

Список літератури: 1. *Лукіна О. А.* Фракціонування пальмової олії / *О. А. Лукіна, В. К. Тимченко, А. П. Мельник* // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: Програма і матеріали 70-ї наукової конференції молодих вчених, аспірантів і студентів, 20 – 21 квітня 2004 р. Київ: у 3-х ч. – К.: НУХТ, 2004. – Ч. 2. – С. 40. 2. *ДСТУ 4306:2004.* Олія пальмова. Загальні технічні умови. – Введ. 2005-07-01. – К.: Держпотребстандарт, 2005. – 13 с. 3. *ДСТУ 4439:2005.* Стеарин пальмовий. Загальні технічні умови. – Введ. 2006-07-01. – К.: Держпотребстандарт, 2006. – 20 с. 4. *ДСТУ 4438:2005.* Олеїн пальмовий. Загальні технічні умови. – Введ. 2006-07-01 – К.: Держспоживстандарт, 2006. – 18 с. 5. *Кухта В. Г.* Розвиток вітчизняного ринку маргаринової продукції та модифікованих жирів / *В. Г. Кухта* // Маркетинг в Україні. – Київ: УАМ, 2005. – № 1 (29). – С. 11-17. 6. *Kreulen H. P.* Fractionation and winterization of edible fats and oils / *H. P. Kreulen* // JAOCs, 1976. – Vol. 53. – No. 6. – P. 393 – 396. 7. *Меламуд Н. Л.* Из опыта переработки пальмового масла / *Н. Л. Меламуд, А. А. Шмидт* и др. – М.: ЦНИИТЭПП, 1976. – 46 с. 8. *Шумейко В. М.* Маркетинговий менеджмент експортного потенціалу олійно-жирового комплексу України / *В. М. Шумейко* // Механізм регулювання економіки. – Суми: СДУ, 2009. – № 4. – Том 2. – С. 177-184. 9. *ДСТУ 4463: 2005.* Маргарини, жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування. – Введ. 2007-01-01 – К.: Держспоживстандарт, 2006. – 42 с. 10. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / *А. А. Абрамзон.* – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с. 11. *Мельник А. П.* Методические указания к лабораторной работе «Метод определения межфазного натяжения по объему капли, отрывающейся от конца капилляра» / *А. П. Мельник, В. И. Корх.* – Харьков: ХПИ, 1985. – 14 с.

Надійшла до редколегії 22.01.2013

УДК 665.353.3

Фракционирование пальмового масла с использованием детергентов/ Литвиненко Е. А. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. – № 4 (978). – С. 121-125. – Бібліогр.:11 назв.

В статті проаналізовано сучасний стан технології фракціонування масел і жирів. Досліджено фракціонування пальмового масла кристалізацією в розплаві, яке удосконалено використанням водних розчинів поверхностно-активних речовин на стадії розділення фракцій. В лабораторних умовах отримано чотири фракції пальмового масла і досліджено їх фізико-хімічні показники, жирно-кислотний склад і вміст твердих триацилгліцеринів.

Ключевые слова: пальмове масло, кристалізація, олеїн, стеарин, суперолеїн, стеарин м'який, поверхностно-активні речовини.

The modern state of fractionating technology of oils and fats is analysed in the article. Fractionating of palm-oil by crystallization in fusion, that is improved by the use of water solutions of surface-active substances on the stage of division of factions, is investigated. A four factions of palm-oil are got in laboratory terms and their physical and chemical indexes, fat-acid composition and maintenance of hard threeacilglycerins, are investigated.

Keywords: palm-oil, crystallization, olein, stearin, superolein, stearin soft, surface-active substances.

УДК 66.074

И. В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»;

Ю. М. ГАРБУЗ, студент, НТУ «ХПІ»;

Т. Б. НОВОЖИЛОВА, доц., НТУ «ХПІ»

ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

В данной работе приведены результаты экспериментов по выбору высокоэффективных катализаторов с пониженным газодинамическим сопротивлением для окисления

© **И. В. ХИТРОВА, Ю. М. ГАРБУЗ, Т. Б. НОВОЖИЛОВА**, 2013

бензапирена в присутствии оксидов азота, оксидов углерода, сероводорода, углеводородов, содержащихся в газах, отходящих от установки переработки нефтяных отходов с целью получения битума.

Ключевые слова: окисленные битумы, бензапирен, полициклические ароматические углеводороды, газовые выбросы, каталитическая очистка, многокомпонентные оксидные катализаторы, двухслойные катализаторы, палладий, платина.

Вступление

Проблема загрязнения атмосферы вредными выбросами промышленных производств в последнее время становится все более актуальной. Предприятия нефтеперерабатывающего комплекса, а особенно битумные установки, вносят значительный вклад в загрязнение атмосферного воздуха вредными веществами, среди которых наиболее опасным является бензапирен, обладающий канцерогенным действием и стимулирующий образование злокачественных опухолей. Этот углеводород имеет 1-ый класс опасности. Поэтому проблема обезвреживания выбросов, содержащих канцерогенные вещества, является актуальной.

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементный состав битумов примерно следующий [% (масс.)]: углерода 80–85, водорода 8,0–11,5, кислорода 0,2–4,0, серы 0,5–7,0, азота 0,2–0,5.

В данной работе рассматривается технология получения окисленных битумов, которая заключается в окислении нефтяных остатков (в данной работе соляра) кислородом воздуха без катализатора при температуре 230–300 °С с подачей 0,84–1,40 м³/мин (или 0,014–0,0233 м³/с) воздуха на 1 т битума при продолжительности цикла до 12 ч.

Цель исследования, постановка проблемы

На битумных установках, основанных на процессе окисления остатков нефтепереработки воздухом, имеется ряд реальных и потенциальных источников загрязнения окружающей среды. Газы, выходящие из окислительного аппарата, являются одним из основных источников загрязнения воздушного бассейна, связанных с работой нефтеперерабатывающих заводов. Они состоят из азота, кислорода, оксидов углерода, углеводородов и их кислородных производных, а также водяных паров, образующихся при окислении углеводородного сырья и в результате подачи воды (или водяного пара) в газовое пространство окислительного аппарата. Состав отходящих газов представлен в таблице.

Таблица – Состав отходящих газов, образующихся при производстве битумов

Компонент газа	Содержание, мг/м ³
Кислород	663,5
Оксид азота	15,0
Диоксид азота	20,0
Оксид углерода	6000,0
Сероводород	22,7
Углеводороды C ₁ – C ₃	122,9
Углеводороды C ₄ – C ₆	864,0
Изомасляный альдегид	27,8
n-Масляный альдегид	27,4
Ацетон	13,2
Углеводороды C ₁₂ – C ₁₉ (полициклические ароматические)	50,1
Бензапирен	0,4956

Как видно из таблицы, рассматриваемые выбросы содержат довольно много вредных примесей, наиболее опасными из них являются полициклические ароматические углеводороды, особенно бензапирен. Концентрация бензапирена в газе превышает ПДК примерно в 500000 раз, следовательно, особое внимание необходимо обратить на очистку газа от бензапирена.

Обычно перед термическим обезвреживанием газы окисления пропускают через скруббер с водяным или газойлевым орошением. При этом конденсируется основное количество органических соединений и водяные пары. На сжигание в печь направляют несконденсировавшиеся продукты. Такая схема связана с образованием сточных вод, особенно при подаче в колонну воды или водяного пара, с получением обводнённого соляра, который трудно затем утилизировать, и коррозией тех участков газового тракта, где температура снижается и происходит конденсация водяных паров.

Для устранения указанных недостатков целесообразно производить сжигание всего объёма газов окисления, однако наличие большого количества водяных паров в них, естественно затрудняет сам процесс сжигания.

Наиболее рационально борьба с вредными выбросами производства битумов может быть осуществлена, когда исключена подача воды и водяного пара в газовое пространство окислительного аппарата (для уменьшения взрывоопасных концентраций кислорода).

Необходимость подачи воды непосредственно в окислительный аппарат (для обеспечения «теплосъёма») устраняется путём использования системы теплообменников, через которые, охлаждаясь, циркулирует окисляемый битум. Необходимость введения водяного пара в газовое пространство окислительного аппарата устраняется в случае применения эффективных окислительных аппаратов, обеспечивающих достаточно полное потребление кислорода воздуха или окисление при температурах не выше 250°C.

Однако метод термического обезвреживания является неприемлемым, так как при его использовании не достигается ПДК по бензапирену и некоторым другим полициклическим ароматическим углеводородам. К тому же на выходе из топки при охлаждении происходит поликонденсация ПАУ с повышенным содержанием бензапирена, большим чем на входе. Поэтому необходимо использовать каталитический метод очистки отходящих газов.

Цель данной работы состоит в подборе высокоэффективных катализаторов с пониженным газодинамическим сопротивлением для окисления бензапирена в присутствии оксидов азота, оксидов углерода, сероводорода, углеводородов, содержащихся в газах, отходящих от установки переработки нефтяных отходов с целью получения битума.

Материалы исследований

Как показали проведенные исследования, окисление большинства соединений легко протекает на наиболее активном Pt-катализаторе, где благодаря высокой прочности связи С – М облегчены процессы разрыва С–Н-связи, а также на Pd-катализаторе, где легко идет активация связей С=C и С≡С. По воздействию на активацию сложных полициклических ароматических соединений Pd также приближается к Pt. Применение смешанных низкопроцентных катализаторов, в которых возможно разделение функции между элементами в активации органических компонентов одними элементами (Pt, Pd), а кислорода – другими элементами

переменной валентности, дает возможность значительно сократить расход благородных металлов в катализаторах очистки газов.

Представляется, что наиболее перспективным направлением в области полного окисления низких концентраций углеводородов в выбросных газах является создание двух- и многокомпонентных оксидных катализаторов регулярного строения, в которых благодаря ионному состоянию металлов в твердых растворах легко протекают электронные переходы. Это подтверждается имеющимися в литературе данными по применению хромитов меди, кобальта и других металлов, которые подтверждают их высокую эффективность и, что не менее важно, устойчивость к ядам и к действию реакционной среды, а также стабильность при длительной работе.

Индивидуальные оксидные катализаторы, как правило, подвержены значительному влиянию реакционной среды и температуры, следствием чего является их превращение в новые соединения с носителем (алюминаты меди), а также фазовые сульфаты, хлориды металлов, которые могут распадаться только при высоких температурах, что снижает эффективность оксидов в присутствии ядов в процессах полного окисления.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что рассматриваемые выбросы от установки получения окисленных битумов имеют достаточно разнообразный состав с большим количеством вредных примесей. Соответственно поиск катализатора, на котором может происходить 100 %-ая очистка от всех вредных компонентов газа, является весьма сложной задачей.

Проведенные исследования показали, что наиболее целесообразно применение двухслойных катализаторов. Послойная загрузка имеет ряд преимуществ. Во-первых, она позволит уменьшить отравление сероводородом дорогого катализатора, содержащего металл платиновой группы. Во-вторых, такая загрузка снижает температуру начала окисления углеводородов и СО. В-третьих, применение двухслойной загрузки повышает степень окисления органических соединений и способствует восстановлению оксидов азота. В-четвертых, так как на практике чаще всего в качестве первого слоя применяется оксидный катализатор, то такая загрузка позволяет существенно удешевить процесс очистки.

В качестве первого слоя катализатора предлагается использовать оксидный медно-хромовый (Cu 50%, Cr 19%) на Al_2O_3 . Выбор данного катализатора обусловлен рядом причин. Во-первых, оксидно-медно-хромовые катализаторы используются для защиты палладиевого или платинового контакта от отравления H_2S .

Возможность периодической регенерации оксидно-медно-хромового катализатора при отравлении послужили основанием для использования его в качестве первого слоя в промышленных установках каталитической очистки газов. Cu-Cr – оксидные катализаторы нашли широкое практическое применение при очистке выбросных газов от примеси СО, что обусловлено, в первую очередь, их высокой механической прочностью [1] при очень высокой каталитической активности: при температуре 250–350 °С и объемной скорости до 52000–72000 ч⁻¹ достигается практически полная очистка воздуха от СО [2]. Активность медно-хромовых катализаторов существенно зависит от природы носителя, используемого при их приготовлении [3]. Максимальное повышение каталитической активности, отнесенной к 1 г активного вещества, наблюдается у медно-хромовых катализаторов, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$. Высококонцентрированный алюмо-медно-хромовый катализатор при температуре выше 200 °С не уступает платиновому [4].

В качестве второго слоя представляется целесообразным использование палладиевого катализатора, нанесенного на Al_2O_3 . Наиболее целесообразным является использование низкопроцентного Pd-катализатора с низким содержанием палладия (П-2; 0,05 % Pd), который после продолжительных исследований в лабораторных условиях обеспечивает при температуре 470–500 °С полное окисление. Каталитическая активность низкопроцентных палладиевых катализаторов меняется приблизительно на порядок в зависимости от применяемого носителя и максимальна на $\gamma-Al_2O_3$. Важной особенностью низкопроцентных палладиевых катализаторов является то, что их активность практически не зависит от перегревов до 600–650 °С. К тому же низкопроцентные палладиевые катализаторы обладают большей термической устойчивостью, чем нанесенные медно-хромовые катализаторы.

По эффективности очистки сложных газовых смесей от углеводородов на первый план выходит катализатор П-5, от диоксида серы – П-4, CO легко окисляется на всех изученных катализаторах.

Данные о высокой стойкости низкопроцентных Pt и Pd катализаторов свидетельствуют о том, что связывание ядов с катализатором во многом определяется состоянием элементов катализатора. Стабилизация металлов платиновой группы в низковалентном состоянии на поверхности носителя повышает стойкость контактов к действию ядов. При поисках стойких к действию SO_2 катализаторов окисления CO обнаружено, что активность возрастает с уменьшением температуры распада образующихся сульфатов [5]. Стабильность сульфатов уменьшается с увеличением валентности катионов. Можно предположить, что регенерации легче поддаются контакты, низковалентные катионы которых легче окисляются кислородом. Показано, что добавки благородных металлов к оксидам благоприятствуют этому процессу, что повышает стойкость контактов к ядам. Возможно, это основная причина повышения стойкости к ядам смешанных низкопроцентных палладиевых катализаторов серии «П».

Результаты исследования

На основании вышеизложенного проведем сравнение следующих контактов:

- оксидно-медно-хромового (ИКТ-12-8 с содержанием Cu 50 %, Cr 19 %);
- низкопроцентного палладиевого (П-2 с содержанием Pd 0,05 %);
- платинового (ШПК-2 с содержанием Pt 0,2 %).

На рисунке представлено сравнение эффективности очистки приведенных катализаторов.

Из графика видно, что оксидный катализатор обеспечивает более эффективную очистку от сероводорода и наименьшую эффективность обнаруживает при окислении углеводородов. Низкопроцентный палладиевый катализатор П-2 практически не уступает промышленному катализатору с достаточно высоким содержанием (0,2 %) платины – ШПК-2.

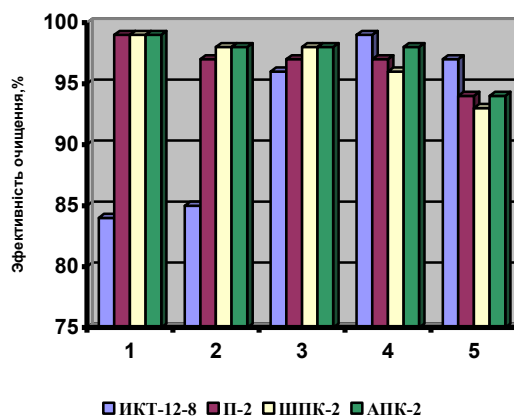


Рис. – Сравнение эффективности очистки газовых выбросов на различных катализаторах: 1 – 3, 4 – бензапирен; 2 – углеводороды; 3 – CO; 4 – NO_x; 5 – H₂S

Вывод

В результате проведенных исследований, в данной работе для очистки выбросов от канцерогенных углеводородов в присутствии оксидов азота, сероводорода и оксида углерода предложено использовать двухслойный катализатор, где в качестве первого слоя располагается оксидный медно-хромовый катализатор ИКТ-12-8, а в качестве второго – низкопроцентный палладиевый катализатор П-2. Применение данного катализатора позволит обезвредить выбросы от битумных, а также от ряда других установок нефтепереработки, до требуемых санитарных норм.

Список литературы: 1. Черных Г. В., Цирюльников П. Г., Поповский В. В. и др. Каталитическая очистка газов. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981, ч. 2, с. 54-61. 2. Ильченко Н. И., Пятницкий Ю. И., Голодец Г. И., Ройтер В. А. Катализ и катализаторы. – К.: Наукова думка, 1970, вып. 6, с. 31-40. 3. Каталитические свойства веществ. Справочник. Под общ. ред. чл. корр. АН УССР Я. Б. Гороховатского – К.: Наукова думка, 1977, т.4, 296 с. 4. Каталитические свойства веществ. Справ. Под общ. ред. акад. АН УССР В. А. Ройтера – К.: Наукова думка, 1976, 1031 с. 5. Матрос Ю. С., Носков А. С., Чумаченко В. А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1991. – 221 с.

Надійшла до редколегії 20.01.2013

УДК 66.074

Выбор катализаторов для обезвреживания многокомпонентных углеводородных смесей/И. В. Хитрова, Ю. М. Гарбуз, Т. Б. Новожилова// Вісник НТУ «ХПИ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПИ», – 2013. - № 4 (978). – С. 125-130. – Бібліогр.: 5назв.

В даній роботі наведені результати експериментів щодо вибору вискоєфективних каталізаторів з низьким газодинамічним опором для окислення бензапірену у присутності оксидів азоту, оксидів вуглецю, сірководня, вуглеводнів, що містяться у газах, які відходять від установки переробки нафтових відходів з метою отримання бітуму.

Ключові слова: окиснені бітуми, бензапірен, поліциклічні ароматичні вуглеводні, газові викиди, каталітична очистка, многокомпонентні оксидні каталізатори, двохшарові каталізатори, палладій, платина.

In the given work the results of experiments at a choice of high performance accelerators with under gasodynamical by resistance for oxidation of benzapiren at the presence of oxides of nitrogen, white damps, hydrogen sulphide, hydrocarbons keeping in gases, processing, emanating from installation, of a petroleum wastage with the purpose of deriving bitumen are indicated.

Key words: oxidated asphalts, benzapiren, polycyclic aromatic hydrocarbons, gas outliers(releases), catalytic clearing multicomponent oxide-coated accelerators, two-layer accelerators, palladium, platinum.

УДК 662.756.7

И. Н. ДЕМИДОВ, д-р.техн. наук, НТУ «ХПИ»;
МУНИРШАВКАТ САДИК, аспирант, НТУ «ХПИ»;
К. В. ГРАНКИНА, студентка, НТУ «ХПИ»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ СОАПСТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В статье показана возможность получения бутиловых эфиров жирных кислот растительных масел, полученных из отходов масложирового производства – соапстоков. Использование гетерогенного катализатора и достаточно простого оборудования позволит получить

© И. Н. ДЕМИДОВ, МУНИРШАВКАТ САДИК, К. В. ГРАНКИНА, 2013