

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В СМЕСИ С КУБОВЫМИ ПРОДУКТАМИ

В. М. ДАЯН, С. С. ЛЕВУШ, В. А. БРЮХОВЕЦКИЙ и В. У. ШЕВЧУК

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Бориславский филиал ГОСНИИХЛОПРОЕКТА
Львовский политехнический институт

Поступило 4 VI 1979

В реакторе типа «Эрлифт» в периодическом режиме при температуре 170—190° и давлении 50 атм проведено исследование процесса окисления *n*-гексана и пентановой фракции в смеси с кубовыми продуктами производства монокарбоновых кислот.

Изучено влияние добавок кубовых продуктов на выход муравьиной, уксусной, пропионовой и янтарной кислот в условиях процесса окисления.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 5.

В настоящее время актуальной является проблема создания новых и усовершенствования действующих производств на основе принципа замкнутого цикла, в котором сводится к минимуму количество промышленных отходов. Несмотря на большое число работ [1, 4], посвященных изучению процесса окисления углеводородов в жидкой фазе, в литературе практически отсутствуют данные, которые могли бы быть использованы при разработке замкнутой технологии получения монокарбоновых кислот $C_1—C_3$ окислением газового бензина [2, 3].

В настоящей работе в условиях, близких к промышленным, проведено исследование влияния кубовых продуктов на основные показатели процесса получения низших алифатических кислот окислением углеводородов в жидкой фазе.

Окисление проводили кислородом воздуха при 160—180° и давлении 50 атм, на установке периодического действия (рис.). Перемешивание реакционной массы осуществлялось с помощью эрлифта, создаваемого воздухом, подаваемым в нижнюю часть реакционной трубки 1, которая одновременно выполняла роль зоны реакции и подъемника. Подъемная сила создавалась главным образом азотом воздуха. Рециркуляционная трубка 2 служила для возврата конденсата из холодильников 3, 4 в зону реакции. Реактор был изготовлен из нержавеющей стали Х17Н9МЗТ. Загрузка реактора равнялась 0,25 л. В качестве углеводородного сырья использовали *n*-гексан и пентановую фракцию (ТУ 38—101189—71) Кубовые продукты, используемые в опытах, были отобраны на дейст-

вующем производстве карбоновых кислот. Они представляли собой остаток, получаемый в результате выделения из оксида монокарбоновых кислот C_1-C_3 и состоящий из высокомолекулярных смолистых веществ. Он содержал примерно 1% муравьиной, 5% уксусной, 1% пропионовой, 2% масляной и 6% янтарной кислот.

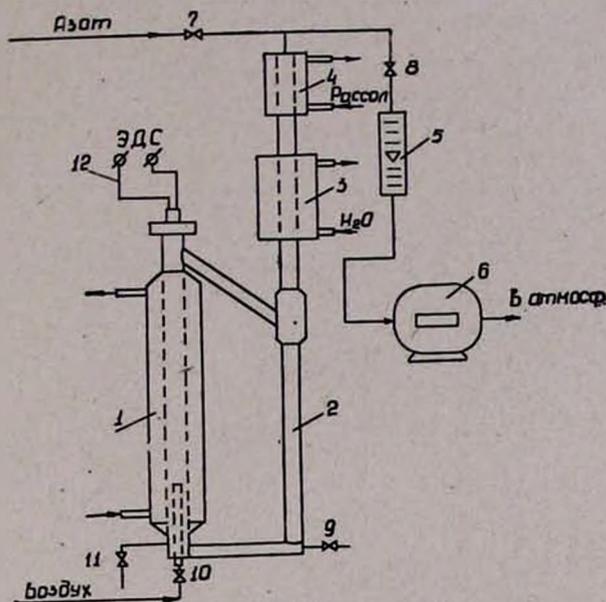


Рис. Схема лабораторной установки: 1 — подъемная труба реактора, 2 — циркуляционная труба реактора, 3, 4 — водяной и рассольный холодильники, 5 — ротаметр, 6 — газовые часы, 7, 8, 11 — вентили, 12 — термопара.

Типичные результаты опытов представлены в таблице, анализ данных которой показывает, что при добавлении кубовых продуктов изменяется соотношение кислот C_1-C_8 : выход муравьиной по отношению к выходу уксусной кислоты увеличивается, а выход пропионовой уменьшается. Добавление кубовых продуктов к исходному углеводородному сырью приводит к уменьшению расхода последнего в расчете на кислоты, что свидетельствует о частичном превращении кубовых продуктов в целевые продукты окисления. Расчеты показывают, что селективность образования кислот из кубовых продуктов примерно на 30—40% ниже, чем из используемого углеводородного сырья (*n*. гексана и пентановой фракции).

Цветность получаемого оксида при добавлении кубовых продуктов практически не отличалась от цветности оксида, получаемого при окислении чистого *n*. гексана. Это может служить косвенным свидетельством того, что смолистые соединения, содержащиеся в кубовых продуктах, в процессе окисления расщепляются на более легкие, в том числе образуются кислоты C_1-C_3 .

Таблица

Выход кислот при окислении *n*. гексана и пентановой фракции с добавкой кубовых продуктов и янтарной кислоты.
Температура 170°, давление 50 ат.м, подача воздуха 120 нл/час, время реакции 5 ч

№ опыта	Исходное сырье	Конверсия	Концентрация кислот в оксидате, вес. %			Выход кислот на прореагировавший углеводород, вес. %			Соотношение кислот, %		Янтарная кислота в исходной смеси, г	Янтарная кислота в оксидате, г
			уксусная	муравьиная	пропиевая	уксусная	муравьиная	пропиевая	муравьиная : уксусная	пропиевая : уксусная		
1	<i>n</i> . гексан	64	25,1	6,1	8,5	32,4	12,7	17,7	24,2	33,7	0,0	1,9
2	<i>n</i> . гексан + 7,6% кубового продукта	68	23,0	6,9	7,6	56,2	15,5	18,5	27,4	33,0	0,5	2,7
3	<i>n</i> . гексан + 29,3% кубового продукта	65	21,8	7,0	6,2	65,0	21,0	18,5	32,2	28,4	2,1	6,4
4	Пентановая фракция	66	29,7	8,0	9,9	62,0	16,7	20,7	26,9	33,3	0,0	1,5
5	Пентановая фракция + 7,5 г янтарной кислоты	65	29,0	7,8	9,7	61,7	16,6	20,6	26,9	33,4	7,5	4,6
6	Пентановая фракция + 15% кубового продукта	66	28,0	8,4	9,2	68,5	20,5	22,5	29,9	32,8	1,4	3,2
7	Пентановая фракция + 15% кубовых продуктов без янтарной кислоты	67	27,5	8,2	9,1	69,1	20,5	22,9	29,7	33,1	0,0	2,35

В кубовых продуктах, как указывалось выше, содержится ~ 6 вес. % янтарной кислоты. Количество кубовых продуктов в промышленном производстве составляет около 10 вес. % от количества оксидата, т. е. в оксидате содержится примерно 0,6 вес. % янтарной кислоты. Поскольку она при соответствующих условиях может выпадать в осадок в виде кристаллов и забивать трубопроводы, насосы и т. д., весьма важным для осуществления рецикла кубовых продуктов в промышленности является вопрос стабильности янтарной кислоты в условиях окисления.

Из литературных данных известно [5], что янтарная кислота при температурах выше 170° нестабильна и распадается с образованием низкомолекулярных соединений.

При окислении чистого гексана образовывалось примерно 1,9 г янтарной кислоты на 165 г исходного углеводорода. Из опытов 2 и 3 видно, что при добавлении кубовых продуктов, когда в исходную смесь вместе с ними вводится янтарная кислота, количество образующейся янтарной кислоты значительно выше, чем это может получиться при учете янтарной кислоты, исходной и образующейся при окислении чистого углеводорода.

Для выяснения причин наблюдаемого увеличения выхода янтарной кислоты при добавлении кубовых продуктов были проведены опыты по окислению пентановой фракции с добавлением янтарной кислоты, кубовых продуктов и кубовых продуктов, из которых предварительно удаляли янтарную кислоту. Результаты опытов представлены в таблице (оп. 4—7).

Анализ полученных результатов (оп. 5) показывает, что добавляемая к исходному углеводородному сырью янтарная кислота в условиях окисления претерпевает превращения на 50—70%. Опыты с добавлением кубовых продуктов, из которых предварительно удалялась янтарная кислота, показали, что селективность образования янтарной кислоты из кубовых продуктов в 3,5—4,5 раза выше, чем из пентановой фракции.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод, что распад добавляемых кубовых продуктов в большей мере, чем исходного углеводородного сырья, происходит с образованием янтарной кислоты. Следует ожидать, что применение рецикла кубовых продуктов в промышленных условиях приведет к повышению содержания янтарной кислоты в оксидате и соответственно в кубовых продуктах. Это обстоятельство может привести к ухудшению транспортабельности кубовых продуктов, что в производственных условиях может быть основным препятствием для применения их рецикла без предварительного выделения янтарной кислоты.

ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՒՐԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ, Ս. Ս. ԼԵՎՍԻՇ, Վ. Ա. ԲՐՅՈՒԵՆՈՎՅԵԿԻ և Վ. ՈՒ. ՇԵՎՉՈՒԿ

Ուսումնասիրվել է C_1-C_3 մոնոկարբոնային թթուների արտադրության կուրային նյութերի հետ խառնված *n*-հեքսանի ու պենտանային թորամասի օքսիդացման պրոցեսը «Արլիֆտ» տիպի ռեակտորում $170-190^\circ$ -ում և 50 մթնոլորտ ճնշման տակ:

Եղված պայմաններում հետադոսովել է մրջնաթթվի, բացախաթթվի, պրոպիոնաթթվի և սաթաթթվի ելքը:

INVESTIGATION OF THE OXIDATION PROCESS OF A MIXTURE OF
HYDROCARBONS WITH BOILER RESIDUES

V. M. DAYAN, S. S. LEVUSH, V. A. BRYUKHOVETSKY
V. W. SHEVCHUK

The oxidation process of *n*-hexane and pentane fraction mixed with boiler residues the production of C_1-C_3 monocarboxylic acids has been investigated in an "Atrlift" type reactor at $170-190^\circ\text{C}$ and at a pressure of 50 atm.

The effect of admixtures of residues on the yield of formic, acetic, propionic, and succinic acids during the oxidation process has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Окисление углеводородов в жидкой фазе, Сб. статей под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 94.
2. Авт. свид. СССР, к. СО7с № 188953, Бюлл. изобр. № 23, 1966.
3. Авт. свид. СССР, к. СО7с № 199444, Бюлл. изобр. № 10, 1967.
4. Д. В. Мушенко, Г. И. Гвоздовский, Т. Ф. Игнатьева, М. И. Таммик, Химия и технология топлив и масел, 6, 10 (1965).
5. А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Г. Троценко. Органическая химия, Изд. «Высшая школа». М., 1965, стр. 191.