

В.В. Івасів, В.М. Жизневський, С.В. Шибанов, Р.В. Небесний, С.В. Майкова  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
 кафедра технології органічних продуктів

## КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОФАЗНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АЦЕТОНУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

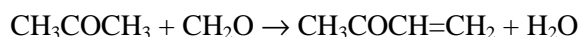
© Івасів В.В., Жизневський В.М., Шибанов С.В., Небесний Р.В., Майкова С.В., 2007

Розглянуто механізм та визначено кінетичні закономірності процесу конденсації ацетону з формальдегідом у газовій фазі. Розраховані константи швидкостей, енергії активації та передекспонентні множники для рівняння Арреніуса. Запропонована кінетична модель задовільно описує цей процес і її можна використовувати для технологічного розрахунку.

The mechanism of the process of condensation of acetone with formaldehyde in gas phase has been investigated, and kinetic rules of this process has been determined. Rate constants, activation energies and preexponential factors for Arrhenius equation have been calculated. Proposed kinetic model is well fitted and can be used for technological calculation.

**Постановка проблеми.** Метилвінілкетон (МВК) є цінним напівпродуктом, що використовується для виробництва багатьох полімерних матеріалів та в деяких важливих органічних синтезах. Перспективним методом одержання МВК є конденсація ацетону (АЦ) з формальдегідом (ФА) в газовій фазі [1]. Проте кінетика та механізм газофазної конденсації альдегідів та кетонів є маловивченими, що ускладнює впровадження цього методу в промисловість.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Процес відбувається за реакцією альдольної конденсації:



Альдольна конденсація є рівноважною екзотермічною реакцією, тому максимальний вихід МВК має обмежену величину і понижується зі збільшенням температури. Паралельно з основним продуктом також утворюється невелика кількість оцтової кислоти (ОК). У наших попередніх дослідженнях [2] встановлено, що каталітична система  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$  є ефективною в цьому процесі.

**Мета роботи.** Метою роботи є дослідження кінетичних закономірностей та встановлення механізму процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК.

**Результати експериментів та їх обговорення.** Дослідження кінетики виконано на оптимальній за виходом МВК системі зі співвідношенням  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{:Cs}_2\text{CO}_3 = 2\text{:}3$  в проточному реакторі зі стаціонарним шаром каталізатора при низькій конверсії реагентів. Для запобігання закоксування каталізатора реакційну суміш розбавляли інертним газом – аргоном. Вивчали вплив концентрацій вихідних реагентів (АЦ і ФА) та води на швидкість утворення продуктів реакції (МВК і ОК) та швидкість перетворення реагентів. Концентрацію (моль/дм<sup>3</sup>) АЦ і ФА змінювали від  $0,5 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$ , концентрацію  $\text{H}_2\text{O}$  – від  $6,33 \cdot 10^{-3}$  до  $20 \cdot 10^{-3}$ . У разі зміни вмісту одного з компонентів реакційної суміші концентрації інших підтримували постійними зміною концентрації аргону. Кінетичні закономірності визначали при чотирьох температурах: 613, 583, 553, 523 К.

На рис. 1, 2 показано вплив концентрації АЦ і ФА на швидкість утворення МВК. Як видно з цих даних, швидкість утворення МВК має перший порядок за АЦ, тоді як порядок за ФА менший від одиниці і дорівнює 0,35–0,4. Відомо, що швидкість гомогенної рідиннофазної альдольної конденсації має перший порядок за АЦ і нульовий за ФА [3]. Це зумовлено тим, що перша стадія процесу (утворення карбаніону з АЦ), в якій ФА не бере участі, є значно повільнішою, ніж друга стадія (взаємодія карбаніону та ФА з утворенням 3-кетобутанолу); отже, загальна швидкість реакції лімітується швидкістю першої стадії, яка не залежить від концентрації ФА [3]. Тоді дробовий

порядок за ФА у разі гетерогенно-каталітичної газофазної конденсації можна пояснити відсутністю чітко вираженої лімітуючої стадії процесу; отже, під час виведення кінетичного рівняння необхідно враховувати швидкості всіх стадій.

Вплив концентрації реагентів на швидкість утворення ОК зображено на рис. 3, 4. Швидкість утворення ОК також має перший порядок за АЦ і практично не залежить від концентрації ФА. Це свідчить про те, що ФА не бере безпосередньої участі у формуванні ОК. Однак додаткові дослідження показали, що швидкість утворення ОК зростає зі збільшенням часу реакції, незважаючи на зменшення концентрації АЦ. Це дозволяє зробити висновок, що ОК утворюється як з АЦ, так і з МВК. Тому при збільшенні часу контакту селективність за МВК знижується.

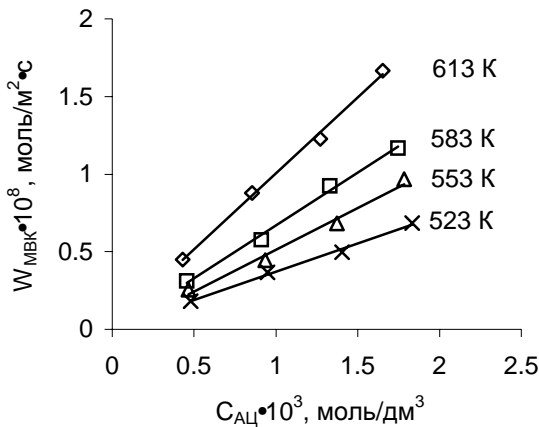


Рис. 1. Залежність швидкості утворення МВК від концентрації АЦ. Час контакту 1 с,  $C_{ФА} = 0,0253$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{H_2O} = 0,00633$  моль/дм<sup>3</sup>

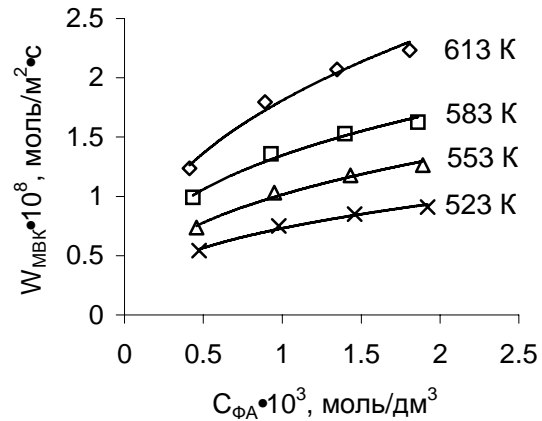


Рис. 2. Залежність швидкості утворення МВК від концентрації ФА. Час контакту 0,5 с,  $C_{АЦ} = 0,026$  моль/дм<sup>3</sup>,  $C_{H_2O} = 0,00633$  моль/дм<sup>3</sup>

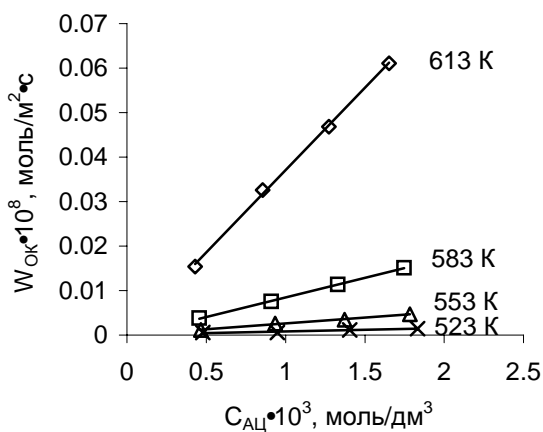


Рис. 3. Залежність швидкості утворення ОК від концентрації АЦ. Умови показані на рис. 1

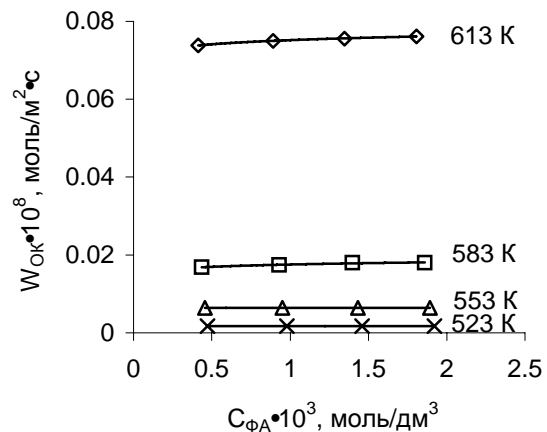
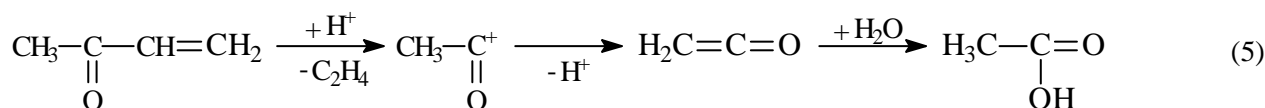
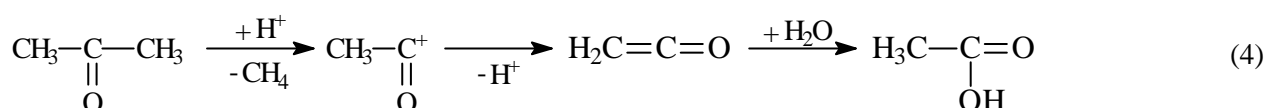
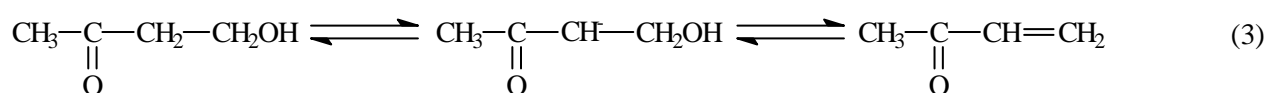
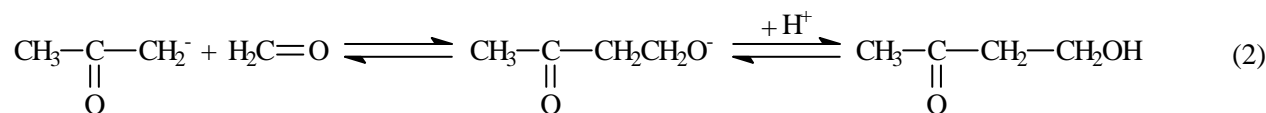


Рис. 4. Залежність швидкості утворення ОК від концентрації ФА. Умови показані на рис. 2

Грунтуючись на цих даних, ми вважаємо, що на першій стадії процесу (1) відбувається адсорбція АЦ на вільних активних центрах каталізатора з утворенням адсорбованого карбаніона, на другій стадії (2) карбаніон атакується молекулою ФА з утворенням адсорбованого 3-кетобутанолу,

який далі (3) відщеплює воду з утворенням МВК; ОК утворюється за рахунок піролізу АЦ (4) і МВК (5) у присутності води:



Додатковими дослідженнями встановлено, що концентрація води незначно впливає на швидкості реакції, тому для спрощення кінетичної моделі впливом води можна знехтувати. Враховуючи наведений механізм, методом стаціонарних концентрацій побудовано кінетичну модель процесу:

$$W_{\text{МВК}} = \frac{K_{\text{еф}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ФА}} - \frac{K_{\text{еф}}}{K_{\text{р}}} \cdot C_{\text{МВК}}}{1 + \frac{K_{\text{еф}}}{k_1} \cdot C_{\text{ФА}}} - k_8 \cdot C_{\text{МВК}} \quad (6)$$

$$W_{\text{ОК}} = k_7 \cdot C_{\text{АЦ}} + k_8 \cdot C_{\text{МВК}} \quad (7)$$

$$W_{\text{АЦ}} = \frac{K_{\text{еф}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ФА}} - \frac{K_{\text{еф}}}{K_{\text{р}}} \cdot C_{\text{МВК}}}{1 + \frac{K_{\text{еф}}}{k_1} \cdot C_{\text{ФА}}} + k_7 \cdot C_{\text{АЦ}} \quad (8)$$

$$W_{\text{ФА}} = \frac{K_{\text{еф}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ФА}} - \frac{K_{\text{еф}}}{K_{\text{р}}} \cdot C_{\text{МВК}}}{1 + \frac{K_{\text{еф}}}{k_1} \cdot C_{\text{ФА}}} \quad (9)$$

де  $K_{\text{еф}}$  — ефективна константа швидкості альдольної конденсації;  $K_{\text{р}}$  — константа рівноваги альдольної конденсації.

Можна зауважити, що у разі, коли швидкість першої стадії значно менша від швидкості другої стадії ( $k_1 \ll K_{\text{еф}} \cdot C_{\text{ФА}}$ ) і не відбувається утворення ОК, вираз (6) при невисокій конверсії реагентів зводиться до рівняння, яке описує рідиннофазну конденсацію

$$W_{\text{МВК}} = k_1 \cdot C_{\text{АЦ}} \quad (10)$$

Розраховані значення констант, енергій активації та передекспонентних множників для рівняння Арреніуса наведено в таблиці. Коефіцієнт кореляції побудованих кінетичних рівнянь з експериментальними даними становить 0,95–0,99. Отже, запропонована кінетична модель задовільно описує газофазну конденсацію АЦ з ФА в МВК і її можна використати для технологічного розрахунку процесу.

**Константи швидкості рівнянь (6) – (9), енергії активації та передекспонентні множники**

T, K	$K_{\text{эф}}, \text{дм}^6/\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$k_7 \cdot 10^7, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$k_8 \cdot 10^7, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$K_p, \text{дм}^3/\text{моль}$
613	0,0220	1,32	2,72	5,45	1454
583	0,0180	0,83	0,61	1,99	1696
553	0,0119	0,64	0,23	0,38	2006
523	0,0087	0,45	0,06	–	2441
$E_a, \text{кДж/моль}$	28,5	31,1	110,0	125,5	–
$k_0$	6,126	$5,535 \cdot 10^{-3}$	$5,533 \cdot 10^2$	$2,954 \cdot 10^4$	–

З аналізу рівнянь (6) – (9) випливає, що під час збільшення концентрації ФА в реакційній суміші швидкість утворення МВК зростає значно більше, ніж швидкість утворення ОК, що призводить до підвищення селективності процесу. Як видно з таблиці, енергії активації утворення ОК значно вищі від енергій активації утворення МВК, тому з зростанням температури процесу селективність знижуватиметься, що і підтверджується експериментальними даними.

**Висновки.** Отже, результати цієї роботи показали, що кінетика процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК на  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$  каталітичній системі описується рівняннями (6) – (9). Запропоновано механізм утворення МВК та ОК. Селективність процесу підвищується при низьких температурах та малому часі контакту, однак в цих умовах конверсія реагентів є невисокою. Тому для збільшення селективності доцільно використовувати надлишок ФА.

1. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1997. – 144 с. 2. Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В. Безвідходний синтез метилвінілкетону в газовій фазі // Збірн. тез доп. III наук.-техн. конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2004. – 330 с. 3. Serra-Holm V., Salmi T., Multamaki J., Reinik J., Maki-Arvela P., Sjöholm R., Lindfors L.P. Aldolization of butyraldehyde with formaldehyde over a commercial anion-exchange resin – kinetics and selectivity aspects // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 198, № 1–2. – P. 207–221. 4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

УДК 547.271

А.М. Лудин, В.В. Реутський

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ВПЛИВ СПИРТОВИХ ВІДХОДІВ НА ЯКІСТЬ МОТОРНИХ ПАЛИВ

© Лудин А.М., Реутський В.В., 2007

**Розглянуто вплив відходів спиртового виробництва – сивушної олії та сивушного спирту на антидетонаційні та експлуатаційні властивості моторних палив.**

**The influence of by-product of alcohols manufacture fuzel-oil and fuzel-spirit on antidetonations and works property of motors fuels s has been investigated.**

**Постановка проблеми.** Під час виробництва спирту одержують побічні продукти, серед яких знаходяться сивушна олія і сивушний спирт. На сьогодні більша частина сивушної олії та сивушного спирту не мають практичного використання, тому гостро постає проблема пошуків нових напрямків використання цих продуктів.