

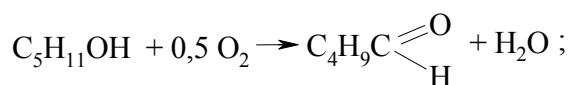
Утилізація ізоамілового спирту – побічного продукту отримання етанолу

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, І.В. Мошковська, О.О. Мацьків

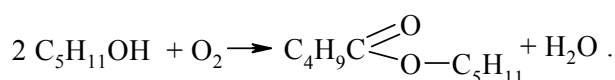
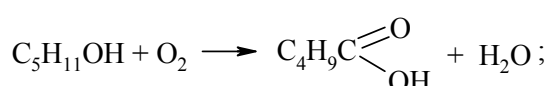
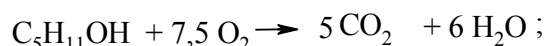
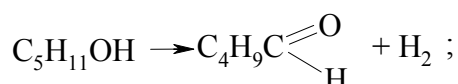
Національний університет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, вул. Степана Бандери, 12; факс: (0322) 74-43-00

Досліджено окиснення ізоамілового спирту в ізовалеріановий альдегід на гетерогенних оксидних Fe–Te–Mo–O_x-катализаторах, промотованих BaCl₂. Встановлено оптимальну за виходом альдегіду концентрацію промотору та оптимальні умови здійснення процесу.

Під час отримання етилового спирту бродінням крохмальної або цукристої сировини як побічний продукт утворюється так звана сивушна олія, основним компонентом якої (до 53 %) є ізоаміловий спирт (ІАС). На нашу думку, найраціональнішим методом утилізації є його окиснення в ізовалеріановий альдегід (ІВА) на відповідних оксидних або металевих катализаторах у газовій фазі. Окиснення цього спирту на срібному катализаторі, нанесеному на пемзу або синтетичний носій з невеликою питомою поверхнею ($S_n < 3 \text{ м}^2/\text{г}$), досліджено в працях [1, 2]. Показово, що за температури 723–773 К відбуваються такі реакції:



термічного дегідрування:



У результаті перебігу цих реакцій, за наведених вище порівняно високих температур, вихід бажаного продукту (ІВА) є низьким – 60 % на пропущений спирт. Промотування Na₂O (до мол. частки 1 %) срібного катализатора, нанесеного на синтетичний носій, підвищує вихід альдегіду до 70 %.

Досліджений нами Fe:Te:Mo [1:0,85:1 (ат.)] оксидний катализатор мав порівняно вищу ефективність у процесах окиснення спиртів до альдегідів. Наприклад, при окисненні ізоамілового спирту на цьому катализаторі за температури 463–533 К (рис. 1) утворювалися ізоаміловий альдегід (ІМА), ізобутан і продукти повного окиснення. Метакролеїн (МА) утворювався за вищої температури (553 К). Максимальну селектив-

ність за ІМА (69 %) спостерігали в умовах досліджень при 493 К, а за ізобутиленом (39 %) – при 583 К. Селективність за ІМА та ізобутиленом знижувалась в результаті їх перетворення в МА, селективність за останнім поступово збільшувалась з підвищенням температури і досягала максимуму (66 %) при 643 К. Зниження селективності за МА при $T > 643 \text{ К}$ пояснюється його доокисненням до оксиду вуглецю і вуглекислого газу, селективність за якими при 673 К становила 14 %. Отже, дослідження показали, що для отримання максимального виходу ІМА реакцію необхідно здійснювати за помірних температур 470–500 К, а якщо потрібно отримати МА, то за вищих – 640–650 К. Для підтвердження того, що ІМА в результаті окиснювального дегідрування може перетворюватися в МА, вивчено окиснення першого на Fe–Te–Mo–O_x-катализаторі [1]. Встановлено, що за температури $\geq 523 \text{ К}$ крім інших продуктів утворювався також і МА, його концентрація поступово збільшувалася із зростанням температури.

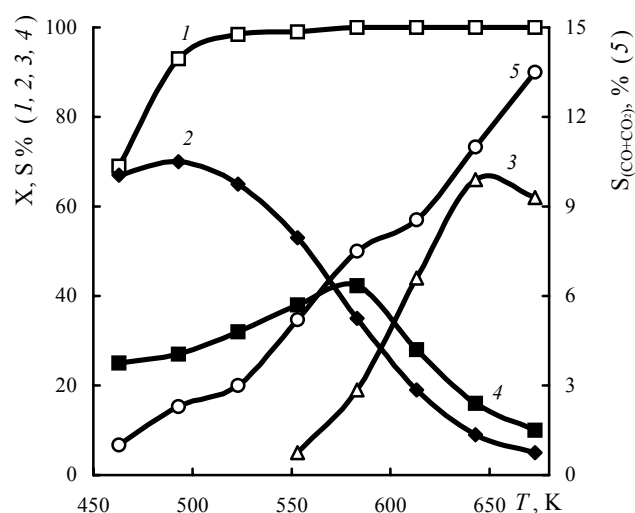


Рис. 1. Окиснення ізоамілового спирту на Fe:Te:Mo (1:0,85:1) оксидному катализаторі. Проточна установка з імпульсною подачею реакційної суміші мол. частки 4 % ІАС у повітрі; об'єм імпульсу – 5,5 см³, швидкість потоку – 0,56 см³/с, час контакту – 2,4 с. Позначення 1–5 відповідно конверсія ІАС, селективність за ізоаміловим альдегідом, метакролеїном, ізобутиленом, CO + CO₂

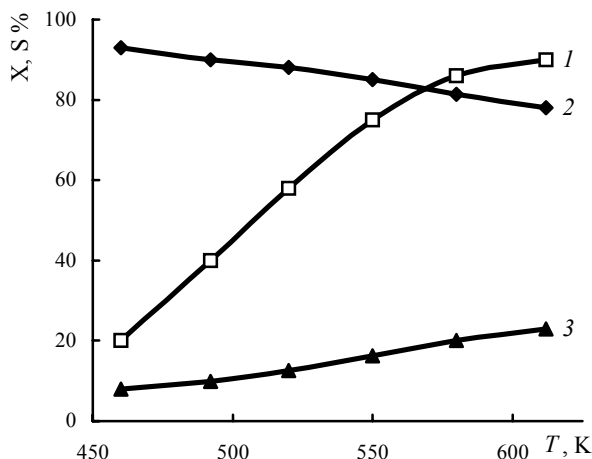


Рис. 2. Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при $\tau_k = 2,4$ с на непрототованому Fe–Te–Mo–O_x катализаторі. Концентрація спирту в повітрі становить 6 % мол. частки; об'єм імпульсу – 5,5 см³, швидкість потоку – 0,56 см³/с. Позначення: 1 – конверсія спирту, 2 – селективність за ІВА, 3 – селективність за CO + CO₂

Мета роботи – утилізація ІАС, побічного продукту одержання етанолу.

Матеріали і методи дослідження

Дослідження виконано у проточній системі зі стаціонарним шаром катализатора, з імпульсною подачею реакційної суміші (мол. частка ІАС у повітрі 5 %) й повним хроматографічним аналізом продуктів реакції. Методи приготування катализаторів і проведення аналізів описано у праці [2].

Результати досліджень та їх обговорення

Отримані дані на непрототованому Fe–Te–Mo–O_x-катализаторі наведено на рис. 2. В умовах досліджень за температури до 613 К основними продуктами є ІВА і CO + CO₂. За максимальної температури досліджень (613 К) конверсія ІАС становила 90 %. Селективність за ІВА поступово знижувалася від 93 до 78 % за рахунок утворення оксиду вуглецю і вуглекислого газу у разі підвищення температури від 463 до 613 К. У нашій праці [3] доведено, що невелика добавка BaCl₂ значно поліпшує каталітичні властивості Fe–Te–Mo–O_x-катализатора в реакціях окиснювального перетворення ізобутану та *n*-бутену. Тому ми дослідили вплив цього промотору на ефективність вищенаведеного катализатора в реакції окиснення ІАС. Отримані результати наведено на рис. 3–5. Видно, що промотор значно поліпшив каталітичні властивості вихідного катализатора. Підвищилися як його активність, так і селективність утворення ІВА. Так, на непрототованому катализаторі при 613 К конверсія спирту при $\tau_k = 2,4$ с становила 90 %, а на прототованих повне перетворення спирту в

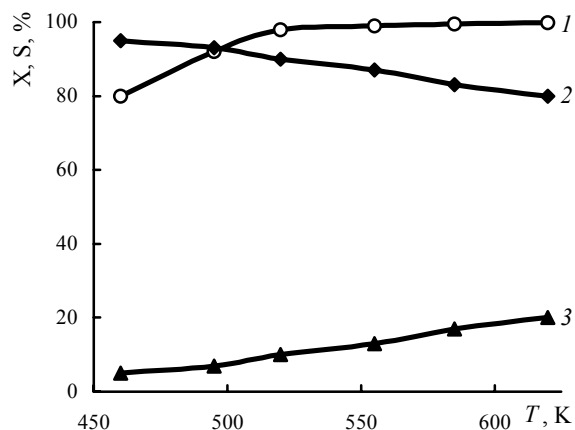


Рис. 3. Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при $\tau_k = 2,4$ с на прототованому BaCl₂ катализаторі Fe–Te–Mo–O_x з відношенням Ba/Mo = 0,05

аналогічних умовах процесу отримано на катализаторі з відношенням BaCl₂/Mo = 0,05 при $T = 540$ К (рис. 3), а з відношенням BaCl₂/Mo = 0,1 – при 490 К (рис. 4). Встановлено, що подальше збільшення концентрації BaCl₂ в катализаторі значно погіршує його ефективність у дослідженому процесі. Для прикладу, на катализаторі з відношенням BaCl₂/Mo = 0,5 100%-ва конверсія спирту була досягнута лише при 610 К в аналогічних із попередніми умовах процесу, а селективність за ІВА становила 85 %. Це на 8 % менше, ніж на кращому за виходом ІВА катализаторі (BaCl₂/Mo = 0,1).

З отриманих результатів досліджень впливу температури і часу контакту на конверсію ІАС і селективність за ІВА на цьому оптимальному за виходом ІВА катализаторі (рис. 5) видно, що оптимальними умовами слід вважати $T = 493$ К, час контакту – 2,4 с. За цих умов вихід ІВА на поданий спирт становив 96 % (конверсія – 100 %, селективність за ІВА – 96 %, рис. 5). З наведених результатів досліджень впливу температури і часу контакту на конверсію спирту та селективність за ІВА видно, що зі збільшенням температури і часу контакту конверсія спирту зростала, а селективність за ІВА знижувалася за рахунок доокиснення альдегіду та окиснення спирту до оксиду вуглецю і вуглекислого газу.

Якщо порівняти вихід ІВА на дослідженому нами катализаторі з результатами, отриманими на срібному катализаторі [1, 2], то видно, що як вихідний Fe–Te–Mo–O_x-катализатор, так і катализатори, прототовані BaCl₂, є ефективніші у цьому процесі.

По-перше, значно знижувалася температура процесу – оптимальна на катализаторі, прототованому BaCl₂ (BaCl₂/Mo = 0,1), 493 К, а на срібному – 723–773 К; по-друге, відбувався значно більший вихід ІВА: 96 % на дослідженому катализаторі проти 60 % на срібному та 70 % на срібному, прототованому 1 % мол. частки Na₂O.

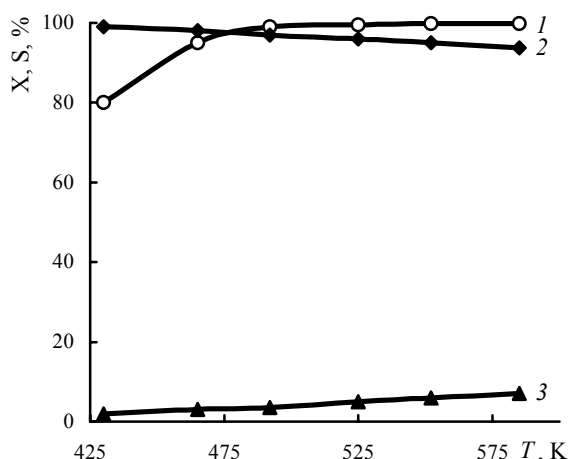


Рис. 4. Вплив температури на конверсію ІАС і селективність за ІВА при $\tau_k = 2,4$ с на промотованому BaCl_2 катализаторі з відношенням $\text{Ba}/\text{Mo} = 0,1$

Вплив промотуючої домішки BaCl_2 на каталітичні властивості катализатора ми пояснюємо тим, що лужноземельний елемент блокує сильні кислотні центри поверхні, на яких здійснюється незворотна хемосорбція реагуючого субстрату з утворенням продуктів повного окиснення, тобто підвищується селективність процесу, що видно з порівняння результатів, отриманих на непромотованому (рис. 2) і на промотованих (рис. 3, 4) катализаторах. Підвищення селективності промотованих катализаторів пояснюємо тим, що введений промотор створює нові активні центри активації кисню на катіоні Ba^{2+} , а також додаткові активації спирту аніонами Cl^- , що вводяться у склад катализатора. Відомо, що BaCl_2 є порівняно термостабільною речовиною в умовах реакції, його температура топлення становить 1233 К [4].

Зниження активності катализатора за високих концентрацій промотору, очевидно, пов'язано з тим, що останній блокує і центри помірної кислотності поверхні, на яких відбуваються реакції парціального окиснення субстрату.

Отже, досліджений $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатор, промотований BaCl_2 ($\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$), можна використати для утилізації ІАС окисненням до ІВА, який використовується в фармацевтичній та парфумерній промисловості.

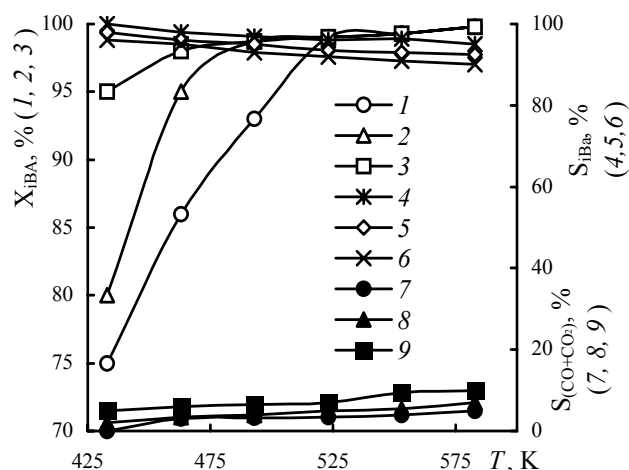


Рис. 5. Вплив температури і часу контакту на конверсію ІАС (1–3) і селективність за ІВА (4–6) на катализаторі з відношенням $\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$. Концентрація спирту в повітрі становить 6 % мол. частки; об'єм імпульсу – $5,5 \text{ см}^3$, швидкість потоку – $0,56 \text{ см}^3/\text{с}$. Позначення: 1, 4, 7 – $\tau_k = 1,2$ с; 2, 5, 8 – $\tau_k = 2,4$ с; 3, 6, 9 – $\tau_k = 3,6$ с, 7–9 – селективність за $\text{CO} + \text{CO}_2$

Висновки. Запропоновано ефективний катализатор для окиснення ІАС до ІВА з виходом останнього 96 % на пропущений спирт. Досліджено вплив промотору BaCl_2 на каталітичні властивості $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализатора. Встановлено оптимальну концентрацію промотору в катализаторі, що дорівнює $\text{BaCl}_2/\text{Mo} = 0,1$. Вивчено вплив температури та часу контакту на конверсію ІАС й селективність за альдегідом. Встановлено оптимальні умови процесу, в яких конверсія спирту дорівнює 100 %, а селективність за ІВА – 96 %.

1. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Павлишин Ю.І., *Катализ і нафтохімія*, 2003, (12), 74–77.
2. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В., *Журн. физ. химии*, 1999, **73** (8), 1366–1370.
3. Жизневський В.М., Гуменецкий В.В., Бажан Л.В. и др., *Вопр. химии и хим. технологий*, 2001, (3), 53–57.
4. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф., *Краткий справочник по химии*, Киев, Наук. думка, 1987.

Надійшла до редакції 15.06.2005 р.

Утилізація ізоамилового спирта – побочного продукта получения етанолу

В.М. Жизневский, В.В. Гуменецкий, И.В. Мошкова, О.О. Мацькив

Национальный университет "Львівська політехніка",
Україна, 79013 Львів, ул. Степана Бандеру, 12; факс: (0322) 74-43-00

Исследовано окисление изоамилового спирта в изовалериановый альдегид на гетерогенных оксидных $\text{Fe}-\text{Te}-\text{Mo}-\text{O}_x$ -катализаторах, промотированных BaCl_2 . Установлена оптимальная по выходу альдегида концентрация промотора и оптимальные условия проведения процесса.

Utilization of isoamylic alcohol as an ethanol production by-product

V.M. Gyznevskiy, V.V. Humenetskiy, I.V. Moshkovska, O.O. Mackiv

*The National University "Lvivska Polytechnica",
S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine; Fax: (0322) 74-43-00*

Isoamylic alcohol formation into isovalerianic aldehyde over heterogeneous Fe–Te–Mo–O_x catalysts promoted with BaCl₂ was investigated. An optimal concentration of promoter in terms of aldehyde output and optimal process conditions were established.

Реклама Киселева