

Вуглеводні, що непрореагували (атмосферний та вакуумний відгони), можуть використовуватися, як сольвент у лакофарбових виробках, а також як компонент котельного палива чи високооктанова добавка до автобензину.

1. Думский Ю.В., Но Б.И., Бутов Г.М. *Химия и технология нефтеполимерных смол*. М., 1999. 2. Коляндра Л.Я., Андреева В.С., Микитенко Л.М., Никитина К.А. *Получение термопластических смол из коксохимического сырья методом иницированной полимеризации // Кокс и химия*. 1975. №7. С. 28–30. 3. Дзіняк Б. *Синтез та застосування нафтополімерних смол // Пр. Наук. Тов-ва ім. Шевченка*. Т.ІІ. Львів, 1998. С.180–191. 4. Тимофеевич Н.Т. *Синтез и исследование функциональных кремнийорганических пероксидов*. Дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1987. 217с. 5. Фомин В.А. *Синтез, свойства и применение пероксиугольной кислот и кремнийсодержащих пероксидов*. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Львов, 1990. 31с.

УДК 541.128.13

**В.А. Кожарський, З.Є. Мокра, В.М. Жизневський**  
Національний університет “Львівська політехніка,  
кафедра технології органічних продуктів

## **СУМІСНЕ ОКИСЛЕННЯ ІЗОБУТИЛЕНУ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1 В МЕТАКРОЛЕЇН ТА ДИВІНІЛ**

© Кожарський В.А., Мокра З.Є., Жизневський В.М., 2000

**Досліджено процес парціального окислення ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 в метакролеїн та дивініл. Встановлено закономірності за впливом часу контакту та температури на селективність утворення метакролеїну та дивінілу.**

**The process of partial oxidation and oxidative dehydrogenation of isobutene in methylacrolein and divinyl was investigation. Temperature and time of contact dependent's for selectivity of formation methylacrolein and divinyl was determined.**

У процесах нафтопереробки та піролізу дизельного палива в етилен у великих кількостях утворюється фракція C<sub>4</sub>. Основними її складниками є ізобутилен, бутени та в незначних кількостях дивініл. Перші два компоненти є цінною сировиною для хімічної промисловості. З ізобутилену сьогодні отримують метилметакрилат, а з бутенів – дивініл.

Але використання фракції C<sub>4</sub> для одержання метакролеїну, з якого виробляють метилметакрилат та дивініл, обмежується труднощами з розділення основних компонентів цієї фракції (ізобутилену та бутенів).

Відомо, що Fe-Te-Mo-O каталітична система є ефективною як в реакції окислення ізобутилену в метакролеїн [1], так і в реакції окислювального дегідрування бутену-1 в дивінілу.

Таким чином, доцільність проведення досліджень по сумісному окисненню ізобутилену та окислювальному дегідруванню бутену-1 у метакролеїн та дивініл має як наукове, так і прикладне підґрунтя.

Дослідження проведені імпульсним методом на проточній установці вмонтованій в аналітичну схему хроматографа. Вивчено вплив температури в інтервалі 603-693К та часу контакту – 0,6-2,4с. Результати наших досліджень наведені у таблиці.

Як видно з цієї таблиці кращі результати за сумарним виходом метакролеїну та дивінілу (більше ніж 70 %) отримані при максимальному часі контакту (2,4 с) в інтервалі температур 633–663 К. Необхідно відзначити, що досить високий сумарний вихід метакролеїну та дивінілу отримано при меншому часі контакту (1,8 с) в інтервалі температур 663–693 К.

**Сумісне окислення ізобутилену і окислювальне дегідрування бутену-1 на Fe-Te-Mo-O каталізаторі, промотованому кальцієм. Імпульсна установка:  $V_{\text{имп}}=6,2\text{см}^3$ ,  $V_{\text{п}}=33\text{см}^3/\text{хв}$ . Реакційна суміш 2 % ізобутилену + 2 % бутену-1 +6%  $\text{O}_2$  в гелію**

$T_p$	$\tau_k$ , с	Перетворення, %		Селективність за сумою $C_4$ , %			Вихід МА+ДВ, %
		$\square C_4$	$iC_4$	МА	ДВ	МА+ДВ	
693	0.6	77.8	98.0	53.3	29.5	82.8	64.4
663	0.6	65.7	90.0	65.5	24.4	90.0	59.1
633	0.6	47.0	71.0	70.7	20.3	91.0	42.8
603	0.6	30.0	62.0	76.9	16.7	93.6	28.1
693	1.2	81.0	100.0	36.2	38.9	75.1	60.8
663	1.2	69.0	93.0	49.1	35.9	85.0	58.7
633	1.2	57.0	77.0	62.0	26.9	88.9	50.7
603	1.2	37.0	52.0	64.5	24.7	89.2	33.0
693	1.8	85.0	100.0	39.0	40.0	79.0	67.1
663	1.8	76.0	95.0	55.6	31.4	87.0	66.1
633	1.8	65.6	92.0	64.7	24.7	89.4	58.6
603	1.8	49.0	72.0	69.1	22.8	91.9	45.0
693	2.4	96.0	100.0	17.5	41.8	59.3	56.9
663	2.4	89.0	100.0	37.0	43.5	80.5	71.6
633	2.4	80.8	85.0	51.1	36.6	87.7	70.9
603	2.4	61.1	77.0	60.0	29.3	89.3	54.6

Примітка:  $V_{\text{имп}}$  – об'єм імпульсу;  $V_{\text{п}}$  – швидкість потоку;  $\square C_4$  – сума олефінів  $C_4$ ;  $C_4$  – ізобутилен;  $\tau_k$  – час контакту;  $T_p$  – температура реакції; МА – метакролеїн; ДВ – дивініл.

Збільшення часу контакту призводить до антибатної зміни селективності: селективність за метакролеїном зменшується, а за дивінілом, навпаки, збільшується. Антибатність залежності селективностей за метакролеїном та дивінілом при збільшенні часу контакту можна пояснити тим фактом, що дивініл є стійкішою сполукою до подальшого доокислення в порівняльних умовах, ніж метакролеїн [2].

Антибатний характер має також залежність селективностей утворення метакролеїну та дивінілу від температури реакції. З ростом температури реакції селективність утворення метакролеїну зменшується, а дивінілу зростає. Цей факт можна пояснити різною реакційною здатністю цих сполук у порівняльних умовах [2].

Як видно з наведених у таблиці даних, в усьому дослідженому температурному інтервалі та часі контакту 0,6–1,8с селективність процесу за метакролеїном в розрахунку на сумарну кількість продуктів окислення, що утворилися, є більш високою, ніж за дивінілом.

Вища селективність процесу за метакролеїном порівняно з дивінілом має ще одне пояснення, крім різної їх реакційної здатності. Як було встановлено раніше [2], процес окислення ізобутилену у метакролеїн на Fe-Te-Mo-O каталізаторі має лімітуючу стадію – стадію реокислення каталізатора, а процес окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл на цьому каталізаторі – стадію відновлення каталізатора. Ці розбіжності у лімітуючих стадіях процесів окислення ізобутилену в метакролеїн та окислювального дегідрування бутену-1 в дивініл на вихідному Fe-Te-Mo-O каталізаторі зумовлені найперше різною відновлюючою здатністю цих олефінів. Ізобутилен порівняно з бутеном-1 є сильнішим відновником [2].

Необхідно зауважити, що сумарна селективність утворення метакролеїну та дивінілу в наших умовах є досить високою та сягає за умов певних дослідів більше ніж 90 %, про що свідчить високий сумарний вихід останніх.

Таким чином, Fe-Te-Mo-O каталітична система може ефективно використовуватись у процесі сумісного окислення ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 відповідно в метакролеїн та дивініл.

*1. Кожарский В.А., Жизневский В.М., Мокрый Е.Н., Старчевский В.Л. Ультразвуковая активация катализаторов гетерогенного окисления изобутилена в паровой фазе // Тез. докл. Всесоюзн. науч. симп. "Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии". Славское, 1985, с.52. 2. Кожарский В.А. Промотирование и модификация гетерогенных катализаторов реакций парциального окисления углеводородов. Дис...докт. хім. наук. Львов, 1992. 405с.*

**УДК 66.684**

**Л.І. Шевчук, Н.С. Караман, В.Л. Старчевський**  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра технології органічних продуктів

## **ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСЛЕННЯ ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ СУМІШЕЙ В УМОВАХ КАВІТАЦІЇ**

© Шевчук Л.І., Караман Н.С., Старчевський В.Л., 2000

**Вивчено вплив ультразвукової кавітації на гетерогенно-каталітичне окислення органічних домішок стічних вод. Досліджено залежність константи швидкості реакції від концентрації каталізатора та температури.**

**The influence of ultrasonic cavitation upon heterogenic catalytic oxidization of organic impurities of waste water has been studied in this work. Dependence of effective constants rate upon concentration of catalyst and temperature was investigated.**

За останні десятиліття на підприємствах країни побудовано велику кількість очисних споруд. Але використані технології морально застаріли і малоефективні. Здебільшого прово-