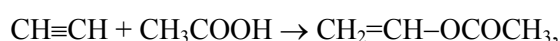


## УТИЛІЗАЦІЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ІЗ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛАЦЕТАТУ

*Інститут сталого розвитку ім. В. Чорновола, Національний університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, вул. С. Бандери, 12, електронна пошта: kityv@ukr.net*

Найефективнішим методом захисту довкілля, на наше переконання, є мінімізація кількості забруднень як за номенклатурою забруднюючих речовин, так і за їхньою кількістю. Важливим щодо цього є утилізація відходів, оскільки одночасно це позитивно впливає на економічну сторону питання технологічного процесу. В Україні, на жаль, технологічні процеси, які введені в експлуатацію в період, коли питання захисту довкілля приділялось надто мало уваги. Законодавча база була недосконалою. В гонитві за здешевленням продукції екологічні питання ігнорувались або відкладались їх рішення на потім. В нашій роботі розглянуто питання утилізації відходів хімічних виробництв, як засіб захисту довкілля у виробництві з застосуванням оцтової кислоти. Оцтова кислота, як один із базових напівпродуктів органічного синтезу, являється основою одержання ряду важливих продуктів. Крім цілевих методів одержання оцтової кислоти (окиснення ацетальдегіду, прямогонного бензину, карбонілювання метанолу), є технологічні процеси, в яких оцтова кислота являється відходом виробництва. Так, наприклад, у виробництві вінілацетату ацетилюванням ацетилену за реакцією:



який існує в Україні на Сіверськодонецькому в/о «Азот», на стадії ректифікації регенованої 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 Сіверськодонецького в/о «Азот» становить ~800 т. Аналогічні процеси одержання вінілацетату існують у Росії, в яких на двох виробництвах є відходи «кротонової фракції», ~1500 т/рік.

Вихідні продукти, ацетилен і оцтова кислота, виробляються також на цьому хімічному комбінаті: ацетилен окислювальним піролізом метану, проектна потужність 20 тис. т /рік; оцтова кислота – карбонілюванням метанолу, проектна потужність 150 тис. т/рік та окисненням ацетальдегіду потужністю 15 тис. т/рік.

На основі аналізу літературних даних [1, 2] було встановлено, що при виборі відповідних умов, можливо провести селективне окиснення кротонового альдегіду в «кротоновій фракції» до продуктів, які суттєво по температурі кипіння відрізняються

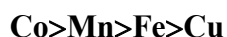
від оцтової кислоти, і за допомогою ректифікації отримати із оксидату регеновану оцтову кислоту, яка відповідає технічним умовам виробництва вінілацетату.

Мета та завдання дослідження: розробити спосіб утилізації кротонової фракції, орієнтуючись на існуючу схему промислового виробництва вінілацетату, з мінімальними змінами та доповненнями в існуючій схемі.

Окиснення кротонового альдегіду проводили на взірцях «кротонової фракції» Сіверськодонецького в/о «Азот» 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 333-363К при атмосферному 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 кислота, CO<sub>2</sub>, CO, високомолекулярні сполуки.

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

Найвищу каталітичну активність проявили ацетати кобальту та марганцю. що узгоджується з літературними даними по окисненню 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 при вмісті альдегіду в «кротоновій фракції»: 0,12; 0,34; 0,5 моль/л в присутності ацетату кобальту ( $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л), як найбільш ефективного каталізатора окиснення, при температурах 333-363К. Наближений порядок реакції по альдегіду складає в цих умовах 0,5 (при варіюванні умов окислення: 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 рівні, (моль<sup>0,5</sup>·с<sup>-1</sup>):  $k=2,16 \cdot 10^{-4}$  (343К) ;  $k=3,62 \cdot 10^{-4}$  (363К).

Слід зазначити, що як термічне, так і каталітичне окиснення альдегіду по ходу реакції сповільнюється, особливо при високій (вище 60-75%) конверсії (див. рис.1). Проведений пошук шляхів збільшення швидкості окиснення кротонового альдегіду для зменшення його концентрації до рівня технічних вимог регенованої оцтової кислоти за можливо короткий час реакції. Встановлено, що сумісне окиснення кротонового альдегіду з ацетальдегідом протікає з суттєво вищою швидкістю (див. рис.1).

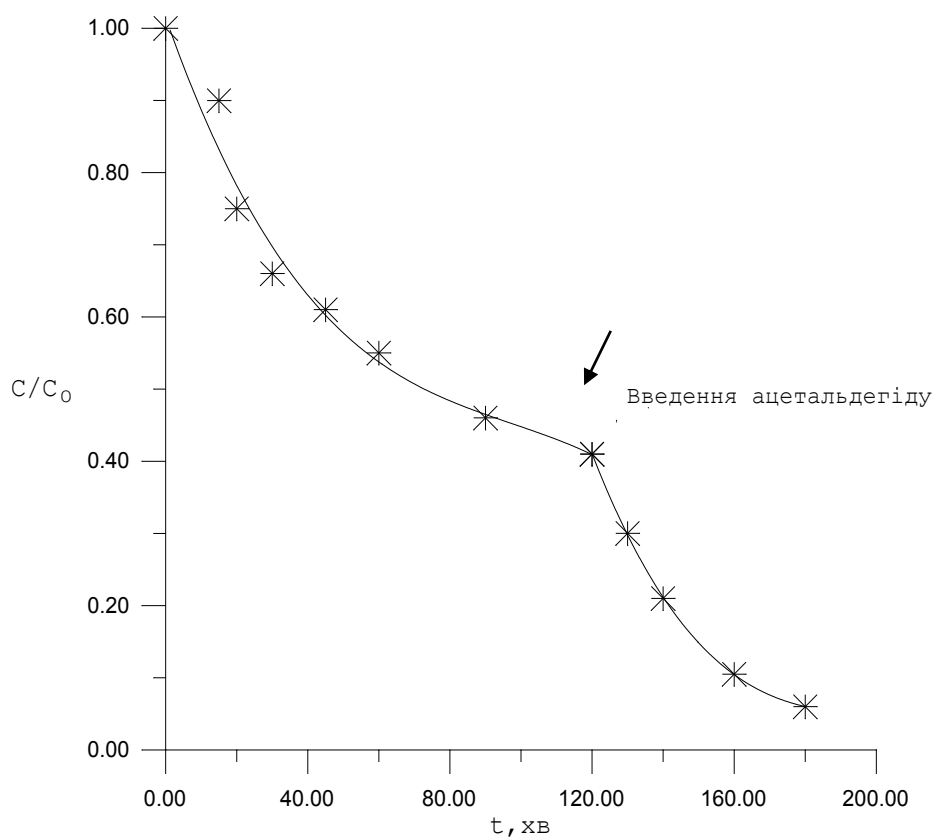


Рис.1. Кінетична крива окиснення кротонового альдегіду  $[C]_0=0,12$  моль/л «кротонової фракції» в присутності  $Co(CH_3COO)_2=1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л при 353K.

На основі отриманих лабораторних результатів запропонована наступна технологічна схема 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 підігріву до 353-363K (контроль термпарою або термометром по місцю), включають подачу повітря. Його витрата становить  $\sim 170 \text{ м}^3/\text{год}$  і контролюється ротаметром. Окиснення проводиться на протязі 1,5-2,0 годин. Для більш повної конверсії кротонового альдегіду в систему, після двох годин окиснення, додається  $\sim 15$  кг ацетальдегіду із ємності 3. Замір поданого ацетальдегіду – по мірному склу на ємності 3, або ротаметром на лінії подачі. Окиснення проводиться додатково в такому ж режимі на протязі  $\sim 1$  год.

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 оксидата безпосередньо в колону 7, перед витратоміром, на лінію живлення. Абгази із реактора 2 скидаються в лінію «дихання» колони 7, після холодильника-конденсатора 8. Всі відмічені на схемі апарати наявні на діючому виробництві вінілацетату, крім ємності 1 для ацетальдегіду.

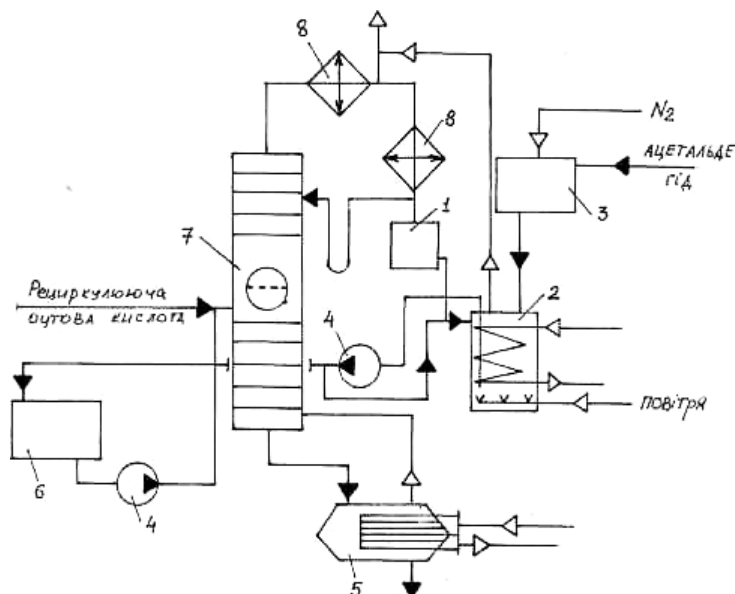


Рис.2. Схема окиснення та виділення оцтової кислоти «кротонової фракції»  
 1,3,6 - ємності, 2 - реактор, 4 - насоси, 5 - кип'ятильник,  
 7 - ректифікаційна колона, 8 - холодильники конденсатори.

На основі отриманих результатів, вибрані параметри технологічного процесу. В якості каталізатора окислення кротонового альдегіду, основного забруднюючого компонента «кротонової фракції» оцтової кислоти, найвищу ефективність проявляє ацетат кобальта, концентрації  $(1,0-2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л, інтервал температур 353-363К. З метою досягнення високої конверсії окиснення кротонового альдегіду, після досягнення його конверсії 60-70%, необхідно застосовувати сумісне окиснення з ацетальдегідом, підтримуючи його концентрацію в межах 0,10-0,15 моль/л. Час перебування в реакційній колонні неперервної дії при вказаних параметрах складає 0,3-0,4 год. Конверсія кротонового альдегіду 90-95%. Вміст кротонового альдегіду в дистилаті ректифікаційної колони не перевищує 0,1 мас.%, що відповідає вимогам технологічного регламенту процесу виробництва вінілацетату.

На наше переконання, розроблена технологічна схема, після її впровадження у виробництво, з незначними капітальними вкладеннями дозволяє практично повністю утилізувати відходи оцтової кислоти, що покращить техніко-економічні показники виробництва вінілацетату та суттєво зменшить забруднення довкілля окислами вуглецю.

### Література

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