

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.732.51

ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

II. О КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЯХ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

А. Е. АКОПЯН, М. С. ЕГИКЯН, К. О. ШАРБАТЯН и А. К. ЗИЯТДИНОВА

Показана целесообразность применения безводного бутирата марганца в качестве катализатора процесса окисления масляного альдегида в масляную кислоту.

Изучено влияние искусственных примесей, как например, акролеина и кротонного альдегида, а также количества отбираемой при ректификации первой фракции на качественные показатели масляной кислоты.

Показана возможность ректификации оксидата без применения вакуума.

Ранее [1] было показано, что только использование качественного и осушенного масляного альдегида, с последующей ректификацией оксидата при атмосферном давлении, обеспечивает получение достаточно чистой масляной кислоты с удовлетворительным выходом.

Потери масляной кислоты при ректификации значительно увеличиваются, если в оксидате содержится некоторое количество воды что является результатом образования азеотропных смесей. В производстве масляной кислоты вода в систему вносится также с катализатором—водно-маслянокислым раствором бутирата марганца. Поэтому представляло определенный интерес установление возможности применения безводного бутирата марганца в качестве катализатора при окислении масляного альдегида. Изучение процесса окисления в присутствии безводного катализатора—3+5%-ного бутирата марганца—показало, что скорость окисления при этом не изменяется.

С целью уточнения полученных ранее данных был проведен ряд опытов по получению масляной кислоты на основе осушенного масляного альдегида с содержанием влаги не более 0,5—0,7%. Исходный масляный альдегид был получен окислением бутанола.

Приведенные в таблице 1 данные показывают, что применение 98—99%-ного масляного альдегида позволяет получить масляную кислоту—ректификат с концентрацией выше 99%, с бромным числом 0,01 г брома/100 г кислоты и пробой с перманганатом калия не более 10 мл. Остальные показатели также укладываются в пределы допустимых.

Ректификация оксидата в производстве осуществляется в вакууме (ост. давл. 40—200 мм рт. ст.). Однако наши опыты показали,

что ректификация оксидата при атмосферном давлении дает более четкое разделение, дистилляты оказываются совершенно бесцветными, не наблюдается никакого разложения или осмоления, а качественные показатели основной фракции, как правило, всегда более высокие, чем основной фракции, полученной при вакуумной перегонке. Поэтому все опыты по ректификации оксидата проводились без применения вакуума.

Таблица 1

Характеристика масляной кислоты—ректификата

Выход фракции, %		Показатели масляной кислоты								
I	II (ректификат)	внешний вид	содержание м. к., %	уд. вес, г/см ³	бромное число, г брома/100 г кислоты	содержание альдегида	проба с водой	проба с КМnO ₄	температура застывания, °С	количество отгона в интервале 158—165°C, %
15	72	бесцветная жидкость	99,68	0,957	0,01	Отсутствует	Прозрачная	3	-5,9	94,0
12	74		99,13	0,956	0,01			1	-7,0	94,0
11	74		99,17	0,956	0,01			10	-6,6	94,0
12	75		99,41	0,957	0,01			3	-5,8	93,8
12	76		99,21	0,956	0,01			8	-6,8	94,0
12	75		99,25	0,956	0,01			1	-6,5	94,0

Ректификация проводилась на насадочной лабораторной колонке диаметром 22 мм, с высотой насадки 1300 мм, соответствующей 21 теоретической тарелке. Первая фракция отбиралась в температурном интервале от 66 до 156—157° при флегмовом числе 4÷5. Средняя фракция—чистая масляная кислота—отбиралась в пределах от 156 до 158° при флегмовом числе 2+3 (приведенные температуры соответствуют давлению 650 мм рт. ст.).

Ректификации подвергался оксидат следующего состава (%): масляной кислоты 97,040, пропионовой кислоты 1,060, уксусной кислоты 0,330, ацетилацетона 0,760, бутилбутирата 0,120, пропилбутирата 0,310, этилбутирата 0,130, кротонового альдегида 0,020, *n*-пропилового спирта 0,160, масляного альдегида 0,020, винилацетата 0,002, ацетона 0,003 и метилацетата 0,030.

Определение состава сырца проводилось на стандартном лабораторном хроматографе ХЛ-4, на четырехметровой колонке, заполненной термонзоляционным диатомитовым кирпичем фракции 0,25—0,50 мм, пропитанным полиэтиленгликольадипинатом в количестве 26% от веса твердого носителя. Масляная кислота анализировалась химически и на хроматографе. Хроматограмма ректификата показывает высокую чистоту получаемого продукта.

Основные потери масляной кислоты при ректификации имеют место с первой фракцией, в которой ее содержание доходит до 80—85%. Поэтому важное значение приобретает уменьшение количества отбора I фракции.

С целью определения влияния количества отбираемой первой фракции от загружаемого сырца на качественные показатели масляной кислоты проведено 6 опытов, в которых отбор I фракции изменялся в пределах от 5 до 20% (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что увеличение отбора I фракции приводит к улучшению качественных показателей масляной кислоты и при отборе 20% первой фракции от исходного сырца получаемый ректификат приближается к химически чистому продукту. Однако с увеличением количества отбираемой I фракции, уменьшается выход основного продукта. Поэтому целесообразно отбирать I фракцию в количестве 10—12%, что позволяет получить и удовлетворительный по качеству ректификат и уменьшить потери при ректификации.

Таблица 2
Зависимость качественных показателей масляной кислоты от количества отбираемой при ректификации I фракции

Количество I фракции, %	Выход II фракции, %	Внешний вид масляной кислоты	Концентрация, %	Удельный вес, г/см ³	Бромное число, г брома/100 г кислоты	Содержание альдегида	Проба с водой	Проба с КМnO ₄ , мл	Температура застывания, °С	Количество отгона в пределах 158—165°C, %
5,0	87,0	Цвет—сломенно-желтый Бесцветный	99,12	0,957	0,03	Отсутствие	Прозрачная	4	-6,6	93
7,0	81,0		99,31	0,955	0,03			1	-7,4	94
10,0	72,5		99,10	0,955	0,02			2	-6,6	94
12,0	65,5		99,15	0,956	0,01			1	-6,5	94
15,0	74,6		99,56	0,956	0,01			2	-6,6	95
20,0	68,0		99,94	0,956	0,01			2	-7,0	95

Один из основных показателей технической масляной кислоты—бромное число—ухудшается вследствие наличия в ней небольших количеств непредельных кислот, например, акриловой и кротоновой.

Таким образом, как с точки зрения выхода, так и качественных показателей масляной кислоты важным фактором является степень осушки и чистота исходного масляного альдегида.

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 25 V 1967

ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ԱՏԱՅՈՒՄԸ

III. ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ ՈՐԱԿԱԿԱՆ ՑՈՒՑԱՆԻՇՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ծ. ՉԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ԵԳԻԿՅԱՆ, Կ. Հ. ՇԱՐԲԱԹՅԱՆ ԵՎ Ա. Կ. ՉԻՅԱԹՅԱՆՈՎԱ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցույց է տրված, որ կարագաթթվական ալդեհիդի օքսիդացումով ստացվող օքսիդատը նպատակահարմար է թորել մթնոլորտային ճնշման պայմաններում:

Ստացվող պրոպուլգուրի ելքը և նրա որակը կարելի է բարձրացնել օքսիդացման պրոցեսում անշուր կատալիզատոր օգտագործելով և թորման պրոցեսում որոշակի բանակով գլխային ֆրակցիա անջատելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Егикян, А. Е. Акоюн, Арм. хим. жур., 20, 401 (1967).
2. А. Е. Акоюн, М. Г. Егикян, Т. Н. Дорокина, Там же, в печати [21, ([1968])].