



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 06.10.78 (21) 2686276/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.81, Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 24.01.81

(11) 798088

(51) М. Кл.³

С 07 С 51/225
С 07 С 53/126

(53) УДК 661.73.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Г.М. Панченков, Л.Л. Козлов, Г.Н. Мухина, З.В. Диденко,
и А.С. Дроздов

(71) Заявитель

Волгодонской филиал Всесоюзного научно-исследовательского
и проектного института поверхностно-активных веществ

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

1

Изобретение относится к способу получения синтетических жирных кислот путем окисления парафиновых углеводородов и может быть использовано на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Известен способ получения синтетических жирных кислот (СЖК) путем окисления парафиновых углеводородов в присутствии в качестве катализатора гетерогенной системы, состоящей из, вес. %: алюминия до 10, марганца до 26, железа до 18, кремния до 45 и кальция до 1.

Процесс ведут при 135-140°C. Катализатор берут в количестве 0,15-0,5 вес. %. При осуществлении этого способа в несколько раз сокращается время реакции, селективность процесса направлена в сторону образования нерастворимых в воде карбоновых кислот. Отделение катализатора от оксидата осуществляют горячим фильтрованием [1].

Однако синтетические жирные кислоты, полученные по этому способу, содержат в больших количествах примеси других кислородсодержащих соединений (окси- и кетокислот,

2

лактонов и др.). Кроме того, они отличаются низким кислотным числом, вследствие высокого содержания лактонов.

- 5 Известен способ получения кислородсодержащих соединений, в том числе и кислот, жидкофазным окислением парафиновых и жирно-ароматических углеводородов при повышенной температуре и под давлением в присутствии твердого окисного катализатора (например, окисла ванадия, или вольфрама, или молибдена) нанесенного на окись алюминия, причем окисление ведут в присутствии металла Pt, Pd, Ni или Ag.

Способ осуществляют следующим образом.

- 20 В реактор загружают н-гептан, катализатор, представляющий собой окислы ванадия и вольфрама, нанесенные на d-Al₂O₃ и 5%-ный Pd/d-Al₂O₃. При 150°C, давлении 60 атм, подаче воздуха 0,5 л/мин за 2 ч получают 0,048 г-экв кислот и 0,057 г-экв альдегидов и кетонов при конверсии 7,07 и 8,4% соответственно. Распределение кислот по составу, вес. %: C₁0, C₂5, C₃25, C₄30, C₅15 и C₇10.
- 30 При окислении н-гептана в аналогич-

ных условиях на V-Mo катализаторе, содержащем Ni/Cr_2O_3 , конверсия в кислоты и альдегиды и кетоны составляет 3,4 и 5,4%. Выход целевых продуктов в расчете на кислородсодержащие продукты C_3-C_7 94,5%, $CO+CO_2$ 0,5% [2].

Однако катализатор не может быть применен для получения синтетических жирных кислот, так как он не обладает выраженной селективностью в отношении кислот. Недостатком способа является также низкая конверсия исходных углеводородов.

Кроме того, в способе используют дорогостоящие окислы металлов и добавки металлов, что приводит к удорожанию процесса.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения синтетических жирных кислот путем жидкофазного окисления парафина кислородсодержащим газом при 100-150°C в течение 10-12,5 ч в присутствии катализатора.

В качестве катализатора используют индивидуальные соли кобальта и/или марганца α -оксикарбоновых кислот C_6-C_{12} или их смеси, а в качестве щелочного компонента катализатора используют индивидуальные соли α -оксикарбоновых кислот C_5-C_9 натрия или калия или смесь солей α -оксикарбоновых кислот C_5-C_9 натрия или калия. Получают оксидат с кислотным числом 72,2; карбонильным числом 5,2 и содержанием кислот - 35,7% (в том числе 0,85% оксикислот) [3].

Недостатки способа - низкий выход кислот и использование дорогостоящего катализатора, что усложняет технологию процесса. Кроме того, необходимо применять специальные приемы для регенерации гомогенного катализатора, что также существенно усложняет технологию процесса.

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта и упрощение технологии процесса.

Поставленная цель достигается тем, что синтетические жирные кислоты получают путем жидкофазного окисления парафиновых углеводородов кислородсодержащим газом при 120-140°C в присутствии катализатора, содержащего соединения марганца и щелочной компонент, причем используют в качестве соединений марганца окислы

марганца, нанесенные на силикагель, а в качестве щелочного компонента - натриевые или калиевые мыла карбоновых кислот.

- 5 Предпочтительно используют окислы марганца в количестве 0,01-0,15 вес.% от окисляемого сырья, в пересчете на металлы, и натриевые и калиевые мыла в количестве 0,02-0,2 вес.% от окисляемого сырья.

- 10 Катализатор готовят следующим образом. Навеску предварительно прокаленного при 450-500°C в токе сухого очищенного воздуха носителя (силикагеля АСК, КСК, КСМ) пропитывают концентрированным раствором соли марганца, например $Mn(NO_3)_2$. Количество раствора зависит от количества марганца, которое необходимо нанести на поверхность носителя и определяется расчетным путем. После пропитки воду выпаривают при 60-80°C, затем катализатор сушат при 100°C и прокаливают при 250°C в течение 6 ч для разложения солей до окислов. Уточняют содержание марганца в готовом катализаторе и хранят последний в эксикаторе.
- 25 Способ осуществляют следующим образом.

- 30 В реактор барботажного типа загружают исходные парафиновые углеводороды и необходимое количество катализатора (0,01-0,15 вес.% марганца и 0,02-0,20 вес.% натрия или калия от исходного сырья). Окисление проводят при 100-150°C в течение 6-20 ч кислородсодержащим газом.

- 40 Использование в качестве катализатора окисления парафиновых углеводородов до СЖК твердых катализаторов приводит к быстрому протеканию процесса, и уже через 3-4 ч появляются кислоты в обнаруживаемых количествах, т.е. процесс протекает без индукционного периода. Однако оксидат содержит значительные количества карбонильных соединений, что ухудшает качество кислот. Добавление производного щелочного металла приводит к существенному увеличению селективности катализатора. Соединение скорости образования кетосоединений характеризует изменение карбонильных чисел оксидата, которые уменьшаются примерно в 8-15 раз (табл. 1).
- 55

Т а б л и ц а 1

Катализатор	Окисляемый углеводород	Mn, % от веса окисляемого углеводорода	Na, % от веса окисляемого углеводорода	Оксидат	
				Кислотное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г
2-25% Mn/АСК (в виде окисла)	П+Н	0,15	-	75	70
	П+Н	0,15	0,02	71	9
2-25% Mn/КСК (в виде окисла)	П+Н	0,07	-	74	77
	П+Н	0,10	0,05	73	5
	H-C ₁₆ H ₃₄	0,10	0,03	98	8
2-25% Mn/КСМ (в виде окисла)	П+Н	0,07	-	70	70
	П+Н	0,23	-	70	70
	П+Н	0,17	0,05	70	8
	П+Н	0,60	0,05	70	6

П р и м е ч а н и е: П+Н - смесь парафина и возвратных неомыляемых производства СЖК в соотношении 1:2; АСК, КСК и КСМ - марки носителя-силикагеля.

25

В табл. 2 приведены данные, характеризующие качество окисленного

парафина, получаемого предлагаемым способом.

Т а б л и ц а 2

Катализатор	Mn:Na, % от веса сырья	Окисляемый углеводород	Температура окисления, °C	Продолжительность окисления, ч	Оксидат			Удельная активность катализатора
					Кислотное число, мг КОН/г	Эфирное число, мг КОН/г	Карбонильное число, мг КОН/г	
2-25% Mn/АСК (в виде окисла)	0,07-0,10	-	140	6-8	65-70	100-110	60-70	154
	0,15	-	125-130	14-16	72-75	80-90	65-75	34
	0,15	0,02	125-130	12-14	70-75	55-65	8-9	39
2-25% Mn/КСК (в виде окисла)	0,07	-	125-130	14-16	65-75	66-70	65-78	68
	0,10	0,05	125-130	12-14	73-75	60-65	4-5	61
	0,10	0,03	140	6-8	98-110	60-70	8-9	163
	0,07	-	125-130	14-15	68-72	40-50	70-75	71
2-25% Mn/КСМ (в виде окисла)	0,23	-	125-130	12-14	65-70	55-60	68-70	25
	0,01	0,20	125-130	14-16	70-72	63-65	5-7	500
	0,17	0,05	125-130	12-14	70-74	40-50	7-8	34
	0,60	0,05	125-130	14-16	70-75	55-60	5-6	8

Применение гетерогенного марганцевого катализатора в присутствии добавок щелочного компонента увеличивает селективность процесса в сторону преимущественного образования карбоновых кислот и обеспечивает высокое качество продуктов окисления.

В результате многократного использования снижаются затраты на катализатор в производстве СЖК, причем

источником для получения катализатора могут служить любые доступные соединения марганца.

Предлагаемый гетерогенный катализатор сохраняет свою активность в течение длительного времени.

В табл. 3 показано снижение качественных показателей получаемого оксидата в зависимости от кратности использования катализатора.

Т а б л и ц а 3

Кратность использования катализатора	Продолжительность окисления, ч	Оксидат		Удельная активность катализатора
		Кислотное число, мг КОН/г	Карбональное число, мг КОН/г	
I цикл	18	73	5	40,6
II цикл	17	70	8	47,2
III цикл	19	70	10	36,8
IV цикл	26	70	23	29,6

Как видно из табл. 3, только после трехкратного использования катализатора заметно снижаются показатели оксидата.

Пример 1. В реактор из нержавеющей стали барботажного типа загружают 150 г исходной смеси углеводородов (50 г свежего Грозненского парафина марки Т и 100 г возвратных углеводородов производства синтетических жирных кислот СЖК Волгодонского химзавода), 2,6 г гетерогенного окисного катализатора, представляющего собой окислы марганца на силикагеле КСМ (10% Мп/КСМ) и 2,9 г натриевых мыл оксидата, содержащих 2,6% Na. Окисление проводят при 125-120°C. Оксидат, полученный через 15 ч, имеет кислотное число 69,0; эфирное 63,3; карбонильное 8,7 мг КОН/г и содержит 42,9% водонерастворимых кислот. Аналитически выделенные кислоты имеют кислотное число 198,0; эфирное 49,5; карбонильное 12,6 мг КОН/г.

Пример 2. При трехкратном использовании катализатора (по примеру 1) через 20 ч получают оксидат, имеющий кислотное число 76,0 эфирное 69,8; карбонильное 12,7; содержание водонерастворимых кислот в оксидате 43,2%. Выделенные кислоты имеют кислотное число - 201,0; эфирное 58,3; карбонильное - 16,2 мг КОН/г.

Пример 3. Катализатор состоит из силикагеля КСМ, содержащего 10% нанесенного марганца в виде окислов и 2,9 г натриевых мыл оксидата, содержащих 2,6% Na. Через 20 ч оксидат имеет кислотное число 68,7; эфирное 64,8; карбонильное 8,4 мг КОН/г; содержание водонерастворимых кислот 45%. Аналитически выделенные кислоты имеют кислотное число

191,6; эфирное 54,4; карбонильное 8,7 мг КОН/г.

Пример 4. При окислении смеси парафина и возвратных углеводородов в условиях примера 1 гетерогенный катализатор, представляющий 25% Мп в виде окисла на силикагеле марки АСК, подают в количестве 0,15% от веса сырья, в пересчете на марганец. Добавка натриевых мыл оксидата соответствует 0,02 вес.%, в расчете на элементарный натрий. Через 11,5 ч получают оксидат, имеющий кислотное число 720; эфирное 54,1; карбонильное 6,8 мг КОН/г; содержание водонерастворимых кислот 42,7%. Выделенные кислоты имеют кислотное число 215,4; эфирное 42,9; карбонильное 10,7 мг КОН/г.

Пример 5. 150 г н-гексадекана I квалификации ХЧ окисляют при 140°C в течение 6 ч; катализатор - 5% Мп в виде окисла на силикагеле марки КСК - подают в количестве 0,10 вес.%, марганца от сырья, количество натриевых мыл жирных кислот $C_{10}-C_{16}$ соответствует 0,04 вес.% в расчете на натрий. Оксидат имеет кислотное число 83,4; эфирное 69,7; карбонильное 6,4 мг КОН/г, содержание водонерастворимых кислот 41,5%. Выделенные кислоты имеют кислотное число 207,9; эфирное 88,5; карбонильное 12,8 мг КОН/г.

Пример 6. При окислении смеси парафина и неомыляемых в условиях примера 1 в присутствии катализатора 2% Мп в виде окисла на силикагеле марки КСК - в количестве 0,10% от веса сырья, в пересчете на марганец, и стеарата натрия в количестве, соответствующем 0,05 вес.% натрия, через 13 ч получают оксидат, имеющий кислотное число 73,8; эфирное

64,2; карбонильное 4,1 мг КОН/г, содержащий 40,8% водонерастворимых кислот, выделенные кислоты имеют кислотное число 213,3; эфирное 89,8; карбонильное 8,5 мг КОН/г.

Пример 7. В условиях примера 1 окисляют смесь парафина и неомыляемых используя гетерогенный катализатор - 2% мп в виде окисла на силикагеле марки КСМ - в количестве 0,01% от веса сырья, в расчете на марганец. В окисляемую смесь вводят также натриевые мыла кислот $C_{10}-C_{13}$ в количестве, соответствующем 0,2 вес.% натрия. Через 16 ч получают оксидат, имеющий кислотное число 71,8; эфирное 63,8; карбонильное 5,2 мг КОН/г, содержание водонерастворимых кислот 42,1%. Выделенные кислоты имеют кислотное число 212,4; эфирное 78,2; карбонильное 7,9 мг КОН/г.

Пример 8. 150 г н-гексдекана CH окисляют воздухом при $140^{\circ}C$ в барботажной колонке в течение 8 ч. Загрузка катализатора - 5% мп в виде окисла на силикагеле марки КСК - соответствует 0,07%-ному содержанию марганца в реакционной смеси, в качестве калиевых мыл используют пальмитат калия, концентрация которого в реакционной смеси 0,05 вес.% в расчете на калий. Оксидат имеет кислотное число 74,3; эфирное 55,3; карбонильное 3,9 мг КОН/г и содержит 39,8% кислот, имеющих кислотное число 228,7; эфирное 73,0; карбонильное 9,4 мг КОН/г.

Формула изобретения

1. Способ получения синтетических жирных кислот путем жидкофазного окисления парафиновых углеводородов кислородсодержащим газом при $120-140^{\circ}C$ в присутствии катализатора, содержащего соединения марганца и щелочной компонент, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения технологии процесса, в качестве соединений марганца используют окислы марганца, нанесенные на силикагель, а в качестве щелочного компонента - натриевые или калиевые мыла карбоновых кислот.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют окислы марганца в количестве 0,01-0,15 вес.% от окисляемого сырья, в пересчете на металл, и натриевые и калиевые мыла в количестве 0,02-0,2 вес.% от окисляемого сырья.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 351825, кл. С 07 С 51/20, 1972.

2. Авторское свидетельство СССР № 176287, кл. С 07 С 27/12, 1965.

3. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2451282/23-04, кл. С 07 С 51/22, 1977 (прототип).

Составитель А. Артемов
Редактор Г. Кацалап Техред М. Рейвес Корректор О. Билак
Заказ 9941/26 Тираж 454 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4