

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.291/3 : 547.461.4.002.67

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
ПРОИЗВОДСТВА МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ C_1-C_4

Ш. С. ОГАНЕСЯН, В. М. ДАЯН, Ф. Г. МАРКОСЯН и Э. А. АВАНЕСОВА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 VII 1979

Разработана технология выделения кристаллической фазы из высококипящих побочных продуктов производства уксусной кислоты, получаемой жидкофазным окислением углеводов, основанная на экстракции, при которой кристаллическая фаза (янтарная кислота) отводится из системы в виде водного раствора. Новая технология проста в аппаратурном оформлении и надежна в эксплуатации. Герметически закрытая система сводит к минимуму выделение в окружающую среду вредных веществ.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

При производстве монокарбонных кислот жидкофазным окислением углеводов под давлением, кислородом воздуха, наряду с кислотами C_1-C_4 [1], образуются в значительном количестве другие продукты. Их использование, кроме улучшения экономических показателей процесса, позволяет улучшить условия труда, защитить окружающую среду и т. д. В основном промежуточные продукты реакции представляют собой легкие недоокисленные соединения: кетоны, спирты, эфиры, которые возвращаются в процесс для окисления их в кислоты C_1-C_4 . Наряду с ними образуется также не используемая в настоящее время высококипящая фракция, представляющая собой смесь дикетонов, окси-, кето- и дикарбонных кислот, лактонов, сложных эфиров и прочих продуктов. Она имеет высокую вязкость, устойчивый неприятный запах, способна образовывать кристаллическую фазу при температуре $\leq 100^\circ$ и термически нестабильна. При нагревании выше $135-140^\circ$ часть продуктов из состава этой фракции разлагается, другая же часть превращается в смолы [2].

Ввиду этих особенностей отгонка монокарбонных кислот из высококипящей фракции ведется при температуре $\leq 135-140^\circ$ в две ступени: при атмосферном давлении и в вакууме 500 мм рт. ст. Основную массу образующейся при охлаждении кристаллической фазы составляет янтарная кислота [1].

Проектная технология выделения янтарной кислоты из высококипящей фракции кристаллизацией с последующим центрифугированием не оправдала себя и поэтому эта фракция как отход сжигается в специальной печи без выделения янтарной кислоты. Между тем, в работах [1, 3] установлено, что полифункциональные продукты реакции способны окисляться в карбоновые кислоты C_1-C_4 с выходом 0,6—0,7 т/т окисленной фракции.

Таблица 1

Состав фракции высококипящих продуктов, получаемых на промышленной установке

Наименование компонентов	Данные промышленной установки				Данные проекта промышленной установки			
	до вакуумной отгонки		после вакуумной отгонки		до центрифугирования		после центрифугирования	
	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %	кг/ч	вес. %
Уксусная к-та	310,0	14,2	384,0	18,7	120,0	6,3	383,7	21,5
Муравьиная к-та	35,0	1,5	36,0	1,8	25,0	1,3	35,7	2,0
Пропионовая к-та	123,0	6,0	195,0	9,5	70,0	3,7	194,6	10,9
Янтарная к-та	200,0	9,2	272,0	13,2	200,0	10,5	35,7	2,0
Масляная к-та и полифункциональные продукты	1492,0	69,1	1171,0	56,8	1485,0	78,2	1135,2	63,6
Итого:	2160	100,0	2058,0	100,0	1900	100,0	1784,9	100,0

На промышленной установке выход высококипящей фракции составляет более 20% от исходного углеводородного сырья и при ее рецикле в реактор можно увеличить выработку кислот C_1-C_3 на 12—14%, одновременно значительно уменьшив выбросы в окружающую среду.

С этой целью разработана новая технология выделения кристаллической фазы из продуктов окисления углеводородов. Полифункциональные кислородсодержащие соединения, входящие в состав высококипящей фракции, хорошо растворяются в легких нейтральных продуктах реакции, тогда как растворимость янтарной кислоты в этих продуктах ограничена, а в их смесях с углеводородами C_5-C_8 она практически нерастворима. Исходя из вышесказанного, а также из растворимости янтарной кислоты в воде (12—15% при 25—30°) разработана противоточная экстракция высококипящих продуктов из водных растворов янтарной кислоты углеводородами C_5-C_8 в смеси с легкими недоокисленными продуктами реакции.

Технологическая схема установки включает колонны экстракции и отгонки летучих органических веществ из водного раствора янтарной кислоты. Экстракт, отбираемый с верха экстракционной колонны и состоящий из углеводородов C_5-C_8 , легких и высококипящих продуктов реакции с небольшим содержанием карбоновых кислот C_1-C_4 , направляется

непосредственно в реактор для окисления до кислот C_1-C_4 . Рафинад из колонны отгонки может быть направлен на обезвреживание или на получение кристаллической янтарной кислоты (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика продуктов разделения экстракционной и отгонной колонн

Наименование продуктов смеси	Экстракционная колонна		Отгонная колонна	
	экстракт, вес. %	водная фаза, вес. %	дистиллят, вес. %	кубовый продукт (рафинад), вес. %
Кетоны	13,3	0,9	5,0	—
Эфиры	5,5	0,4	2,0	—
Спирты и продукты разложения	2,2	0,2	0,7	—
Многофункциональные продукты	31,2	0,7	0,6	2,7
Монокарбоновые кислоты	4,6	2,0	3,0	1,8
Углеводороды	43,0	0,3	2,0	—
Вода	0,2	89,9	86,7	81,5
Янтарная кислота	следы	5,6	—	14,0
Итого:	100	100	100	100

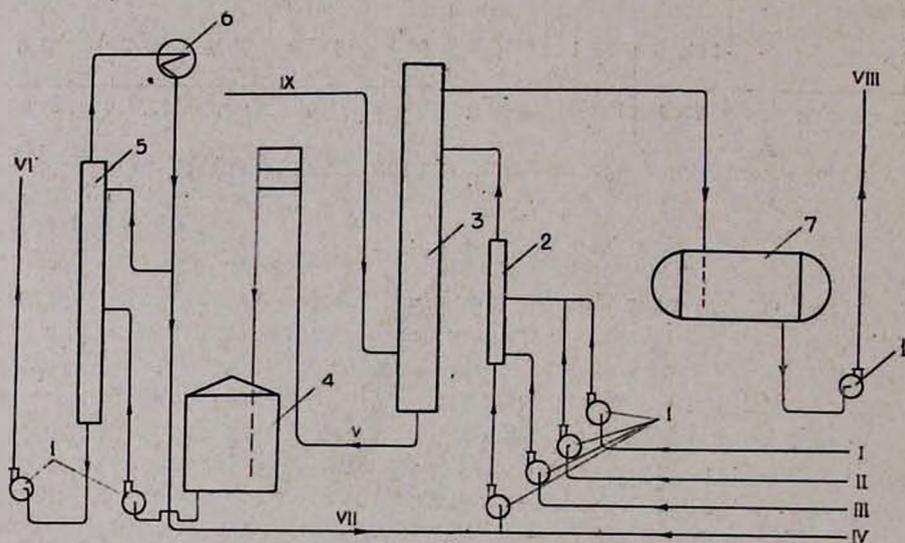


Рис. 1 — ц/б насосы, 2 — смеситель, 3 — экстракционная колонна, 4 — емкость для водной фазы, 5 — ректификационная колонна, 6 — дефлегматор, 7 — емкость для углеводородной фазы (шихты). Потoki I, II — фракции легких продуктов, III — высококипящая фракция, IV — фузельная вода, V — водная фаза, VI — водный раствор янтарной кислоты, VII — дистиллят колонны 5, VIII — углеводородная фаза (шихта), IX — исходные углеводороды (газовый бензин).

Экстракция янтарной кислоты и отгонка органических летучих веществ из ее водного раствора осуществляется в герметической системе и

сводит к минимуму выделение вредных веществ в окружающую среду. что является одним из основных преимуществ разработанной технологии.

Технологическая схема установки, промышленное внедрение которой предусмотрено осуществить в ближайшее время, приводится на рисунке.

**ՄԻԱԶԻՄԸ C_1-C_4 ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵՋ
ՍՏԱՑՎՈՂ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Շ. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Մ. ԴԱՅԱՆ, Յ. Գ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և է. Ա. ԱՎԱՆՍՈՎԱ

Մշակվել է ածխաջրածինների հեղուկֆազ օքսիդացման միջոցով ստացվող քաղցախաթթվի արտադրության միջանկյալ բարձրաեռ նյութերի ֆրակցիայից էքստրակցիոն մեթոդով բյուրեղական ֆազի անջատման համար նոր տեխնոլոգիա, որը հնարավորություն է ստեղծում բյուրեղական ֆազը, այսինքն սաթաթթուն, միջավայրից հեռացնել՝ լուծելով նրան ջրի մեջ: Շնորհիվ հերմետիկ, փակ ձևավորված միջավայրի, նոր տեխնոլոգիան մինիմալ շտփերի է հասցնում արտաքին միջավայր անջատվող թափոնների քանակը: Այն պարզ է ապարատների ձևավորման և հուսալի՝ նրանց շահագործման տեսակետից:

**ON THE USE OF BY-PRODUCTS OBTAINED IN THE
MANUFACTURE OF C_1-C_4 MONOCARBOXYLIC ACIDS**

T. S. OGANESSIAN, V. M. DAYAN, F. G. MARKOSSIAN
and E. A. AVANESSOVA

A new method of separating a crystalline phase from the high-boiling fraction by-products in the production of acetic acid by means of liquid-phase oxidation of hydrocarbons has been worked out, which renders possible to remove the crystalline phase, composed mainly of succinic acid by solving it in water.

The new method is safe and simple in relation to the apparatus used. A sealed system minimizes the outlet of waste products into the atmosphere.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Շ. Օգանեսյան, Канд. дисс., М., 1968.
2. Ս. Շ. Օգանեսյան, Промышленность Армении, 11, 34 (1965).
3. Ս. Շ. Օգանեսյան, Э. А. Гогинян, А. В. Мкртчян, Арм. хим. ж., 22, 89 (1969).