

Мамадалиева Мохларой Анварбек кизи
магистрант кафедры химии Андижанского государственного университета
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич
канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии,
Андижанский Государственный медицинский институт,
Хаётилло Исаков
Д-р техн. наук, профессор кафедры химии Андижанского государственного
университета

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ СПИРТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

АННОТАЦИЯ. Разработаны способы получения этилацетата, при непрерывном взаимодействии уксусной кислоты с этиловым спиртом в присутствии гомогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося этилацетата при температуре 77-82°C. Описаны способы получения сложных эфиров, в частности этилацетата, которое находит широкое применение в химической, фармацевтической, лакокрасочной, резинотехнической и пищевой промышленности. В качестве сырья использованы отходы спиртового производства.

Ключевые слова: этилацетат, получение этилацетата из эфиральдегидной фракции, этанол, катализаторы дегидрирования этанола.

ABSTRACT. Methods have been developed for the production of ethyl acetate by continuously reacting acetic acid with ethyl alcohol in the presence of homogeneous acidic catalysts with simultaneous distillation of the resulting ethyl acetate at a temperature of 77-82°C. Methods for producing esters, in particular ethyl acetate, which is widely used in the chemical, pharmaceutical, paint and varnish, rubber and food industries, are described. Alcohol production waste was used as raw material.

Key words: ethyl acetate, production of ethyl acetate from the etheraldehyde fraction, ethanol, ethanol dehydrogenation catalysts.

Keywords: ethyl acetate, production of ethyl acetate from the ether-aldehyde fraction, ethanol, ethanol dehydrogenation catalysts.

Введение. При совершенствовании действующих и создании новых технологий получения этилацетата – важного продукта основного органического синтеза – перспективным направлением исследований является поиск энергоэффективных способов организации процессов и альтернативных источников сырья. Использование этанола из эфиральдегидной фракции в качестве сырья для процесса получения этилацетата методом дегидрирования делает данный процесс наиболее

привлекательным для реализации на базе имеющихся предприятий по производству этанола [1].

Разработка непрерывного совмещенного реакционно-ректификационного процесса является актуальной задачей, поскольку позволяет снизить эксплуатационные и капитальные затраты, увеличить выход продукта, что способствует внедрению процесса в промышленность [2].

Этилацетат широко используется как растворитель, из-за низкой стоимости и малой токсичности, а также приемлемого запаха.

Этилацетат можно получать разными способами. Для промышленного изготовления использовали следующий метод.

Сырьем для получения этилацетата служат технические сорта синтетической уксусной кислоты и технический этиловый спирт. Процесс этерификации, облагораживания эфира-сырца и его ректификации ведут непрерывным способом [3]. Этерификационный аппарат (рис. 1) состоит из куба-реактора 4 вместимостью 8—16 м³, колонны 2 с 28—30 тарелками, дефлегматора 3, холодильника дистиллята 5, флорентины 6, напорных баков-мерников для кислоты, спирта и катализатора, смесителя, подогревателя-испарителя исходной смеси /, приемников эфироводы 7 и эфира-сырца 8.

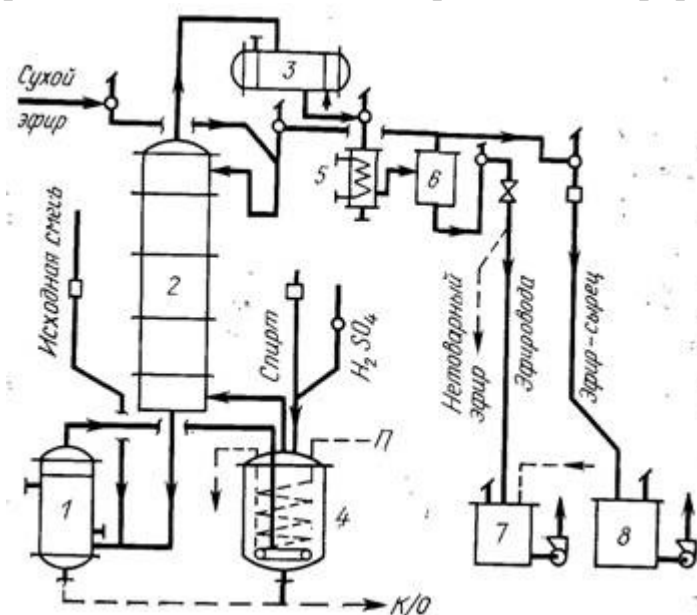


Рис. 1. Схема получения этилацетата-сырца

Первоначально в куб заливают смесь 92—93 %-ной уксусной кислоты и этилового спирта в молярном соотношении 1 : 0,2 и 2—3 % катализатора — крепкой серной кислоты (считая от 100 % -ной уксусной кислоты). После разогрева аппарата и работы колонны «на себя» в течение 1,5—2 ч для создания в системе некоторого запаса эфира (состояние равновесия) в куб 4 начинают непрерывно подавать через барботер парожидкостную смесь

исходных компонентов (смешанных заранее в молярном соотношении 1:1,1). Одновременно с этим начинают отбор дистиллята (через флорентину). Уровень жидкости в реакторе поддерживают постоянным, выравнивая подачу исходной смеси и отбор дистиллята. Массовая доля уксусной кислоты в кубе должна быть не ниже 70—75 %, воды 8—13 %; давление в нижней части колонны 8—9 кПа; температура вверху колонны 68—72 °С. В реакционной смеси спирта должно быть меньше, чем требуется для образования тройной, нерасслаивающейся азеотропной смеси.

Если же дистиллят близок к двойной легкораслаивающейся смеси этилацетат - вода состава 91,5 : 8,5% с температурой отгона 70,4 °С, то с этой смесью при определенной величине флегмового числа из реактора уходит почти вся вода, что сдвигает реакцию в сторону эфиобразования. Конденсат, поступающий во флорентину, охлаждается до 20—25 °С. Это улучшает условия расслоения его на эфироводу и эфир-сырец; при этом снижается и растворимость воды в эфире до 3-4 %. Эфир-сырец с содержанием эфиров не менее 90-93 % и кислотностью не более 0,06 % большей частью возвращается во флегму и частично отбирается в сборник. Количество флегмы зависит от крепости исходной уксусной кислоты: при 80% -ной кислоте флегмовое число около 7,90 %-ной -5 и при 95%-ной - 4.

Целесообразно в качестве флегмы подавать обезвоженный этилацетат, а не сырец из флорентины [4-5]. Это повысит производительность этерификатора в 1,9 раза, которая зависит также от мощности нагревательных элементов и типа тарелок в колонне и составляет обычно 950-1200 л/ч эфира-сырца на 1 м² сечения колонны. Процессы этерификации и отгонки эфира и воды из реактора продолжаются непрерывно до накопления в кубе значительного количества смолистых загрязнений. Тогда в аппарат подают спирт или спиртовую фракцию от регенерации эфиrowоды, чтобы проэтерифицировать остатки кислоты (до содержания не более 2%), отгоняют максимально возможное количество нетоварного эфира, содержащего до 25 % спирта, и останавливают аппарат на чистку.

В верхней, укрепляющей части колонны имеется 13 колпачковых тарелок при общей высоте колонны 7 м. Колонна, как обычно, связана с кубом-кипятильником и конденсатором. В куб первоначально загружают 6 т уксусной кислоты и после разогрева системы начинают подавать в него исходную смесь кислоты и спирта в молярном соотношении 1:1. Весь дистиллят направляют из конденсатора во флорентину и в качестве флегмы орошают верх колонны сухим этилацетатом. В этом случае

Показатели процесса: температура верха зоны катализа 85—95 °С: верха колонны 70,2-72 °С; плотность орошения по сечению колонны 2-2,5 м³/(м²-ч) при скорости паров 0,3 м/с; перепад давления между низом и верхом колонны 18—20 кПа при количестве паров 3,5 м³/ч; нагрузка на катализатор по исходной смеси 0,6—0,8 г/(г-ч). Производительность НДА по эфиру-

сырцу 600—800 кг/ч с содержанием в нем, %: эфиров 92—94, спирта 1,5—4,5 и воды 3,5—4,5 при кислотности не более 0,1 %. При работе с синтетическим исходным сырьем срок службы катализатора без регенерации более 6 мес, засмоление поверхностей нагрева в кубе не происходит, коррозия аппаратуры незначительна.

Методы исследования: В работе использовались следующие реагенты: Эфи́ро-альдегидеги́дная фракция - отходов биохимических производств с массовой долей этанола от 80 до 95 %.

ЭАФ характеризуется следующими показателями:

- крепость (содержание этилового спирта) - до 97,5 %;
- кислотность - 450 мг/кл;
- эфиры в пересчете на этилацетат - 396 мг/л
- альдегиды а пересчете на уксусной альдегид - 470 мг/л
- метиловый спирт -1,0 г/л

Уксусная кислота производства ПО "Навоиазот" с массовой долей основного вещества не менее 98 %

Серная кислота с массовой долей основного вещества, не менее 92,5 %;

Методика получения этилацетата. Этилацетат получали при непрерывном взаимодействии уксусной кислоты с этиловым спиртом в присутствии гомогенных катализаторов кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося этилацетата при температуре 75-90°C [6].

Опыты проводили в колбе Фаворского объемом 250 см³ с елочным дефлегматором длиной 500 мм.

Опыт 1. В трехгорловую колбу, объемом 500 см³ помещают 10 г серной кислоты, 100 см³ ледяной уксусной кислоты и 100 см³ этилового спирта; смесь нагревают до температуры 75-90°C. Образовавшийся этилацетат со спиртом отгоняется через дефлегматор и конденсируется в холодильнике. Одновременно непрерывно добавляют смесь уксусной кислоты с этиловым спиртом при соотношении =1:1, со скоростью, равной скорости отгонки этилацетата. Этилацетат из смеси выделяют при обработке водой, сушат хлористым кальцием и очищают ректификацией. Выход 85 % на прореагировавшую уксусную кислоту. Чистота этилацетата 94 %. Он соответствует марки Б.

Опыт 2. В колбу помещают 10 г катализатора (серной кислоты), 100 см³ уксусной кислоты (105г) и 100 см³ (78г) эфи́роальдегидной фракции в пересчете на этиловый спирт, смесь нагревают до температуры 90°C (температура водяной бани), и когда начинается отгонка продукта реакции, непрерывно добавляют смесь уксусной кислоты с этиловым спиртом в соотношении уксусная кислота:этиловый спирт =1:1,2 моль со скоростью равной скорости отгонки продуктов реакции. Этилацетат выделяют из

верхней части дефлегматора при температуре 75-80°C. Полученный продукт сначала промывают водой, затем 10 %-ным раствором соды, сушат безводным хлористым кальцием и очищают ректификацией. Выход 92 %. Двойной ректификацией достигается чистота продукта до 98 %, что соответствует этилацетату 1-го сорта.

Выводы. Разработаны методы получения этилацетата на базе эфир-альдегидной фракции с высоким выходом.

Разработана и внедрена в промышленность ресурсосберегающая технология получения этилацетата путем непрерывного взаимодействия уксусной кислоты с этиловым спиртом в присутствии гомогенного катализатора кислого характера с одновременной отгонкой образовавшегося этилацетата при температуре 75-85°C.

Литература

1. Жумаева З.Э., Мукимова Г.Ж., Умирова Г.А. Способы переработки отходов биохимического производства (эфир-альдегидная фракция и сивушные масла) // *Universum: Технические науки : электрон. научн. журн.* 2020. № 3(72). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9086>

2. В.А. Меньщиков, И.П. Семенов. Разработка процесса получения этилацетата дегидрированием этанола. Катализ в промышленности, № 5, 2012. стр.32-36.

3. Меньщиков В.А., Семенов И.П., Ачильдиев Е.Р., Рыбина М.С. Способ получения этилацетата /патент RU 245/007. Россия. Москва. 2012. № 14. С 1 RU 20111224226/04.6. С 07 С 69/14. С 07 67/40. С 07 67/44.

4. Сычева О.И. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения этилацетата дегидрированием этанола. Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва 2021. 24 с.

5. И.Р.Аскарлов, Х.Исаков, У.К.Абдурахманов, М.А.Мамадалиева. Spirit ishlab chiqarish korxonalarida chiqindilaridan foydalanish. «Третий ренессанс в узбекистане и инновационные процессы» Международная научно-практическая онлайн конференция. с.185-189.

6. Аскарлов И.Р., Исаков Х., Абдурахманов У.К., Мамадалиева М.А. Получение ароматизаторов из отходов спиртового производства и их классификация. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИИ ТОВАРОВ И НАРОДНОЙ МЕДИЦИНЫ. Материалы X Международной научно-практической конференции (Андижан, 2023, 14-15 сентября). с. 486-488.