02$                                 | $72.5 \pm 2.5$                                | $(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8$            |
| 4                                                               | $C_{13}$        | $0.44 \pm 0.03$                               | $0.92 \pm 0.03$                                 | $68.5 \pm 4.2$                                | $(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^7$            |
| Параметры кинетического уравнения разложения пероксида водорода |                 |                                               |                                                 |                                               |                                       |
| 1                                                               | $C_{10}$        | –                                             | $1.59 \pm 0.04$                                 | $57.9 \pm 3.3$                                | $(4.5 \pm 0.6) \cdot 10^6$            |
| 2                                                               | $C_{11}$        | –                                             | $1.60 \pm 0.04$                                 | $58.1 \pm 3.2$                                | $(5.2 \pm 0.5) \cdot 10^6$            |
| 3                                                               | $C_{12}$        | –                                             | $1.39 \pm 0.03$                                 | $54.8 \pm 2.8$                                | $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^6$            |
| 4                                                               | $C_{13}$        | –                                             | $1.37 \pm 0.03$                                 | $61.4 \pm 4.9$                                | $(10.3 \pm 0.8) \cdot 10^6$           |

Для проверки справедливости найденных констант при глубоких конверсиях исходных веществ и оценки влияния на них продуктов реакции в дифференциальном реакторе были проведены эксперименты с несколькими составами поступающей в реактор смеси, характеризующими как начальную, так и конечную смеси разрабатываемого промышленного процесса [11]. Для приготовления различных реакционных смесей, вводимых в дифференциальный реактор и моделирующих составы смесей промышленного процесса, был использован предварительно установленный проточный интегральный реактор. В проточном интегральном

реакторе получали смеси, соответствующие высоким конверсиям исходных веществ, далее эти смеси направлялись в дифференциальный реактор, где они превращались еще на 8–10 %.

Сопоставление значений скоростей реакций показало, что отклонение экспериментально найденных от расчетных значений скоростей находится в пределах 5–7%. Таким образом, найденные константы с достаточной степенью точности справедливы и при глубоких степенях превращения исходных веществ, а полученные кинетические уравнения адекватно описывают экспериментальные данные процесса окисления *n*-алканов  $C_{10}$ – $C_{13}$  водным раствором пероксида

водорода в среде метанола на формованном силикалите титана ДП-1 в диапазоне температур 40–60°C. Сравнение расчетных значений скоростей с экспериментально найденными значениями представлено на рис. 5.

### Выводы

Таким образом, изучено химическое взаимодействие в системах окисления углеводородов  $C_{10}$ – $C_{13}$ , установлены основные кинетические характеристики реакций, протекающих при окислении *n*-алканов. Впервые получены данные, позволяющие смоделировать реакционное оборудование синтеза высших жирных спиртов с достаточной для инженерных расчетов точностью.

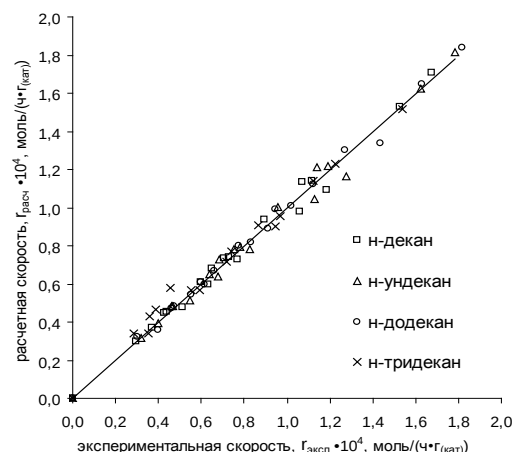


Рис. 5. Сравнение расчетных значений скоростей образования спиртов с экспериментально найденными значениями скоростей.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Taramasso M [et al.]; Snamprogetti S.p.A. (Milan, IT). Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides : пат. 4410501 США. № 06/393379; заявл. 29.06.1982; опубл. 18.10.83.
2. Данов С.В., Лунин А.В., Федосов А.Е., Есипович А.Л. Способ приготовления формованного силикалита титана : пат. 2417837 Рос. Федерация. № 2009143293; заявл. 23.11.2009; опубл. 10.05.2011.
3. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Голубева И.А., Ковалева Н.И., Французова Н.А., Якимова М.С. Методы анализа формальдегида // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 6. С. 3–13.
4. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеи В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / под ред. Н.Н. Лебедева : 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1984. 376 с.
5. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 608 с.
6. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М. Кинетика и динамика гетерогенных каталитических нефтехимических процессов. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 192 с.
7. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа : пер. с англ. М.: Мир, 1984. 520 с.
8. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ : учебное пособие для вузов, 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1985. 592 с.
9. Hong L., Guanzhong L., Yanglong G., Yun G., Junsong W. Chemical kinetics of hydroxylation of phenol catalyzed by TS-1/diatomite in fixed-bed reactor // Chem. Eng. J. 2006. № 116. P. 179–186
10. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ : пер. с англ. М.: Мир, 1969. 452 с.
11. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций : справ. изд. М.: Химия, 1989. 384 с.

## KINETICS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF *n*-ALKANES BY HYDROGEN PEROXIDE ON THE HETEROGENEOUS CATALYST DP-1

A.V. Lunin, S.M. Danov, A.E. Fedosov<sup>@</sup>, M.E. Fedosova

R.E. Alekseev Nizhniy Novgorod State Technical University, Nizhniy Novgorod, 603950 Russia

Dzerzhinsk Polytechnic Institute (branch), Dzerzhinsk, 606000 Russia

<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: fedosov\_alex@rambler.ru

In this work the kinetics of liquid-phase oxidation of *n*-alkanes  $C_{10}$ – $C_{13}$  on the titanium silicalite-shaped heterogeneous catalyst DP-1 with aqueous hydrogen peroxide in methanol at a temperature of 40–60°C was studied in a continuous reactor. It is shown that the rate of *n*-alkanes oxidation to alcohols and ketones increases with increasing reaction temperature and the initial concentration of the *n*-alkanes and hydrogen peroxide. For the kinetics of oxidation of *n*-alkanes  $C_{10}$ – $C_{13}$  on the heterogeneous catalyst DP-1 with aqueous hydrogen peroxide in methanol the exponential equation was used. The parameters of the kinetic equations of the main and side reactions were determined. These data can be used when calculating the integrated plants producing the higher fatty alcohols  $C_{10}$ – $C_{13}$  fraction.

**Keywords:** liquid phase oxidation, kinetic model, higher fatty alcohols, titanium silicalite.