

ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН, ТЕХНОЛОГІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

УДК 541.145.4

М. Ю. Брезгіна, А. М. Лудин, В. В. Реутський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

СИНТЕЗ ЕТЕРІВ НА ОСНОВІ СПИРТІВ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

© Брезгіна М. Ю., Лудин А. М., Реутський В. В., 2017

Досліджено процес дегідратації вищих спиртів з метою утворення складних ефірів шляхом утилізації відходу спиртового виробництва. Вивчено вплив умов проведення процесу дегідратації на його технологічні параметри. Проведено процес внутрішньомолекулярної дегідратації спиртів з подальшим алкілуванням етилового спирту. Вивчення впливу синтезованого ефіру на густину, фракційний склад бензину, а також на його детонаційні властивості. Визначено, що утворені етери істотно підвищують октанове число бензину та покращують його експлуатаційні властивості.

Ключові слова: дегідратація, ефіри, спирти, алкілування.

M. Y. Brezgina, A. M. Ludyn, V. V. Reutsky

SYNTHESIS ETHER ALCOHOL-BASED FUSEL OIL

© Brezgina M. Y., Ludyn A. M., Reutsky V. V., 2017

The process of dehydration of higher alcohols to form esters by the utilization of waste alcohol production is investigated. The influence of the conditions of the dehydration process on its technological parameters is researched. An intramolecular alcohol dehydration process followed by alkylation ethanol was conducted. Study of the synthesized ether on the density, of composition of frctioned gasoline, as well as its detonation properties was made. It was determined that the esters formed substantially increase gasoline octane and improve some of its performance characteristics.

Key words: dehydration, ethers, alcohols, alkylation.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Важливу роль у промисловості посідає процес виробництва етилового спирту. У процесі виділення і очищення спирту одержують побічні продукти: бард, лютерна вода, головна фракція, сивушна олія і сивушний спирт. З бардою і лютерною водою виводиться нелетка частина бражки; легкі домішки виводяться з головною фракцією або її концентратом, з сивушною олією і сивушним спиртом. Сивушна олія – це суміш вищих спиртів (ізоамілового, ізобутилового, н-пропилового, етилового), води і незначної кількості інших органічних сполук. Сивушна олія виділяється на стадії ректифікації з сивушної колони як проміжна домішка. Тому завжди є актуальною утилізація сивушної олії та інших відходів спиртового виробництва.

Одним з напрямків використання сивушних спиртів може бути застосування їх з метою синтезу високооктанових кисневмісних добавок (ВКД). Залучення у виробництво ВКД цих промислових відходів дає змогу підвищити ступінь використання корисних речовин у вихідній сировині і тим самим істотно знизити матеріальні затрати на одиницю виготовленої продукції, а також знизити рівень забруднення довкілля.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. З відомо [3], що одним з напрямків утилізації спиртових відходів може бути додавання їх до палив карбюраторних двигунів. Було досліджено, що додавання спиртових відходів до бензинів полегшує їх фракційний склад, що покращує роботу двигуна на різних режимах; при цьому температура початку кипіння підвищується, що попереджає передчасну випаровуваність палива у системі двигуна. Також покращується характер горіння палив, підвищується їх детонаційна стійкість, покращуються їхні експлуатаційні властивості.

Також було досліджено [4, 5], що додавання сивушної олії до дизельних палив позитивно впливає на їхній фракційний склад, що веде до покращення роботи двигуна на різноманітних режимах; покращує його пускові властивості, поліпшує маневреність двигуна, полегшує розпилення та зменшує витрату палива та схильність його до утворення пароповітряних корків у системі живлення двигуна. Добавки спиртових відходів збільшують цетановий індекс – характеристику, яку використовують у європейських стандартах.

Мета роботи – дослідити закономірності процесу дегідратації спиртів сивушної олії з метою утворення етерів і можливості їх подальшого використання як високооктанових кисневмісних добавок.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. Для синтезу ефірів як високооктанових добавок до палив були проведені експериментальні реакції дегідратації спиртів на твердому оксидному каталізаторі Al_2O_3 за різних температур та за різного часу контакту спиртів з каталізатором.

Для експериментальних досліджень змішували етиловий спирт (технічний спирт) з ізобутиловим та ізоаміловим спиртом (фракціями обезводненої сивушної олії перегонкою за температури 120–130 °С) у співвідношенні: $(C_2H_5OH) : (C_5H_{11}OH) = 1 : 2$.

Дослідження проводились у двох напрямках. За першим напрямком проводився синтез диетилового та етил-ізоамілового ефірів. Після цього визначався вплив температури та часу контакту на конверсію і вихід ефірів. Процес дегідратації етилового та ізоамілового спиртів здійснювали за температур: 237, 280, 310 °С.

За другим напрямком для інтенсифікації процесу внутрішньомолекулярної дегідратації ізобутилового спирту реакція перебігала за температури 350 °С. Утворений ізобутилен одразу ж використовувався як алкілюючий агент для алкілування етанолу у присутності каталізатора кислотного типу (сульфатної кислоти). Синтезований етил-третбутиловий ефір (ЕТБЕ) застосовувався як компонент паливної суміші з подальшим аналізом на октанове число.

Як показали результати досліджень, за першим напрямком ступінь перетворення спиртів залежить від умов проведення процесу. Найбільший вплив має температура проведення процесу – за збільшення температури зростає ступінь перетворення ізоамілового та етилового спиртів, яка за досягнення температури 280 °С (550 К) досягає максимального значення і вже більше не змінюється (табл. 1, рис. 1). Експерименти проводили за постійного часу контакту -22,6 с).

Вихід цільових продуктів також зростає з підвищенням температури і досягає максимального значення – 20 % для диетилового ефіру та 50 % – для етил-ізоамілового ефіру (рис. 2).

Для визначення впливу часу контакту на конверсію та вихід цільових продуктів проводились досліди за постійної температури 320 °С (593 К) та співвідношення етилового та ізоамілового спиртів – 1:2. За результатами досліджень можна зробити висновок, що час контакту вихідної

суміші з каталізатором на конверсію спиртів майже не впливає. Вихід цільових продуктів з підвищенням часу контакту змінюється, а саме: вихід діетилового ефіру зростає і досягає максимального значення за $t=10-15$ с, а вихід етил-ізоамілового ефіру з підвищенням часу контакту зменшується (табл. 1).

Таблиця 1

Результати досліджень за $T=593$ К $(C_2)/(C_5)=1/2$

τ, c	Концентрація				Вихід		Конверсія		$S_{перетв. C_5}$	
	C_2	C_5	еф. C_2	еф. C_5	еф. C_2	еф. C_5	C_2	C_5	ефіри	олеф.
22,6	1,587	0,784	1,391	2,288	0,1506	0,4336	0,6564	0,8514	50,9	49,1
14,1	2,688	0,394	3,688	0,118	0,3993	0,0223	0,4179	0,9253	2,4	97,6
10,3	2,656	0,454	3,676	1,896	0,3980	0,3592	0,4249	0,9139	39,3	60,7
8,1	2,016	0,794	1,808	2,104	0,1958	0,3986	0,5634	0,8496	46,9	53,1

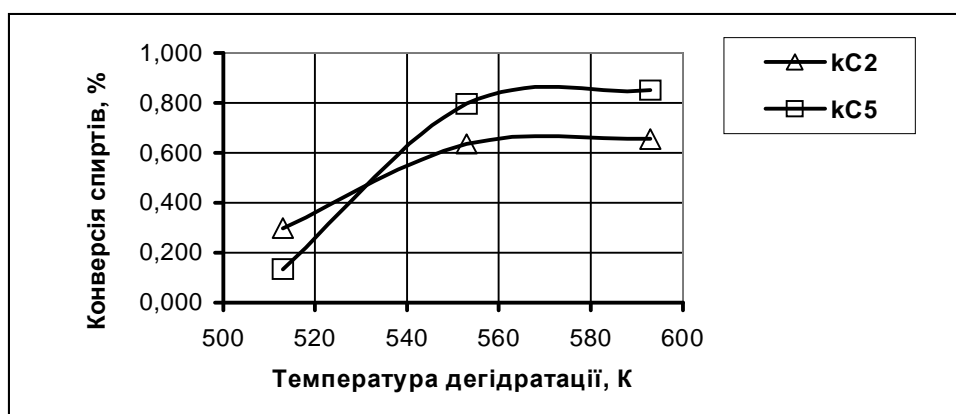


Рис. 1. Залежність конверсії етилового та ізоамілового спиртів від температури процесу дегідратації за співвідношення спиртів 1:2 і часу контакту з каталізатором 22,6 с

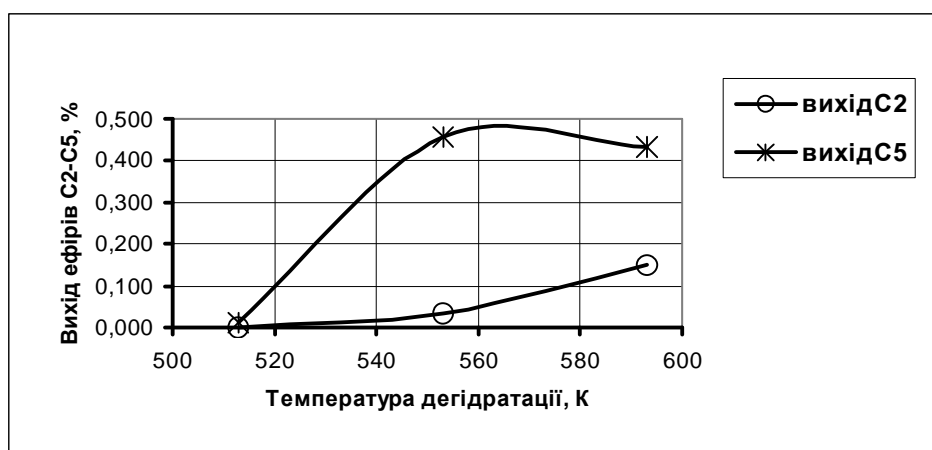


Рис. 2. Залежність виходу діетилового та етил-ізоамілового ефірів від температури процесу дегідратації етилового та ізоамілового спиртів за співвідношення останніх 1:2 і часу контакту з каталізатором 22,6 с

Отже, сивушні спирти можуть використовуватись у процесах дегідратації для синтезу ефірів. Виходу етерів, які можуть бути ефективними паливними добавками, сприяють підвищення температури, збільшення часу контакту і зменшення вмісту етилового спирту у вихідній реакційній суміші.



Рис. 3. Залежність конверсії етилового та ізоамілового спиртів від часу контакту з каталізатором за їх співвідношення 1:2 і температури 593 К

Для визначення впливу часу контакту на конверсію та вихід цільових продуктів проводились досліди за постійної температури 593 К та співвідношення етилового та ізоамілового спиртів – 1:2. За результатами досліджень можна зробити висновок, що час контакту вихідної суміші з каталізатором на перетворення етилового спирту майже не впливає і мало впливає на конверсію ізоамілового спирту (рис. 3).

Якщо проаналізувати вплив часу контакту на вихід цільових продуктів, то бачимо, що вихід діетилового ефіру зростає з підвищенням часу контакту і досягає максимального значення за $t=10-15$ с, а вихід етил-ізоамілового ефіру з підвищенням часу контакту зменшується (табл. 1, рис. 4).



Рис. 4. Залежність виходу діетилового і етил-ізоамілового ефірів від часу контакту з каталізатором етилового та ізоамілового спиртів за співвідношення останніх 1:2 і температури процесу дегідратації 593 К

За другим напрямком досліджень утворений в результаті алкілування етанолу ізо-бутиленом етил-третбутиловий ефір (ЕТБЕ) порівнювався за своїм впливом на детонаційну стійкість паливних сумішей з технічним етанолом, ізо-пропіловим та н-бутиловим спиртами, а також з алкілатом. Алкілат – реакційна суміш з вмістом ЕТБЕ, і-пропанолу та н-бутанолу, яка після закінчення процесу алкілування не розділювалась. Для дослідів використовували бензин прямої перегонки з октановим числом 55. Для експериментальних досліджень готували суміші у таких об'ємних пропорціях:

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) бензин (95 %) + етанол (5 %), | 2) бензин (95 %) + ЕТБЕ (5 %), |
| 3) бензин (95 %) + і-пропанол (5 %), | 4) бензин (95 %) + н-бутанол (5 %), |
| 5) бензин (95 %) + алкілат (5 %). | |

Проводили перегонку бензину і приготовлених сумішей, під час якої визначали їхній фракційний склад, а саме: температуру початку кипіння, температури википання 10, 50, 90 %-х точок, температуру кінця кипіння. Аналізували одержані фракційні склади та визначали октанові числа для чистого бензину і приготованих сумішей.

Октанове число (ОЧ) – умовну кількісну характеристику здатності палива до детонації, визначали аналітично-розрахунковим методом. Цей метод передбачає розрахунок ОЧ бензинів через відомі значення густини ρ_4^{20} і точок фракційного складу (температури википання 10 і 90 бензину). Детонаційну стійкість бензинів за цим методом розраховували за формулою

$$\text{ОЧ} = 1020,7 - 64,86[4\lg(141,5/\rho_4^{20} - 131,5) + 2\lg(1,8 t_{10} + 32) + 1,3\lg(1,8 t_{90} + 32)].$$

Густину бензину та сумішей визначали пікнометричним методом. Молекулярну масу бензину та сумішей визначали за середньою температурою кипіння:

$$t_{cp} = (t_{пк} + t_{10} + t_{50} + t_{90} + t_{кк})/5.$$

Результати експериментальних даних та розрахунків ОЧ для чистого бензину та сумішей бензину з різними добавками наведені в табл. 2.

З наведених даних бачимо, що як алкілат, так і ЕТБЕ, істотно підвищують октанове число бензину. Найкращий результат має суміш, склад якої містить ЕТБЕ. Крім того, аналізуючи зміну точок фракційної перегонки, можна зробити висновок, що ці сполуки покращують інші експлуатаційні властивості палива.

Таблиця 2

Результати розрахунку ОЧ для паливних сумішей

№	Добавка (5 % об.) до бензину	ρ_4^{20}	$t_{пк},$ °C	$t_{10},$ °C	$t_{50},$ °C	$t_{90},$ °C	$t_{кк},$ °C	$t_{cp},$ °C	М	ОЧ
1	-	0,725	90	93	98	113	125	102	194	54,6
2	Етанол	0,725	65	73	98	113	117	93,2	175	66,2
3	ЕТБЕ	0,726	63	67	97	112	122	91,8	172	70,7
4	І-пропанол	0,727	67	79	96	105	111	91,6	171	64
5	Н-бутанол	0,729	75	89	93	102	110	93,8	176	61,3
6	Алкілат	0,735	70	88	95	107	107	93,4	175	66

За даними таблиці бачимо, що добавки ЕТБЕ та алкілату знижують температуру початку кипіння та википання 10 % фракції, тим самим покращуючи якість палива, оскільки цей показник характеризує пускові властивості палива. Чим нижча ця температура, тим більше в паливі легкозаймистих речовин і тим легше можна запустити холодний двигун.

Температура википання 50 % фракції має вирішальний вплив на швидкість прогріву запущеного на холоді двигуна і на відповідну витрату палива. Зі зниженням цієї точки прогрівання прискорюється, а витрата палива на нього знижується. За зменшення t_{50} також поліпшується маневреність двигуна, тобто легкість переходу його з одного режиму на інший, що особливо важливо для автомобільних двигунів в умовах міського режиму руху. Добавки ЕТБЕ та алкілату, хоча і меншою мірою, знижують цю температуру.

Також додавання ЕТБЕ та алкілату у паливо сприяє зменшенню температури википання на 90 % фракції і температури кінця кипіння. А це позитивно впливає на повноту згоряння бензину.

Висновки. Отже, як свідчать дані експериментів, спирти сивушної олії можуть використовуватись в процесах дегідратації для синтезу ефірів. На збільшення виходу ефірів позитивно впливають такі фактори, як підвищення температури, збільшення часу контакту і зменшення вмісту етилового спирту у вихідній реакційній суміші.

Також визначено, що утворені ефіри істотно підвищують октанове число бензину та покращують його експлуатаційні властивості.

1. Беянин Б. В., Эрих В. Н. *Технический анализ нефтепродуктов и газа*. – Л.: Химия, 1975. – С. 66–169.
2. Григорєв А. О., Кисельов В. П., Кисельов Ю. В. *Альтернативний метод визначення детонаційної стійкості моторних палив* // Вісті Академії інженерних наук України. – 2002. – № 3(16) – С. 79–82.
3. Кожушко М. І., Лудин А. М. *Вплив спиртових відходів на якість моторних палив* // Вісник НУ “ЛП” “Хімія, технологія речовин і їх застосування”. – 2007. – № 590. – С. 195–199.
4. Кожушко М. І., Лудин А. М. *Вплив спиртових відходів на якість дизельних палив* // Вісник НУ “ЛП” “Хімія, технологія речовин і їх застосування”. – 2013. – № 761. – С. 189–194.
5. Кожушко М. І., Лудин А. М., Реутський В. В. *Використання спиртових відходів* // Хімічна промисловість України. – К., 2014. – № 1 (120). – С. 22–25.