

М. І. Кожушко, А. М. Лудин, В. В. Реутський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## УТИЛІЗАЦІЯ СПИРТОВИХ ВІДХОДІВ

© Кожушко М. І., Лудин А. М., Реутський В. В., 2014

**Розглянуто можливі методи переробки та використання спиртової фракції і сивушної олії – відходів хімічних та бродильних виробництв.**

**Ключові слова:** паливо, спиртова фракція, сивушна олія, цетановий індекс.

**This paper deals with possible methods of processing and use of alcohol and fusel oil fraction – waste chemical and fermentation industries.**

**Key word:** fuel, spirits product, fusel oil, cetane index.

**Постановка проблеми.** Сьогодні актуальною проблемою хімічної промисловості є комплексна переробка сировини та безвідходні технології, що дозволяють зменшити матеріалоемність продукції, її собівартість та підвищити екологічні показники,

Під час окиснення циклогексану одержують широкий спектр побічних продуктів, серед яких значне місце займає спиртова фракція (СФ). В процесі виробництва спирту одержують побічні продукти, серед яких знаходиться сивушна олія (СО). Обидва продукти є спиртовими відходами і мають приблизно однаковий хімічний склад. Більша частина спиртових відходів не має практичного використання, як наслідок актуальною є проблема пошуків нових напрямків використання цих відходів. Тому в статті розглядаються нові способи утилізації відходів процесу окиснення циклогексану – спиртової фракції і спиртового виробництва – сивушної олії для безпосереднього використання з метою покращення якості моторних палив.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [1], що одним з напрямків утилізації спиртових відходів може бути синтез простих ефірів. Також досліджувалось [2–3], що відходи процесу окиснення циклогексану можуть покращувати якість товарного дизельного палива. Одним із напрямків використання спиртової фракції та сивушної олії може бути їх комплексне застосування з метою підвищення якості дизельних палив та бензинів.

**Мета роботи** полягає у вивченні впливу спиртових відходів на октанове число та експлуатаційні властивості бензинів, а також на цетановий індекс та експлуатаційні властивості дизельних палив.

Дослідження проводилися з використанням бензину марки А-78. Для експериментальних досліджень готували суміші зразків бензину (А-78) з добавками сивушної олії (СО) в таких об'ємних пропорціях:

- 1) бензин (95 %) + СО (5 %);
- 2) бензин (92,5 %) + СО (7,5 %);
- 3) бензин (90 %) + СО (10 %).

Проводили перегонку бензину і приготовлених сумішей, під час якої визначали їхній фракційний склад, а саме: температуру початку кипіння, температури википання 10 %, 50 %, 90 %-них точок, (95 %) температуру кінця кипіння. Аналізували одержані фракційні склади та визначали октанові числа для чистого бензину і приготовлених сумішей.

Октанове число (ОЧ) – умовну кількісну характеристику здатності палива до детонації, визначали аналітично-розрахунковим методом. Цей метод передбачає розрахунок ОЧ бензинів

через відомі значення густини ( $\rho_4^{20}$ ) і точок фракційного складу (температури википання 10 % ( $t_{10}$ ) і 90 % ( $t_{90}$ ) бензину). Детонаційну стійкість бензинів за цим методом розраховували за формулою:

$$ОЧ = 1020,7 - 64,86[4\lg(141,5/\rho_4^{20} - 131,5) + 2\lg(1,8 t_{10} + 32) + 1,3\lg(1,8 t_{90} + 32)].$$

Густину бензину та сумішей визначали пікнометричним методом. Молекулярну масу бензину та сумішей визначали за середньою температурою кипіння:

$$t_{cp} = (t_{пк} + t_{10} + t_{50} + t_{90} + t_{кк})/5.$$

Результати експериментальних даних та розрахунків ОЧ для чистого бензину та сумішей бензину з домішками сивушної олії наведені в табл. 1.

Згідно з даними табл. 1 будували графіки залежності ОЧ від концентрації і сивушної олії у бензині.

Таблиця 1

**Результати досліджень для бензину А-78**

Бензин %об.	С.О, %об.	$\rho_4^{20}$	$t_{пк}, ^\circ\text{C}$	$t_{10}, ^\circ\text{C}$	$t_{50}, ^\circ\text{C}$	$t_{90}, ^\circ\text{C}$	$t_{кк}, ^\circ\text{C}$	$t_{cp}, ^\circ\text{C}$	МО	Ч
100 -		0,7680	24	67	114	167	181	111	217	78,3
95	5	0,7718	30	73	113	170	145	107	207	75,04
92,5	7,5	0,7707	30	73	113	165	179	107	219	78,7
90	10	0,7595	30	65	111	169	160	107	207	79,6

Активуєча здатність сивушної олії до підвищення октанового числа проявляється після додавання їх до бензинів в кількості більше 6 % об., причому ця здатність посилюється з підвищенням октанового числа бензинів. При додаванні до бензину 10 % СО, зростає октанове число бензину на 1,5–2 одиниці (рис. 1).

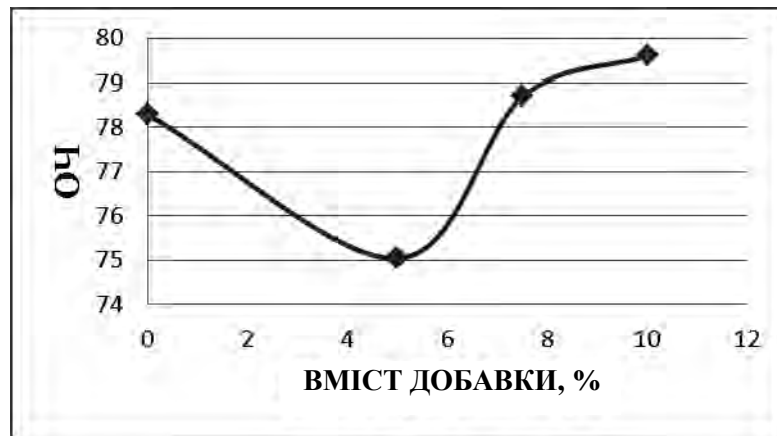


Рис. 1. Залежність ОЧ від конентрації СО (%) у бензині А-78

Для оцінки експлуатаційних властивостей приготованих паливних сумішей аналізували їхній фракційний склад (табл. 1). За результатами аналізу можна зробити такі висновки:

з додаванням СО підвищується температура початку кипіння, що зменшує схильність палива до утворення пароповітряних пробок у системі живлення двигуна;

з додаванням СО температура википання 10 % палива знижується при концентрації СО – 10 % об., що покращує пускові властивості двигуна;

з додаванням СО знижується температура википання 50 % палива, що полегшує його випарювання і тим самим забезпечує можливість плавнішої та стійкішої роботи двигуна;

з додаванням СО знижуються температури кінця кипіння палива, що позитивно впливає на повноту його згоряння, однорідність робочої суміші та рівномірність її подавання в циліндри двигуна.

Подальшим кроком було визначення впливу сивушної олії на показники дизпалива. Для експериментальних досліджень було використано прямогонну фракцію дизпалива після атмосферної перегонки. Готувалися суміші зразків дизпалива з добавками СО в таких об'ємних пропорціях:

- 1) дизпаливо (92 %) + СО (8 %);
- 2) дизпаливо (90 %) + СО (10 %);
- 3) дизпаливо (88 %) + СО (15 %).

Відповідно було проведено перегонку чистого дизпалива. Для утворених сумішей визначалася густина  $\rho_{15}$  пікнометричним методом, кінематична в'язкість  $\nu$  капілярним віскозиметром. Після цього проводилася перегонка дизпалива і приготовлених сумішей, під час якої визначався їхній фракційний склад, а саме: температура початку кипіння, температура википання 10 % і 50 % точок сумішей. Аналізувалися одержані фракційні склади та визначалися цетанові індекси для аналізованих зразків.

Для дизельних палив основними параметрами, що характеризують період затримки займання від стиснення паливо-повітряної суміші, є цетанове число та цетановий індекс (ЦІ) – показник, який використовується в європейських стандартах.

Визначення ЦІ проводилося згідно з ГОСТ 27768-88 (СТ СЕВ 5871-87) методом, що полягає у визначенні густини дизельного палива за 15° С та середньої температури википання 50 % кількості зразка. Цетановий індекс розраховувався за формулою:

$$\begin{aligned} \text{ЦІ} = & 454,74 - 1641,416 \cdot \rho + 774,74 \cdot \rho^2 - 0,554 \cdot t + 97,803 \cdot (\lg t)^2 = 454,74 - \\ & - 1641,416 \cdot 0,8251 + 774,74 \cdot 0,8251^2 - 0,554 \cdot 278 + 97,803 \cdot (\lg 278)^2 = 454,74 - 1354,3323 + \\ & + 507,0116 - 154,012 + 587,919 = 41,3263, \end{aligned}$$

де  $\rho$  – густина дизпалива при 15° С, г/см<sup>3</sup>;  $t$  – температура кипіння 50 % (за обсягом) аналізованої суміші, °С.

Аналогічно визначаємо ЦІ для реакційних сумішей з дизпаливом.

Результати експериментальних даних та розрахунків для чистого дизпалива та його сумішей з домішками сивушної олії наведені в табл. 2.

Таблиця 2

#### Результати досліджень для суміші СО і дизпалива

Розведення, %	$\nu$ 20 °С, сСт	$\rho$ 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	$\rho$ 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	T пк, °С	T 10 %, °С	T 50 %, °С	ЦІ
Диз.пал. 4,482	2	835,67	835,7	194	233	288	41,33
СО 8 %	4,3221	833,2	833,2	110	190	280	43,41
СО 10 %	4,2829	833,37	833,4	116	186	287	45,72
СО 15 %	4,2534	832,56	832,6	110	174	285	47,12

Згідно з даними табл. 2 будували графіки залежності ЦІ від концентрації сивушної олії у дизпаливі. Для оцінки експлуатаційних властивостей приготовлених паливних сумішей аналізували їхній фракційний склад.

Добавки сивушної олії збільшують цетановий індекс дизпалива у всьому інтервалі, який спостерігається за концентрації СО від 8 % до 15 %, що видно на кривій рис. 2. Це позитивно впливає на характеристику самозагоряння, тому що швидше відбувається попереднє окиснення палива в камері згоряння і відповідно швидше загоряється суміш і запускається двигун.

Для оцінки експлуатаційних властивостей приготованих зразків сумішей дизпалива аналізували їхній фракційний склад (табл. 2). За результатами аналізу можна зробити такі висновки:

з додаванням СО знижується температура початку кипіння, яка характеризує пускові властивості палива. Зі зниженням цієї температури зростає кількість речовин, що легко

випаровуються, а це дає змогу легше та за нижчої температури навколишнього повітря запустити двигун;

з додаванням СО знижується температура в точці википання 10 % суміші палива, що також покращує пускові властивості двигуна. Особливо ця залежність проявляється за досягнення концентрації СО – 10 %;

з додаванням СО знижується температура википання 50 % кількості палива. Це позитивно впливає на дизельний двигун, тому що полегшується його випарювання, і тим самим забезпечується можливість плавнішої та стійкішої роботи двигуна, значно поліпшується його маневреність, а також істотно знижуються витрати палива;

Також можливим є сумісне використання суміші спиртової фракції та сивушної олії до дизпалива. Відповідно для визначення впливу даної суміші на експлуатаційні властивості дизпалива проводимо аналогічні дослідження як і в попередньому випадку. Досліджувані зразки готували в таких співвідношеннях:

- 1) дп (95 %) + СФ(2 %) + СО(3 %);
- 2) дп (90 %) + СФ(4 %) + СО(6 %);
- 3) дп (85 %) + СФ(7 %) + СО(8 %).

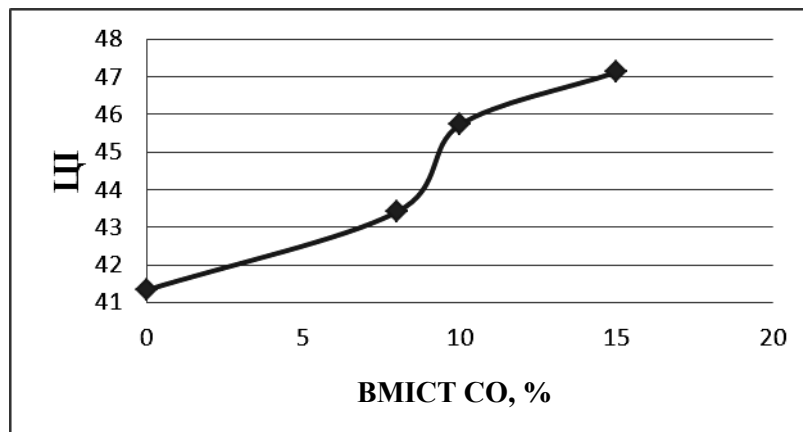


Рис. 2. Залежність цетанового індексу палива від кількості СО, %

Аналогічно як і для зразків дизпалива із сивушною олією, визначаємо значення густини та в'язкості для вищенаведених зразків палива. Наступним кроком є визначення цетанового індексу, яке є основним показником займистості палива.

Результати експериментів та розрахунків для дизпалива та його сумішей з добавками СФ та СО + СФ наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Результати досліджень для суміші СО+СФ і дизпалива**

Розведення, %	$\nu$ 20 °С, сСт	$\rho$ 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	$\rho$ 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Тпк, °С	Т10 %°С	Т50 %°С	ЦІ
Дизпаливо 4,05		833,520	835,524	104	208	278	42,53
3 %СО+2 %СФ 3,84		807,420	807,424	96	165	275	43,75
6 %СО+4 %СФ 3,42		802,423	802,728	92	151	271	46,84
8 %СО+7 %СФ 3,39		801,440	801,445	95	183	281	46,87

Згідно з даними табл. 3 будували графік залежності ЦІ від концентрації добавок у дизпаливі. Для оцінки експлуатаційних властивостей приготовлених паливних сумішей аналізували їхній фракційний склад.

На рис. 3 бачимо, що добавка позитивно впливає на показник ЦІ, оскільки чим більше значення цетанового індексу, тим швидше відбудеться попереднє окиснення його в камері згорання, і тим швидше загориться суміш і запуститься двигун. У разі додавання добавки максимальне значення ЦІ є в межах 10–12 %-й концентрації їх в суміші. Однак при збільшенні концентрації вище від даного значення добавки спостерігається пониження індексу порівняно з попереднім значенням.

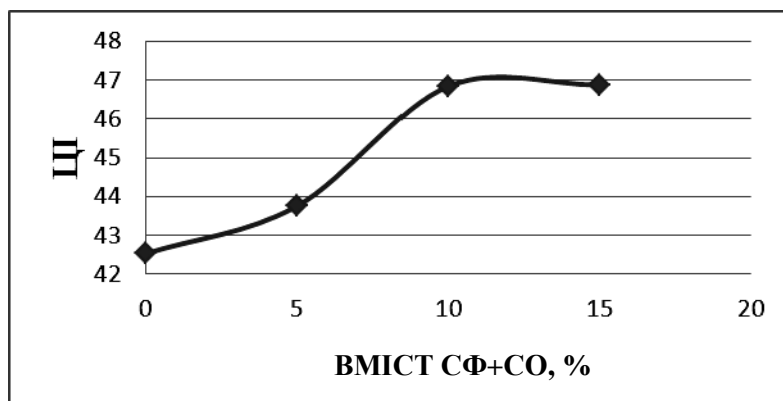


Рис. 3. Залежність цетанового індексу дизпалива від кількості СФ+СО, %

Для оцінки експлуатаційних властивостей приготованих зразків сумішей дизпалива аналізували їхній фракційний склад (табл. 3). За результатами аналізу можна зробити такі висновки:

з додаванням суміші СФ+СО до дизпалива спостерігається пониження температури початку кипіння зразків дизпалива до 12 %-ї концентрації добавок, що підвищує схильність палива до утворення пароповітряних перешкод в системі живлення двигуна. Однак за подальшого додавання суміші (СФ +СО), відбувається збільшення температури, до оптимального значення при концентрації добавок 12 %;

додавання суміші СФ+СО до дизпалива знижує температуру википання 10 % фракції, з оптимальним значенням при її вмісті 8 %, тим самим покращуючи якість палива. Чим нижча ця температура, тим більше в паливі легкозаймистих речовин і тим легше, і при нижчій температурі можна запустити холодний двигун;

додавання суміші СФ +СО у паливо сприяє зменшенню температури википання 50 % фракції з мінімумом в межах 8–10 % при подальшому зростанні. З пониженням  $t_{50}$  % прогрівання прискорюється, а витрата палива на нього знижується.

**Висновки.** Отже, додавання до дизельних палив відходів процесу окиснення циклогексану – спиртової фракції і спиртового виробництва – сивушної олії – позитивно впливає на цетановий індекс та на їхні експлуатаційні властивості. Результати досліджень свідчать також про можливість сумісного використання спиртової фракції і сивушної олії в суміші із дизпаливом. Оптимальні значення експлуатаційних показників було виявлено за значення вмісту спиртової добавки -12 % об.

Додавання сивушної олії покращує антидетонаційні та експлуатаційні властивості бензинів. Оптимальна концентрація спиртових добавок при цьому становить 10 % об.

Отже, спиртові відходи можна використовувати для їх утилізації шляхом створення паливно-спиртових сумішей, що дозволить підвищити ефективність цих палив, покращити екологічні показники та понизити їх собівартість.

1. Лудин А. М. Синтез простих ефірів з відходів спиртового виробництва [Текст] / А. М. Лудин, В. В. Реутський // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія

речовин і їх застосування. – 2002. – Т. 461. – 184–186 с. 2. Кожушко М. І., Лудин А. М. Вплив спиртової фракції на якість дизельних палив // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин і їх застосування – 2012. – № 726. – С.180–184. 3. Кожушко М. І., Лудин А. М., Дизельне паливо. Підвищення якості // Науково-виробничий журнал “Хімічна промисловість України” – 2011. – № 6. – С.23–26. 4. Беянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – Л.: Химия, 1975. – С.66–169.

УДК 661.7:547.2/4

О. О. Супрун, В. В. Реутський, О. С. Іващук, С. О. Мудрий  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ВИКОРИСТАННЯ АМІНОКИСЛОТ В ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

© Супрун О. О., Реутський В. В., Іващук О. С., Мудрий С. О., 2014

**Досліджено основні закономірності впливу амінокислоти гліцину на рідиннофазне гомогенно-каталітичне окиснення циклогексану.**

**Ключові слова:** циклогексан, окиснення, каталіз, каталітичні системи.

**The basic regularities of influence of amino acid glycine in the homogeneous liquid-phase catalytic cyclohexane oxidation was researched.**

**Key words:** cyclohexane, oxidation, catalysis, catalytic systems.

**Постановка проблеми.** У промисловості органічного синтезу широко використовують окиснення вуглеводнів за участі металів змінної валентності як каталізаторів процесу [1]. Гомогенно-каталітичне окиснення вуглеводнів відбувається за радикальним механізмом, що обумовлює утворення широкої гами побічних продуктів та обмежує конверсію процесу. До цих процесів зокрема належить окиснення циклогексану (ЦГ) до циклогексанолу (ЦОЛ) та циклогексанону (ЦОН), які є сировиною для виробництва нейлону та капрону. Цей промисловий процес характеризується низьким значенням конверсії вихідної сировини (близько 4 %) та порівняно невисокими значеннями селективності за ЦОЛ та ЦОН, що зумовлює актуальність пошуку нових ефективних каталітичних систем.

Попередні дослідження [2, 3] встановили, що на регулювання активності та селективності каталітичного окиснення циклогексану значною мірою впливають кисне- та азотвмісні сполуки, які здатні утворювати з каталізатором комплексні сполуки або йонні асоціати у субстраті оксидату.

Зважаючи на це, було доцільним проведення досліджень з впливу амінокислот на процес окиснення ЦГ – як індивідуального, так і у складі каталітичних систем. Початкові дослідження проводили з використанням гліцину (ГЦ) як добавки до нафтенату кобальту (НК) – промислового каталізатора окиснення циклогексану.

Гліцин як компонент каталітичної системи окиснення ЦГ було обрано з огляду на його доступність, просту будову, а також порівняно низьку вартість.

**Експериментальна частина.** Дослідження проводили з використанням гліцину, як чистого каталізатора, так і у складі бінарної каталітичної системи з НК у масовому співвідношенні [НК: ГЦ] = 1:1 та [НК: ГЦ] = 1:10. Окиснення циклогексану відбувалось за температури 413 К та тиску  $P=1,0$  МПа у реакторі барботажного типу[1]. Як окисник використовувався технічний кисень.