

Химия, 1997. – 240 с. 5. Лесохина Г.Ф., Мухина Т.Н., Ходаковская В.А. Состав и переработка жидких продуктов пиролиза на отечественных установках. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 88 с. 6. Думский Ю.В., НО Б.И., Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол. – М.: Химия, 1999. – 312 с. 7. Братичак М.М. Використання рідких продуктів піролізу вуглеводневої сировини для одержання нафтополімерних смол з карбоксильними групами / М.М. Братичак, О.В. Чайківський, П.І. Топільницький // Нафтова і газова промисловість.– 1998.– №8.– С. 63–64. 8. Братичак М.М. Синтез нафтополімерних смол з епоксидними групами на основі фракції C₉ піролізу вуглеводнів / М.М. Братичак, М.Б. Гагін, О.Б. Гринишин // Вопросы химии и химической технологии.– 2002.– №3.– С.16–19. 9. Братичак М.М. Синтез пероксидних олігомерів на основі фракції C₈-C₉ піроконденсату дизельного палива / М.М. Братичак, Т.А. Дорохова // Укр. хім. журн.– 1997.– Т.63.– №1. – С. 63–69. 10. Братичак М.М. Нафтополімерні смоли з гідроксильними групами на основі рідких продуктів піролізу дизельного палива / М.М. Братичак, Самір Альмаурі, О.Б. Гринишин // Нафтова і газова промисловість. – 1999. – №3.– С.59–60. 11. Братичак М.М. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl₂ / М.М. Братичак, Т.І. Червінський, М.Б. Гагін, О.І. Гевусь, Н.І. Кінаш // Укр. хім. журн. – 2005. – № 5, Т. 71. – С. 51–56. 12. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующихся веществ. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький*, О.А. Мацьків
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів,
*кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ОКИСНЕНИЯ СУМШЕЙ СПИРТОВ “СИВУШНОЙ ОЛИИ” – ВІДПАДКУ ВИРОБНИЦТВА ЕТАНОЛУ

© Жизневський В.В., Гуменецький В.В., Мацьків О.А., 2010

Досліджено окиснення “сивушно́ї олії” – відходу одержання етанолу в проточному реакторі зі стаціонарним шаром Fe-Te-Mo-O_x каталізатора, промотовного K₂SO₄ (K/Mo = 0,2) та імпульсною подачею реакційної суміші 4 мол. % олії в повітрі.

Визначено вплив температури за $\tau_k = 1,2$ с на селективність утворення продуктів окиснення: оцтового альдегіду (ОА), ізомасляного альдегіду (ІМА), метакролеїну (МА), ізовалеріанового альдегіду (ІВА), ізобутилену (ІБ), СО + СО₂ та продуктів вторинних перетворень – ацетону, оцтової та ізомасляної (ІМК) кислот.

Oxidation of fusel oils which are wastes of ethanol production has been studied in a flow reactor with Fe-Te-Mo-O_x stationary catalyst promoted with K₂SO₄ (K/Mo = 0.2) and pulse feed of reaction mixture containing 4 mol % of oil in the air. The effect of temperature at $\tau_k = 1.2$ s on the selectivity of oxidation products formation has been determined. The main products are acetaldehyde, isobutyric aldehyde, metacrolein, isovaleric aldehyde, isobutylene, CO+CO₂ and the secondary products are acetone, acetic and butyric acids.

Народне господарство України потребує розвитку промисловості нафтохімічного синтезу – постачальника як індивідуальних хімічних речовин, так і проміжних продуктів синтезу полімерів та хімічних продуктів. На нашу думку, сировиною нафтохімічного синтезу може бути “сивушна олія”, яка утворюється під час одержання етанолу зброджуванням крохмалистої або цукристої сировини. Її вихід на спирт становить 20—25 %, середній склад (мас. %): H₂O – 8—15; етанол – 7—15; н-пропанол – 10—20; ізобутанол – 10—30; ізопентанол – 40—75. Сьогодні наведені продукти переважно використовуються як розчинники, але, на нашу думку, їх можна використати для

синтезу цінних хімічних продуктів. Зокрема окисненням на відповідних каталізаторах (Кт), з етанолу можна отримати оцтовий альдегід та оцтову кислоту; з пропанолу – пропіоновий альдегід (ПрА) та пропіонову кислоту; ізобутанол може бути альтернативною ізобутилену сировиною для синтезу метакрилатів, а з пропанолу синтезують в промисловості ізовалеріановий альдегід та відповідну кислоту, які використовуються у фармацевтичній та парфумерній промисловості. Роботи, присвячені окисненню “сивушної олії” без розділення на окремі продукти, в літературі фактично відсутні.

Отже, метою нашої роботи є окиснення “сивушної олії” на оксидному Fe-Te-Mo каталізаторі, який [1] є ефективним в реакціях окиснення спиртів [2] та олефінів [1] у відповідні альдегіди. Методика приготування Кт описана в [3], а методика експериментів та аналізів – в [4]. Дослідження процесу окиснення олії виконані в проточній системі зі стаціонарним шаром каталізатора та повним хроматографічним аналізом вихідної суміші та продуктів реакції.

Результати аналізу “сивушної олії” показано на рис. 1. Бачимо, що вихідна олія містить етанол, н-пропанол, ізобутанол та ізопентанол. Аналіз виконаний на ПД хроматографі, тому пік H_2O відсутній.

Розрахунки показують (рис. 2), що концентрація (% мас.) етанолу становить: 23,7; н-пропанолу – 1,8; ізобутанолу – 16,0; ізопентанолу – 58,5.

На рис. 3 показано вплив температури за $\tau_k = 1,2$ с на селективність утворення продуктів окиснення.

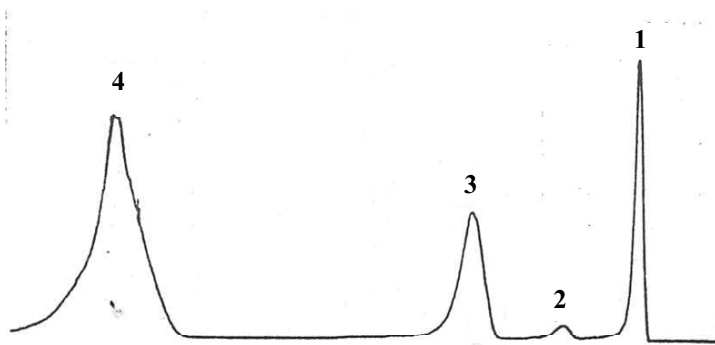


Рис. 1. Хроматограма вихідної сивушної олії 1—4 відповідно: етиловий, н-пропіловий, ізобутиловий, ізоаміловий спирти

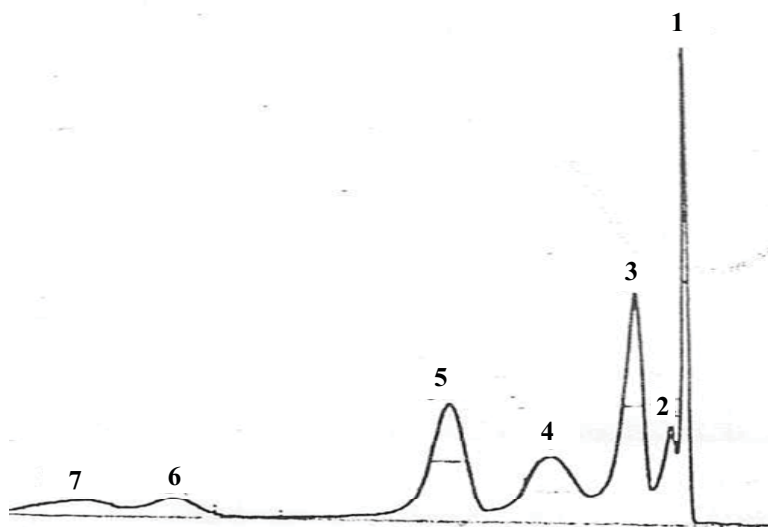


Рис. 2. Хроматограма продуктів окиснення сивушної олії на оптимальному каталізаторі за температури 430 К $\tau_k = 3,6$ с 1—7 відповідно: оцтовий альдегід, ацетон, ІМА, МА, ІВА, оцтова кислота, ізомаляна кислота

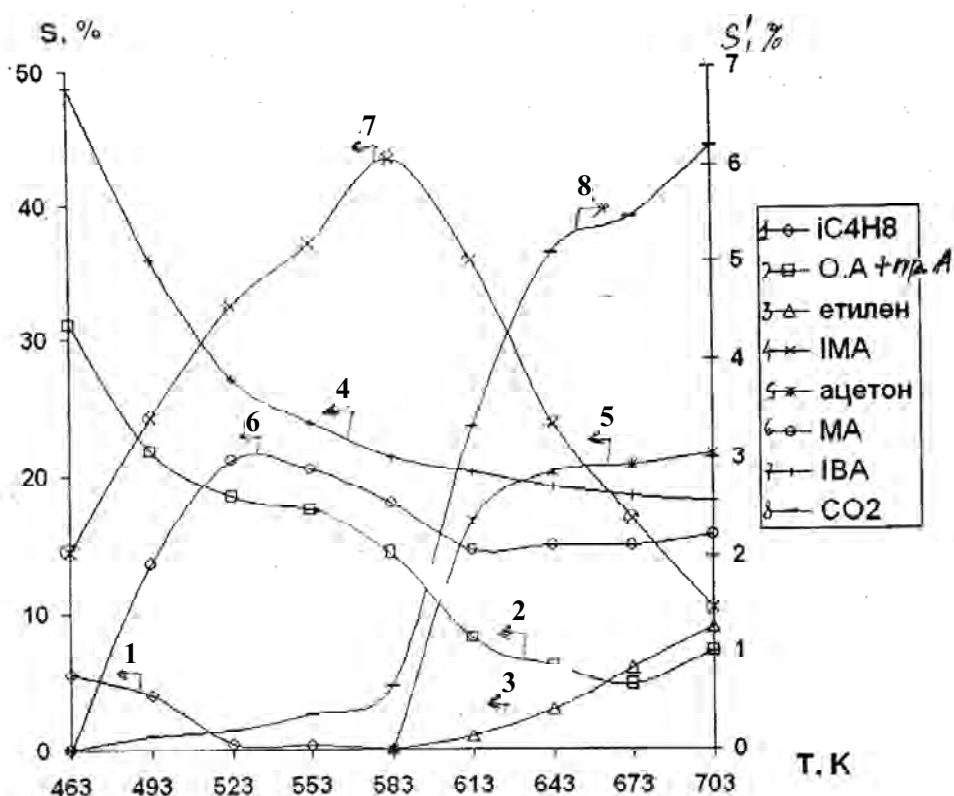


Рис. 3. Залежність селективності утворення продуктів окиснення "сивушної олії" від температури за $\tau_k = 1,2$ с на промотованому BaCl_2 ($\text{Ba}/\text{Mo} = 0,1$)

Fe-Te-Mo-O_x Кт. Проточна установка з стаціонарним шаром Кт та імпульсною подачею реакційної суміші складу 4 мол.% "сивушної олії" у повітрі. $V_{\text{лм}} = 12,5 \text{ см}^3$, $v_{\text{потоку}} = 0,56 \text{ см}^3/\text{с}$, S, S' – селективність відповідно за ізобутиленом, оцтовим альдегідом (ОА), ізомаляним альдегідом (ІМА), метакролеїном (МА), ізовалеріановим альдегідом (ІВА) та етиленом, ацетоном, $\text{CO}+\text{CO}_2$

Встановлено, що повну конверсію усіх спиртів отримано за температури 463 К і $\tau_k = 1,2$ с. У цих умовах селективність за ІМА становила 49,0%; ОА+ПрА – 31%; МА – 0; ІВА – 15%; ізобутиленом – 5,0%. Максимальна селективність за температури $\tau_k = 1,2$ с за ІВА – 43,4% отримана за температури 583 К, за МА – 22% за температури 530 К, за ІМА – 49% за температури 463 К.

Повне перетворення ізобутилену продукту дегідратації ІМА за $\tau_k = 1,2$ с отримано за температури 523 К, він окиснюється до МА, максимальна концентрація якого отримана за цієї температури і потім з її збільшенням дещо зменшується. Мінімум селективності за МА отримано за температури 613 К. Дослідженням встановлено, що МА утворюється також окиснювальним дегідруванням ІМА на досліджуваному Кт. Бачимо, що селективність за ІМА та ОА+ПрА зменшується з підвищенням температури. За температур, більших за 583 К, починає утворюватися етилен і ацетон – останній перетворенням МА, та значно зростає вихід $\text{CO}+\text{CO}_2$, очевидно в результаті доокиснення продуктів реакції.

Зниження селективності за ІМА, ОА+ПрА відбувається також в результаті збільшення концентрації ІВА внаслідок швидкого окиснення ізопентанолу за підвищення температури. За температури > 583 К відбувається доокиснення ІВА і в результаті цього зменшення селективності за іншими продуктами сповільнюється.

Після розділення продуктів реакції ІМА можна окиснювальним дегідруванням перетворити у МА, змішати з МА – продуктом реакції та окиснити в метакрилову кислоту або окиснювальним амонілізом перетворити у метакрилонітрил – важливий мономер одержання цінних полімерів та сополімерів. ІВА – використати як готовий продукт для одержання вищих розгалужених ненасичених кислот, розгалужених спиртів, у синтезі деяких ліків як пахучу речовину у парфумерній промисловості та ароматизуючу добавку (аромат яблук) у харчовій промисловості. Пропіоновий

альдегід можна окиснити до пропіонової кислоти, яка використовується для консервування кормів у сільському виробництві.

1. Жизневский В.М. Каталитическое окисление низкомолекулярных олефинов // Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 33 с. 2. Кожарский В.А. Каталитическое окисление низкомолекулярных спиртов C_1-C_4 // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Львов: ЛПИ, 1985. – 21 с. 3. Жизневский В.М., Федевич Е.В., Толопо Д.К. Окисление изобутилена на железо-телур-молибденовом и железо-сурьмяно-молибденовом катализаторах // Ж. прикл. химии. – 1971. – № 4. – С. 846–852. 4. Жизневский В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. Повышение эффективности Sb-Mo-O системы. Промотирование в процессе получения метакролеина, окисление изобутилена / Ж.Ф.Х. – 1999. – № 8. – С. 1366–1370.

УДК 665.7.033.28

Л.А. Катренко*, О.Т. Астахова**, Л.М. Квітковський**

Національний університет “Львівська політехніка”,

* кафедра охорони праці,

** кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

ПЕРЕТВОРЕННЯ ОКРЕМИХ ГРУП КОМПОНЕНТІВ У ПРОЦЕСАХ ОКИСНЕННЯ ГУДРОНІВ ДО БІТУМІВ

© Катренко Л.А., Астахова О.Т., Квітковський Л.М., 2010

Досліджено склад гудронів і продуктів їхнього окиснення. Встановлено, що температура розм'якшення бітумів визначається кількістю асфальтенів, а дуктильність – їхньою молекулярною масою.

The composition of tars and their oxidation products has been investigated. It has been established that bitumen softening temperature is determined by asphaltenes amount, as well as bitumen ductility – by molecular mass.

Постановка проблеми. Під час виробництва бітумів основною сировиною є гудрон – залишок від перегонки нафти, від якої відібрані фракції до температури 500 °С. Гудрон – це багатокомпонентна суміш високомолекулярних органічних речовин різної будови: оливи, смоли, асфальтени. Склад кожної окремої групи гудрону за кількістю і будовою компонентів моделює аналогічний груповий склад нафти, з якої одержаний гудрон. Природа нафти визначає кількісний і якісний склад окремих груп компонентів гудронів. Встановлення взаємозв'язку між складом окремих груп компонентів і характеристикою одержаних бітумів є значною науковою та народногосподарською проблемою.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Бітуми різного призначення характеризуються відповідними показниками якості, які, своєю чергою, залежать від кількісного складу названих компонентів і від будови молекул у кожній групі компонентів. Тому не з кожної нафти можна одержати гудрон, а з гудрону – бітум необхідного призначення. Бітум будь-якої марки містить три групи компонентів, такі самі, на які розділяють нафту, а саме: оливи, смоли і асфальтени. Основною групою компонентів є смоли, вони виконують зв'язуючу функцію. Асфальтени виступають як наповнювачі, а оливи – пластифікатори, насамперед асфальтени, перетворюючи їх у пластично плинний стан. Гудрони, одержані під час перегонки нафти в промислових умовах, не відповідають вимогам фактично жодній марці бітуму. Вони містять надлишок компонентів оливної групи. За таких умов для одержання товарних бітумів є два шляхи. Перший – відібрати від гудрону частину оливних фракцій; другий – частину оливних фракцій перевести в смоли і асфальтени. Перший