

С.С. Левуш, Ю.В. Кіт
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра охорони праці

РОЗЧИННІСТЬ КРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ У ВОДІ І Н-ОКТАНІ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ СТАДІЇ ВИДІЛЕННЯ ТОВАРНОЇ КРОТОНОВОЇ КИСЛОТИ

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2009

Досліджено розчинність кротонової кислоти в н-октані і воді в інтервалі температур 0–50 °С. Встановлено, що розчинність кротонової кислоти в н-октані при низьких температурах менша на 30–40 % відн, при високих – в 10–20 разів. На основі більш стрімкої температурної залежності розчинності кислоти у воді порівняно з н-октаном запропонований та апробований спосіб виділення кротонової кислоти із оксидату та її очищення від мікродомішок кротонового альдегіду.

Crotonic acid solubility in n-octane in the temperature range of 0-50°C has been studied, It was established that crotonic acid solubility is 30-40% lower in n-octane at lower temperatures than at higher ones (10-20 times), Basing on a more drastic temperature dependence of acid solubility in water as compared to that in n-octane, an approbated way of crotonic acid extraction from the oxidate and its purification from croton aldehyde micro-impurities has been suggested.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Кротонова кислота (КК) та її естери здатні утворювати співполімери, які застосовуються в різних галузях промисловості. Це спецкаучуки, латекси, клеї, пластмаси для оптичних деталей, модифікатори гум та ін. Ряд естерів КК є біологічно-активними речовинами, які мають інсектицидні, аскарицидні та гербіцидні властивості. В Україні КК не виробляється.

Найпридатнішим для практичної реалізації є спосіб одержання КК рідкофазним окисненням кротонового альдегіду (КА) молекулярним киснем. КА є доступною і відносно недорогою сировиною: він міститься у відходах ацетальдегідного та вінілацетатного виробництва Сіверськодонецького В/О «Азот».

У наших попередніх роботах [1–4] була вивчена кінетика реакцій термічного та каталітичного окиснення КА молекулярним киснем при атмосферному та підвищеному тиску (до 1,5 МПа), досліджені технологічні аспекти процесу та запропонована принципова технологічна схема процесу. Як зазначається в літературі, а також підтверджено в наших роботах, стадія виділення і очищення товарної КК є найбільш проблематичною у зв'язку з утворенням численних побічних продуктів та високої реакційної здатності КК і присутніх в оксидаті компонентів. Для усунення цих труднощів було запропоновано вводити в оксидат в процесі ректифікації н - октан [4].

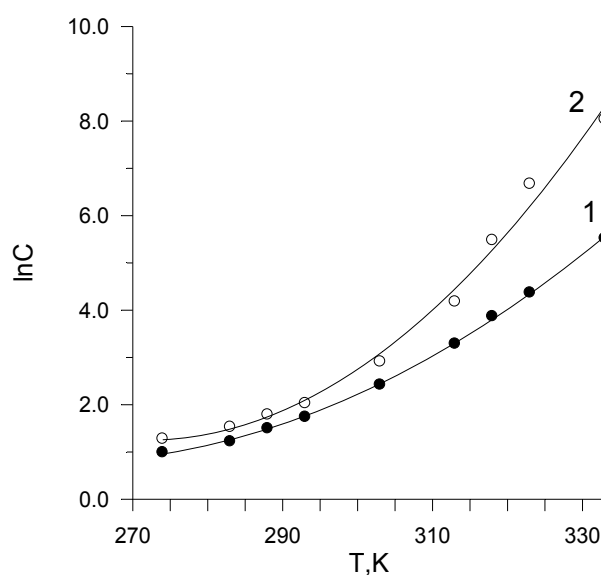
Позитивною особливістю ректифікації з застосуванням н - октану є можливість теплопідведення за рахунок конденсації його парів без необхідності нагрівання до температури кипіння термічно нестабільної КК через поверхню теплообміну. Крім того, розведення інертним розчинником КК при відносно високих температурах, які застосовуються при ректифікації, є

стабілізуючим фактором щодо її вторинних перетворень. Такий процес ректифікації можливий як при атмосферному тиску (що завжди бажано з економічних міркувань та для забезпечення вищого рівня вибухопожежної безпеки), так і при вакуумі.

Для подальшого удосконалення процесу виділення та очищення КК від домішок і підвищення селективності процесу за рахунок зменшення технологічних втрат КК з відходами виробництв необхідні надійні дані щодо її розчинності в н - октані та воді.

Мета роботи. Дослідити розчинність КК в н - октані та воді та розробити удосконалений спосіб виділення товарної форми КК.

Експеримент, результати та обговорення. Досліди проводили в інтервалі температур від 0⁰С до 60⁰С ваговим методом з використанням дистильованої води, н-октану марки «ч» та кротонової кислоти марки «ч».



Температурна залежність розчинності КК у н-октані (1) та воді (2)

На рисунку наведено результати розчинності КК у воді та н-октані. Як видно, розчинність КК у воді вища, ніж в н - октані у всьому дослідженому інтервалі температур. При низьких температурах (до ~20⁰ С) різниця в розчинності становить 30–40%. З ростом температури розчинність КК у воді збільшується значно швидше ніж у н-октані. Так, при температурі 40⁰С розчинність у воді (в розрахунку на 100г розчинника) дорівнює 65.6 г, а н-октані 27.1 г. При температурі 50⁰С розчинність у воді вже становить 820 г, а в н-октані – лише 73г.

Більш стрімка залежність розчинності КК у воді порівняно з н-октаном є позитивним фактором для організації технології виділення КК із оксидату та її доочистки від мікродомішок.

Параметри розділення продуктів оксидату шляхом неперервної ректифікації були досліджені нами в [4]. Усереднений склад кубових продуктів після відгонки розчинника і легкокиплячих компонентів становить, % мас.: н - октан -88.7; КК-10.2; КА-1.1. Виділення кротонової кислоти в товарній формі було проведено нами з врахуванням результатів досліджень з розчинності КК у воді та н - октані при різних температурах. Попередньо в окремих дослідях було встановлено, що взаєморозчинність води і н – октану становить не більше 0.002%. Було встановлено, що цей показник взаєморозчинності практично не змінюється в присутності в системі вказаних величин КК і КА.

Виділяли КК так. При температурі 55–60⁰С 1 об'єм кубових продуктів промивали 0.25 об'ємом дистильованої води. У результаті істотно вищої розчинності при високих температурах КК у воді порівняно із н - октаном екстракція КК із розчину н - октану у воду становила 99.0–99.5 %. Водночас перехід альдегіду у водну фазу знаходився в межах 3–4 відн. % (~0.1 мас.% у водній фазі). Після розділення органічної і водної фаз при температурі 5–10⁰С ступінь кристалізації кислоти становив 88–90 відн. %. Перехід КА із водного розчину в структуру кристалічної фази КК не перевищував 1.0 відн. % із його вмісту в рідкій фазі. В розрахунку на його незначний вміст у вихідному водному розчині (~0.1 мас. %) технологічними втратами КА на стадії виділення товарної форми КА можна знехтувати, оскільки вони не перевищують 0.1 відн. % від теоретичного показника селективності процесу отримання КК.

Якщо необхідно отримати КК вищої якості, тобто істотно зменшити її забруднення КА, необхідно повторно розчинити КК в н-октані при температурі 55–60⁰С з екстракцією водою, розділенням органічної і водної фаз при 5–10⁰С і виділенням кристалічної КК. В результаті ступінь забруднення КК КА буде зменшено приблизно на два порядки.

Висновок. В інтервалі температур 0–50⁰С вивчено розчинність КК у воді та н - октані. Отримані результати дають можливість удосконалити промислову схему виділення і очищення КК заданого ступеня чистоти із мінімальними втратами як вихідного кротонового альдегіду, так і цільового продукту.

1. Федевич О.Є., Левуш С.С., Кит Ю.В. Кинетические закономерности окисления кротонового альдегида молекулярным кислородом в бреде этилацетата // Теорем. и эксперим. химия. – 1999. т.35. – №5. – С.165–167. 2. Федевич О.Є., Кит Ю.В., Левуш С.С. Вплив тиску кисню на окиснення кротонового альдегіду // Вісник Держ ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1999. – №362. – С.92–95. 3. Федевич О. Вплив концентрації кротонового альдегіду на його окиснення до кротонової кислоти киснем повітря // Вісник Держ ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1997. – №332. – С.139–142. 4. Федевич О.Є., Левуш С.С. Застосування ксилолу та н-октану при розділенні компонентів оксидату окиснення кротонового альдегіду // Вісник Держ ун-ту «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2000. – №388. – С.172–176.