

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ "ЛЬВОВСКАЯ ПОЛИТЕХНИКА"

На правах рукописи

УДК 661.731.6

АНДРЕЙКОВА  
ЛЮБОВЬ НИКОЛАЕВНА

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО  
ПРОИЗВОДСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Об.17.04 - "Технология продуктов тяжелого (или основного)  
органического синтеза"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание научной степени  
кандидата технических наук

Львов-1996

661.4  
365.64/65



00344066 (N)

Дисертацією являється рукоділля

Робота виконана в центральній лабораторії ПО "Карбид",  
г. Темиртау, Республіка Казахстан

Научний керівитель - доктор хімічних наук, професор  
Левуш Сергій Сидорович

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор  
Кожарський Володимир Анатольевич,  
кандидат хімічних наук, доцент  
Федович Євгеній Васильевич

Ведущая організація - Бориславський науково-дослідницький  
інститут "Синтез"

Захист состоится "10" марта 1996г. в 15 часов  
на засіданні спеціалізованого ученого совету Д 068.36.03 при  
Государственном университеті "Львівська політехніка"  
(290646, г. Львов, пл. Св. Юри, 3/4, корп. 8, ауд. 339).

С дисертацією можна ознайомитися в науково-технічній  
бібліотеці університету (ул. Професорська, 1)

Автореферат розослан "7" февраля 1996г.

Учений секретарь  
спеціалізованого ученого совета  
доктор хімічних наук, професор

В.М. ЖИЗНЕЗСКИЙ

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Процесс производства уксусной кислоты (УК) окислением ацетальдегида в присутствии ацетата марганца в качестве катализатора широко применяется в мире, в том числе в странах СНГ. Высокая скорость реакций и простота аппаратного оформления являются положительными сторонами процесса. Однако имеются и недостатки. Одним из них - повышенное образование при окислении муравьиной кислоты (МК). Хотя ее количество по абсолютной величине небольшое - 0,3-0,5% масс., ее присутствие в оксидате существенно усложняет процесс выделения УК, требования к чистоте которой со стороны потребителей все более ужесточаются. По этой причине, в процессе получения УК образуется некондиционная низкосортная продукция, сбыт которой затруднен.

К началу постановки данной работы в литературе отсутствовали сведения, позволяющие выбрать для окисления каталитическую систему, обеспечивающую образование МК в более низких количествах по сравнению с традиционным марганцевым катализатором. Необходимо было провести лабораторные исследования различных катализаторов окисления ацетальдегида, подобрать оптимальные условия и состав каталитических систем, провести промышленные опыты выбранных систем, решить вопросы утилизации отходов производства.

Важность и актуальность данной работы подтверждается включением ее в тематический план Минхимпрома СССР (NN Гос. регистрации 0283.0023219, 1983; 0287.0073619, 1987; 0288.0021819, 1988).

**Цель работы.** Совершенствование технологии получения УК окислением ацетальдегида на основании подбора и исследования каталитических систем, обеспечивающих более высокую селективность целевой реакции, экологически и экономически целесообразную утилизацию отходов производства.

**Научная новизна.** В сравнимых условиях исследованы каталитические свойства одно-, бинарных, тройных и четырехкомпонентных катализаторов на основе металлов переменной валентности в реакции окисления ацетальдегида в жидкой фазе. Определены выходы УК и побочных продуктов для разных каталитических систем. Установлено, что присутствие ионов железа в составе сложных катализаторов, положительно влияет на скорость окисления и селективность по УК приводит к уменьшению скорости образования МК. Исследовано влияние воды на скорость и селективность целевой реакции при окислении ацетальдегида в присутствии четырехкомпонентного катализатора

Изучен процесс получения бутилацетата из бутилового спирта и отходов производства, содержащих УК.

**Практическая ценность работы.** На основании полученных результатов исследований выбран оптимальный состав четырехкомпонентного  $Mn-Co-Ni-Fe$  катализатора для окисления ацетальдегида в УК с образованием МК в количестве в 2,5-3,0 раза меньшем, чем для традиционного  $Mn$  катализатора. Проведены промышленные испытания четырехкомпонентного катализатора, выбраны режимные показатели по распределению кислорода, температура, рециркуляция УК-сырья. Разработаны дополнения к технологическому регламенту, позволяющие организовать процесс с практически полной утилизацией низкосортной УК. Получены положительные результаты по переработке отходов производства в бутилацетат. Полученный экономический эффект за три года работы цеха по разработанному регламенту составил 999235 руб (в ценах 1990 г.).

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на научно-техническом Совете Карагандинского ПО "Карбид" (г.Темиртау, 1935 г., 1988 г. и научно-техническом Совете Министерства химической промышленности СССР 1988 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 работ, в том числе 1 авторское свидетельство на изобретение.

**Автор заявляет:**

-результаты исследования реакции окисления ацетальдегида в сравнимых условиях в присутствии индивидуальных ацетатов  $Mn, Co, Ni$  и  $Fe$ , двухкомпонентных катализаторов  $Mn-Fe, Ni-Fe, Co-Fe$ , трехкомпонентного катализатора  $Mn-Co-Ni$ , четырехкомпонентного катализатора  $Mn-Co-Ni-Fe$ ;

-процесс жидкофазного окисления ацетальдегида в присутствии четырехкомпонентного  $Mn-Co-Ni-Fe$  катализатора и оптимальные параметры его проведения: ( температура, соотношение металлов в катализаторе, распределение кислорода по секциям реактора);

-технология разделения оксидата, полученного в присутствии четырехкомпонентного  $Mn-Co-Ni-Fe$  катализатора;

-технология переработки отходов производства УК в бутилацетат.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 30 таблиц, 8 рисунков, список цитируемой литературы содержит 90 наименований.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации рассмотрена проблема очистки УК от МК. Сделан вывод о том, что использование контактных способов разрушения МК оправдано в случае получения УК реактивной квалификации и пищевой. При получении технической кислоты, из-за наличия большого количества органических примесей, например, ацетальдегида и формальдегида, способных вступать в различные реакции конденсации и полимеризации, происходит быстрое отравление катализатора. Химические способы очистки УК окислительными или азотропная ректификация оксида, полученного в присутствии  $\text{Mn}$  катализатора, экономически нецелесообразны. В конце главы обоснован выбор направления исследований по совершенствованию промышленного производства УК, сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ, методики их получения и анализа, схему экспериментальных установок, методики анализа продуктов реакции.

Объектами исследований служили искусственные смеси  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$ , а также смеси, получаемые в производстве УК окислением ацетальдегида.

В лабораторных условиях в зависимости от состава применяемого катализатора, исследовалась кинетика окисления ацетальдегида кислородом, образования муравьиной и уксусной кислот при атмосферном давлении.

Обработка реальных показателей процесса окисления ацетальдегида, изучение влияния кратности рецикла УК-сырца и некондиционной УК, гидролиза этилдендицетата осуществлялось в промышленных условиях цеха Карагандинского ПО "Карбид".

Процесс получения бутилацетата из отходов производства (кислой воды) и бутилового спирта изучали на лабораторной реакционно-ректификационной колонне.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования реакции окисления ацетальдегида в лабораторных условиях в присутствии индивидуальных и сложных катализаторов:

Таблица I.

Содержание продуктов в оксидате (% масс.) при окислении ацетальдегида в присутствии индивидуальных ацетатов Mn, Co, Ni и Fe и их смесей.

$[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 18\%$  масс.; Время реакции - 180 мин.; температура -  $65^\circ\text{C}$ ;  
растворитель - уксусная кислота.

№№ п/п	Ката- лизатор	Конц. кат., % масс.	$\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CNO}_2\text{H}$	Мета- нол	Метил- ацетат	Ацетон	Неидентифици- рованная компо- ненты	Сум. содер- жание побоч. углерод- содерж. продук- тов	Образ. $\text{CO}_2$ , г на 100г. прореаг. $\text{CH}_3\text{CHO}$	$W \cdot 10^{-2}$ моль л*мин
1	Mn	0,1	99,50	0,07	0,28	0,030	0,05	0,03	0,01	0,40	0,7	5,0
2	Co	0,1	98,93	0,01	0,32	0,024	0,07	0,12	0,06	0,30	6,6	6,7
3	Ni	0,1	98,24	0,03	0,12	0,090	0,15	0,20	0,20	0,76	8,5	6,8
4	Fe	0,1	99,23	0,25	0,08	0,135	0,01	0,01	0,02	0,25	4,1	6,1
5	Mn+Fe	0,05+0,05	99,7	0,07	0,11	0,030	0,027	0,003	0,045	0,215	0,6	5,9
6	Co+Fe	0,05+0,05	98,95	0,06	0,04	0,016	0,055	0,013	0,070	0,204	7,2	7,2
7	Ni+Fe	0,05+0,05	98,55	0,24	0,03	0,088	0,110	0,241	0,232	0,701	6,4	7,0
8	Mn+Co+ Ni	0,033+ +0,033 +0,033	99,24	0,29	0,04	0,065	0,072	0,022	0,014	0,213	5,9	6,0
9	Mn+Co+ +Ni+Fe	0,025+ +0,025 +0,025 +0,025	99,56	0,19	0,04	0,021	0,050	0,020	0,065	0,196	0,8	6,4

бинарных, тройных, четырехкомпонентных.

Кинетика расщепления ацетальдегида при катализе ацетатами  $Mn, Co, Ni$  и  $Fe$  представлена на рис. I. По влиянию на скорость

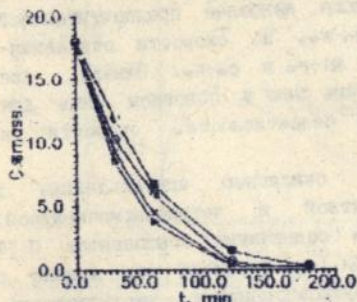


Рис. I. Кинетика расщепления ацетальдегида при катализе ацетатами металлов переменной валентности (\*)-Mn; (x)-Co; (o)-Fe; (Δ)-Ni;  $[Mn]_0 = 0,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л, температура  $65^\circ C$ . Растворитель - уксусная кислота

окисления ацетальдегида катализаторы располагаться в ряд:  $Ni > Co > Fe > Mn$ . Критерием оптимальности катализатора в рамках поставленной в работе задачи, кроме скорости и селективности окисления, является количество побочных продуктов, способных усложняющих выделение и очистку УК. По селективности целевой реакции катализаторы располагаются в ряд:  $Mn > Fe > Co > Ni$  (табл. I). Максимальное образование побочных продуктов наблюдается при использовании никелевого катализатора (0,76%). Из них на долю МК приходится 0,12%.  $Fe$ -катализатор вызывает наименьшее образование побочных продуктов (0,25%) при небольшом образовании МК (0,08). Марганцевый катализатор дает максимальную долю МК (0,28%) от общего количества образовавшихся побочных продуктов (0,40%). Применение кобальтового катализатора более предпочтительно перед всеми остальными, так как при этом в оксидате образуется минимальное количество МК (0,02%) при общем количестве побочных продуктов 0,30%.

В производственных условиях применение чистых ацетатов  $Mn, Co, Ni$  сложно, так как рециркулируемый раствор катализатора загрязняется солями  $Fe$  за счет коррозии оборудования. Исследования окисления ацетальдегида при совместном присутствии  $Mn$  и  $Fe$ ,  $Co$  и  $Fe$ ,  $Ni$  и  $Fe$  показали, что начальная скорость окисления в составных условиях составляла (моль/л·мин):  $Mn-Fe-5,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $Ni-Fe-7,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $Co-Fe-7,2 \cdot 10^{-2}$ . Таким образом, для систем  $Co-Fe$  и  $Ni-Fe$  наблюдается синергический эффект, т.е. добавка менее активного компонента  $Fe$  усиливает каталитические свойства кобальта и никеля. Активность системы

$Mn-Fe$  близка к аддитивной. Добавка ионов железа положительно влияет также на селективность процесса. Во всех случаях происходит уменьшение образования побочных продуктов и соответственно увеличивается селективность по целевому продукту (табл. I). По селективности процесса наиболее предпочтительной является каталитическая система  $Mn-Fe$ , по скорости окисления  $Co-Fe$ , по минимуму образования МК -  $Ni-Fe$  и  $Co-Fe$ . Однако, для разных систем максимальное улучшение было в основном лишь для одного из желеаемых показателей: селективности, скорости и образования МК.

Результаты исследований по окислению ацетальдегида в присутствии сложных (трехкомпонентной и четырехкомпонентной) каталитических систем при суммарном содержании компонентов 0,1% ( $Mn, Co, Ni, Fe$ ) представлены в табл. I. Сравнивая эти данные с результатами, полученными для двухкомпонентных катализаторов, можно заключить:

1. Сложный трехкомпонентный катализатор  $Mn-Co-Ni$  (соотношение I:I:I) обладает более высокой селективностью по УК по сравнению с двухкомпонентным  $Co-Fe$  и  $Ni-Fe$ . Он уступает по этому показателю  $Mn-Fe$  катализатору, однако существенно уменьшает образование МК с (0,11 до 0,04%).
2. Ионы железа, добавляемые к трехкомпонентной каталитической системе  $Mn-Co-Ni$ , увеличивают скорость окисления на 7-8% отн.; при этом увеличивается селективность реакции по УК, а выход МК остается без изменений.

При варьировании концентрации металлов в реакционной смеси пользовались интегральным показателем селективности-концентрацией УК в оксидате и контролировали концентрацию МК. Полученные зависимости для суммарной концентрации катализатора 0,1% графически представлены на рис. 2 и 3. В присутствии трехкомпонентного катализатора при различных соотношениях  $Mn:Co$  и постоянном соотношении  $Mn:Ni=1:1$  увеличение концентрации кобальта в системе приводит к уменьшению содержания МК в оксидате (заметьте, что из всех исследованных катализаторов  $Co$  приводит к минимальному количеству МК, точка на оси ординат). При небольших концентрациях кобальта в каталитической системе (т.е. при переходе от трехкомпонентного фактически к двухкомпонентному катализатору) выход МК достигает максимума и заметно не меняется. Добавление кобальта в систему повышает также селективность образования УК. Добавление  $Fe$  в трехкомпонентную каталитическую

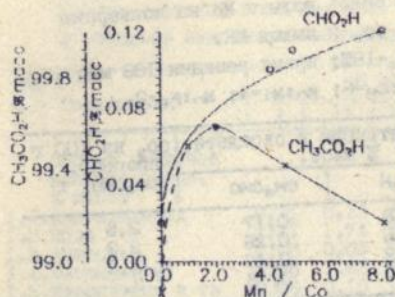


Рис.2. Зависимость выходов УК и МК от соотношения  $Mn/Co$  при окислении ацетальдегида в присутствии трехкомпонентного катализатора  $Mn-Co-Ni$ ;  $Mn:Ni=1:1$ ;  $[Me]=0,1\%$  масс.;  $[CH_3CHO]_0=18\%$  масс.;  $T=65^\circ C$ . Растворитель - УК.

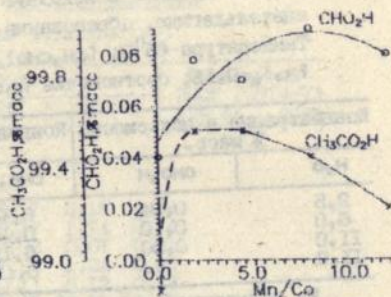


Рис.3. Зависимость выходов УК и МК от соотношения  $Mn/Co$  при окислении ацетальдегида в присутствии четырехкомпонентного катализатора  $Mn-Co-Ni-Fe$ ;  $Mn:Ni:Fe=1:1:1$ ;  $[Me]=0,1\%$  масс.;  $[CH_3CHO]_0=18\%$  масс.;  $T=65^\circ C$ . Растворитель - УК.

систему не меняет характер зависимости выхода МК (рис.3), однако происходит уменьшение максимума ее образования с 0,11% до 0,086%.

Таким образом, применение четырехкомпонентного катализатора более предпочтительно перед всеми исследуемыми двух-, трех- и однокомпонентными системами, исходя из трех критериев: скорости окисления, селективности по целевому продукту, образованию МК.

Варьирование соотношения компонентов каталитической системы и их концентрации показало, что увеличение суммарного содержания катализатора в реакционной смеси выше 0,1% нежелательно, так как при этом снижается селективность по УК.

В промышленном процессе при ректификации УК-сырца отгоняется дистиллат, который содержит УК, МК и воду, и его необходимо квалифицированно использовать. Наиболее целесообразно направлять его в рецикл для возможного доокисления муравьиной кислоты. В литературе отсутствуют сведения о влиянии некондиционных потоков УК, содержащих воду и МК, на селективность процесса и конверсию ацетальдегида в присутствии предложенного четырехкомпонентного катализатора. В связи с этим, были проведены опыты по окислению ацетальдегида в присутствии МК и  $H_2O$ .

Таблица 2.

Влияние добавок в исходную смесь воды и МК на конверсию ацетальдегида, образование  $\text{CO}_2$  и выход МК.  
Температура  $-65^\circ\text{C}$ ;  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 18\%$ ; время реакции 180 мин.;  
 $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,1\%$ ; соотношение  $\text{Mn}:\text{Co}=6$ ;  $\text{Mn}:\text{Ni}=4$ ;  $\text{Mn}:\text{Fe}=2$ .

Концентрация в исх. смеси, % масс.		Концентрация в оксидате, % масс.		$\text{CO}_2$ на 100 г прореаг. $\text{CH}_3\text{CHO}$ , г
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	
2,5	0,04	0,18	0,17	2,5
6,0	0,10	0,15	0,26	2,3
11,0	0,20	0,12	0,45	2,2
11,0	-	0,11	0,48	2,1

Из полученных данных видно, что вода незначительно снижает конверсию ацетальдегида, при этом уменьшается образование муравьиной кислоты. Установленный экспериментальный факт о низкой стабильности МК в условиях окисления ацетальдегида в промышленности является практически значимым, поскольку позволяет планировать длительное окисление некондиционной уксусной кислоты, содержащей повышенное количество муравьиной кислоты, без риска ухудшения качества продукции.

В четвертой главе приведены результаты промышленных испытаний разработанного четырехкомпонентного катализатора: уточнение параметров окисления, оптимизация режима УК и распределения кислорода по секциям реактора, усовершенствование схемы выделения и очистки УК.

Принципиальная технологическая схема процесса получения уксусной кислоты представлена на рис. 4. Условно весь период испытаний был разбит на 5 опытов.

Первый опыт регламентный (для сравнения) с использованием традиционного  $\text{Mn}$ -катализатора. Во втором опыте применяли сложный четырехкомпонентный катализатор, в третьем - дополнительно применяли режим УК низкого сорта (3-й сорт). В четвертом использовали рециркулирующий катализатор, вместо свежего, и в пятом - отсутствовал режим УК низкого сорта.

Время проведения каждого из опытов составляло 150-300 часов. В расчет принимались усредненные результаты в установившемся режиме, продолжительность которого была не менее 100 часов. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Состав уксусной кислоты-сырца при использовании  
в процессе окисления смешанного катализатора.

№ п/п	Показатели	N опыта					Показатели ГОСТ 19814-74 для УК I сорта
		I	II	III	IV	V	
1. Состав уксусной кислоты-сырца, % масс.							
1.1.	Ацетальдегид	0,11	0,13	0,11	0,18	0,16	
1.2.	Вода	1,41	1,74	3,27	1,74	2,14	
1.3.	Ацетон	0,03	0,05	0,03	0,01	0,01	
1.4.	Метилцетат	0,58	1,62	1,62	1,22	0,88	
1.5.	Муравьиная к-та	0,36	0,15	0,11	0,13	0,13	
1.6.	Уксусная к-та	96,98	96,60	96,25	96,15	96,15	
1.7.	Этилдендицетат	0,22	0,43	0,40	0,41	0,41	
1.8.	Уксусный ангидрид	1,56	2,04	1,97	2,10	1,62	
2. Состав товарной уксусной кислоты							
2.1.	Внешний вид	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.
2.2.	Массовая доля уксусной к-ты, %	99,70	99,85	99,80	99,77	99,68	не менее 99,50
2.3.	Массовая доля муравьиной к-ты, %	0,048	0,036	0,035	0,031	0,035	не более 0,050
2.4.	Массовая доля ангидрида уксусного, %	0,56	0,55	0,42	0,48	0,30	не нормируется
2.5.	Массовая доля воды, %	0,20	0,07	0,13	0,16	0,27	не нормируется
2.6.	Устойчивость окраски раста. км-о., мин	102	106	124	124	110	не менее 45
3. Надача уксусной к-ты III сорта в рещикл, л/ч							
		-	-	375	299	-	
4. Состав уксусной к-ты III-го сорта, подаваемой в окислитель, % масс.:							
4.1.	Ацетальдегид	-	-	0,02	0,23	-	
4.2.	Вода	-	-	7,04	7,21	-	
4.3.	Метилцетат	-	-	0,22	0,24	-	
4.4.	Муравьиная к-та	-	-	0,38	0,40	-	
4.5.	Уксусная к-та	-	-	92,19	91,69	-	

Во втором опыте показано, что применение сложного четырехкомпонентного катализатора, вместо  $Mn$ -катализатора уменьшает образование МК с 0,36 до 0,15%, но при этом происходит увеличение выходов этилдендицетата в 2 раза и метилцетата в 2,8 раза. Уменьшается активность по УК. При рещикле УК низко

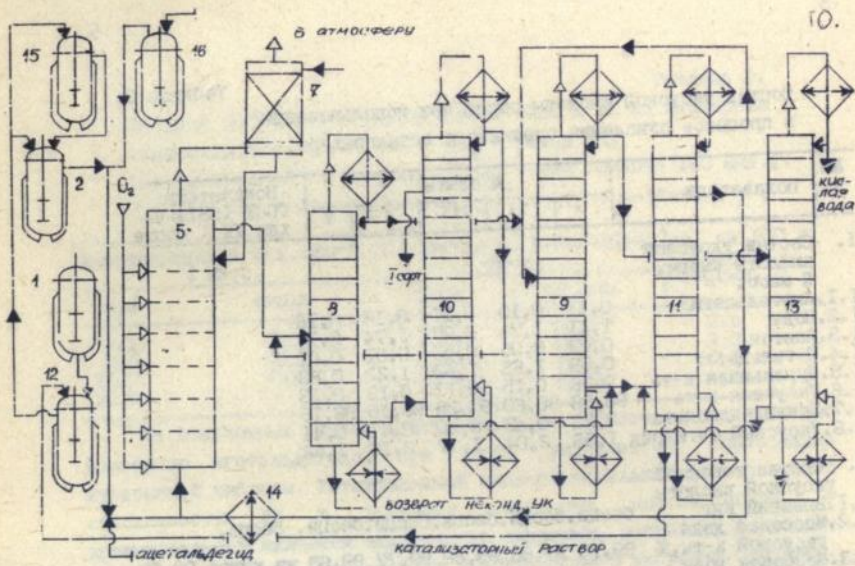


Рис. 4. Технологическая схема производства уксусной кислоты 1; 2; 12; 15; 16-аппараты приготовления катализатора; 5-окислитель; 7-абсорбер; 8-11, 13-ректификационные колонны; 14-кондильник.

сорта (опт.III) и рецикле катализатора (опыт IV) выход МК еще несколько уменьшается, этилендиацетата - остается без изменений. Из анализа следует, что в ходе опытно-промышленных испытаний сложного катализатора мы не смогли достичь такой селективности процесса, как при окислении в присутствии ацетата марганца. Уменьшение селективности происходило в основном за счет повышенного образования метилацетата, этилендиацетата и уксусного ангидрида.

Серия опытов по варьированию температуры процесса, концентрации и соотношения компонентов катализатора, распределения доз  $O_2$  по секциям реактора, степени рецикла УК-сырца и УК-III сорта позволила с помощью математической обработки массива экспериментальных данных на ЭЕМ методом регрессионного анализа оптимизировать режим окисления, заключившийся в следующем: а) возврат некондиционной уксусной кислоты не должен превышать  $1,0 \text{ м}^3/\text{час}$  при содержании уксусной кислоты не менее 91,0% и содержании и равной кислоты не более 0,6%; б) при возврате кубовых остатков и использовании смешанного катализатора выдерживать следующие соотношения ионов металлов (% масс.):  $Mn:Fe=0,6:3,1$ ;  $Mn:Ni=1,1:7,1$ ;  $Mn:Co=3,7:7,1$  при суммарном содержании 0,023-0,052; в) температура в реакторе не должна

превышать  $73^{\circ}\text{C}$ .

Для увеличения селективности процесса по уксусной кислоте предложены изменения в технологической схеме, заключающиеся в том, что из куба колонны IЗ УК III сорта подается в куб колонны II, где осуществляется гидролиз этилцеллоацетата, уксусного ангидрида и метилацетата с одновременной отгонкой ацетальдегида, после чего эти продукты возвращаются в реактор синтеза. Это позволило повысить селективность по УК до уровня не ниже, чем при катализе  $\text{Mn}$ -катализатором.

Сложный  $\text{Mn-Co-Ni-Fe}$  катализатор позволил существенно уменьшить образование побочной МК и с разработанными изменениями в технологической схеме практически полностью исключил выпуск низкосортной УК, которая не находила квалифицированного сбыта и сжигалась.

Полученный экономический эффект за три года использования сложного катализатора составил 999 тыс.руб. (в ценах 1988г.).

Цитая главе посвящено изучению процесса получения бутилацетата из отходов производства УК, которые представляют собой водный раствор органических продуктов с содержанием 30-70% УК. В опытах по получению бутилацетата при избытке бутанола без предварительного концентрирования отходов с применением в качестве катализатора серной кислоты, которые проведены в реакционно-ректификационной колонне (РРК) в интервале  $70-90^{\circ}\text{C}$ , установлено, что качество получаемого бутилацетата сырья соответствует техническим условиям на этот продукт по показателю "содержание УК". При катализе катионитом КУ-2ФП и различных режимах подачи бутанового спирта качество бутилацетата уступает требованиям технических условий. Кроме того, установлено, что в процессе работы происходит ухудшение каталитических свойств катионита из-за уменьшения его статической объемной емкости, отложения смолистых веществ.

Выделение и очистку бутилацетата, полученного при катализе реакции серной кислотой и катионитом, проводили методом дистилляции и ректификации в непрерывном режиме. Результаты опытов показали, что качество получаемого бутилацетата не соответствует показателям ГОСТ на этот продукт, хотя отклонения составляют небольшую величину.

Для улучшения качества бутилацетата проводилось предварительное концентрирование применяемых водных растворов УК. Результаты опытов представлены в табл.4.

Таблица 4.

Экспериментальные данные процесса этерификации бутилового спирта уксусной кислотой в зависимости от применяемых исходных реагентов.  $[H_2SO_4]_0 = 1\%$  масс.

№ пп	Исходные реагенты	Выход продуктов, г/100г прореаг. бутанола			Время этерификации, час
		Бутилацетат (селект. по бутано-ду, %)	Бутил-формат	Тяжелок кипящие компоненты	
1.	УК-ледяная	156,2(99,8)	0,1	0,0	7
2.	Водный раствор УК после отгонки "легких", бутилацетат-возврат	143,1(92,6)	3,3	0,0	8
3.	Водный раствор УК после отгонки "легких", бутилацетат-возврат	142,6(91,2)	1,1	0,3	7
4.	Водный раствор УК после отгонки "легких", кубовые ректификации	145,3(93,0)	3,65	0,0	7
5.	Водный раствор УК	86,5(85,5)	2,9	14,4	13
6.	Водный раствор УК, бутилацетат-асвзрат	131,9(84,0)	5,8	12,5	25
7.	Водный раствор УК, бутилацетат-возврат, кубовые ректификации.	109,1(69,7)	7,0	24,5	29

Наибольший выход бутилацетата наблюдается для процесса этерификации ледяной уксусной кислоты (156,2 г). Предварительная отгонка легкокипящих компонентов (ацетальдегид, этилацетат, МК, метилацетат, ацетон) из водного раствора УК в отдельном аппарате повышает выход бутилацетата с 131,9 до 143,1 г и исключает образование тяжелокипящих неидентифицированных компонентов (опыты 6 и 2 соответственно). Особенно большое количество бутанола расходуется на образование тяжелокипящих компонентов в случае проведения процесса этерификации с использованием водного раствора УК, где прошедшего стадию предварительной отгонки легкокипящих компонентов, совместно с кубовыми ректификации эфира-сырца и бутилацетатом-возвратом низкой концентрации предыдущих опытов (опыт 7). Выход бутилацетата при этом падает до 109,1 г, а образование тяжелокипящего компонента возрастает до 24,5 г.

На образование бутилформата основное влияние оказывает состав исходной УК. При низких концентрациях УК выход бутилформата возрастает. В сравнимых условиях предварительная отгонка "легких" из водного раствора УК способствовала увеличению выхода бутилформата.

На продолжительность цикла этерификации оказывает влияние, как качество исходной кислоты, так и количество добавляемого катализатора. Так, увеличение концентрации серной кислоты с 1% до 3% повлекло за собой снижение времени реакции с 23 час. до 10 час. Однако при этом увеличился расход бутанола на образование тяжелых кипящих компонентов. Использование УК, содержащей легкокипящие примеси увеличивает время реакции этерификации по сравнению с УК, не содержащей легкокипящих компонентов.

Экспериментальные данные показывают, что при этерификации ледяной уксусной кислоты почти весь образующийся бутилацетат можно выделить в виде товарного продукта. Применение в качестве исходного реагента раствора УК, прошедшей стадию концентрирования, позволяет также получить товарный бутилацетат с высокой селективностью (90-93%). Применение же в качестве исходного реагента УК без предварительной отгонки "легких" приводит к снижению выхода товарного бутилацетата.

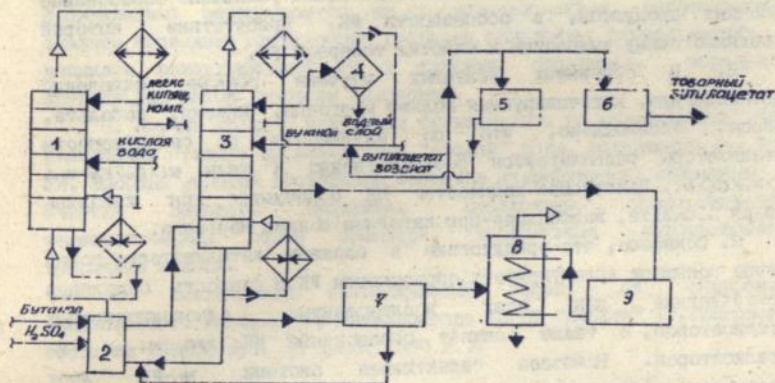


Рис.5. Технологическая схема получения бутилацетата

1;3 - ректификационные колонны; 2 - куб РРК; 4 - флорентийский сосуд; 5-7,9 - емкости; 8 - выпарной аппарат.

Разработанная технологическая схема процесса переработки водных растворов УК (кислой воды) в бутилацетат представлена на рис.5. Процесс осуществляется периодически. Раствор УК поступает в ректификационную головку I, где происходит отделение легкокипящих компонентов. С нижней части колонны раствор направляется в куб РРК 2. Куб 2 и ректификационная колонна 3 представляют собой РРК, в котором происходит реакция и одесвранный отбор воды, выводимой

из нижней части флорентийского сосуда. После полного отделения воды, когда концентрация УК в кубе уменьшится до 0,5%, а концентрация бутилацетата возрастет до 38%, начинается отбор низкоконцентрированного бутилацетата, поступающего в емкость 6. Отбор товарного бутилацетата производится в емкость 7, откуда частично возвращается на повторную стерификацию, а частично отбирается в выпарной аппарат 8, где под вакуумом происходит отгонка фракции тяжелокипящего компонента. Смолистый остаток после разбавления легкокипящими направляется на сжигание.

Нарботано ЮСкг бутилацетата. Получены предварительные данные о возможности его применения в качестве растворителя.

## В В О Д Ы

1. Разработана и внедрена в промышленность четырехкомпонентная каталитическая система для селективного жидкофазного окисления ацетальдегида в УК. В результате существенно уменьшено образование побочных продуктов, в особенности МК, присутствие которой усложняло схему выделения и очистки товарной УК.

2. В сравнимых условиях изучена реакция окисления ацетальдегида, катализируемая солями марганца, никеля, кобальта, железа. Установлено, что по активности и селективности катализаторы располагаются соответственно в ряды  $Ni > Co > Fe > Mn > Mn > Fe > Co > Ni$ . Наименьшее количество МК образуется при катализе ионами кобальта, наибольшее — при катализе ионами марганца.

3. Показано, что присутствие в сложном катализаторе ионов железа повышает селективность образования УК и скорость окисления ацетальдегида для всех исследованных однокомпонентных катализаторов, а также снижает образование МК для Ni и Mn катализаторов. Наиболее селективная система  $Mn-Fe$  дает максимальное образование МК.

4. С целью поиска каталитических добавок, уменьшающих отрицательный эффект образования МК на  $Mn-Fe$  катализаторе, изучено окисление ацетальдегида в трех- и четырехкомпонентной системе при различном соотношении  $Co-Ni-Mn$  и  $Co-Ni-Mn-Fe$ . Выбрано оптимальное соотношение компонентов в четырехкомпонентной системе, обеспечивающее минимальное образование МК, высокую скорость окисления и селективность процесса.

5. Исследовано влияние добавок воды и МК на скорость и селективность целевой реакции и образование МК на выработанном сложном катализаторе.

6. Проведены испытания и отработка режимных показателей процесса на промышленной установке. Установлено, что предлагаемая каталитическая система и выбранные на основе лабораторных исследований параметры обеспечивают проведение процесса окисления ацетальдегида со значительно меньшим (в 2,5-3,0 раза) образованием МК.

7. В промышленных условиях изучено влияние рецикла оксидата в реакторе, возврата некондиционной УК и кубовых продуктов в процессе окисления на конверсию ацетальдегида, селективность по УК, образование МК. Выбраны режимные показатели процесса, оптимальное распределение кислорода по высоте реактора, состав катализатора в зависимости от количества подаваемых в реактор некондиционной кислоты и кубовых продуктов.

8. На основании результатов лабораторных исследований и промышленных экспериментов не с использованием регрессивного анализа проведена оптимизация процесса окисления ацетальдегида с рециклом некондиционной УК и кубовых продуктов. Определен оптимальный режим процесса окисления.

9. Изучен процесс получения бутилацетата из сбрасываемых без утилизации отходов производства - "кислой" воды, содержащей до 70% УК. Выбраны условия проведения процесса этерификации, выделения и очистки целевого продукта. Предложена принципиальная технологическая схема процесса, позволяющая утилизировать токсичные отходы.

10. Фактический экономический эффект от внедрения предложенного  $\text{Mn-Co-Ni-F}_2$  катализатора на ПО "Карбид" (г.Темиртау) составил 999235 руб. (в ценах 1990 г.).

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Андрейкова Л.П., Лендел З.Н. Изучение процесса этерификации уксусной кислоты, содержащейся в отходах, бутанолом. //Новости органической химии и углекимии Центрального Казахстана. Сб.н.грудов ин-та органического синтеза и углекимии АИ Республики Казахстан. -Караганда, 1993. -с.176.

2.А.с. №1421828 СССР. Катализатор для жидкофазного окисления ацетальдегида /Л.П.Костыра, З.П.Присяжнич, В.Я.Винокуров и др. -Опуб.1988. БИ №39.

3. Костыря Л.Н., Керипкина Е.А. Окисление ацетальдегида в жидкой фазе кислородом в присутствии ацетатов марганца, никеля, кобальта, меди, хрома, железа. - Темиртау, Деп. ВНИИТИ, 1982. - 63с. - Опубл. в об. раф. НИР и ОКР. Серия "Хим. пром-сть", -1983. - №19-20. - 35с.

4. Костыря Л.Н., Холина Т.Н. Окисление ацетальдегида в жидкой фазе кислородом в присутствии катализатора, состоящего из ацетатов марганца, кобальта, никеля и железа. - Темиртау, 1987. - Деп. ВНИИТИ, №2.87. 0072818. - 02.1987. - 47с.

5. Костыря Л.Н., Винокуров В.Я., Холина Т.Н. Окисление ацетальдегида в жидкой фазе кислородом в присутствии катализатора, состоящего из ацетатов марганца, кобальта, никеля и железа. - Темиртау, 1988. - Деп. ВНИИТИ, №2.88.00218119. - 02.1988. - 78с.

#### УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

УК - уксусная кислота

МК - муравьиная кислота

РРН - реакционно-ректификационная колонна

УДК 661.731.6. Удосконалення промислового виробництва оцтової кислоти. Автореф. дис. канд. тех. наук. Андрейкова Л.Н.: Державний університет "Львівська політехніка". 1995. 16с.

Досліджено реакції окислення ацетальдегіду в присутності індивідуальних ацетатів, дво-, трьох-, чотирьохкомпонентних катализаторів (Mn, Co, Ni, Fe). Вивчено вплив катализаторів на швидкість та селективність основної реакції та вихід мурашиної кислоти. Встановлений оптимальний склад чотирьохкомпонентного катализатора по цих критеріях. На основі отриманих результатів при використанні регресійного аналізу проведена оптимізація промислового процесу одержання оцтової кислоти на складному Co-Ni-Mn-Fe катализаторі. Запропоновані і реалізовані зміни і доповнення в технологічній схемі процесу дали можливість суттєво покращити якість товарної оцтової кислоти, зменшити органічні відходи виробництва. Проведені дослідження по розробці методу отримання бутилацетату з бутанового спирту і відходів виробництва оцтової кислоти, розроблена технологічна схема процесу.

Int.CI.661.731.6. Improving of industrial manufacture of acetic acid. Cand.Tech.Sci.Thes.Absir. Andreikova, L.N.:State University "Ivivska Politehnika".1995.16Ps.

The reaction of acetic aldehyde oxidizing has been investigated in the presence of two-,three-,four-component's catalysts (Mn,Co,Ni,Fe). Influence of the catalysts has been studied on the rate and selectivity of the main reaction as well on formic acid yield. Based on the above mentioned criterion the optimal composition of four-component catalyst has been determined. On the base of the obtained data using regressive analysis method the optimization of industrial process of acetic acid obtaining on composite Co-Ni-Mn-Fe catalyst has been carried out. The improvements of technological scheme to have been proposed and realized enabled to raise essentially a quality of commodity acetic acid as well as to decrease the manufacture waste. The studies has been carried out for creating method of obtaining butyl acetate from butyl alcohol and waste of acetic acid manufacture. Technological scheme of the process has been elaborated.

*Андрейкова*

Підл. до друку 11.11.96. Формат 60x80<sup>1</sup>/16  
Папір друк. К. 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк.  
Умовн. фарб.-відб. 1.15 Умовн. видав. арк. 1.15  
Тираж 100 прим. Зам. 576. Безплатно 1.12

ДУП 290646 Львів-13, Ст.Бендеск. 12

Дільниця оперативного друку ДУП  
Львів, вул. Городоцька, 286

AB 31.907