

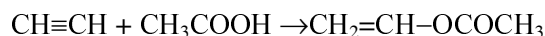
ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛАЦЕТАТУ

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2008

Вивчено каталітичне окиснення кротонового альдегіду в середовищі “кротонової фракції” оцтової кислоти – відходів виробництва вінілацетату. Визначено оптимальний каталізатор та умови проведення процесу. Запропоновано технологічну схему утилізації “кротонової фракції” з використанням обладнання діючого виробництва.

Catalytic oxidization of crotonic aldehyde in the environment of “crotonic fraction” of vinegar acid (wastes of production of initial aldehyde). The optimum catalyst and conditions of conduction of process are determined. The technological scheme of utilization of “crotonic fraction” with a usage of equipment of operating manufacturing is proposed.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями. Оцтова кислота як один із базових напівпродуктів органічного синтезу є основою одержання багатьох важливих продуктів. Крім цільових методів одержання оцтової кислоти (окиснення ацетальдегіду, прямогонного бензину, карбонілювання метанолу), існують технологічні процеси, в яких оцтова кислота є відходом виробництва. Так, наприклад, у виробництві вінілацетату за реакцією:



на стадії ректифікації регенерованої оцтової кислоти відбирається дистилят під назвою “кротонова фракція” складу, мас. %:

оцтова кислота –	96–97	бензол –	0,01
кротоновий альдегід –	2–3	вода –	0,01
Вінілацетат –	0,1	ін. домішки –	0,03

Ця забруднена домішками оцтова кислота не знаходить практичного застосування і спалюється. Річний об'єм “кротонової фракції” на виробництві вінілацетату северодонецького ВО “Азот” становить ~800 т. Аналогічні процеси одержання вінілацетату існують у Росії, в яких на двох виробництвах є відходи “кротонової фракції”, ~1500 т/рік.

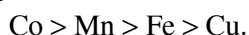
Аналіз основних досліджень та публікацій. На основі аналізу літературних даних [1, 2] було встановлено, що за вибору відповідних умов, можливо провести селективне окиснення кротонового альдегіду в “кротоновій фракції” до продуктів, які істотно за температурою кипіння відрізняються від оцтової кислоти, і за допомогою ректифікації отримати із оксидату регенеровану оцтову кислоту, яка відповідає технічним умовам виробництва вінілацетату.

Мета роботи – розробити спосіб утилізації кротонової фракції, орієнтуючись на існуючу схему промислового виробництва вінілацетату з мінімальними змінами та доповненнями.

Результати та обговорення. Окислення кротонового альдегіду проводили на взірцях “кротонової фракції” з концентраціями кротонового альдегіду 0,15–0,5 моль/л на лабораторній установці в реакторі, періодичному по рідині та проточному по газу в інтервалі температур 333–363 К за атмосферного тиску киснем повітря. Вихідний альдегід та продукти реакції аналізували стандартними хімічними та хроматографічними методами. Основними продуктами окиснення були кротонова та перкротонова кислоти. Утворювалась також мурашина та оцтова кислоти, CO₂, CO, високомолекулярні сполуки.

Як каталізатори реакції випробовували ацетати Co, Mn, Cu, Fe у концентраціях $(1-4) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Швидкість каталітичної реакції у порівняльних умовах була у 8–10 разів вища, ніж термічної.

Найвищу каталітичну активність проявили ацетати кобальту та марганцю, що узгоджується з літературними даними з окиснення ненасичених альдегідів в рідкій фазі. По каталітичній активності метали можна розмістити в ряд:



В умовах діючого виробництва виділяється “кротонова фракція” з різним вмістом кротонового альдегіду. Тому було необхідно встановити вплив початкової концентрації альдегіду на швидкість реакції. Досліди проводили за вмісту альдегіду в “кротоновій фракції”: 0,12; 0,34; 0,5 моль/л в присутності ацетату кобальту ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) як найефективнішого каталізатора окиснення за температур 333–363 К. Наближений порядок реакції по альдегіду становить в цих умовах 0,5 (за варіювання умов окиснення: концентрації каталізатора та температури порядок по альдегіду змінюється в інтервалі 0,3–0,6). Ефективні константи швидкості окиснення розраховані по періоду 50 % конверсії альдегіду для половинного порядку реакції, і дорівнюють (моль^{0,5}·с⁻¹): $k=2,16 \cdot 10^{-4}$ (343К) ; $k=3,62 \cdot 10^{-4}$ (363 К).

Варто зазначити, що як термічне, так і каталітичне окиснення альдегіду під час реакції сповільнюється, особливо за високої (вище 60–75 %) конверсії (див. рис. 1).

Проведений пошук шляхів збільшення швидкості окиснення кротонового альдегіду для зменшення його концентрації до рівня вимог регенованої оцтової кислоти за можливо найкоротший час реакції. Встановлено, що сумісне окиснення кротонового альдегіду з ацетальдегідом передбачає істотно вищу швидкість (рис. 1).

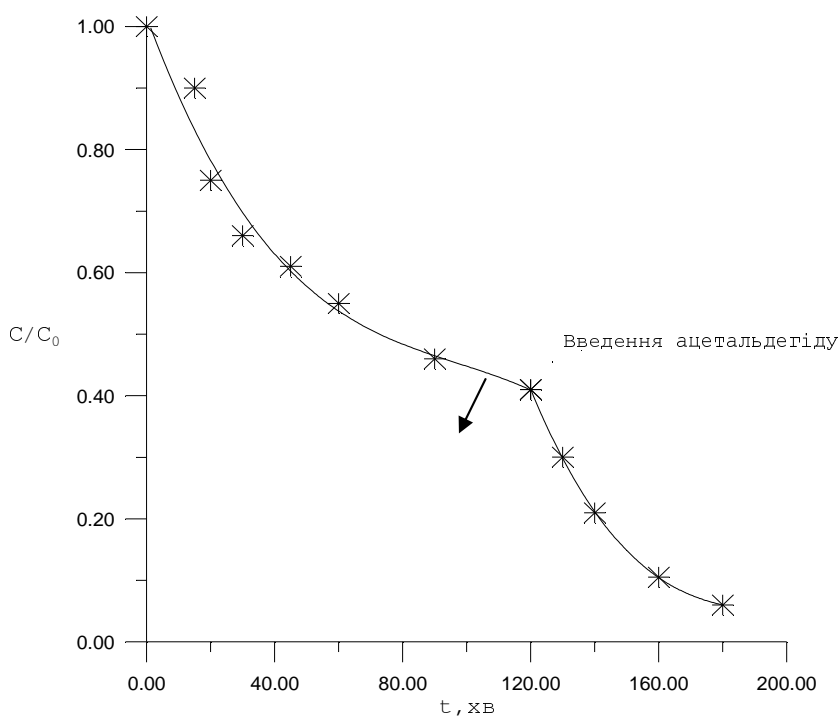


Рис. 1. Кінетична крива окиснення кротонового альдегіду $[C]_0=0,12$ моль/л “кротонової фракції” в присутності $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2=1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л за температури 353 К

На основі отриманих лабораторних результатів запропоновано таку технологічну схему переробки “кротонової фракції” (рис. 2). Кротонова фракція із ємності 1 подається в кількості $1,5 \text{ м}^3$ в реактор 2, додається каталізатор ацетат кобальту ($4 \cdot 10^{-2}$ мас. %). Після підігрівання до 353–363 К (контроль термopарою або термометром по місцю) включають подачу повітря. Його витрата становить $\sim 170 \text{ м}^3/\text{год}$ і контролюється ротаметром. Окиснення проводиться упродовж 1,5–2,0 год. Для повнішої конверсії кротонового альдегіду в систему, після двох годин окиснення додається ~ 15 кг ацетальдегіду

із ємності 3. Замір поданого ацетальдегіду – по мірному склу на ємності 3 або ротаметром на лінії подачі. Окиснення проводиться додатково у такому самому режимі упродовж ~ 1 год.

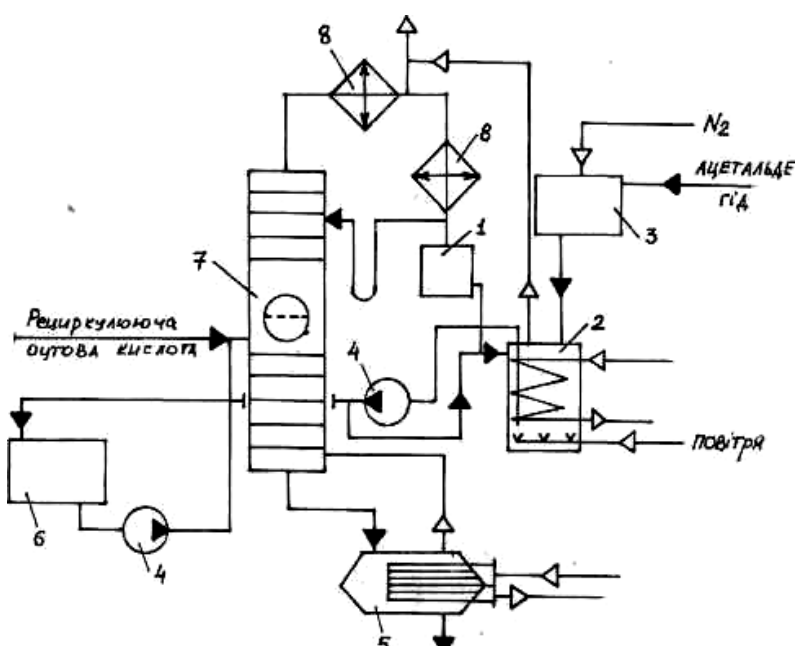


Рис. 2. Схема окиснення та виділення оцтової кислоти “кротонової фракції”:
1, 3, 6 – ємності; 2 – реактор; 4 – насоси; 5 – кип’ятильник; 7 – ректифікаційна колона;
8 – холодильники-конденсатори

Після завершення процесу окиснення оксидат із апарата 2 перекачується насосом 4 в проміжну ємність оцтової кислоти 6, з якої поступає на живлення колони 7. Можлива подача оксидату безпосередньо в колону 7 перед витратоміром на лінію живлення.

Абгази із реактора 2 скидаються в лінію “дихання” колони 7 після холодильника-конденсатора 8. Усі відмічені на схемі апарати наявні на діючому виробництві вінілацетату, крім ємності 1 для ацетальдегіду.

Висновок. Як каталізатор окислення кротонового альдегіду, основного забруднюючого компонента “кротонової фракції” оцтової кислоти найвищу ефективність проявляє ацетат кобальту, концентрації $(1,0-4,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, в інтервалі температур 353–363 К. З метою досягнення практично повного окиснення кротонового альдегіду після досягнення його конверсії 60–70 % необхідно застосовувати сумісне окиснення з ацетальдегідом.

1. Соболева С.П., Бульгин М.Г., Валов П.И., Блюмберг Э.А. // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 2. – С. 239. 2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – С. 339.