

К ВОПРОСУ ОБ ОЧИСТКЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

М. С. ЕГИКЯН и А. Е. АКОПЯН

Изучено влияние степени очистки масляного альдегида на качественные показатели и выход получаемой из него масляной кислоты. Установлено, что высококачественную масляную кислоту с удовлетворительным выходом можно получить при использовании масляного альдегида с концентрацией не ниже 98—99% и безводного катализатора. Перегонку оксидата следует вести без применения вакуума.

При помощи хроматографического анализа идентифицированы примеси в синтезированной и технической масляных кислотах, а также в оксидате и головной фракции, полученной при ректификации оксидата.

Основными потребителями масляной кислоты являются производства ацетабутирата целлюлозы и винилбутирата. Однако в последнее время наблюдается значительное расширение областей ее применения и, следовательно, объема ее производства.

В связи с этим приобретает важное значение изыскание путей усовершенствования технологических процессов производства масляной кислоты, расширение сырьевой базы и улучшения качественных показателей продукта.

Результаты работы Владимирского научно-исследовательского института синтетических смол показывают, что масляная кислота, выпускаемая Ереванским заводом „Поливинилацетат“, по своим некоторым показателям, в частности из-за содержания карбонильных и непредельных соединений, не может быть применена в производстве ацетабутирата целлюлозы. К аналогичному заключению о необходимости очистки масляной кислоты, применяемой в процессе синтеза винилбутирата, приходит также Армянский научно-исследовательский и проектный институт химии.

Таким образом, вопрос очистки масляной кислоты с целью повышения ее качественных показателей приобретает актуальное значение [1, 2].

Повторная ректификация технической масляной кислоты дает продукт нужной кондиции при отборе основной фракции не более 40—50%, что, конечно, не может быть рекомендовано для промышленного внедрения.

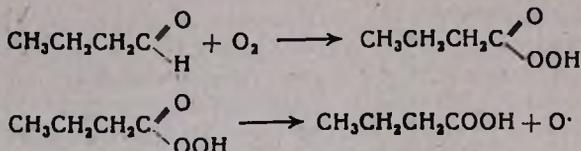
Владимирский научно-исследовательский институт синтетических смол рекомендует очищать масляную кислоту путем ее обработки концентрированной серной кислотой (2% от веса продукта) при температуре 60—65° в течение 3-х часов, затем смесь подвергнуть ректификации в вакууме ($P_{\text{ост.}} = 40$ мм рт. ст.) с выделением основной фракции около 70—75%. С учетом потерь, имеющих место при получении технической масляной кислоты, выход последней, рассчитанный на исходный масляный альдегид, не превышает 50—55%, причем полученная со столь низким выходом масляная кислота по бромному числу все же не соответствует кондиции. Если есть также коррозия аппаратуры, то сернокислотная очистка вряд ли может быть рекомендована для промышленного внедрения.

Поэтому была поставлена задача разработать экономически более выгодный способ очистки масляной кислоты, позволяющий получить продукт достаточно высокой степени чистоты, без снижения его выхода. Возможность удачного решения поставленной задачи мы

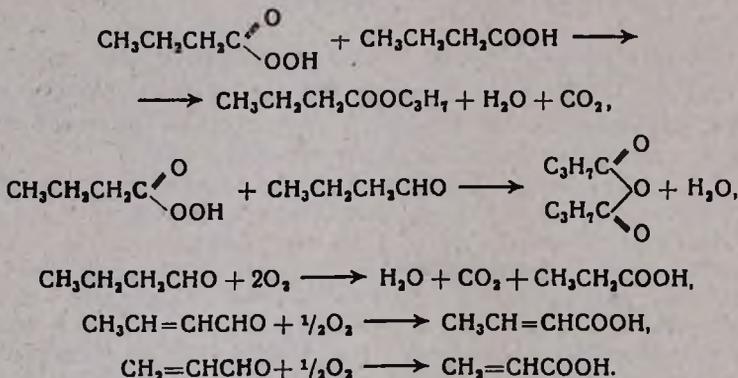
видели в применении чистого исходного масляного альдегида при его окислении кислородом и в исключении вакуума при ректификации полученного при этом оксидата.

Промышленное производство технической масляной кислоты из бутанола осуществляется в 2 стадии [3, 4]. Вначале бутанол окисляется воздухом в масляный альдегид в присутствии серебряного катализатора при температуре 350—500°. Вторая стадия процесса, т. е. окисление полученного масляного альдегида, протекает в присутствии катализатора — бутирата марганца при температуре 60—80° в жидкой фазе.

Процесс окисления масляного альдегида является цепной реакцией и протекает по следующей схеме:



Процесс сопровождается рядом побочных реакций:



Таким образом, полученная указанным способом масляная кислота неизбежно содержит ряд примесей, часть которых переходит в масляную кислоту с исходным масляным альдегидом (насыщенные и ненасыщенные альдегиды), а другая часть образуется в процессе окисления масляного альдегида и его примесей (пропилбутират, пропионовая, акриловая, кротоновая, изомаляная кислоты и др.).

Как вытекает из вышеизложенного и подтверждается результатами наших опытов, очистка исходного масляного альдегида значительно проще и сопряжена с меньшими потерями основного компонента, чем очистка масляной кислоты, полученной из недостаточно чистого масляного альдегида.

Особенно вредной примесью в оксидате является вода, которая образует азеотропные смеси, затрудняющие процесс ректификации оксидата и снижающие выход продукта. Следовательно, существенным фактором является также степень осушки исходного масляного альдегида до его окисления.

Экспериментальная часть

С целью выявления влияния степени чистоты исходного масляного альдегида на качественные показатели и выход масляной кис-

лоты проводилось несколько опытов по окислению различных образцов масляного альдегида и ректификации полученных при этом оксидатов.

Опыты проводились на лабораторной установке периодического действия (см. рис. 1) при температуре 70° и в присутствии катализатора — бутирата марганца в виде 3%-ного раствора в масляной кислоте. Каталитический раствор брался в таком количестве, чтобы содержание бутирата марганца в окислительной системе составляло 0,09%. Следует отметить, что добавка воды (13—15%) к каталитическому раствору, как это принято в технологическом регламенте производства масляной кислоты, не приводит к ускорению процесса окисления масляного альдегида, а, наоборот, как уже было отмечено, значительно осложняет процесс выделения чистой масляной кислоты из оксидата. Поэтому во всех экспериментах применялся бутират марганца в концентрированной масляной кислоте, т. е. без добавки воды.

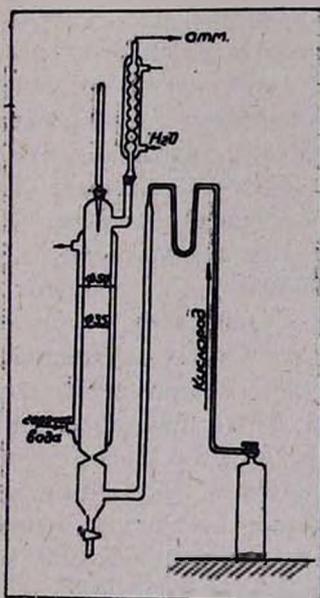


Рис. 1. Колонка окисления масляного альдегида.

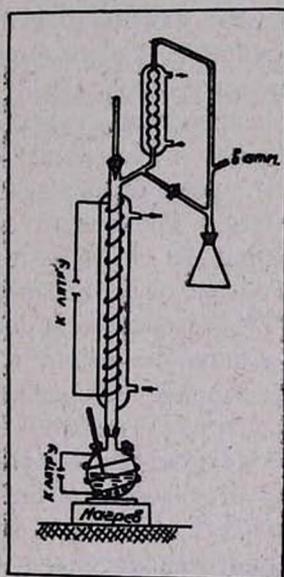


Рис. 2. Схема ректификации масляной кислоты.

Процесс проводился в реакторе из нержавеющей стали диаметром 50 мм, высотой 1900 мм, снабженном рубашкой, через которую циркулировала горячая вода из термостата, и обратным холодильником для улавливания паров масляного альдегида. В нижнюю часть реактора подавался кислород из баллона через U-образную трубку. Количество кислорода измерялось ротаметром.

В реактор загружалось 1600—1700 г масляного альдегида, 48—51 г каталитического раствора и подавался кислород в течение 4—6 часов, т. е. до полного израсходования масляного альдегида.

Ректификация полученного оксидата проводилась на стеклянной колонке (рис. 2) диаметром 22 мм, заполненной насадкой из мелкой спирали на высоту 1800 мм, что соответствовало 21-й теоретической тарелке. Ректификация оксидата в начальный период проводилась в вакууме ($P_{\text{ост.}} = 100-130$ мм рт. ст.), как это принято в производстве. Однако впоследствии выяснилось, что целесообразнее проводить ректификацию при атмосферном давлении, так как при этом совершенно не наблюдается разложения оксидата, а четкость его разделения значительно улучшается. Поэтому в последующих опытах ректификация проводилась без применения вакуума. При ректификации отбирались две фракции, из которых первая — до температуры $156,5-157^\circ$, а вторая, т. е. масляная кислота, при температуре от $156,5-157^\circ$ до 158° и давлении 645—650 мм рт. ст. Количество первой фракции в зависимости от чистоты исходного альдегида обычно колебалось в пределах 6—18%. Получался также остаток перегонки в количестве 7—10%, представляющий собой подвижную коричневую жидкость, содержащую ~92% масляной кислоты.

В опытах окисления использовался масляный альдегид различной степени очистки. В этих образцах содержание основного компонента варьировалось в пределах 94—99% с примесями воды, масляной кислоты и непредельных альдегидов и кислот. Масляный альдегид с концентрацией в пределах 94—97% был получен с завода „Поливинилацетат“ путем отбора из разных партий (такой масляный альдегид используется в производстве поливинилбутираля). Масляный альдегид концентрации 98—99% готовился в лабораторных условиях путем осушки прокаленным сульфатом магния. Количество осушителя составляло 5% от веса исходного альдегида. Сушка осуществлялась в колбе при перемешивании в токе азота или в герметически закрытой, полностью заполненной альдегидом емкости; это предотвращало окисление альдегида в кислоту и давало возможность контролировать изменение концентрации при сушке альдегида. Продолжительность осушки 10—18 часов; за это время удавалось снизить содержание влаги в альдегиде от 3% до 1,1—1,2%, если ограничивались получением 98%-ного альдегида, и 0,7—0,6% при получении 99%-ного.

Полученные при окислении результаты приведены в таблице.

Приведенные данные показывают, что повышение концентрации основного компонента в исходном масляном альдегиде с 94 до 99%, т. е. на 5%, приводит к увеличению выхода масляной кислоты от 50,8 до 71,0%, т. е. на 20%. Кроме того, без предварительной очистки масляного альдегида получение масляной кислоты с достаточно высокими качественными показателями связано с ее дополнительными потерями (40—50%). Трудно достигается нужная кондиция особенно по бромному числу и перманганатной пробе, что указывает на наличие в получаемой кислоте определенных количеств непредельных и легкоокисляемых соединений.

Таблица

Зависимость выхода и качества масляной кислоты от степени очистки
масляного альдегида

Содержание масляного альдегида в сырье в %	Кислотность оксидата в %	Выход оксидата на сырье в %	Выход масляной кислоты в %		Показатели масляной кислоты				Соответствие ТУ
			считая на оксидат	считая на масляный альдегид	содержание основного компонента в %	бромное число, г брома / 100 г в-ва	перманганатное число, мл		
94,2	89,4	91,8	68,5	50,8	98,2	0,080	20	нет	
95,1	90,5	92,4	72,6	55,4	98,5	0,080	19	нет	
96,3	92,1	93,2	74,9	60,2	98,8	0,040	16,5	нет	
97,2	94,2	94,1	78,2	63,9	99,0	0,035	9	нет	
98,1	96,4	95,5	82,6	66,4	99,2	0,010	7	да	
99,1	97,2	96,8	85,3	71,0	99,5	0,003	5	да	

* Кислотность масляной кислоты определялась химическим анализом по ТУ.

Таким образом, лишь применение масляного альдегида с концентрацией 98—99% обеспечивает получение масляной кислоты с достаточно высоким выходом и соответствующей по всем своим качественным показателям техническим требованиям.

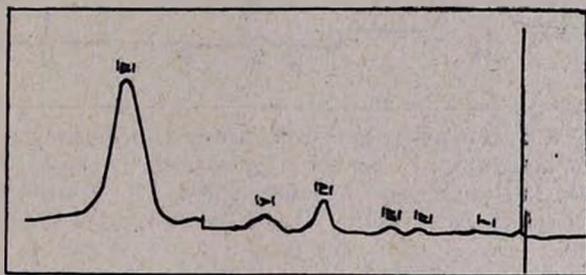


Рис. 3. Хроматограмма масляной кислоты — ректификата (получена из 95%-ного альдегида): I — вода 0,18%, II — уксусная кислота 0,08%, III — пропилюбутират 0,14%, IV — пропионовая кислота 1,2%, V — бутилбутират с акриловой кислотой 0,69%, VI — масляная кислота 97,7%.

Сопоставление результатов хроматографического анализа ректификатов, полученных при применении масляного альдегида различной степени очистки (рисунки 3 и 4) показывает, что проведение процессов окисления масляного альдегида и ректификации оксидата при точно одинаковых условиях приводит к получению масляной кислоты различной степени чистоты. Даже снижение отбора основной фракции при использовании неочищенного альдегида не позволяет получить масляную кислоту достаточно высокой степени чистоты.

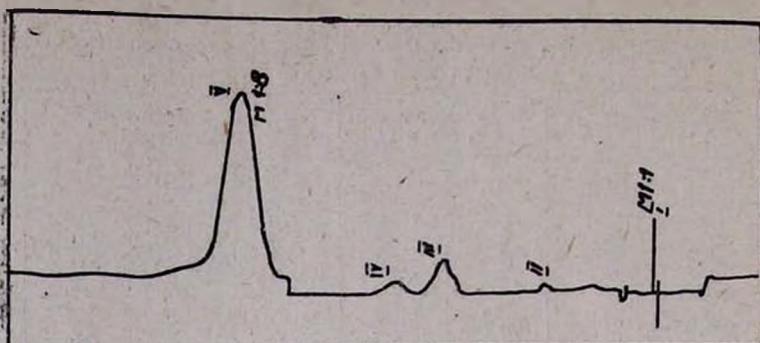


Рис. 4. Хроматограмма масляной кислоты—ректификата (получена из 96,3%-ного альдегида): I — воздух с ацетиленом, II — уксусная кислота 0,08%, III — пропионовая кислота 1,1%, IV — бутилбутират с акриловой кислотой 0,49%, V — масляная кислота 98,2%.

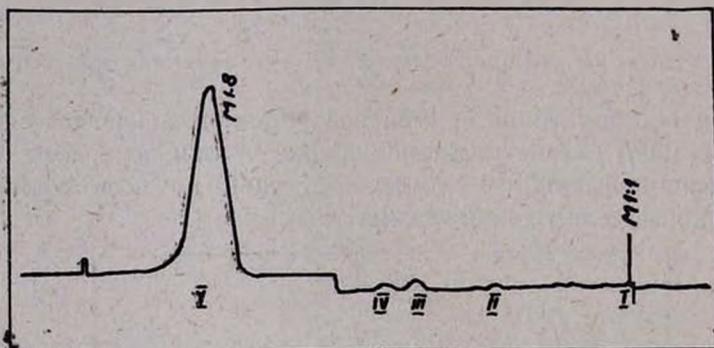


Рис. 5. Хроматограмма масляной кислоты—ректификата (из 99%-ного альдегида): I — воздух с ацетиленом, II — пропилбутират 0,09%, III — пропионовая кислота 0,23%, IV — бутилбутират с акриловой кислотой 0,07%, V — масляная кислота 99,59%.

Для сравнения степени чистоты приводятся хроматограммы образцов ректификата, полученного из очищенного масляного альдегида (рис. 5) и технической масляной кислоты (рис. 6), а также первой фракции, в которой содержание масляной кислоты доходит до 85% (рис. 7). В технической масляной кислоте присутствуют изомасляная кислота (0,47%) и значительные количества пропионовой кислоты (0,92%) и воды, а в лабораторной кислоте — ничтожные количества пропионовой кислоты и пропилбутирата (соответственно 0,23 и 0,09%).

Анализы проводились на хроматографе ХЛ-4. В качестве неподвижной жидкой фазы использовалась смесь диоктилсебацата (91%) и себадиновой кислоты (9%), нанесенная на твердый носитель — Пензенский диатомитовый кирпич М-300 фракции 0,2—0,3 мм. Содержание жидкой фазы составляло 28% от веса носителя. Температура определения 125—130°, ток детектора 140 МА, скорость газоносителя — водорода 3—4 л/час.

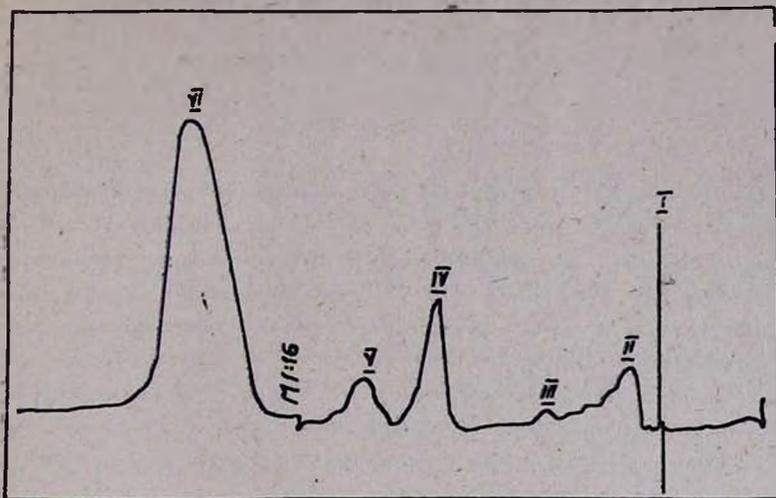


Рис. 6. Хроматограмма технической масляной кислоты завода „Поливинилацетат“: I — воздух с ацетиленом, II — вода 0,57%, III — уксусная кислота 0,046%, IV — пропионовая кислота 0,92%, V — изомасляная кислота 0,47%, VI — масляная кислота 97,9%.

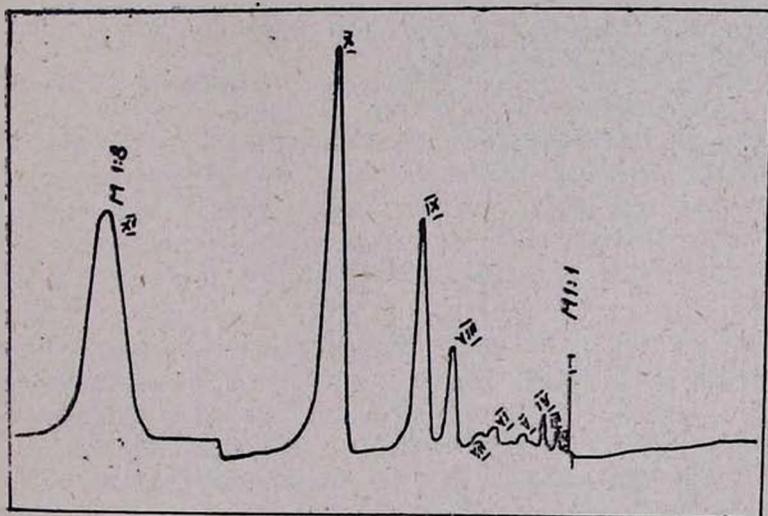


Рис. 7. Хроматограмма I фракции при ректификации оксидата: I — воздух с ацетиленом, II — ацетальдегид, III — ацетон 0,07%, IV — винилацетат 6,12%, V — бутанол 0,08%, VI — неизвестный компонент, VII — кротоновый альдегид 0,13%, VIII — уксусная кислота 1,2%, IX — пропионовая кислота 8,88%, XI — масляная кислота 85,9%.

ԿԱՐԱԳԱԹՅՎԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՂՋ

Մ. Ս. ԵՂԻԿՅԱՆ Լ. Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է կարագաթթվի որակական ցուցանիշների և նրա ելքի կախվածությունը ելանյութի՝ կարագալեռնի դի մաքրության աստիճանից:

Ցույց է տրված, որ համեմատաբար բավարար ելքով բարձրորակ կարագաթթու կարելի է ստանալ 98—99⁰/₀-ոց կարագալին ալդեհիդ և անշուր կատալիզատոր օգտագործելու դեպքում: Թորումը նպատակահարմար է կատարել առանց վակուումի կիրառման:

Գրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ ցույց է տրված խառնույթների առկայությունը և նրանց քանակական չափերը սինթեզված և գործարանային կարագաթթուներում, ինչպես նաև օքսիդատում և գլխալին թորվածքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. L. Stautzenberger, A. F. MacRean, Пат. США. 2900413 (1959); С. А. 54, 2172h (1960).
2. H. Grekel, K. L. Hulsack, T. A. Ellof, J. J. Hapan, J. J. Hainback, Пат. США. 3214347 (1965); С. А., 64, 1965t (1966).
3. P. W. Sherwood, The Petroleum Engineer for Management, XXVIII, SO, 1956, pp. с. 11—C—16.
4. B. T. Crisp, G. H. Whitfield, Брит. пат. 824116 (1959); С. А., 54, 7565a (1960).