



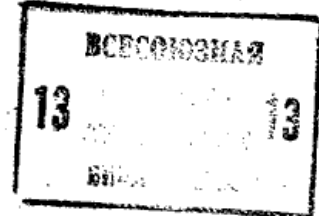
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) 1137097 **A**

4(51) С 07 С 51/215; С 07 Д 303/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3277883/23-04
- (22) 17.04.81
- (46) 30.01.85. Бюл. № 4
- (72) С.П.Прокопчук, С.С.Абаджен и В.У.Шевчук
- (71) Львовский ордена Ленина политехнический институт им. Ленинского комсомола
- (53) 547.292-293//547.422.07(088.8)
- (56) 1. Ситтиг М. Процессы окисления углеводородного сырья. М., "Химия", 1970, с. 129-136.
- 2. Авторское свидетельство СССР № 384333, кл. С 07 Д 1/08, 1971.
- 3. Патент Франции № 2052068, кл. С 07 С 51/00, опублик. 1971 (прототип).
- (54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИ ПРОПИЛЕНА И МУРАВЬИНОЙ, УКСУСНОЙ, ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ, включающий совместное окисление пропилена с алканами C_5-C_8

или их смесями газом, содержащим кислород, при 150-180°C и давлении 40-60 атм в присутствии молибденсодержащего катализатора до конверсии пропилена 5-10% с последующим отделением образовавшейся окиси пропилена и непрореагировавших алканов ректификацией, окислением оставшихся продуктов окисления кислородсодержащим газом при 160-170°C и давлении 40-50 атм в присутствии 0,1-2% ацетата марганца и выделением полученных карбоновых кислот ректификацией, отличающийся тем, что, с целью увеличения селективности образования окиси пропилена, пропилен подают в смеси с воздухом при объемном соотношении пропилен:воздух, равном 1:(2-5), для поддержания концентрации пропилена в растворе алкана в пределах 10-26%.

(19) **SU** (11) 1137097 **A**

Изобретение относится к усовершенствованию способа получения окиси пропилена и низших карбоновых кислот, таких как муравьиная, уксусная, пропионовая.

Известно, что одним из наиболее экономичных способов получения низших карбоновых кислот с преимущественным образованием уксусной кислоты, является способ жидкофазного окисления парафиновых углеводородов. Сущность способа заключается в окислении парафиновых углеводородов кислородсодержащим газом под давлением 40-60 атм, при 150-180°C, для получения карбоновых кислот используется дешевое и доступное сырье (бутан, пентан, гексан, прямогонные бензиновые фракции) [1].

Однако с помощью данного способа получают только карбоновые кислоты.

Известен способ получения окиси пропилена окислением пропилена гидроперекисями, образующимися при окислении растворителя.

Сущность способа заключается в окислении пропилена в среде растворителя, окисляющегося в процессе с образованием гидроперекиси, при 120-200°C и давлении 30-100 атм в присутствии оксифторидных соединений молибдена или вольфрама, при этом на 100 мл растворителя берут 30 мл пропилена и для поддержания постоянной концентрации пропилена воздух, который идет на окисление, насыщают парами пропилена.

Селективность образования окиси пропилена 91%. Содержание, мас. %: уксусная кислота 0,04-0,7; муравьиная кислота 0,05-0,5 [2].

Недостаток данного способа заключается в том, что он позволяет получать окись пропилена с большой селективностью, но карбоновые кислоты являются побочными продуктами и получаются с очень низким выходом.

Наиболее близким к предлагаемому является четырехстадийный способ получения окиси пропилена и уксусной кислоты, заключающийся в следующем.

На первой стадии происходит окисление первоначально приготовленного раствора пропилена в индивидуальных парафиновых углеводородах, содержащих 3-10 атомов углерода, или легких нефтяных фракциях, состоящих из смеси этих углеводородов, кислородсодержа-

щим газом в присутствии катализатора, содержащего Mo, W или V, до конверсии пропилена 3-50%. Процесс проводят при 100-200°C, парциальном давлении кислорода 0,05-20 атм, содержании катализатора 10^{-6} - 10^{-4} г-иона металла на килограмм смеси. В качестве катализатора используются соли органических аминов и молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот. Концентрация пропилена в исходной смеси составляет 32-39%.

На второй стадии ректификацией отделяют окись пропилена, образующуюся на первой стадии, непрореагировавшие пропилен и парафиновые углеводороды от продуктов окисления парафиновых углеводородов, имеющие температуру кипения выше 130°C.

На третьей стадии продукты окисления доокисляются кислородсодержащим газом в присутствии катализатора, содержащих Co или Mn, до уксусной кислоты. Этот этап осуществляют при 100-250°C, парциальном давлении кислорода 1-30 атм, содержании катализатора 10-1000 ppm. В качестве катализатора используют соли Co или Mn органических кислот.

На четвертой стадии выделяют образовавшуюся уксусную кислоту, при этом селективность образования окиси пропилена не превышает 59% [3].

Недостатком данного способа является низкая селективность по окиси пропилена, так как кроме реакции эпексидирования протекают реакции окисления пропилена в карбоновые кислоты.

Цель изобретения - увеличение селективности образования окиси пропилена.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения окиси пропилена и муравьиной, уксусной, пропионовой кислот, включающему совместное окисление пропилена с алканами C_5-C_8 или их смесями газом, содержащим кислород, при 150-180°C и давлении 40-60 атм в присутствии молибденсодержащего катализатора до конверсии пропилена 5-10% с последующим отделением образовавшейся окиси пропилена и непрореагировавших алканов ректификацией, окислением оставшихся продуктов окисления кислородсодержащим газом при 160-170°C и давлении 40-50 атм в присут-

стии 0,1-2% ацетата марганца и выделением полученных карбоновых кислот ректификацией, пропилен подают в смеси с воздухом при объемном соотношении пропилен:воздух, равном 1:(2-5), для поддержания концентрации пропилена в растворе алкана в пределах 10-26%.

Предлагаемый способ получения окиси пропилена и муравьиной, уксусной, пропионовой кислот состоит из четырех стадий.

На первой стадии происходит совместное окисление индивидуальных алканов, содержащих 5-8 атомов углерода (лучше n-пентана), или их смесей, представляющих собой бензиновые фракции с температурой кипения 40-100°C, с пропиленом. В реактор вводят алкан с молибденсодержащим катализатором, затем через слой алкана барботируют воздух, содержащий пропилен. Условия окисления: давление 40-60 атм при 150-160°C. Катализатор представляет собой 1%-ный раствор ацетилацетоната молибденила в амиловом спирте, который вводят в количестве 0,5-10% от количества алканов. Соотношение пропилена и воздуха, поступающего на окисление, поддерживают в пределах от 1:5 до 1:2. При этих условиях концентрация пропилена в растворе алкана не превышает граничного значения и лежит в пределах 10-26%. Окисление продолжают до степени превращения пропилена 5-10%, о чем судят по концентрации окиси пропилена в растворе, которая должна находиться в пределах 2-5%. Селективность образования окиси пропилена из пропилена составляет 97-98%.

На второй стадии происходит разделение компонентов раствора, полученного на первой стадии ректификацией. Вначале отделяют пропилен, который может быть возвращен на первую стадию. Затем выделяют один из целевых продуктов - окись пропилена. Далее отделяют непрореагировавшие алканы, которые также могут быть возвращены на первую стадию. В остатке получают смесь спиртов, кетонов и низкомолекулярных кислот, которые образуются при окислении алканов.

На третьей стадии происходит окисление остатка второй стадии, которое проводится воздухом при 160-170°C, давлении 40-50 атм в присут-

стии 0,1-2% ацетата марганца, в течение 3 ч. Результатом окисления являются преимущественно низкомолекулярные кислоты: муравьиная, уксусная и пропионовая.

На четвертой стадии происходит выделение целевых продуктов (низкомолекулярных кислот) из продуктов окисления третьей стадии. Оставшиеся неокисленные продукты могут быть возвращены на третью стадию.

Опыты проводились на лабораторной установке. Реактор окисления представляет собой стеклянный сосуд барботажного типа объемом 200 мл, стенки которого находятся под двухсторонним давлением. В реактор загружают определенное количество углеводорода, содержащего раствор ацетилацетоната молибденила в амиловом спирте. Азотом в реакторе создают давление несколько ниже давления эксперимента. Затем устанавливают определенную температуру. Воздух из баллона через редуктор поступает в барботер, заполненный жидким пропиленом. Из барботера воздух, насыщенный парами пропилена, поступает в реактор, где барботирует через слой углеводорода. Кислород воздуха расходуется на окисление углеводорода. Часть пропилена растворяется в углеводороде и вступает в реакцию эпексидирования с перекисными радикалами и соединениями - промежуточными продуктами окисления алканов. Азот, непрореагировавший кислород, газообразные продукты реакции окисления углеводородов, часть пропилена и паров углеводорода покидает реактор через обратный холодильник. Барботер, заполненный жидким пропиленом, термостатируют при определенной температуре. Температура термостатирования барботера определяет соотношение пропилена и воздуха, поступающих в реактор. Изменение температуры барботера с 15 до 40°C позволяет изменять соотношение пропилен:воздух от 1:5 до 1:2,

Конструкция реактора позволяет отбирать пробы оксидата в течение реакции. Установлено, что концентрация окиси пропилена с увеличением времени реакции проходит через максимум, а селективность образования окиси пропилена уменьшается при степени превращения пропилена больше 10%. Предварительные опыты показали,

что степень превращения пропилена коррелируется с концентрацией окиси пропилена. При концентрации окиси пропилена 2-5% степень превращения пропилена составляет 5-10%. Окисление продолжают до определенной концентрации окиси пропилена в пределах 2-5%, затем окисление останавливают прекращением подачи воздуха и охлаждением реакционной смеси. Газы, покидающие реактор, и жидкие продукты окисления анализируют хроматографически.

Количество пропилена, введенного в реактор, определяют по разности массы барботера с жидким пропиленом до и после эксперимента. Количество вступившего в реакцию пропилена определяют по разности между количеством введенного в реактор пропилена и количеством пропилена, растворенного в продуктах окисления алканов и покинувшего реактор с уходящими газами. Конверсию пропилена рассчитывают как отношение количества прореагировавшего пропилена к общему количеству пропилена, введенного в реактор. Селективность эпексидирования определяют по отношению количества молей образовавшейся окиси пропилена к количеству молей пропилена, вступившего в реакцию.

Жидкие продукты окисления выгружают из реактора, помещают в куб ректификационной колонки и отгоняют сначала окись пропилена, затем непрореагировавшие углеводороды.

В кубовый продукт после ректификации, состоящий в основном из спиртов, кетонов и низкомолекулярных карбоновых кислот, вводят определенное количество ацетата марганца. Эту смесь помещают в реактор окисления и окисляют воздухом при 160-170°C под давлением 40-50 атм в течение 3 ч.

От продуктов окисления ректификацией отделяют карбоновые кислоты: муравьиную, уксусную и пропионовую. Селективность образования карбоновых кислот определяют как отношение количества углерода, содержащегося в полученных карбоновых кислотах, к общему содержанию углерода в жидких и газообразных продуктах окисления.

Пример 1. На первой стадии загружают 100 г н-пентана, содержащего 2% катализатора, представляющего собой 1%-ный раствор ацетил-

ацетоната молибденила в амиловом спирте. Температура окисления 150°C, давление 50 атм. Окисление ведут воздухом, содержащим пропилен при соотношении пропилен:воздух, равном 1:4. Расход воздуха составляет 0,4 л/мин. По достижении в жидких продуктах окисления концентрации окиси пропилена 2,7% окисление прекращают. Время окисления составляет 120 мин. За это время из реактора выделено 47,4 нл газа с содержанием, %: пропилен 8,9, CO 3,0, CO₂ 10,58. После разгрузки реактора получено 104,7 г жидких продуктов, содержащих 2,7% окиси пропилена и 12,07 нл газа, содержащего 92,5% пропилена. Взвешивание барботера с жидким пропиленом показывает, что в реактор введено 30,92 г пропилена.

Расход пропилена составляет:

С газом, покинувшим реактор
47,4 · 8,9 · 42

----- = 7,91 г

100 · 22,4

С газом, выделившимся из продуктов окисления

12,07 · 92,5 · 42

----- = 20,93 г

100 · 22,4

Содержание пропилена в реакционной смеси в конце окисления равно

100 · 20,93 / (20,93 + 104,7) = 16,7%.

Количество прореагировавшего пропилена составляет:

30,92 - 7,91 - 20,93 = 2,08 г.

Количество окиси пропилена в продуктах

104,7 · 2,7

----- = 2,82 г.

100

Для образования этого количества окиси пропилена необходимо 2,82 · 42 / 58 = 2,04 г пропилена.

Селективность процесса по пропилену составляет:

2,04

----- · 100 = 98%

2,08

Степень превращения пропилена равна

2,08

----- · 100 = 6,7%.

30,92

На второй стадии продукты окисления помещают в ректификационную колонку и из них выделяют окись пропилена и непрореагировавший н-пентан. Температура куба 60°C, верха - 36°C, после отгонки в кубе остается 10,5 г смеси продуктов окисления ч-пентана.

На третьей стадии кубовый остаток второй стадии помещают в реактор окисления, добавляют 1%-ный ацетат марганца и окисляют воздухом при 150°C и давлении 50 атм в течение 3 ч. Расход воздуха 0,04 нл/мин. За время окисления из реактора вышло 7,26 нл газа, содержащего 1,0% CO₂ и 1,6 CO. В результате окисления получено 11,3 г оксидата следующего состава, мас. %: уксусная кислота 33,2, пропионовая кислота 20,4, муравьиная кислота 14,7, вода 17,5, высококипящих продуктов 14,2.

Поскольку ректификация оксидата на второй стадии сопровождается значительными потерями н-пентана, селективность образования карбоновых кислот рассчитывают по продуктам, образовавшимся на третьей стадии.

Количество углерода, содержащегося в кислотах:

$$\begin{aligned} & 33,2 \cdot 24 & 30 \\ \text{Уксусной } 11,3 \cdot \frac{\quad}{100 \cdot 60} & = 1,50 \text{ г;} \\ & 20,4 \cdot 36 \\ \text{Пропионовой } 11,3 \cdot \frac{\quad}{100 \cdot 74} & = 1,12 \text{ г;} \\ & 14,7 \cdot 12 & 35 \\ \text{Муравьиной } 11,3 \cdot \frac{\quad}{100 \cdot 46} & = 0,43 \text{ г.} \end{aligned}$$

Высококипящие продукты представляют собой в основном кетоны и спирты со средним содержанием углерода 70% и количеством углерода в них, равным

$$11,3 \cdot \frac{14,2 \cdot 0,7}{100} = 1,12 \text{ г.}$$

Содержание углерода в уходящих газах первой стадии равно

$$\frac{47,4 (3+0,58) \cdot 12}{100 \cdot 22,4} = 0,91 \text{ г,}$$

третьей стадии -

$$\frac{7,26 (1,0 + 1,6) \cdot 12}{100 \cdot 22,4} = 0,10 \text{ г.}$$

Общее количество углерода в продуктах окисления равно

$$1,5 + 1,12 + 0,43 + 1,12 + 0,91 + 0,10 = 5,18 \text{ г.}$$

Количество н-пентана, содержащего такое количество углерода, равно $5,18 \cdot 72/60 = 6,22 \text{ г.}$

Селективность образования кислот по израсходованному углероду н-пентана равна

$$\frac{1,5 + 1,12 + 0,43}{5,18} \cdot 100 = 58,9\%.$$

Степень превращения н-пентана 6,22

равна $\frac{6,22}{100} \cdot 100 = 6,22\%.$

Из продуктов окисления третьей стадии карбоновые кислоты легко могут быть выделены ректификацией.

Количество выделенных карбоновых кислот равно

$$\frac{(33,2 + 20,4 + 14,7)}{100} \cdot 11,3 = 7,73 \text{ г.}$$

Удельная производительность процесса по окиси пропилена и карбоновым кислотам в расчете на объем реактора первой стадии:

$$\begin{aligned} & 2,82 \\ \text{по окиси пропилена} & \frac{\quad}{0,22} = 7,05 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч} \\ & 7,72 \\ \text{по карбоновым кислотам} & \frac{\quad}{0,22} = \end{aligned}$$

= 19,3 кг/м³ · ч.

Условия примеров 1-8, подтверждающие границы отличительных признаков первой стадии, приведены в таблице. Загрузка углеводородов во всех случаях была 100 г, расход воздуха - 0,4 л/мин, условия второй стадии были такие же, как и в примере 1. Там же приведены результаты расчета селективностей, выходов и производительности предлагаемого способа совместного получения окиси пропилена и низших карбоновых кислот.

В таблице представлены результаты экспериментов, поставленных за границами показателей отличительных признаков. Увеличение концентрации

катализатора до 15% (пример 9) обеспечивает высокую селективность процесса, но не увеличивает выхода окиси пропилена и производительности, что может быть экономически невыгодным. Уменьшение количества катализатора до 0,5% приводит к падению селективности образования окиси пропилена до 92% (пример 10). Уменьшение содержания пропилена в воздухе, поступающем на окисление, которое приводит к уменьшению концентрации пропилена в реакционной смеси до 8%

(пример 11), влечет за собой уменьшение производительности процесса по окиси пропилена. Увеличение концентрации пропилена до 32% (пример 12) приводит к окислению его до карбоновых кислот и уменьшению селективности до 75,6%.

Таким образом, получения окиси пропилена и муравьиной, уксусной, пропионовой кислот предлагаемым способом позволяет достичь селективности процесса по окиси пропилена 97-98%.

Примеры

Показатели	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----

Первая стадия

Алкан	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₂	Фракция C ₅ H ₁₂ 40-100	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂
Температура, °C	150	160	150	150	150	160	160	160	160	160	150	150
Давление, ат	50	40	50	50	60	60	50	60	60	60	50	60
Отношение C ₃ H ₆ /воздух	1:4	1:3	1:4	1:5	1:2	1:3	1:3	1:4	4:3	1:3	1:7	1:1,5
Концентрация катализатора, %	2	2	2	2	5	10	1,0	0,5	1,5	0,5	2	5
Концентрация окиси пропилена, %	2,7	3,6	4,1	2,1	5,0	4,0	3,5	2,8	4,1	3,0	2,2	5,2
Время реакции, ч	2	2	2,5	2,0	2	1,5	2,0	2,0	1,5	2,0	2,5	2,0
Концентрация C ₃ H ₆ в реакционной смеси в конце окисления, мас.%	16,7	18	16,8	13	26	15	10	12	14,8	15,4	8	32
Степень превращения пропилена, %	6,7	7,0	6,5	6,0	10	8,0	7,0	6,5	7,8	7,5	6,1	12,7
Степень превращения алканов, %	6,2	8,0	7,8	7,0	8,1	7,0	8,0	7,2	7,2	8,5	7,5	8,8
Селективность образования окиси пропилена, %	98	97	97	98	97	97,3	97	98	97,6	92	98	85,6
Температура, °C	160	160	160	170	160	160	160	170	160	160	160	160

Третья стадия

Показатели	Примеры											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Давление, атм 50 40 50 50 50 40 50 50 40 50 50 50 50 13

Концентрация ацетата марганца, % 1 1 1 1 0,5 0,2 0,1 2,0 0,5 0,5 0,5 1,0

Селективность образования карбоновых кислот по отношению к превращенным алканами, % 58,9 57 55 59,1 58,2 55,2 53,5 56,0 58 59,0 60 61,3

Выход продуктов в г/100г прореагировавших алканов: 1137097

Окись пропилена 45,2 46,2 53,9 31 67,9 62,8 45,5 40 59,2 38,8 30,8 63,2

Уксусная кислота 60,3 58,0 54,0 63,7 64,6 63,1 62,1 61,6 65,6 66,1 63,0 55,4

Пропионовая кислота 37,1 35,1 39,6 38,8 38,0 37,5 36,5 37,5 38,6 38,9 37,1 40,7

Муравьиная кислота 26,6 18,9 18,4 21,5 22,4 19,4 16,4 20,8 28,8 22,9 21,9 18,9

Сумма кислот 124 112 112 124 125 120 110 119,9 127 127,9 122 115 14

Удельная производительность, кг/м³ ч:

По окиси пропилена 7,05 9,45 11,3 5,5 13,7 14,7 9,5 7,5 15,0 8,25 4,6 14,3

По карбоновым кислотам 19,2 22,4 17,4 21,7 25,3 28,0 22,0 21,6 30,5 27,2 18,3 25,3