

УДК 547.391.3.

ЗАСТОСУВАННЯ КСИЛОЛУ ТА Н-ОКТАНУ ПРИ РОЗДІЛЕННІ КОМПОНЕНТІВ ОКСИДАТУ ОКИСЛЕННЯ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГІДУ

©Федевич О.Є., Левуш С.С., 2000

Державний університет «Львівська політехніка», кафедра охорони праці

Досліджено можливість виділення кротонової кислоти ректифікацією з застосуванням додаткового розчинника і встановлено технологічні параметри цього процесу.

The possibility of separation the crotonic acid by rectification with application of additional solvent was investigated and the technological parameters this process were established.

Під час окислення кротонового альдегіду (КА) до кротонової кислоти (КК) в розчині етилацетату [1] виникають труднощі при виділенні та очистці цільового продукту. Використання вакууму ускладнює процес та підвищує рівень його вибухонебезпеки. Крім того, вирішення проблеми розділення продуктів пов'язане також з забиванням дефлегматора (холодильника) КК, яка викристалізовується на теплообмінній поверхні холодильника-дефлегматора. Для усунення зазначених проблем в оксидат під час його ректифікації вводили додатковий розчинник.

Основні вимоги до розчинника: хімічна інертність до компонентів оксидату, особливо, до КА, КК та ПКК; температура кипіння його повинна бути в межах 393...433 К при атмосферному тиску; термічна стабільність при температурах у вказаних межах; незначна розчинність КК при нормальних умовах та велика розчинність при температурі ректифікації. Використання такого розчинника, який відповідає зазначеним вимогам, дасть можливість економічно та технологічно здійснити розділення компонентів оксидату та виділення товарної КК.

Позитивною особливістю ректифікації з застосуванням додаткового розчинника є можливість теплопідводу за рахунок конденсації парів цього розчинника без нагрівання термічно нестабільної КК до температури її кипіння через поверхню теплообміну. Крім того, розведення інертним розчинником КК при відносно високих температурах, які застосовують під час ректифікації, буде також стабілізуючим чинником щодо вторинних реакцій КК. Такий процес ректифікації можливий як при атмосферному тиску (що завжди бажано з економічних міркувань та для забезпечення більш високого рівня вибухопожежної безпеки), так і при вакуумі.

Аналізуючи літературні дані [2], ми дійшли висновку, що таким розчинником, який відповідає відзначеним вимогам, може бути технічний ксилол – суміш трьох ізомерів з незначним вмістом етилбензолу (ГОСТ 9410-78) або ж його ізомери. Дані з розчинності КК в ксилолі відсутні. У зв'язку з цим ми провели досліді з вивчення цього питання. Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Розчинність кротонової кислоти в розчинниках г/100г роз-ка.

Розчинник	Температура, °C							
	-20	-10	0	10	15	20	30	40
н-Октан	0,65	1	2,1	4,1	5,5	7,1	12,4	28,2
п-ксилол					32,5	36,5	57	109,8
м-ксилол	2,8	5,8	11	19	24	30	50	160
о-ксилол	2,7	7,0	10	21	23	29	45	120
ксилол тех.	2,4	3,9	9,0	18	25	28	43	111

Як видно, розчинність КК в технічному ксилолі та його ізомерах відрізняється несуттєво. З економічного погляду найдоцільніше використовувати технічний ксилол, як найбільш дешевий. п-Ксилол практично мало придатний для цього через високу температуру його кристалізації, що може створити додаткові труднощі під час проведення ректифікації. Найнижчу температуру кристалізації має ксилол тех., що є сприятливим чинником для організації процесу, оскільки можливе максимальне зменшення розчинності КК в ньому під час охолодження суміші. Однак значення розчинності КК при значному охолодженні (до 253 К) ксилолу тех. все-таки досить високе для організації розділення оксидату.

Більш оптимальним розчинником, з погляду малої розчинності при низьких температурах, є н-октан. Але утворення азеотропу з КА може створити технологічні труднощі під час розділення цих компонентів, оскільки конверсія КА при його окисленні становить 60...70 % і необхідна його рециркуляція. Пошук компонентів, які б руйнували азеотроп КА-н-октан, не входило в завдання роботи. Крім того, навіть за наявності та доступності такого компонента – це, в будь-якому варіанті, буде ускладнювати технологічний процес. З іншого боку, привабливим є те, що температура кипіння азеотропу значно нижча, ніж КА (353 К проти 377 К), і однакової ефективності розділення можна досягти на колоні з меншою кількістю теоретичних ступенів розділення та меншому флегмовому числі, що позитивно впливатиме на капітальні та енергетичні затрати при промисловій організації процесу. Для прийняття рішення про придатність н-октану, як оптимального розчинника при розділенні оксидату, потрібна додаткова інформація, а саме:

- про вплив етилацетату на азеотроп н-октан - КА (як на його компонентний склад, так і на температуру кипіння);
- про взаєморозчинність трикомпонентної системи: КА - етилацетат - н-октан;
- про вплив домішок н-октану на окислення КА.

Ці питання були досліджені. Встановлено, що температура кипіння двокомпонентного азеотропу н-октан - КА в присутності етилацетату не змінюється і становить 352,8 К; компонентний склад азеотропу, мас. %: КА - 49,5; н-октан - 50,5; всі три компоненти (етилацетт, н-октан, КА) взаєморозчинні при всіх співвідношеннях.

Проведено порівняльні досліді з окислення КА в етилацетаті з додаванням н-октану. Одержані результати наведені в табл. 2.

Вплив добавки н-октану на конверсію альдегіду та селективність окислення кротонового альдегіду в етилацетаті

№ дослідіу	Склад вихідної суміші, об.%			τ, хв.	Конверсія, %	Селективність, %	
	КА	етилацетат	н-октан			КК	Σ _{КК+ПКК}
1	20,0	80,0	0	60	21,0	43,9	82,9
				120	40,7	47,9	83,5
				180	53,0	49,2	82,5
				240	60,5	52,9	81,7
2	20,0	75,0	5,0	60	20,7	45,1	83,0
				120	40,6	48,2	83,8
				180	51,2	53,2	82,0
				240	59,8	55,1	81,1
3	20,0	72,0	8,0	60	20,0	42,7	82,2
				120	38,9	46,4	83,8
				180	50,6	53,6	82,3
				240	57,9	57,1	80,6
4	20,0	70,0	10,0	60	19,8	46,1	81,9
				120	38,0	44,2	81,0
				180	47,7	50,4	80,0
				240	54,8	51,0	78,6

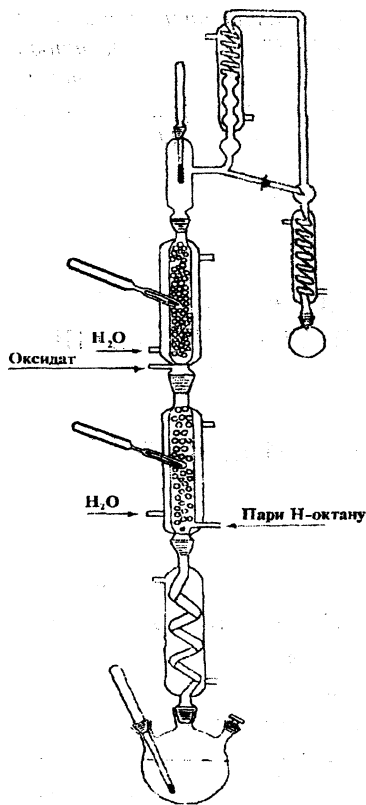
Із отриманих результатів можна дійти висновку, що вміст н-октану в розчині в кількості до 8 % практично не впливає на перебіг окислення КА в етилацетаті, який, як відомо з літератури, є найбільш оптимальним розчинником. Отже, н-октан можна використовувати як розчинник та теплоносії під час розділення оксидату та виділення КК. Запропоновано опробуваний на лабораторній установці (див. рисунок) такий процес ректифікації.

Ректифікаційна колона складається з двох секцій заввишки 0,5 м, діаметр колони 35 мм. Верхня та нижня секції заповнені скляними кульками діаметром 3,0...3,5 мм. Вибір кулькової насадки зумовлений малою утримувальною здатністю по рідині цим типом насадки при порівняно високій її ефективності, що в умовах термічної нестабільності КК та КА має важливе значення.

Для визначення кількості теоретичних ступенів розділення колони еталоном вибрали суміш бензол - толуол (вміст бензолу 30 % об.). Досліди проводили в періодичному режимі при безконечному флегмовому числі і швидкості потоку парів 0,1-0,5 м/с. Кількість теоретичних ступенів розділення визначали за рівнянням Фенске [3]. Його значення для вибраних умов дорівнювало 27. При флегмових числах 10 і 2 кількість теоретичних ступенів розділення зменшувалось і відповідно дорівнювала 18 та 13. Отже, коефіцієнт корисної дії колони дорівнював 50-65 %.

Для дослідження процесу розділення продуктів окислення КА, в основному, використовували штучні суміші, які за компонентним складом максимально були наближені до робочих сумішей, що утворювались під час окислення при оптимальних умовах. Такий підхід був зумовлений суто прагматичними міркуваннями, оскільки наробка оксидату у великих

кількостях, які були необхідні для дослідження процесу ректифікації, вимагала довготермінових дослідів з окислення КА. Для контрольних дослідів, після встановлення оптимальних параметрів ректифікації, використовували оксидат процесу окислення КА.



Ректифікаційна колона безперервної дії для розділення продуктів окислення КА.

Для розділення продуктів окислення переважно використовували метод безперервної ректифікації. Під час безперервної роботи колони подачу оксидату здійснювали у верхню секцію в рідкій фазі при температурі рідкої фази в колоні в точці вводу. Кип'ятильником під час безперервного проведення ректифікації служив вертикальний змійовик з великим кроком між витками для зменшення часу перебування термічно нестійкої КК у зоні високих температур. Для попередження режиму захлинання, а також для зменшення часу перебування в зоні високих температур КК, верхня частина змійовика була більшого діаметра, ніж нижня. Нагрівання кип'ятильника здійснювали гліцерином, який нагрівали в термостаті і подавали в сорочку кип'ятильника. Після кип'ятильника продукти надходили в колбу і далі на охолодження. Запропоновані конструктивні особливості колони для максимально можливого обмеження часу перебування оксидату в зоні високих температур дали можливість суттєво запобігти протіканню вторинних реакцій перетворення КК та КА під час ректифікації.

Під час дослідження процесу ректифікації змінювались флегмове число, живлення колони, подача n-октану, температура куба. Вихідними граничними умовами були вміст КК в дистилаті та вміст КА в кубі колони. Склад штучного оксидату, % мас.: етилацетат - 70, КА - 10, КК - 20; етилацетат - 67, КА - 12, КК - 21.

Внаслідок проведених досліджень ректифікації оксидату встановлено параметри для проведення процесу при атмосферному тиску: живлення колони - 0,6 л/год., флегмове число - 1, подача октану в паровій фазі в кількості 1,4 кг; температура низу колони 128...130 °С, верху колони 79...80 °С. Усереднений склад продуктів ректифікації, % мас.:

- кубового залишку: n-октан - 89,7; КК - 9,2; КА - 1,1;
- дистиляту: ЕА - 78; n-октан - 11,5; КА - 10,5.

Після охолодження кубових продуктів до 5-7 °С залишковий вміст КК в н-октані не перевищує 3-4 % мас. При промисловій організації процесу цей розчин можна подавати в рецикл на ректифікацію.

1. О.Є. Федевич, С.С. Левуш, Ю.В. Кіт. Вплив природи розчинника на окислення КА // Вісник ДУ "Львівська політехніка". 1998. № 333. С. 165-167. 2. К. М. Бадьштова, Я.А. Берфмайт, Ш.К. Богданов и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. М., 1989. 3. Лебедев Н.Н., Манаков М.М., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического нефтехимического синтеза. М., 1984.

УДК 665.656.2

КИСЛОТНІСТЬ МОДИФІКОВАНОГО ПРИРОДНОГО МОРДЕНІТУ ЗАКАРПАТТЯ ЯК ОСНОВИ КАТАЛІЗАТОРІВ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ

© Олександр ЯКОВЕНКО, Федір БОБОНІЧ, Юлія ВОЛОШИНА,
Микола ЛЕВЧУК, Казимир ПАТРИЛЯК, 2000
Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України

Розглянуто переваги каталізаторів на основі морденіт-клинноптилолітових порід Закарпаття. Знайдено, що за спектром кислотності модифіковані породи дуже відмінні від широкопористого цеоліту HY і значно ближчі до цеоліту Y-ZSM-5, хоча всі три каталізатори ініціюють різні карбоній-іонні реакції.

The advantages of catalysts based on carpathian mordenitklynoptulollite breeds have been considered. It has been determinate, that with token into account the acidity spectrum, the modified breeds are great unlike from widepore zeolite HY and more similar to zeolite Y-ZSM-5. Howewer all type of catalyst initiates the different carbon-ionic reactios.

Каталітична ізомеризація парафінів нормальної будови до розгалужених структур з метою підвищення антидетонаційної стійкості фракції п.к. (початок кипіння) 70 °С належить до числа провідних процесів нафтопереробки, оскільки продуковані за його допомогою ізомеризати роблять помітний внесок у баланс октанових чисел сучасних безсвинцевих високооктанових бензинів [1]. Процес реалізують на кислотних каталізаторах з нанесеною гідрувально-дегідрувальною компонентою (Pt, Pd) при різних температурах залежно від сили кислотних центрів каталізаторної основи: в міру зростання сили кислотності під час переходу від алюмосилікатів типу цеолітів до кислотообробленого хлорованого оксиду алюмінію температура ізомеризації зменшується від 250-350 °С [2] до 140-150 °С [1]. При проміжних температурах ізомеризація реалізується у випадку сульфатцирконієвої основи [3].