

Высшие жирные спирты

**Области применения, методы
производства, физико-
химические свойства**

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 54
ББК 24
В93

В93 Высшие жирные спирты: Области применения, методы производства, физико-химические свойства / – М.: Книга по Требованию, 2021. – 328 с.

ISBN 978-5-458-61517-4

Высшие жирные спирты приобретают все большее значение в народном хозяйстве. Спрос на них для производства пластификаторов, поверхностно-активных веществ и моющих средств, синтетических смазочных масел и присадок, мономеров и вспомогательных веществ с каждым годом увеличивается.

ISBN 978-5-458-61517-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

Возможности алюминийорганического синтеза спиртов	218
Очистка алкоголятов алюминия и получаемых спиртов	220
Осуществление процесса в промышленности	222
Технология промышленного производства	228
Производственное значение метода	232
<i>Литература</i>	233
Глава XI. Синтезы высших жирных спиртов из окиси углерода и водорода (С. М. Локтев)	238
Синтез изобутилового спирта	239
Синтез высших спиртов на железных катализаторах	240
<i>Литература</i>	248
Глава XII. Новые и разрабатываемые методы синтеза высших жирных спиртов (С. М. Локтев)	251
Озонирование олефинов	251
Свободнорадикальное присоединение спиртов к олефинам	253
Конденсация олефинов с альдегидами	256
Серноокислотная гидратация высших олефинов	258
Гидроборирование олефинов	259
Оксимеркурирование олефинов	261
Прочие методы синтеза спиртов	262
<i>Литература</i>	265
Глава XIII. Техинко-экономический анализ методов производства высших жирных спиртов (В. Л. Клименко)	267
Экономика производства спиртов C_6-C_{10}	267
Экономика производства спиртов $C_{10}-C_{20}$	272
Глава XIV. Физико-химические свойства жирных спиртов (И. А. Васильев)	279
<i>Литература</i>	322
<i>Предметный указатель</i>	324

ОТ РЕДАКТОРА

Высшие жирные спирты приобретают все большее значение в народном хозяйстве. Спрос на них для производства пластификаторов, поверхностно-активных веществ и моющих средств, синтетических смазочных масел и присадок, мономеров и вспомогательных веществ с каждым годом увеличивается. Заметно расширяется и непосредственное потребление высших жирных спиртов в качестве депрессоров испарения воды, флотореагентов, экстрагентов, вспомогательных веществ в текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. В настоящее время налажено крупное промышленное производство высших жирных спиртов, мировой масштаб которого приближается к миллиону тонн в год. Производство и переработка высших жирных спиртов стали по существу новой крупной отраслью промышленного органического синтеза. Темпы развития и научно-технического совершенствования этой отрасли во многом будут определять уровень химического потенциала страны, прогресс ряда отраслей народного хозяйства.

За 150 лет, прошедших со времени открытия известным французским химиком Шевре́лем первого представителя этой группы соединений — цетилового спирта, в мировой научно-технической литературе накопилось огромное количество разнообразного материала по различным аспектам химии и технологии высших жирных спиртов. Число публикаций особенно возросло после 1930 г., когда эти спирты начали производить и применять в сравнительно крупных масштабах. Обширный литературный материал по высшим жирным спиртам долгое время не подвергался серьезной систематизации, хотя во всех монографиях и руководствах по жирам, воскам, поверхностно-активным веществам и моющим средствам уже стало традицией отводить определенное место описанию свойств, способов получения и некоторых областей применения этих спиртов. Лишь в последние годы начали появляться книги, сравнительно подробно освещающие те или иные проблемы, связанные с высшими жирными спиртами. К ним, например, относятся вышедшая в 1957 г. в США книга Л. Хэтча «Высшие оксоспирты» и две книги советских авторов: П. В. Науменко «Синтетические жирозаменители, поверхностно-активные вещества и моющие средства», 1960 г.; Б. А. Брунштейн, В. Л. Клименко, Е. Б. Цыркин «Производство спиртов из нефтяного

и газового сырья», 1964 г. Однако назрела необходимость в создании обобщающей монографии по химии и технологии высших спиртов. Этот пробел должна заполнить настоящая книга, написанная коллективом ученых и специалистов, работающих в соответствующих областях химии и технологии высших спиртов. В книгу не вошло описание общих химических свойств высших жирных спиртов, так как они, вообще говоря, заслуживают отдельного рассмотрения. Кроме того, сознательно опущены вопросы переработки высших жирных спиртов, поскольку они более или менее удовлетворительно, хотя и разрозненно, освещались в книгах, посвященных поверхностно-активным и моющим средствам (А. Швари и Д. Перри, Г. Штюпель, Ф. В. Неволин, С. И. Файнгольд, Н. Шенфельд), пластификаторам (К. Тиниус), синтетическим смазочным маслам (А. И. Динцес и А. В. Дружинина), нефтехимическому синтезу (Р. Гольдштейн, Ф. Азингер, Я. М. Паушкин и др.).

Коллективная работа над рукописью неизбежно влечет за собой как преимущества, так и недостатки. Каждый автор, естественно, вкладывает в написанную им главу личный опыт экспериментальной работы. Это обеспечивает компетентность и детальность изложения, подачу материала «из первых рук». Но при этом в книге неизбежно появляются различия в изложении и трактовке материала, в оценке дискуссионных вопросов, в соотношении теоретического и прикладного аспектов проблемы и т. п.

В настоящей книге термин «высшие жирные спирты» (сокращенно ВЖС) используется для обозначения одноатомных спиртов с числом углеродных атомов в молекуле от 6 до 20—22. В эту группу входят: 1) первичные насыщенные и ненасыщенные спирты с четным числом углеродных атомов, получаемые из природных жиров и масел (исключая высокомолекулярные спирты восков); 2) первичные и вторичные спирты с четным и нечетным числом углеродных атомов, получаемые методами химического синтеза. Такая трактовка наиболее отвечает тенденциям в мировой химической литературе. Указанному термину соответствуют: по-английски «higher fatty alcohols», по-немецки «die höheren Fettalkohole», по-французски «les alcools gras supérieurs». Однако следует отметить, что даже в новейшей литературе этот термин нередко употребляется для обозначения спиртов C_8-C_{20} или $C_{10}-C_{20}$, а иногда даже для спиртов самого различного диапазона, например C_2-C_{20} , C_4-C_{14} , C_3-C_{18} , C_4-C_{10} и т. п. Это часто приводит к путанице и недоразумениям.

В книге рассмотрены высшие жирные спирты, начиная с C_6 , но в гл. XIII, посвященной физико-химическим свойствам спиртов, приведены также и первые члены гомологического ряда насыщенных спиртов, начиная с метилового. Такой подход позволяет полнее уяснить закономерности изменения отдельных свойств спиртов с увеличением длины углеродной цепи, обосновать возможность использования обобщенных формул для расчета, а также для экстраполяции и интерполяции того или иного показателя по всему диапазону молекулярных весов спиртов. В связи с отсутствием и разноречи-

востью литературных данных по физико-химическим свойствам многих спиртов целесообразность такого подхода представлялась весьма обоснованной. Следует отметить, что при редактировании литературных данных по физико-химическим свойствам спиртов в некоторых таблицах гл. XIV было произведено округление числовых значений. Первоначальные значения можно найти в приведенных литературных ссылках.

Из-за обилия литературного материала и ограниченности объема книги отбор наиболее важных сведений представлял значительные трудности, особенно если учесть, что книга предназначена для сравнительно широкого круга читателей. Некоторые вопросы общего и технологического характера, например разделение и очистка спиртов, зависимость способов переработки от состава товарных спиртов, конкуренция различных методов производства и т. п., рассмотрены только кратко.

Вероятно, книга не свободна от других недостатков или пробелов. Все замечания и пожелания читателей с признательностью и вниманием будут приняты авторами и редактором.

Москва, 1969 г.

С. М. ЛОКТЕВ

МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

Одной из задач химической промышленности является обеспечение народного хозяйства широким ассортиментом высших жирных спиртов, к которым относятся предельные спирты, содержащие от 6 до 20 углеродных атомов в молекуле. Эти спирты используются в качестве растворителей, флотореагентов, экстрагентов, депрессоров испарения воды, вспомогательных материалов в ряде отраслей промышленности, а также в парфюмерии и фармацевтике¹⁻⁴. Однако основное количество высших жирных спиртов подвергается химической переработке с получением многочисленных производных, относящихся к различным классам химических соединений. Производные спиртов C_6-C_{20} находят широкое применение в качестве пластификаторов⁵, смазочных масел и присадок⁶, поверхностно-активных и моющих веществ⁷⁻¹³, средств защиты растений^{2,3} и др.

Перечисленные направления, не исчерпывая всех областей использования высших жирных спиртов, убедительно свидетельствуют об их значительной роли в развитии многих отраслей народного хозяйства. Это обуславливает постоянный рост производства высших жирных спиртов, разработку новых и совершенствование известных методов их получения, особенно на основе нефтехимического сырья^{14, 15}. Развитие производства высших жирных спиртов в большой мере связано с интенсивным прогрессом в других отраслях химической и нефтехимической промышленности и в первую очередь в производстве пластических масс и синтетических моющих средств. Решающим фактором, определившим в последние годы интенсивный рост потребления спиртов C_6-C_{20} , явилось резкое снижение издержек на их производство благодаря переходу на нефтяное и газовое сырье взамен пищевого.

Анализ развития производства высших жирных спиртов за последние годы позволяет отметить постоянную тенденцию к возрастанию объема их выработки. В качестве иллюстрации ниже приведены рассчитанные автором оценочные данные о мировом производстве высших жирных спиртов (в тыс. т):

	1950 г.	1960 г.	1965 г.	1968 г.
Спирты C_6-C_{10}	50	180	360	420
Спирты $C_{10}-C_{20}$	95	130	320	360

Высшие жирные спирты и их производные постоянно заменяют некоторые виды традиционно использовавшихся продуктов. Здесь уместно напомнить о вытеснении алкиларилсульфонатов высшими алкилсульфатами в производстве синтетических моющих средств, а также о растущем использовании спиртов в качестве флотореагентов взамен соснового масла, крезолов и пиридина. Естественно, что в этих случаях определяющим фактором становятся сравнительные технико-экономические показатели, характеризующие производство и использование высших жирных спиртов в сопоставлении с другими продуктами. Вместе с тем имеются и такие направления использования спиртов и их производных, где продукты оказываются незаменимыми. Это в первую очередь относится к эфирам высших спиртов, находящим широкое применение в качестве пластификаторов поливинилхлорида, а также в производстве синтетических смазочных масел и присадок к ним.

Ассортимент высших жирных спиртов, выпускаемых в промышленном масштабе

Разнообразие сырья, множественность методов получения и многочисленность потребителей обусловили широкий ассортимент товарных высших жирных спиртов. Наглядное представление о выпускаемых товарных спиртах C_6-C_{10} и $C_{10}-C_{20}$ дают табл. 1 и 2. Большинство товарных спиртов C_6-C_{10} (табл. 1) представляют собой не индивидуальные соединения, а смеси, содержащие иногда не более 60—70% основного вещества, определяющего название товарного продукта (исключение составляет 2-этилгексанол, в котором имеется около 99% основного вещества). Это объясняется прежде всего тем, что исходное сырье для синтеза спиртов (как природные продукты, так и углеводороды нефти) является смесью различных компонентов, которые не удается разделить освоенными в промышленности методами. Обычно эти смеси содержат спирты как с четным, так и с нечетным числом углеродных атомов. Смеси же, полученные гидрогенизацией кислот, выработанных из природных жиров, или аллюминийорганическим синтезом, состоят только из соединений с четным числом атомов углерода.

Использование смесей, а не индивидуальных высших жирных спиртов, часто не ухудшает свойств конечных многотоннажных продуктов их переработки. Так, пластификаторы на основе смесей спиртов C_7-C_9 обеспечивают такое же качество поливинилхлоридного пластика, как и пластификаторы на основе 2-этилгексанола. Разумеется, товарная смесь спиртов должна характеризоваться высоким содержанием спиртов, определенными физико-химическими показателями и, что самое важное, иметь строго ограниченное содержание нежелательных примесей, таких, как альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры, ацетали. Углеводороды, вообще говоря, являются инертной примесью и не мешают переработке спиртов, однако их присутствие в значительных количествах допустимо лишь при

ТАБЛИЦА 1

Жирные спирты $C_6—C_{10}$, выпускаемые в промышленном масштабе

Спирты	Характеристика состава	Метод получения
Гексилловый спирт	Смесь первичных разветвленных спиртов (более 60% спиртов C_6)	Оксосинтез
Спирты $C_6—C_8$	Смесь первичных разветвленных спиртов (3,8% C_6 , 43,9% C_6 , 33,0% C_7 , 15,1% C_8 , 2,5% C_9 , 1,7% прочих)	То же
Спирты $C_7—C_9$	Смесь первичных нормальных спиртов	Гидрогенизация эфиров синтетических жирных кислот
2-Этилгексанол	Индивидуальный первичный спирт (99% основного вещества)	Конденсация <i>n</i> -бутилового спирта или <i>n</i> -масляного альдегида
Изооктиловый спирт	Смесь первичных разветвленных спиртов (99% спиртов C_8)	Оксосинтез
Октанол-2	Смесь октанола-2 и октанона-2 (до 75% октанола-2)	Омыление касторового масла и последующее расщепление солей жирных кислот
Нониловый спирт	Смесь первичных разветвленных спиртов (93% спиртов C_9)	Оксосинтез
Изодециловый спирт	Смесь первичных разветвленных спиртов (99% спиртов C_{10})	То же
Спирты $C_8—C_{10}$	Смесь первичных нормальных спиртов C_8 , C_8 и C_{10} (96—98% спиртов)	Алюминийорганический синтез
Спирты $C_8—C_{10}$	Смесь первичных нормальных спиртов C_8 и C_{10} (до 90% спиртов)	Прямая гидрогенизация жирных кислот
Альфаол 79	Смесь первичных нормальных спиртов (99% спиртов $C_7—C_9$)	Оксосинтез (из α -олефинов)

специальных, более сложных процессах переработки, предусматривающих последующую очистку товарного продукта и возвратных спиртов от углеводов.

Применение смесей высших спиртов зачастую бывает оправдано и экономически, так как такое сырье дешевле, а методы очистки и разделения конечных продуктов менее сложны. В некоторых случаях (для малотоннажных потребителей) из смесей выделяют ограниченные количества индивидуальных спиртов, но стоимость спирта при этом резко возрастает. Так, при выделении 95%-ного *n*-децилового спирта из смеси полученных оксосинтезом спиртов C_{10} стоимость выделенного продукта в 2,5 раза превосходит стоимость исходной смеси.

Тенденция к выпуску товарных смесей спиртов в еще большей мере проявляется при производстве спиртов $C_{10}—C_{20}$ (табл. 2).

Эти спирты также выпускают в виде смесей широкого фракционного состава с концентрацией основной спиртовой фракции от 80 до 97%. Характерно, что использование таких смесей в наиболее емком производстве (натрийалкилсульфаты для моющих средств)

ТАБЛИЦА 2

Жирные спирты $C_{10} - C_{20}$, выпускаемые в промышленном масштабе

Спирты	Характеристика состава	Метод получения
Спирты $C_{10} - C_{16}$	Смесь первичных нормальных спиртов (87—94% спиртов $C_{10} - C_{16}$)	Гидрогенизация метиловых эфиров синтетических жирных кислот
Спирты $C_{10} - C_{18}$	Смесь первичных нормальных спиртов (94% спиртов $C_{10} - C_{18}$)	Прямая гидрогенизация синтетических жирных кислот
Спирты $C_{12} - C_{14}$	Смесь первичных нормальных спиртов (94% спиртов $C_{12} - C_{14}$)	То же
Спирты* $C_{12} - C_{14}$	Смесь первичных нормальных спиртов (85% спиртов $C_{12} - C_{14}$)	Гидрогенизация жиров или жирных кислот кокосового масла
Спирты* $C_{12} - C_{16}$	Смесь первичных нормальных спиртов (90% спиртов $C_{12} - C_{16}$)	То же
Спирты* $C_{16} - C_{18}$	Смесь первичных нормальных спиртов (95% спиртов $C_{16} - C_{18}$)	Прямая гидрогенизация жирных кислот таллового масла
Альфулы*		
1214 (C_{12} и C_{14})	Смесь первичных нормальных спиртов (90—95% основного вещества)	Алюминийорганический синтез
1618 (C_{16} и C_{18})		
1820 (C_{18} и C_{20})		
2022 (C_{20} и C_{22})		
20Г (C_{20} и выше)		
Тридециловый спирт	Смесь первичных разветвленных спиртов (95% спиртов C_{13})	Оксосинтез
Гексадециловый спирт	Первичный разветвленный спирт (95% основного вещества)	Конденсация 2-этилгексанола, «альдокс-процесс»
Спирты* $C_{14} - C_{20}$	Смесь нормальных первичных спиртов (95% спиртов, в том числе 92% основной фракции)	Гидрогенизация кашалотового жира
Спирты $C_{18} - C_{20}$	Смесь вторичных нормальных спиртов (80—85% спиртов)	Окисление жидких парафинов
Спирты $C_{10} - C_{20}$	Смесь первичных (70%) и вторичных спиртов (30%); суммарное содержание спиртов 92%	Выделение из неомыляемых-II (побочных продуктов окисления твердых парафинов)

* Только с четным числом углеродных атомов.

несколько не ухудшает качество конечного продукта. Более того, моющая способность порошков, изготовленных на основе алкилсульфатов $C_{10} - C_{16}$, на 10—15% выше моющей способности натрийлаурилсульфата.

Безусловно, и в случае спиртов $C_{10} - C_{20}$ содержание примесей (в первую очередь, кислот, сложных эфиров, карбонильных соединений) должно быть минимальным. Углеводороды в концентрации до 10—20% не препятствуют переработке спиртов $C_{10} - C_{20}$ в поверхностно-активные вещества, но отрицательно влияют на потребитель-

ские свойства поверхностно-активных веществ. Поэтому либо ограничивают содержание углеводов в исходных спиртах (не более 1—2%), либо очищают конечный продукт от углеводов экстракцией.

Общая характеристика методов производства высших жирных спиртов

Высшие жирные спирты получают различными методами (табл. 3), значительно отличающимися друг от друга по используемому сырью, технологическим схемам и аппаратурному оформлению. Это приводит к тому, что продукция характеризуется различными свойствами. Однако, учитывая многочисленность областей применения спиртов, разнообразие их ассортимента можно считать благоприятным.

Наличие большого числа методов, базирующихся на использовании различного сырья, позволяет организовать производство высших жирных спиртов в большинстве стран, а в крупных странах — и в большинстве экономических районов. Так как затраты на сырье в себестоимости спиртов составляют 70—80%, то в зависимости от имеющегося сырья в конкретных условиях отдельных стран и отдельных областей могут оказаться экономически эффективными разные методы. Разумеется, с учетом упомянутых конкретных условий в отдельных странах (особенно небольших) наметятся определенные тенденции к использованию какого-то одного вида сырья и какого-то главного для данной страны метода. В крупнейших странах (СССР, США), располагающих разнообразными сырьевыми ресурсами и широким кругом потребителей, в зависимости от экономических условий в отдельных районах могут получить распространение многие из указанных в табл. 3 методов, причем характерной особенностью должно быть их сосуществование. Доля каждого метода в общем балансе производства, безусловно, с течением времени может изменяться.

Известные промышленные методы производства высших жирных спиртов по типу используемого сырья можно разбить на две основные группы: методы, связанные с использованием растительного и животного сырья, и методы, основанные на нефтяном и газовом сырье. В послевоенное время в мировом производстве спиртов достаточно четко наметились две основные тенденции: совершенствование и расширение существовавших ранее методов переработки сырья животного и растительного происхождения и разработка и внедрение в промышленность процессов, основанных на использовании продуктов переработки нефти и газа. Нужно сказать, что вытеснение растительного и животного сырья нефтяным в зарубежных странах проходило сравнительно медленными темпами. Это объяснялось прежде всего низкими ценами на растительное и животное сырье и большим количеством технических жиров на международном рынке.

Методы с использованием растительного и животного сырья. Первая установка по получению жирных спиртов на базе природ-

ТАБЛИЦА 3

Основные промышленные методы производства высших жирных спиртов

Метод	Основное сырье	Товарные продукты
Омыление восков	Кашалотовый жир	Первичные нормальные насыщенные и ненасыщенные спирты $C_{14} - C_{20}$ с четным числом атомов углерода
Восстановление триглицеридов натрием	Кокосовое масло, кашалотовый жир	Первичные насыщенные и ненасыщенные спирты $C_8 - C_{18}$ (из кокосового масла) и $C_{14} - C_{20}$ (из кашалотового жира) с четным числом атомов углерода
Гидрогенизация триглицеридов	Кашалотовый жир, кокосовое масло	Первичные нормальные спирты $C_{14} - C_{20}$ или $C_{12} - C_{16}$ с четным числом атомов углерода
Прямая гидрогенизация жирных кислот	Синтетические жирные кислоты $C_{10} - C_{20}$ Жирные кислоты кокосового, пальмового и таллового масел	Первичные нормальные спирты $C_{10} - C_{20}$ Первичные нормальные спирты $C_{12} - C_{14}$, $C_{12} - C_{16}$ и $C_{16} - C_{18}$ с четным числом атомов углерода
Гидрогенизация эфиров жирных кислот	Фракции $C_7 - C_9$ и $C_{10} - C_{18}$ синтетических жирных кислот Жирные кислоты кокосового, пальмового, таллового и других растительных масел	Первичные нормальные спирты $C_7 - C_9$ и $C_{10} - C_{16}$ Первичные спирты $C_{12} - C_{14}$, $C_{12} - C_{16}$ и $C_{16} - C_{18}$ с четным числом атомов углерода
Оксосинтез	Олефины $C_8 - C_9$ и C_{12}	Гексилловый, гептиловый, изооктиловый, нонилловый, изодециловый и тридециловый спирты
Окисление жидких парафинов	Парафины $C_{12} - C_{18}$	Смесь вторичных нормальных спиртов $C_{12} - C_{18}$
Выделение спиртов из неомыляемых-II	Нейтральные вещества, образующиеся при окислении парафинов до кислот	Смесь первичных и вторичных спиртов $C_{10} - C_{20}$
Конденсация низших альдегидов	<i>n</i> -Масляный альдегид	2-Этилгексанол
Конденсация спиртов	<i>n</i> -Бутанол, 2-этилгексанол	2-Этилгексанол, гексадециловый спирт
Алюминийорганический синтез	Этилен	Первичные нормальные спирты $C_6 - C_{24}$ с четным числом атомов углерода

ных жиров была построена в Германии в 1928 г. на заводе фирмы «Deutsche Hydrierwerke»¹², и до 1933 г. эта фирма была единственным в мире производителем высших жирных спиртов. С 1933 г. фирма «Du Pont» в США начала производство высших жирных спиртов восстановлением триглицеридов металлическим натрием в среде низшего спирта по методу Буво — Блана. В 1941 г. американская фирма Procter and Gamble также начала выпуск спиртов восстановлением триглицеридов с помощью металлического натрия в среде 2-метилпентанола. В эти же годы в ряде стран были построены