

/ Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин, В.К. Паришков (СССР). – № 16641944/23-4; Заявлено 05.04.1971; Оpubлікуванню не підлягало. 6. А.с.913711 СССР, МКИ С 07 d 331/01. 1,2-тиоэпокси-3-трет-бутилпероксипропан в качестве инициатора полимеризации стирола / Г.И. Елагин, В.Л. Мизюк, Р.Ф. Марковская, И.В. Смольянинов (СССР). – № 2947096/23-4; Заявлено 26.06.1980; Оpubлікуванню не підлягало. 7. Елагин Г.И., Марковская Р.Ф., Калачанова Е.С., Льода Л.М., Остапович Б.Б. Иницирующая способность 1,2-эпокси-3-трет-бутилпероксипропана в реакциях сополимеризации стирола с дивинилбензолом // Тез. докладов 6 Республик. конф. по высокомолекулярным соединениям. – Киев: – 1988. – С. 74 – 75. 8. А.с. 443890 СССР, МКИ С 08 g 23/20. Способ получения привитых сополимеров / Ю.П. Гетманчук, И.Б. Гребенюк, Е.И. Сембай, Г.И. Елагин (СССР). – № 1896658/23-5; Заявлено 21.03.1973; Оpubл. 25.09.1974, Бюл. № 35 // Открытия. Изобретения. – 1974. 9. А.с. 456818 СССР, МКИ С 08 g 73/00. Способ получения модифицированных терморезистивных полиглицидиловолачных смол / М.Н. Братычак, Т.И. Юрженко, Г.И. Елагин (СССР). – № 1778668/23-5; Заявлено 27.04.1972; Оpubл. 15.10.1975, Бюл. № 2 // Открытия. Изобретения. – 1975. 10. А.с. 414273 СССР, МКИ С 08 с 11/40. Вулканизуемая резиновая смесь на основе ненасыщенных каучуков / З.В. Онищенко, Р.А. Краснобрыжая, Г.А. Блох, Г.И. Елагин, Т.И. Юрженко (СССР). – № 1749524/23-5; Заявлено 14.02.1972; Оpubл. 05.01.1974, Бюл. № 5 // Открытия. Изобретения. – 1974.

УДК 547.271

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

СИНТЕЗ ПРОСТИХ ЕФІРІВ З ВІДХОДІВ СПИРТОВОГО ВИРОБНИЦТВА

© Лудин А.М., Реутський В.В., 2002

Розглядається новий спосіб утилізації відходу спиртового виробництва – сивушної олії, шляхом переробки її на прості ефіри дегідратацією вищих спиртів. Цільовим продуктом є етилізоаміловий ефір, який суттєво підвищує детонаційну стійкість бензину і покращує характер горіння палива.

The reprocessing method of by-product of alcohol manufacture by means degidratation higher alcohols and forming ethers has been Investigated. Ethylizoamiles ether is valuable of the petrol stabilization and Improve of the fuel quality.

У спиртовій промисловості постійно впроваджуються нові схеми комплексної переробки сировини, ресурсозберігаючі і безвідходні технології, що дає змогу зменшити матеріаломісткість продукції, її собівартість, а також суттєво знизити рівень забруднення повітря, води, ґрунту.

Спирт-сирець, який одержується після перегонки бражки, містить багато домішок різної хімічної природи. У ньому виявлено близько 50 різних речовин, серед яких основну частину складають вищі спирти, альдегіди, естери і органічні кислоти. Загальний вміст домішок звичайно не перевищує 0,5 % від ваги етилового спирту.

У статті розглядається новий спосіб утилізації відходу спиртового виробництва – сивушної олії (фузелі) для переробки на прості ефіри. Цільовим продуктом є етил-ізоаміловий ефір, який суттєво підвищує детонаційну стійкість бензину і покращує характер горіння палива.

На сьогоднішній день більша частина сивушної олії не має практичного використання, тому гостро постає проблема пошуків нових напрямків використання цього побічного продукту виробництва харчового етилового спирту.

Одним із таких напрямків може бути одержання простих ефірів як високооктанових добавок до бензинів дегідратацією вищих спиртів, які виділяють з сивушної олії.

Вміст амілових спиртів у сивушній олії 35 – 75 %. Амілові спирти, одержані з сивушної олії, містять ізоаміловий і втораміловий спирти.

Як гомогенні каталізатори були запропоновані мінеральні кислоти – сірчана, фосфорна, соляна, борна, каталізатори типу Фріделя – Крафтса, органічні сульфокислоти, гетерополікислоти.

Сірчана кислота – найефективніший каталізатор. Фосфорна, борна і органічні кислоти є слабшими і вимагають під час синтезу ефірів вищих температур (до 150°C), що є термодинамічно несприятливим, оскільки з підвищенням температури рівновага зсонується у бік розщеплення ефірів, а також відбувається зниження селективності внаслідок інтенсифікації побічних реакцій димеризації трет-алкенів і утворення діетилового ефіру, що мають вищу енергію активації порівняно з основними реакціями. Гетерополікислоти також дають невисоку конверсію трет-алкену в ефіри, але забезпечують високу (майже 100 %) селективність процесів.

Загальними недоліками вище перелічених гомогенних каталізаторів є висока корозійна агресивність середовища і пов'язана з цим необхідність використовувати обладнання з дорогих матеріалів, а також низька селективність процесу і труднощі при виділенні каталізатора з реакційних сумішей. Ці недоліки можна значно усунути, якщо застосовувати гетерогенні каталізатори.

Було проведено дві великі серії експериментів: перша – дегідратація на твердому оксидному каталізаторі Al_2O_3 , друга – на силікагелі як каталізатора.

Використання під час експериментів обезводнених фракцій сивушної олії дає змогу скоротити номенклатуру ефірів у складі реакційної суміші, що спрощує її розділення і виділення індивідуальних компонентів.

Одержання індивідуальних простих ефірів на основі двох спиртів можливе при проведенні процесу в дві стадії з використанням індивідуальних спиртів, одержаних фракціонуванням сивушної олії. У цьому випадку на першій стадії проводилась дегідратація ізоамілового спирту, одержаного з сивушної олії, на гетерогенному контакті при температурі 573 – 673 К. Одержаний ізо-олефін після обезводнення барботувався через етиловий спирт (ефірно-альдегідну фракцію) в присутності каталізаторів кислотного типу при температурі 313 – 343 К. Утворювався етил-трет-аміловий ефір, вихід якого і ступінь перетворення олефіну залежали від температури і часу проведення процесу, будови олефіну, типу і концентрації каталізатора.

Для експериментальних досліджень змішували етиловий спирт (технічний спирт) з ізоаміловим спиртом (фракцією обезводненої сивушної олії перегонкою при 120 – 130°C) у різних співвідношеннях. Було проведено дегідратацію сумішей складу:

- $(C_2H_5OH) : (C_5H_{11}OH) = 1 : 2$
- $(C_2H_5OH) : (C_5H_{11}OH) = 1 : 4$
- $(C_2H_5OH) : (C_5H_{11}OH) = 1 : 1$

Результати хроматографічного аналізу на якісний склад вищих спиртів і простих ефірів, а також подальших розрахунків виходу ефірів і конверсії спиртів свідчать, що оптимальним складом реакційної суміші є співвідношення 1:2. Тому вплив умов буде розглянуто на прикладі цього співвідношення.

На оксидному катализаторі склад і кількість ефірів залежали від температури процесу і часу контакту з катализатором.

Для порівняння ефективності катализаторів наведені дані при постійній температурі $T = 593 \text{ K}$ і часах контакту 22,6 і 10,3 секунд:

Результати досліджень процесів дегідратації суміші етилового та ізоамілового спиртів в присутності силікагелю та Al_2O_3 наведені табл.1 і табл. 2.

Таблиця 1

Результати досліджень при $T = 593 \text{ K}$, $(C_2)/(C_5) = 1/2$, $\tau = 22,6 \text{ c}$

Катализатор	Концентрація				Вихід		Конверсія		$S_{\text{перетв. } C_5}$	
	C_2	C_5	еф. C_2	еф. C_5	еф. C_2	еф. C_5	C_2	C_5	ефіри	олеф.
Al_2O_3	1,587	0,784	1,391	2,288	0,1506	0,4336	0,6564	0,8514	50,9	49,1
Силікагель	5,888	4,833	-	-	0	0	1	1	0	100

Таблиця 2

Результати досліджень при $T = 593 \text{ K}$, $(C_2)/(C_5) = 1/2$, $\tau = 10,3 \text{ c}$

Катализатор	Концентрація				Вихід		Конверсія		$S_{\text{перетв. } C_5}$	
	C_2	C_5	еф. C_2	еф. C_5	еф. C_2	еф. C_5	C_2	C_5	ефіри	олеф.
Al_2O_3	2,656	0,454	3,676	1,896	0,3980	0,3592	0,4249	0,9139	39,3	60,7
Силікагель	6,330	3,199	1,337	-	0,151	0	0,966	1	0	100

Результати оброблення експериментальних даних свідчать про те, що на силікагелі в межах температур 513 – 693K етилізоаміловий ефір не утворюється, а прості ефіри етилового і інших вищих спиртів, крім ізоамілового, – в дуже незначних кількостях.

У присутності твердого оксидного катализатора Al_2O_3 утворюється етилізоаміловий ефір, який суттєво підвищує детонаційну стійкість бензину, покращує характер його горіння та покращує екологічні властивості використання палив.

Отже, одним з напрямків використання відходу спиртового виробництва – виділення з сивушної олії вищих спиртів та подальша дегідратація їх з метою синтезу простих ефірів.