

Химическая технология основного органического синтеза

Технология производства
уксусной кислоты
окислением нефтяных
фракций

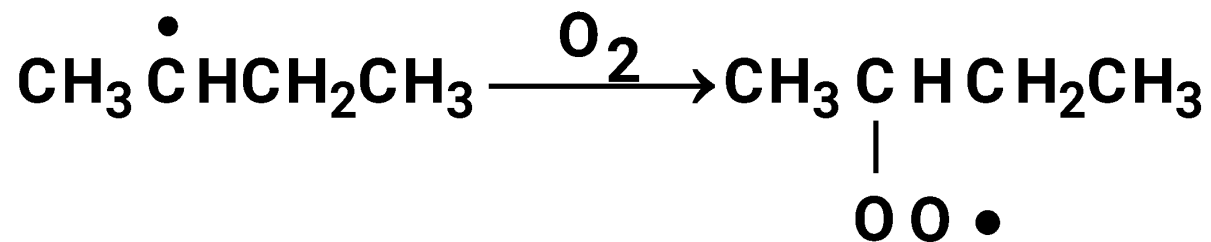
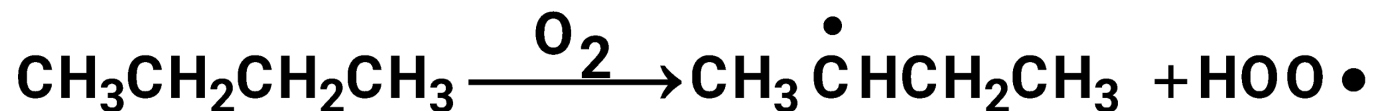
© МИТХТ, 2003

ПРОИЗВОДСТВО УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ Н-БУТАНА

- **Использование в качестве сырья для производства уксусной кислоты н-бутана привлекательно за счет его низкой цены и**
- **малой степени его использования в промышленности. Н-бутан является доступным и дешевым сырьем для производства уксусной**

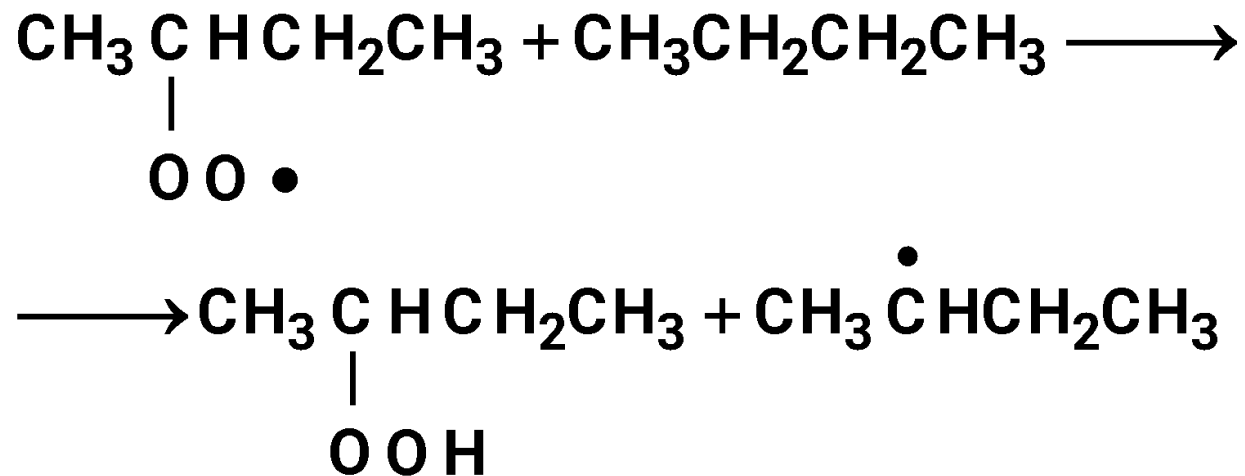
Окисление н-бутана – это классический пример свободнорадикальной реакции с вырожденным разветвлением цепи. Как и все радикально-цепные процессы он включает в себя стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи.

Первая стадия связана с образованием пероксивторбутильного радикала:

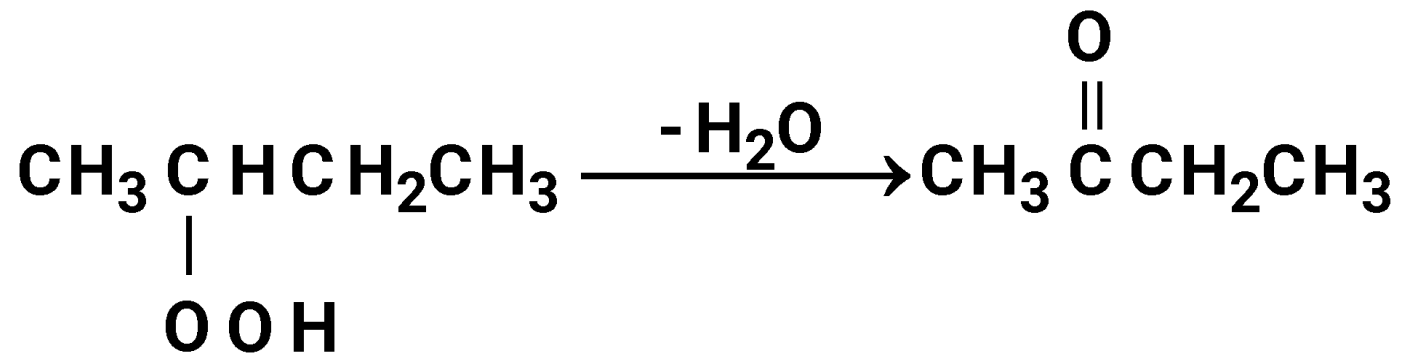


Процесс продолжения цепи может протекать в двух направлениях. Первое связано с образованием и распадом гидроперекисных соединений.

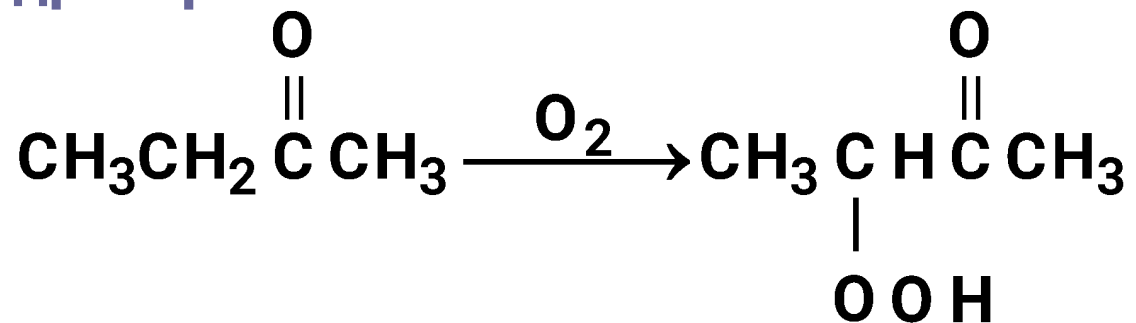
Вторбутильный радикал продолжает цепь, превращаясь в пероксивторбутил:



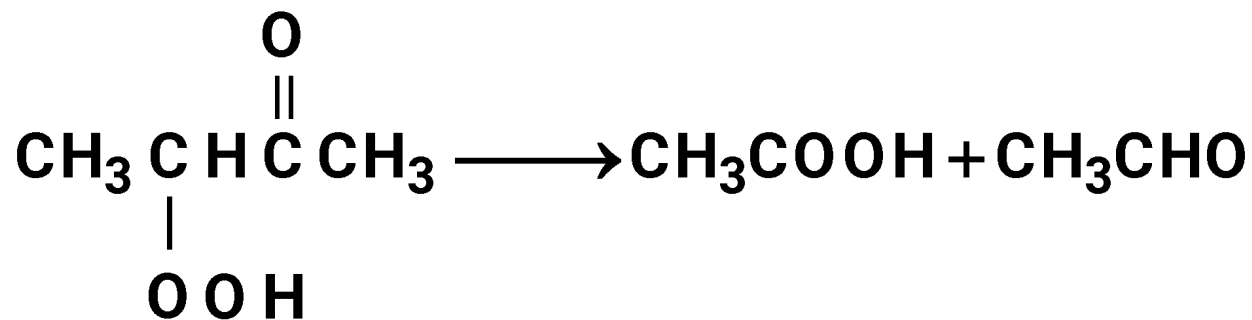
Вторбутильный радикал продолжает цепь, а гидропероксид распадается с отщеплением H_2O , образуя метилэтилкетон:



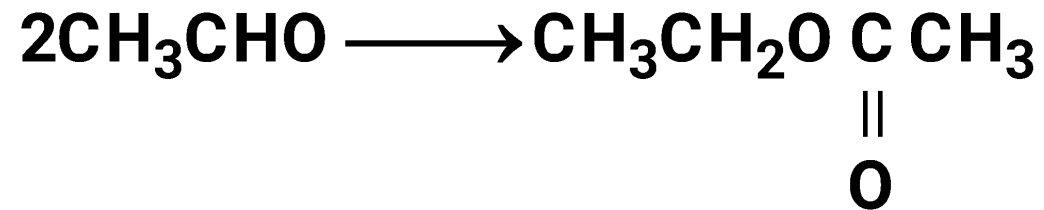
Он, в свою очередь, подвергается свободнорадикальному окислению в α положение с образованием α -кетогидроперокси:



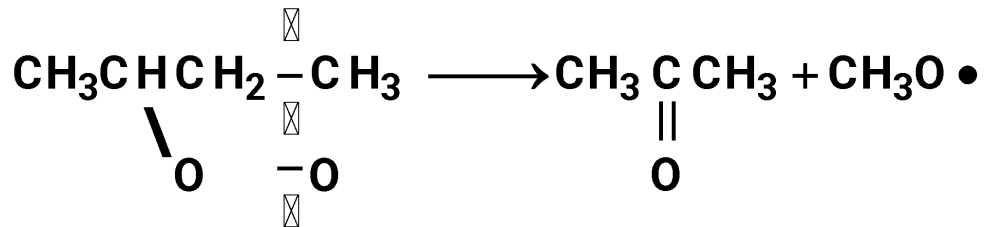
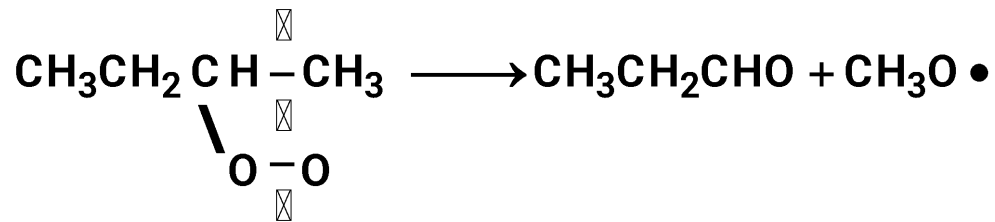
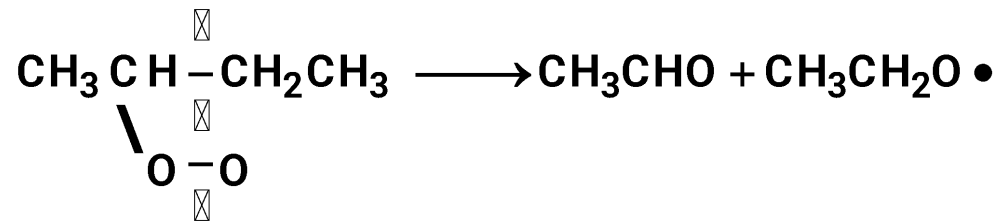
Ее распад приводит к образованию уксусной кислоты и ацетальдегида:



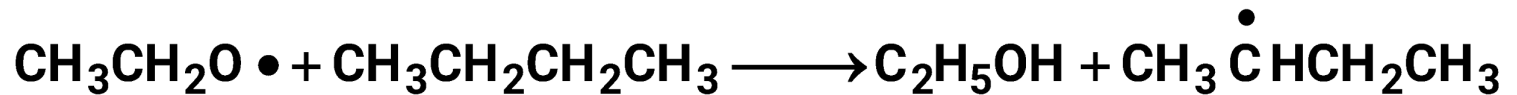
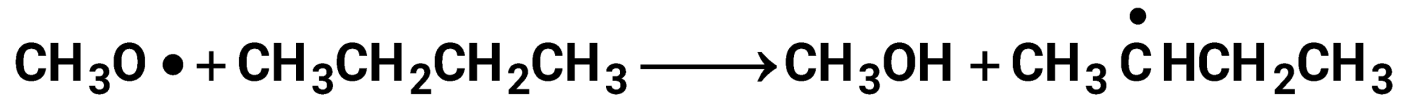
Основным побочным процессом является реакция Тищенко, приводящая к образованию этилацетата:



Вторым направлением, ведущим к образованию уксусной кислоты из пероксидторбутила, является его деструктивный (с разрывом С-С связи) распад:



Взаимодействие образовавшихся радикалов с исходным н-бутаном приводит к соответствующим спиртам:



Эти спирты подвергаются дальнейшему окислению и дают муравьиную и уксусную кислоты. Кроме того, они вступают в реакцию этерификации с уксусной кислотой и образуют метилацетат и этилацетат. Полученный ацетальдегид окисляется в уксусную кислоту, пропионовый альдегид – в пропионовую кислоту.

В целом, оксидат содержит целый ряд ценных органических соединений:

● **Кислоты:**

уксусная муравьиная и пропионовая;

● **Кетоны:**

ацетон и метилэтилкетон;

● **Сложные эфиры:**

метилацетат и этилацетат.

Также образуются вода и диоксид углерода. При малых временах контакта в оксидате могут присутствовать и C_1 - C_3 спирты.

Окисление при температурах до 140°C протекает медленно. Однако уже при 150°C выход уксусной кислоты достигает 48% и практически не меняется до 180 °C. При более высоких температурах в составе оксидата начинают преобладать продукты полного окисления. Давление существенно не влияет на скорость реакции и определяется требованием проведения процесса в жидкой фазе. Критические параметры для н-бутана составляют $t_{кр}=152,01^{\circ}\text{C}$, $P_{кр}=3,675\text{МПа}$. Поэтому процесс проводят при повышенном (обычно $\sim 5\text{МПа}$) давлении.

Из-за трудностей поддержания температурного режима таким образом, чтобы температура в реакторе не превысила критическую температуру н-бутана и обеспечивала достаточную скорость окисления ($>150^{\circ}\text{C}$), процесс проводят в среде растворителя. В качестве такового испытывались уксусная кислота и прямогонный бензин.

Из-за трудностей поддержания температурного режима таким образом, чтобы температура в реакторе не превысила критическую температуру н-бутана и обеспечивала достаточную скорость окисления ($>150^{\circ}\text{C}$), процесс проводят в среде растворителя. В качестве такового испытывались уксусная кислота и прямогонный бензин.

Влияние растворителя на выходы основных продуктов окисления н-бутана

Продукты	Содержание уксусной кислоты в оксидате через 8 часов, % масс.			
	Без растворителя	50% бутана в укс. кислоте	20% бутана в укс. кислоте	50% бутана в бензине
Уксусная кислота	23	23,5	25,0	17,0
Метилэтилкетон	9,6	1,2	0,1	8,8
ацетон	1,6	0,6	Следы	0,5
CO ₂	1,5	3,15	2,6	2,5

К исходному сырью предъявляются достаточно высокие требования. Содержание

- н-бутана $> 96\%$,
- насыщенных $C_3 < 0,5\%$,
- изо $C_4 < 2\%$,
- $C_5 < 1\%$,
- отсутствие 2-метилпропена.

Увеличение концентраций примесей в исходном н-бутане приводит к снижению выхода уксусной кислоты и повышению выходов побочных продуктов.

Наличие примесей определяется технологией получения н-бутана.

Например,

если н-бутан получают газофракционированием смеси насыщенных легких углеводородных газов, то обеспечивается полное отсутствие бутенов,

если источником служат продукты пиролиза нефтяных фракций, то очистка от бутенов будет одной из составных частей подсистемы подготовки сырья.

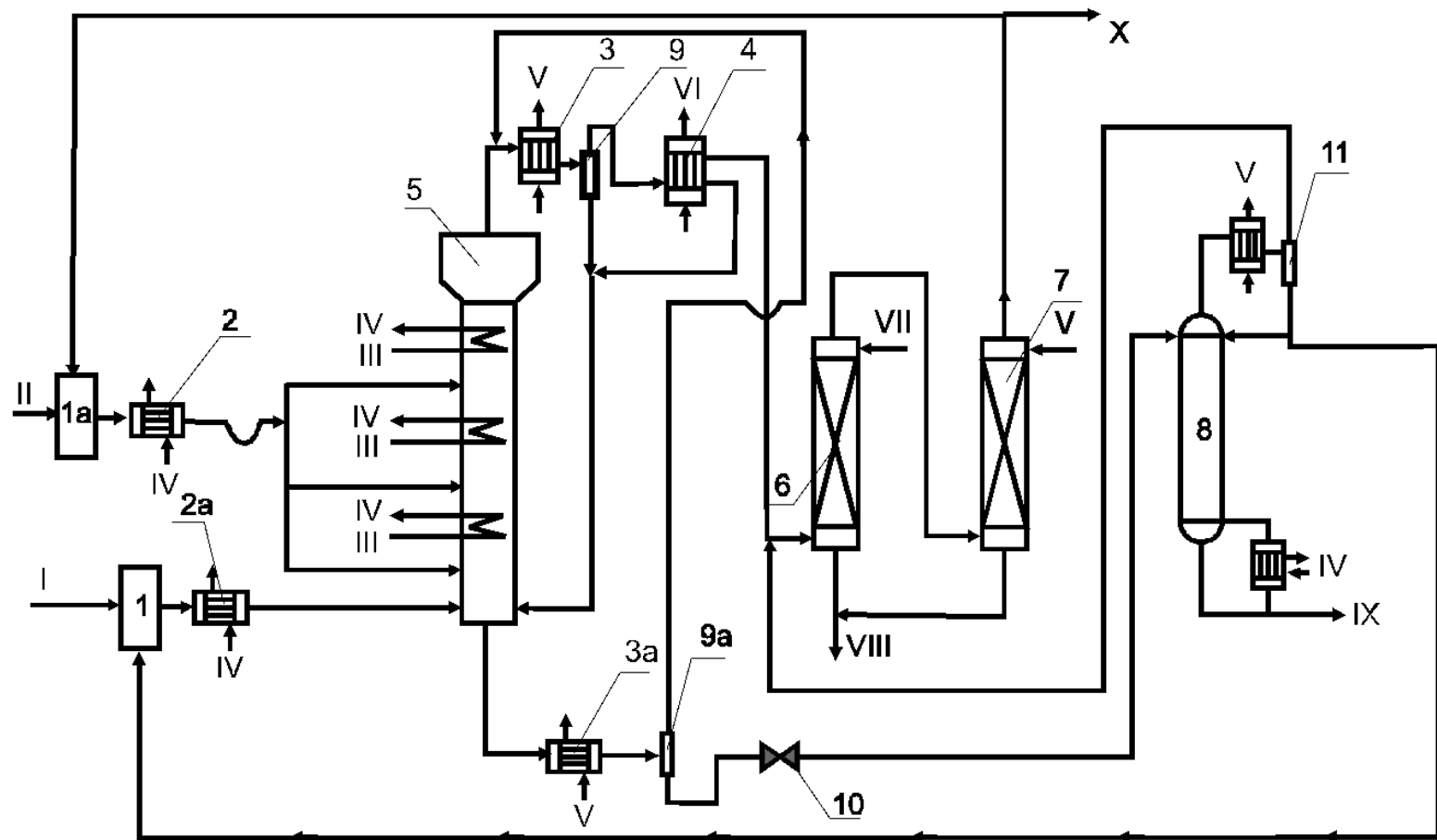
**В целом, процесс проводят при $t=140\div 170^{\circ}\text{C}$,
 $P=5,0\div 5,2\text{МПа}$, конверсия н-бутана за один проход
составляет 30-35%.**

Товарными продуктами являются:

- **уксусная кислота;**
- **муравьиная кислота;**
- **ацетон - метилацетатная фракция (23% и 68%
основных веществ соответственно) $t_{\text{выкип}}=56^{\circ}\text{C}$;**
- **метилэтилкетон – этилацетатная фракция (45% и
38,3% основных веществ соответственно)
 $t_{\text{выкип}}=57-88^{\circ}\text{C}$;**

**На 1 тонну исходного н-бутана получают 1,6 тонны
кислородсодержащих соединений. В том числе 872 кг
уксусной кислоты и 190 кг метилэтилкетона.**

Реакторная подсистема технологии



Технология окисления прямогонных бензинов в уксусную кислоту

Для производства уксусной кислоты используют легкие бензиновые фракции, содержащие

- не более 0,06% масс. серы и
- не более 0,5% C_1 - C_3 углеводородов,
- не более 4% бутанов,
- 78-85% C_5
- более тяжелых углеводородов, нафтенов, ароматических углеводородов и 2,2-диметилпропана не более 15%.

Механизм окисления аналогичен рассмотренному выше, однако, образуется большее число различных кислородсодержащих соединений, в том числе

- **уксусная (80-81% масс.),**
- **муравьиная (12-15% масс.),**
- **пропионовая (5-8% масс.),**
- **янтарная (3-10% масс.)**

Другие кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и другие кислородсодержащие продукты.