

**Висновки.** Дослідження умов зневоднення етанолу азеотропною ректифікацією в присутності бензинових фракцій показало, що такий процес доцільно проводити на нафтопереробних заводах з використанням низькокиплячих фракцій і компонентів товарних бензинів – стабільних каталізаторів риформінгу. Тоді у нижньому погоні ректифікаційної колони буде концентрат бензину і зневодненого етанолу, який можна у потрібних кількостях додавати при виготовленні товарних бензинів.

1. Томас Дж. Х. *Нефтегазовые технологии*. – 1995. – № 1. – С. 52–53. 2. Прокофьев К.В., Котов С.В., Федотов Ю.И. *Экологически безопасные высокооктановые компоненты автомобильных бензинов* // *Химия и технология топлив и масел*. – 1998. – № 1. 3. Гуреев А.А., Митусова Т.Н., Соколов В.В. и др. // *ХТТМ*. – 1993. – № 1. – С. 4–7. 4. Дутчак В.М., Квітковський Л.М. *Розчинність етилового спирту в бензині* // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 388. – С. 122–125. 5. ТУУ 18.475-98. *Технічні умови “Високооктанова кисневмісна добавка до бензинів”*. 6. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Богомоллова Н.В., Александрова Е.В. *Октаноповышающие добавки к бензинам, позволяющие улучшить экологические и эксплуатационные характеристики топлива* // *2 Междунар. научн.-практ. конф. “Новые топлива с присадками”*: Сб. трудов конф. – СПб.: Академия прикладных исследований, 18–21 июня, 2002. – С. 85–87

УДК 665.591

С.С. Левуш, О.Є. Федевич

Національний університет “Львівська політехніка”

кафедра охорони праці

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ФАКТОРИ ПІД ЧАС ПІРОЛІЗУ Н-ПЕНТАНУ

© Левуш С.С., Федевич О.Є., 2005

**Розраховано температурні залежності вільних енергій утворення н-пентану та продуктів його перетворення в інтервалі температур 900–2000 К. Результати вивчення кінетики піролізу н-пентану зіставлені з результатами розрахунків термодинамічної рівноваги у цій системі.**

**The dependences of values the free energies of the formation n-pentane and products its transformation from temperature at 900-2000 K was calculated. The kinetics of the pyrolysis n-pentane was studied and received results was compared with thermodynamical data.**

**Постановка проблеми.** Для отримання ненасичених вуглеводів (етилену, пропілену, ацетилену) у промисловості використовується високотемпературний піроліз нафтової сировини, зокрема, газового бензину, основним компонентом якого є н-пентан. Термодинамічні та кінетичні аспекти цієї реакції становлять практичний інтерес для вибору умов отримання кожного із олефінових вуглеводів та етилену.

**Аналіз досліджень і публікацій.** Високотемпературний піроліз вуглеводів вивчався багатьма авторами у зв'язку з практичною важливістю цього [1, 2]. Визначені кінетика та механізм процесу для багатьох індивідуальних вуглеводів та їх сумішей. Однак в літературі не подано співставних термодинамічних та кінетичних даних.

**Мета роботи.** Розрахувати вільні енергії утворення н-пентану та основних вуглецевмісних продуктів його піролізу. Вивчити кінетику високотемпературного піролізу н-пентану

**Експеримент, результати та обговорення.** Розрахунки термодинамічних величин проводили для інтервалу температур 900–2000 К за атмосферного тиску. Досліди із вивчення кінетики перетворення н-пентану проводили в інтервалі температур 1100–1400 К за атмосферного тиску в протокових умовах. Реактором були двоканальні фарфорові трубки діаметром 0,75–1,7 мм, розташовані в електropечі з намоткою із платиного дроту. Вихідну суміш пропускали через один з каналів двоканальної фарфорової трубки, в іншому каналі якої знаходилась рухома платино-платинородієва термopара. З метою вирівнювання температурного поля реакційної зони, електропіч складалась із п'яти секцій, в кожній з яких можна було незалежно регулювати струм. Температурний профіль реакційної зони мав вигляд плато з різко падаючими краями. Довжина плато становила ~ 75 % від загальної довжини реакційної зони. Нерівномірність температури на плато не перевищувала  $\pm 5$  К.

Для точнішого розрахунку кінетичних параметрів реакції враховувався перебіг реакції на ділянках нагріву вихідної суміші і охолодження продуктів реакції, згідно з методикою, запропонованою в [3].

Вихідні суміші н-пентану з азотом готували в металевій ємності об'ємом 160 л. Концентрація н-пентану в сумішах знаходились в межах 0,4–3,8 об. %. Аналіз в н-пентану і продуктів реакції проводили хроматографічно.

На рис. 1 наведено для н-пентану, пентенів, бутілену, пропілену етилену, ацетилену та метану температурні залежності величин вільної енергії  $\Delta Z$  в розрахунку на один атом вуглецю. Як видно, з підвищенням температури термодинамічна стійкість всіх вуглеводів, за винятком ацетилену, зменшується. При цьому збільшується відносна стійкість ненасичених вуглеводів порівняно з н-пентаном. За високих температур (~1350 К) величина вільної енергії утворення ацетилену менша, ніж пентану та олефінових вуглеводів, що свідчить про можливість утворення  $C_2H_2$  із них.

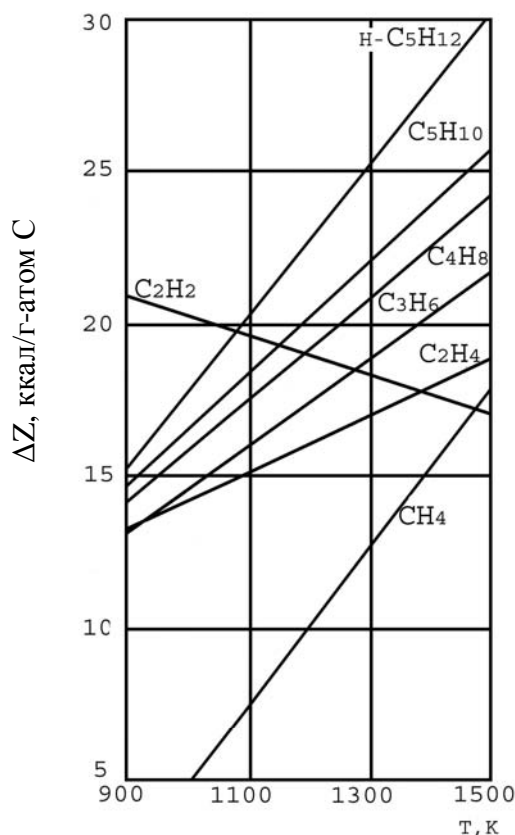


Рис. 1. Залежність вільної енергії утворення деяких вуглеводів з елементів від температури

На рис. 2 наведено розраховані термодинамічно рівноважні виходи основних продуктів термічного перетворення н-пентану за різних температурних умов та тисків. Розрахунок проводився для системи: н-пентан-пентан-бутен-пропілен-етилен-ацетилен-метан-водень.

Із даних рис. 2 видно, що максимальний вихід етилену досягаються за температури 900–1100 К і становить 85–90 молів на 100 молів н-пентану. З підвищенням температури вихід етилену зменшується, а вихід ацетилену зростає. У температурному інтервалі 1150–1300 К співвідношення етилен : ацетилен близьке до 1:1. Сумарний вихід  $C_2H_4$  та  $C_2H_2$  в цьому температурному інтервалі становить ~140 молів на 100 молів н-пентану. За температур вище 1800 К основним вуглецевим продуктом є ацетилен.

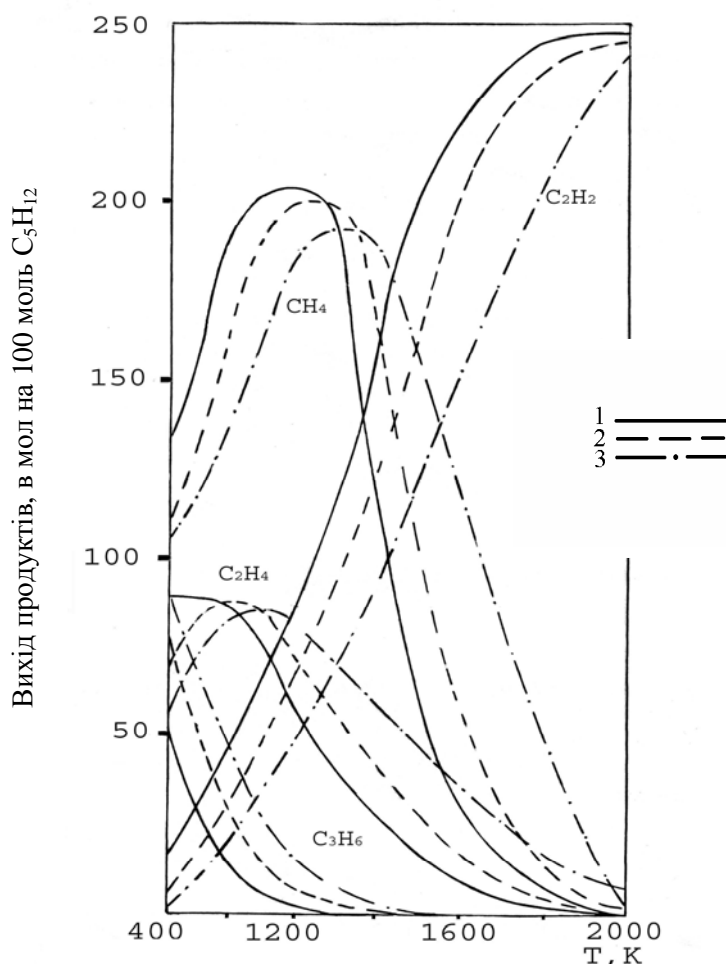


Рис. 2. Рівноважні виходи продуктів термічного розпаду н-пентану при різних умовах:  
 1 –  $P = 1 \text{ ата}$ ,  $n\text{-}C_5H_{12} = 10 \text{ об. \%}$ ; 2 –  $P = 10 \text{ ата}$ ,  $n\text{-}C_5H_{12} = 100 \text{ об. \%}$ ;  
 3 –  $P = 10 \text{ ата}$ ,  $n\text{-}C_5H_{12} = 10 \text{ об. \%}$

У разі зменшення загального тиску і парціального тиску н-пентану у вихідній суміші зростають рівноважні виходи етилену, ацетилену та метану, за рахунок зменшення виходів вищих етиленових вуглеводнів.

Отже, термодинамічно можливо отримувати значні виходи найважливіших для хімічного синтезу етилену і ацетилену піролізом парафінових вуглеводнів в інтервалі температур 1200–1800 К. Оскільки ненасичені вуглеводні в умовах високих температур нестійкі, то вихід їх, в остаточному рахунку, визначається співвідношенням швидкостей їх утворення і витрати.

На рис. 3 наведено кінетичні криві термічного перетворення н-пентану та виходів продуктів піролізу: етилену, пропілену, метану та ацетилену в інтервалі температур 1123–1373 К при атмосферному тиску і вихідній концентрації н-пентану 3,4 об. %.

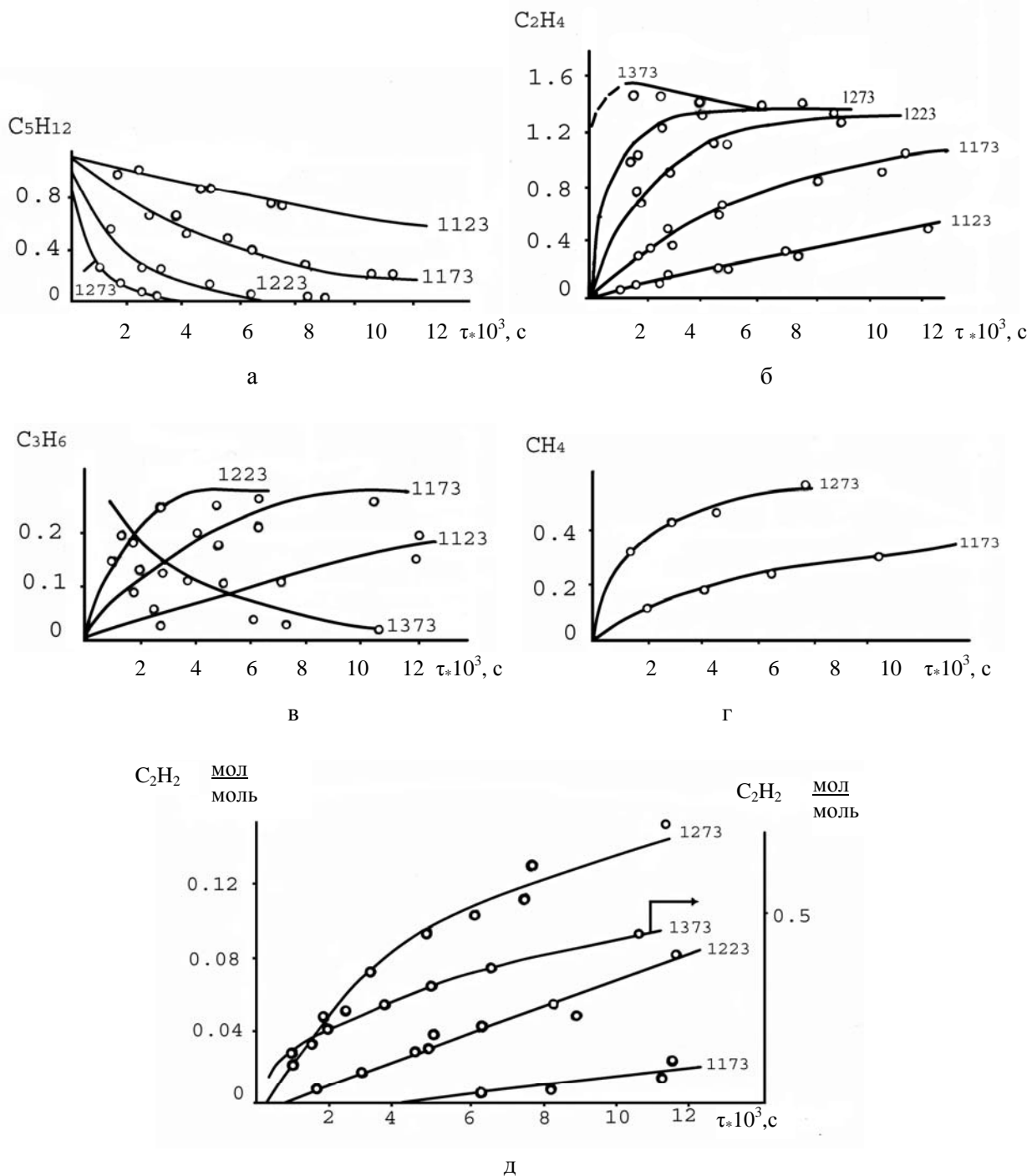


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення *n*-пентану (а), і виходів етилену (б), пропілену (в), метану (г) та ацетилену (д) в інтервалі температур 1123–1373 К при атмосферному тиску і вихідній концентрації *n*-пентану 3,4 об. %

Як видно, в досліджуваному інтервалі температур основним продуктом піролізу *n*-пентану є етилен, вихід якого зростає із збільшенням температури реакції.

Порівняно з рівноважними термодинамічними даними (рис. 2) вихід етилену, в розрахунку на проредагований *n*-пентан за температури 1123 К і часі реакції 12 мс., вищий на ~20 %. Із зростанням температури цей показник суттєво збільшується. Так, за температури 1373 К перевищення реальних результатів над термодинамічно-рівноважними становить близько 400 %. Зі збільшенням конверсії вихідного вуглеводню за фіксованої температури спостерігається аналогічна тенденція, однак її вплив не такий суттєвий, як при зміні температури.

Як видно з рис. 3, ацетилен за низьких температур в початковий період реакції утворюється в незначних кількостях, що якісно узгоджується з результатами, отриманими на основі термодинамічних даних. З підвищенням температури та конверсії *n*-пентану вихід ацетилену зростає. За температури 1373 К і часу реакції 12 мс. вихід ацетилену становить ~50 молів на 100 молів прореагованого *n*-пентану, що перевищує величину, отриману на основі термодинамічних розрахунків більше ніж вдвічі.

Термодинамічно-рівноважні виходи пропілену якісно узгоджуються з експериментальними даними. Вихід пропілену в дослідженому інтервалі температур зменшується з підвищенням температури та конверсії *n*-пентану.

**Висновки.** У результаті термодинамічних та кінетичних досліджень отримані результати, які свідчать про якісне узгодження термодинамічних та кінетичних даних при піролізі вуглеводнів бензинового ряду. Однак висновок про реальні виходи бажаних продуктів реакції та оптимальні умови для досягнення цих виходів можна зробити лише на основі кінетичних даних процесу піролізу.

1. Степухович А.Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1965. 2. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 365 с. 3. Абаджев С.С., Шевчук В.У. Определение кинетических параметров реакций из экспериментов в неизотермических условиях // Журн. физ. хим. – 1965. – № 39. – С. 2055–2057.

УДК 541.128.13

І.Д. Іваськів, В.М. Жизневський, О.О. Мацьків, В.В. Івасів  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ОКИСНЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТУ НА Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> КАТАЛІЗАТОРІ, ПРОМОТОВАНОМУ НІТРАТОМ КАЛЬЦІЮ

© Іваськів І.Д., Жизневський В.М., Мацьків О.О., Івасів В.В., 2005

Досліджено окиснювальний амоніліз *трет*-бутилового спирту на Fe–Te–Mo–O<sub>x</sub> каталізаторі, промотованому Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Встановлено вплив складу каталізатора та умов проведення процесу на конверсію реагентів, вихід та селективність утворення продуктів реакції. Визначено оптимальний каталізатор та оптимальні умови проведення процесу.

Oxidative ammonolysis of *tret*-butyl alcohol on the Fe-Te-Mo-O<sub>x</sub> catalyst promoted by Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> has been investigated. The effect of catalyst's composition and conditions of carrying out of the process on conversion of the reagents, yield and selectivity of formation of methylvinylketon has been determined. Optimal catalyst and optimal conditions of carrying out of the process have been found.

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Виробництво метакрилатних мономерів і полімерних матеріалів на їхній основі займає одне з головних місць у хімічній промисловості будь-якої промислово розвинутої країни світу. Відомо, що полімерні метакрилатні матеріали характеризуються доброю прозорістю, механічною міцністю, здатністю пропускати УФ-випромінювання. Тому вони широко використовуються у різних галузях промисловості. До того ж є тенденція до постійного збільшення їх виробництва, яке сьогодні гальмується дефіцитом вихідної сировини. Найперспективнішим, екологічно безпечним та економічним методом синтезу метакрилатних мономерів вважається двостадійний газофазний процес окиснення ізобутилену (*трет*-бутанолу (ТБС)) спочатку до метакролеїну (МА), а потім до метакрилової кислоти (МАК).