

ОКИСЛЕНИЕ ГАЗОВОГО БЕНЗИНА В СМЕСИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

Ш. С. ОГАНЕСЯН, Э. А. ГОГИНЯН и А. В. МКРТЧЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 6 IX 1966

Изучено окисление газового бензина в смеси с легкими и высококипящими промежуточными продуктами реакции. Рецикл легких продуктов в зону реакции способствует значительному увеличению выхода муравьиной и уксусной кислот; при этом происходит накопление кетонов в зоне реакции более чем в 4 раза по сравнению с процессом без возвращения легких продуктов.

Возврат в реакционную зону высококипящих продуктов приводит к снижению стационарной концентрации кетонов и увеличению выхода уксусной и пропионовой кислот. Общий выход кислот C_1-C_4 при рецикле всех промежуточных продуктов составляет 92—95% от исходного бензина, поданного в реактор.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Оксидат жидкофазного окисления газового бензина представляет сложную гамму кислородсодержащих соединений [1]: основные продукты—монокарбоновые кислоты C_1-C_4 и непрореагировавшие углеводороды, ацетон, метилэтилкетон, диацетил, высшие кетоны, метанол, этанол, метил-, этил- и пропилформиаты, метил- и этилацетаты, оксикислоты, лактоны, продукты конденсации кетонов, вода и др. Выделение из оксидата монокарбоновых кислот в виде их водных растворов, разделение водно-кислотной фракции на составные компоненты не представляет трудности [2]. Более сложным оказались разделение и очистка промежуточных продуктов реакции, между тем, вопрос их использования является важным фактором на пути промышленного применения процесса. Практический интерес представляло дальнейшее окисление промежуточных продуктов реакции в смеси с исходным бензином в непрерывном процессе. В случае положительных результатов совместного окисления бензина с промежуточными продуктами реакции технологическое оформление процесса получения монокарбоновых кислот C_1-C_4 значительно упростится, что весьма важно для его промышленной реализации.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные по непрерывному окислению бензина с промежуточными продуктами реакции путем их рецикла в реактор. Эксперименты проводились на полупромышленной установке, описанной в работе [3].

Экспериментальная часть

В реактор идеального смешения с постоянной объемной скоростью подавалось сырье; давление в реакторе 46 кгс/см^2 , температура $170\text{--}175^\circ$, время пребывания жидкой фазы в зоне реакции 2 часа, отношение воздух—бензин поддерживалось с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в отходящих газах не превышало $2\text{--}3\%$ об.; при этом окисление происходило в кинетической области [1]. Температура отходящих газов после охлаждения $3\text{--}6^\circ$. Полученный при охлаждении газов конденсат возвращался в реактор. Оксидат из реактора непосредственно поступал в колонну первой ступени разделения. Отбираемая из куба при $135^\circ/660 \text{ мм}$ фракция высококипящих продуктов после охлаждения и кристаллизации подвергалась фильтрации для удаления дикарбоновых кислот. Фильтрат возвращался в реактор с исходным бензином. Дистиллят колонны, представляющий собой смесь монокарбоновых кислот $C_1\text{--}C_4$, воды и легких промежуточных продуктов, поступал в колонну выделения водно-кислотной фракции. Дистиллят колонны (кетоны, спирты, эфиры, углеводороды), отбираемый при температуре $78\text{--}82^\circ/655 \text{ мм}$ также возвращался в реактор. Водно-кислотная фракция, представляющая собою смесь кислот $C_1\text{--}C_4$ и воды, отводилась из куба колонны в качестве продукта окисления.

На первой стадии эксперимента в реактор подавался бензин, без продуктов окисления. На второй стадии в реактор возвращались легкие промежуточные продукты; водно-кислотная фракция и фракция высококипящих продуктов выводились из системы. Для оценки результатов этого опыта исходили из качественных и количественных показателей водно-кислотной фракции, тяжелых остатков и отходящих газов. На последней стадии эксперимента в реактор возвращались как легкие, так и высококипящие продукты; о результатах судили по показателям выводимой из системы водно-кислотной фракции и отходящих газов. Подача свежего бензина при рецикле промежуточных продуктов происходила автоматически, при условии постоянства уровня жидкости в промежуточной емкости, установленной перед насосом, подающим сырье в реактор, где происходило смещение двух или всех трех потоков. Таким образом, пропорционально количеству отводимых продуктов окисления в систему автоматически поступал свежий бензин. Анализировались оксидат, отходящие газы и выделяемые из оксидата фракции. Функциональный анализ производился по методикам, описанным в работе [4], газовые анализы—по ВТИ. В оксидате определялись эфиры, кетоны, спирты, кислоты и другие продукты хроматографией на бумаге [5]. Вода определялась реактивом Фишера. В водно-кислотной фракции методом газожидкостной хроматографии определялись индивидуальные кислоты на приборе ХЛ-4 и легкие продукты неполного окисления. Газ-носитель—водород, скорость его $60\text{--}80 \text{ мл/мин}$, неподвижная фаза—стеариновая

кислота с полиизобутиленом в случае кислот и стеориновая кислота с полиэтиленгликолем в случае легких продуктов на диатомите, прокаленном при 1000° в течение 6—8 часов, температура колонны $110-120^{\circ}$, длина ее 1,5—2 м.

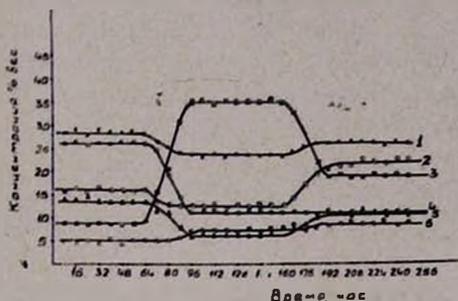


Рис. 1. Кривые изменения концентрации продуктов окисления в реакционной смеси: 1—кислоты, 2—высококипящие продукты, 3—кетоны, 4—углеводороды, 5—вода, 6—сл. эфиры.

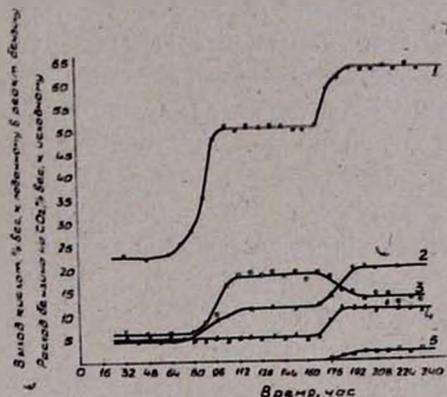


Рис. 2. Кривые изменения выхода конечных продуктов окисления на поданный в реактор бензин: 1—уксусная, 3—муравьиная, 4—пропионовая, 5—масляная кислоты, 2—кривая расхода бензина на образование CO_2 .

На рисунке 1 представлены кривые изменения концентрации продуктов в реакционной смеси, вызванного рециклом в реактор промежуточных продуктов. В таблице приводится средний экспериментальный состав сырья, подаваемого в реактор на различных этапах опыта после установления стационарных режимов. Кривые, характеризующие выход монокарбоновых кислот C_1-C_4 на поданный в реактор бензин, представлены на рисунке 2.

Таблица

Состав и количество сырья, поступившего в реактор на различных этапах эксперимента

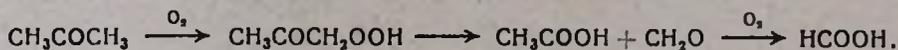
Состав сырья	Б е н з и н					
	чистый		с легкими продуктами		с легкими высококачественными продуктами	
	вес. %	кг	вес. %	кг	вес. %	кг
Углеводороды (бензин)	100	24,5	44,0	11,5	38,8	11,6
Кетоны	—	—	45,3	11,8	26,7	8,0
Сложные эфиры	—	—	9,0	2,4	9,5	2,8
Кислоты C_1-C_4 и вода	—	—	1,7	0,4	2,1	0,6
Высококипящие продукты	—	—	—	—	22,9	8,7
В с е г о:	100	24,5	100,0	26,1	100,0	31,7

На этом рисунке приводится также кривая расхода бензина на образование CO_2 . Начальный участок кривых представляет собою результаты окисления бензина без рецикла промежуточных продуктов при стационарном режиме. Практически эти данные являются воспроизведением результатов лабораторных исследований, опубликованных в работе [1]. Возврат легкой фракции в реактор характеризуется перераспределением концентрации продуктов в реакционной смеси. После переходного периода в системе устанавливается равновесие и процесс протекает с постоянной скоростью на новом стационарном уровне (средний участок кривых). Возврат легких продуктов в реактор при постоянстве всех параметров процесса приводит к значительному увеличению стационарной концентрации кетонов.

Отношение стационарных концентраций кетонов до и после рецикла легких продуктов составляет: $C_2/C_1 = 35/8 = 4,4$. Наряду с этим заметно уменьшается стационарная концентрация кислот, что свидетельствует о снижении суммарной скорости процесса, вызванном рециклом легких продуктов.

Анализом полученных данных установлено, что накопление кетонов происходит за счет ацетона. Возможно, что в новых условиях суммарная скорость процесса определяется скоростью окисления ацетона. Практически окисление бензина на этой стадии процесса происходит в среде кетона, а поэтому наблюдаемые изменения можно объяснить их влиянием на систему в целом.

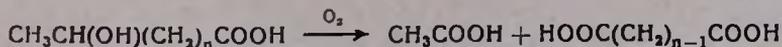
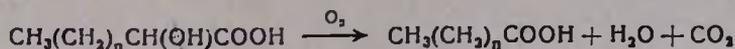
Как следовало ожидать, возврат легкой фракции приводит к увеличению выхода целевых кислот C_1-C_3 более чем в два раза по сравнению с процессом без рецикла, считая на поданный в реактор бензин. Соответственно увеличивается также расход бензина на образование CO_2 . Окисление бензина в смеси с легкими продуктами характеризует также изменение направленности процесса. Отношение кислот C_1-C_3 при окислении бензина составляет 1,6, 6,7, 1,5, после рецикла легкой фракции 2,5, 7,6, 0,7. Как видно, рецикл легких продуктов меняет отношение в пользу муравьиной и уксусной кислот, что можно объяснить направленностью реакции в сторону преимущественного образования ацетона, окисление которого дает почти в эквимолекулярном количестве уксусную и муравьиную кислоты [6].



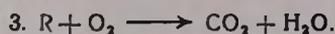
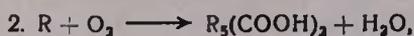
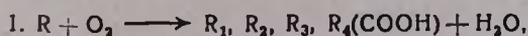
Возвращение в процесс тяжелых остатков (конечный участок кривых) вносит новые изменения в систему. Характерно то, что возврат тяжелых остатков практически не сказывается на скорости окисления бензина, его стационарная концентрация остается без изменения, между тем, происходит значительное снижение стационарной концентрации кетонов в реакционной смеси, что, в свою очередь, меняет направленность процесса. В этом случае отношение кислот C_1-C_3 составляет 1,5, 7,25, 1,3. Заметно снижается выход муравьиной кислоты, выход уксусной и пропионовой кислот увеличивается. В водно-

кислотной фракции появляется масляная кислота. Судя по результатам этой стадии опыта, высококипящие продукты окисляются до уксусной и пропионовой кислот и CO_2 ; при этом количество CO_2 при рецикле тяжелых остатков увеличивается в 2 раза по сравнению с предыдущим этапом.

Образование монокарбоновых кислот, а также CO_2 можно объяснить дальнейшим окислением оксикислот (лактонов) по следующему механизму [6]:



При рецикле всех промежуточных продуктов в реактор процесс суммарно описывается нижеследующими уравнениями:



Расход бензина по первой реакции в условиях описанного эксперимента составляет 45—50, по второй реакции 3—4, по последней реакции 22—24 вес. %. Технологические и механические потери в условиях полупромышленной установки составили 18—23%.

ՌԵՍՎԵՐՍԻՆԻ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ՊՐՈԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ԶԵՏ ԽԱՌՆՎԱՍԹ ԳԱՋԱՅԻՆ ԲՆՁԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄ

Շ. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. Ա. ԳՈԳԻՆՅԱՆ ԵՎ Ա. Վ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ռեակցիայի բարձր և ցածր եռման շերմաստիճան ունեցող միջանկյալ նյութերի խառնուրդ պարունակող գազային բենզինի օքսիդացման պրոցեսը: Բարձր շերմաստիճաններում հոացող նյութերը ռեակցիոն մասսայի մեջ վերադարձնելը բարձրացնում է քացախաթթվի և պրոպիոնական թթվի ելքը, միաժամանակ իջեցնելով կետոնների քանակը: Թեթև նյութերի վերադարձը նշանակալից չափով բարձրացնում է մրջնաթթվի և քացախաթթվի ելքը, իսկ կետոնների կուտակումը ռեակցիայի զոտում մեծանում է ավելի քան 4 անգամ համեմատած թեթև նյութերը չվերադարձնելու բենզինի օքսիդացման պրոցեսի հետ: Բոլոր միջանկյալ նյութերի ռեցիկլի դեպքում կարբոնաթթուների (C_1 — C_4) ընդհանուր ելքը, հաշված բենզինի քանակի վրա, կազմում է 92—95%:

Գազային բենզինի օքսիդացմամբ ստացված օքսիդատը թթվածին պարունակող միացությունների խառնուրդ է (կարբոնաթթուներ՝ C_1 — C_4 , ռեակցիայի մեջ չմտած ածխաջրածիններ, ացետոն, մեթիլէթիլկետոն, դիացետիլ, բարձր կետոններ, մեթանոլ, էթանոլ, օքսիթթուներ, լակտոններ, կետոններ

կոնդենսման պրոդուկտներ, ջուր և ալին)։ Օքսիդատից կարբոնաթթուներն անջատվում են ջրային լուծույթի ձևով, որից հետո կատարվում է ջուր-թթվային խառնուրդի բաժանում ըստ կոմպոնենտների։ Ավելի դժվար է ռեակցիայի միջանկյալ նյութերի բաժանումն ու մաքրումը։ Բենզինի հետ միասին վերջիններիս օքսիդացումը կարևոր ֆակտոր է կարբոնաթթուների ստացման պրոցեսում։

Փորձական մասում բերված են ռեակցիայի միջանկյալ նյութերի հետ Բենզինի օքսիդացման վերաբերյալ մի շարք տվյալներ և պրոցեսի նկարագրությունը։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Լ. Թեր-Գազարյան, Ա. Ա. Բերլին, Բ. Ե. Մաչինսկայա, Կ. Կ. Նուբարյան, Մ. Ս. Օգանեսյան, Ի. Ս. Սամսևա, Нефтехимия, 3, № 6, 886 (1963).
2. Մ. Ս. Օգանեսյան, Յ. Ա. Գոցիյան, Химия и технология топлив и масел, № 3, 22 (1967).
3. Յ. Լ. Թեր-Գազարյան, Ի. Ս. Սամսևա, Կ. Կ. Նուբարյան, Բ. Ե. Մաչինսկայա, Մ. Ս. Օգանեսյան, Промышленность Армении, № 1, 51 (1965).
4. Լ. Կ. Օբухова, Кандидатская диссертация, Институт химической физики, АН СССР, Москва, 1962 г.
5. Գ. Ե. Զայков, ЖАХ, 15, 104 (1960), 15, 639 (1960).
6. Գ. Ե. Զայков, Յ. Կ. Մայзус, Кинетика и катализ, 3, 846 (1962).