

**Константи швидкості рівнянь (6) – (9), енергії активації та передекспонентні множники**

T, K	$K_{\text{эф}}, \text{дм}^6/\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{с}$	$k_1 \cdot 10^5, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$k_7 \cdot 10^7, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$k_8 \cdot 10^7, \text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$K_p, \text{дм}^3/\text{моль}$
613	0,0220	1,32	2,72	5,45	1454
583	0,0180	0,83	0,61	1,99	1696
553	0,0119	0,64	0,23	0,38	2006
523	0,0087	0,45	0,06	–	2441
$E_a, \text{кДж/моль}$	28,5	31,1	110,0	125,5	–
$k_0$	6,126	$5,535 \cdot 10^{-3}$	$5,533 \cdot 10^2$	$2,954 \cdot 10^4$	–

З аналізу рівнянь (6) – (9) випливає, що під час збільшення концентрації ФА в реакційній суміші швидкість утворення МВК зростає значно більше, ніж швидкість утворення ОК, що призводить до підвищення селективності процесу. Як видно з таблиці, енергії активації утворення ОК значно вищі від енергій активації утворення МВК, тому з зростанням температури процесу селективність знижуватиметься, що і підтверджується експериментальними даними.

**Висновки.** Отже, результати цієї роботи показали, що кінетика процесу газофазної конденсації АЦ з ФА в МВК на  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Cs}_2\text{CO}_3$  каталітичній системі описується рівняннями (6) – (9). Запропоновано механізм утворення МВК та ОК. Селективність процесу підвищується при низьких температурах та малому часі контакту, однак в цих умовах конверсія реагентів є невисокою. Тому для збільшення селективності доцільно використовувати надлишок ФА.

1. Шибанов С.В. Парофазне одержання метилвінілкетону на гетерогенних каталізаторах: Дис... канд. техн. наук: 05.17.04. – Львів, 1997. – 144 с. 2. Жизневський В.М., Івасів В.В., Шибанов С.В. Безвідходний синтез метилвінілкетону в газовій фазі // Збірн. тез доп. III наук.-техн. конф. “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2004. – 330 с. 3. Serra-Holm V., Salmi T., Multamaki J., Reinik J., Maki-Arvela P., Sjöholm R., Lindfors L.P. Aldolization of butyraldehyde with formaldehyde over a commercial anion-exchange resin – kinetics and selectivity aspects // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – Vol. 198, № 1–2. – P. 207–221. 4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

УДК 547.271

А.М. Лудин, В.В. Реутський

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ВПЛИВ СПИРТОВИХ ВІДХОДІВ НА ЯКІСТЬ МОТОРНИХ ПАЛИВ

© Лудин А.М., Реутський В.В., 2007

**Розглянуто вплив відходів спиртового виробництва – сивушної олії та сивушного спирту на антидетонаційні та експлуатаційні властивості моторних палив.**

**The influence of by-product of alcohols manufacture fuzel-oil and fuzel-spirit on antidetonations and works property of motors fuels s has been investigated.**

**Постановка проблеми.** Під час виробництва спирту одержують побічні продукти, серед яких знаходяться сивушна олія і сивушний спирт. На сьогодні більша частина сивушної олії та сивушного спирту не мають практичного використання, тому гостро постає проблема пошуків нових напрямків використання цих продуктів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо [3], що одним з напрямків утилізації сивушної олії може бути одержання простих ефірів шляхом дегідратації вищих спиртів, які виділяють з олії. Вміст амілових спиртів в сивушній олії 35–75%. Амілові спирти, одержані з сивушної олії, об'єднують ізоаміловий і втор-аміловий спирти. Як гомогенні катализатори були запропоновані мінеральні кислоти – сірчана, фосфорна, соляна, борна, катализатори типу Фріделя-Крафтса, органічні сульфокислоти, гетерополексислоти.

**Мета роботи.** Вивчення впливу сивушної олії та сивушного спирту на густину, фракційний склад, детонаційну стійкість бензину, а також дослідження їхнього впливу на характер горіння палива та експлуатаційні властивості бензину.

Для експериментальних досліджень готували суміші двох зразків бензину (А-66, А-78) з добавками сивушної олії (СО) та сивушного спирту (СС) в таких об'ємних пропорціях:

- |                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) бензин (95%) + СС (5%);     | 2) бензин (95%) + СО (5%);     |
| 3) бензин (92,5%) + СС (7,5%); | 4) бензин (92,5%) + СО (7,5%); |
| 5) бензин (90%) + СС (10%);    | 6) 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%-их 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

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

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 та сивушного спирту наведені в табл. 1 і табл. 2.**

Згідно з даними таблиці будуємо графіки залежності ОЧ від концентрації сивушного спирту і сивушної олії у бензині та від співвідношення концентрацій сивушного спирту і сивушної олії у бензині.

Результати обрахунку ОЧ свідчать про таке :

добавки сивушного спирту істотно збільшують октанове число бензинів: кожен 2,5 % СС збільшують ОЧ на дві одиниці, а вже при додаванні до бензину 10% сивушного спирту, октанове число бензину зростає на 10 одиниць (рис. 1 та рис. 2);

Таблиця 1

**Результати досліджень для бензину А-66**

Бензин %об.	СС, %об.	СО, %об.	$\rho_4^{20}$	$t_{пк}$ , °С	$t_{10}$ , °С	$t_{50}$ , °С	$t_{90}$ , °С	$t_{кк}$ , °С	$t_{cp}$ , °С	М	ОЧ
100	-	-	0,7633	26	80	130	174	174	117	232	66,2
97,5	2,5	-	0,7156	35	52	84	174	160	101	192	68,6
95	5	-	0,7152	35	45	85	185	170	104	199	70,5
95	-	5	0,7653	35	92	118	172	172	118	235	60,7
94	-	6	0,7263	35	53	87	160	155	98	186	67,1
93,5	6,5	-	0,7199	27	48	85	176	160	99	188	70,5
92,5	7,5	-	0,7640	53	73	128	153	153	112	219	75,4
92,5	-	7,5	0,7663	25	98	125	157	157	112	219	66,3
90	10	-	0,7643	35	75	125	178	178	118	235	68,6
90	-	10	0,7674	30	88	127	158	158	112	219	67,3

## Результати досліджень для бензину А-78

Бензин %об.	С.С, %об.	С.О, %об.	$\rho_4^{20}$	$t_{плк},$ °C	$t_{10},$ °C	$t_{50},$ °C	$t_{90},$ °C	$t_{кк},$ °C	$t_{ср},$ °C	М	ОЧ
100	-	-	0,7680	24	67	114	167	181	111	217	78,3
97	3	-	0,7644	35	62	117	172	155	108	209	79,6
95	5	-	0,7711	35	62	118	145	145	101	192	88,6
95	-	5	0,7718	30	73	115	170	145	107	207	75,04
94	-	6	0,7685	34	74	115	175	170	114	224	79,5
92,5	7,5	-	0,7696	30	60	95	179	170	107	207	82,02
92,5	-	7,5	0,7707	30	73	113	165	179	112	219	78,7
90	10	-	0,7681	30	57	113	169	160	106	204	85,4
90	-	10	0,7595	30	65	111	169	160	107	207	79,6

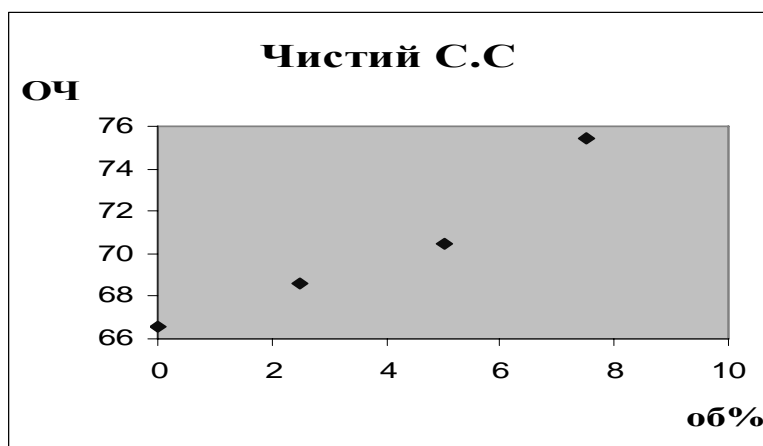


Рис. 1. Залежність ОЧ від концентрації СС (%) у бензині А-66

активує здатність сивушної олії до підвищення октанового числа проявляється після додавання їх до бензинів у кількості, більшій 6% об., причому ця здатність посилюється з підвищенням октанового числа бензинів. При додаванні до бензину 10% сивушної олії, зростає октанове число бензину на 1,5–2 одиниці (рис. 3 та рис. 4).

Для оцінки експлуатаційних властивостей приготвлених паливних сумішей аналізували їхній фракційний склад (табл.1 та 2). За результатами аналізу можна зробити такі висновки:

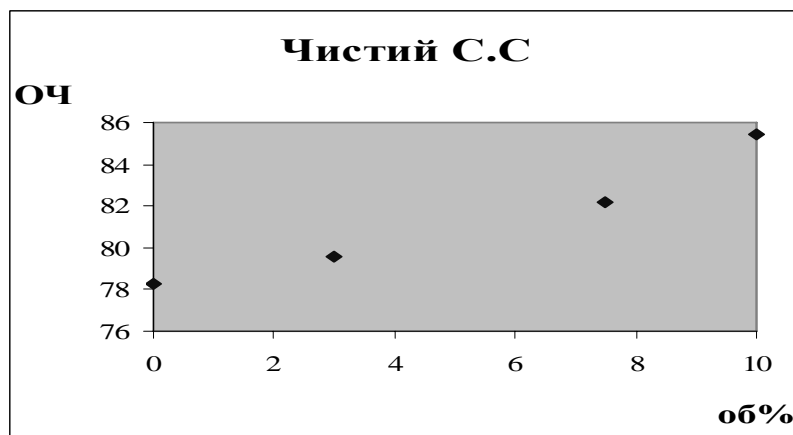


Рис. 2. Залежність ОЧ від концентрації СС (%) у бензині А-78

з додаванням сивушного спирту і сивушної олії підвищується температура початку кипіння, що зменшує схильність палива до утворення пароповітряних пробок у системі живлення двигуна;

з додаванням сивушного спирту та суміші знижується температура википання 10% палива, що покращує пускові властивості двигуна. Додатки ж сивушної олії спричиняють підвищення цього показника;

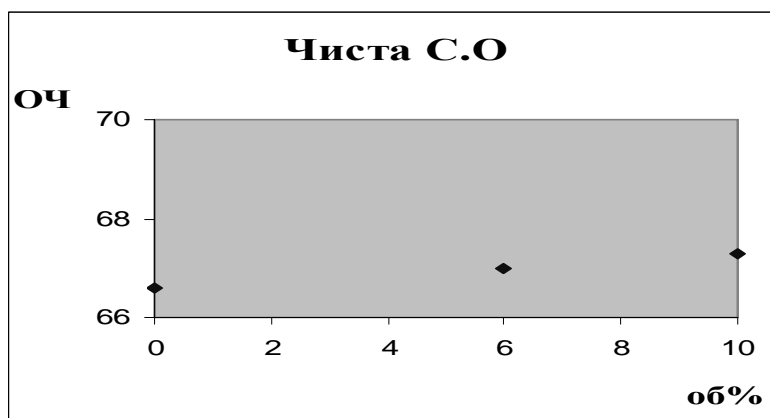


Рис. 3. Залежність ОЧ від концентрації СО (%) у бензині А-66

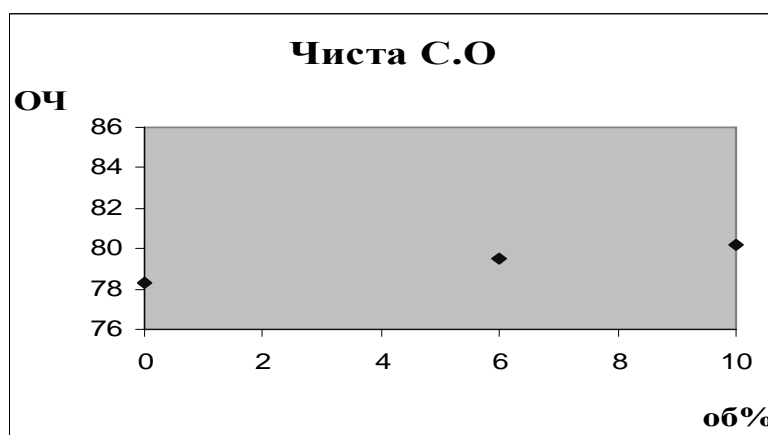


Рис. 4. Залежність ОЧ від концентрації СО (%) у бензині А-78

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

з додаванням сивушного спирту і сивушної олії знижуються температури википання 90% та кінця кипіння палива, що позитивно впливає на повноту його згорання, однорідність робочої суміші та рівномірність її подачі в циліндри двигуна;

додатки сивушного спирту і сивушної олії істотно не змінюють густину палива, що не впливає на прокачуваність паливної системи двигуна.

**Висновки.** Додавання сивушного спирту і сивушної олії до бензинів, хоча і неоднаковою мірою, полегшує їх фракційний склад, що призводить до покращання роботи двигуна на різноманітних режимах; при цьому температура початку кипіння підвищується, що попереджує передчасну випаровуваність палива в паливній системі двигуна.

Отже, відходи виробництва спирту – сивушний спирт і сивушна олія покращують характер горіння палив, підвищують детонаційну стійкість моторних палив, покращують їхні експлуатаційні властивості.

1. Мальцев П.М. *Технология бродильных производств.* – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 390 с. 2. Григорев А.О., Кисельов В.П., Кисельов Ю.В. *Альтернативний метод визначення*

детонаційної стійкості моторних палив // Вісті Академії інженерних наук України. – 2002. – №3(16). – С. 79–82. 3. Лудин А.М., Рєутський В.В. Використання сивушних масел для синтезу простих ефірів // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2003. – №2. – С. 180–184.

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська, Б.О. Дзіняк  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології органічних продуктів

## ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ІНДИВІДУАЛЬНИХ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub>

© Магорівська Г.Я., Дзіняк Б.О., 2007

Досліджено процес полімеризації і кополімеризації основних смолоутворювальних компонентів фракції C<sub>9</sub> – стиrolу та дициклопентадієну (ДЦПД). Встановлено константи кополімеризації та показано, що в складі одержаного кополімеру переважає стиrol.

The article is dedicated to the investigation the process of polymerization and copolymerization the fundamental principal components in C<sub>9</sub> fraction – styrene and dicyclopentadien. The copolymerization constants of process have been established. The styrene prevails in constitution obtained copolymer has been showed.

**Постановка проблеми.** Нафтополімерні смоли (НПС) – коолігомери ненасичених сполук аліфатичного чи ароматичного ряду, які містяться у фракції C<sub>9</sub> (t<sub>к</sub> = 423 – 463 K), побічному продукті процесів піролізу вуглеводневої сировини. Як правило, у фракції C<sub>9</sub> міститься до 60,0 % мас. реакційноздатних ненасичених вуглеводнів, з яких 30 – 40 % мас. становлять стиrol та дициклопентадієн (ДЦПД) [1]. Оскільки вони є основними смолоутворювальними компонентами фракції C<sub>9</sub>, доцільно дослідити їх кополімеризацію у присутності ініціаторів, які використовуються для одержання НПС.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботі [2] наведено результати процесу одержання НПС радикальною коолігомеризацією реакційноздатних вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> рідких продуктів піролізу дизельного палива у присутності кремнійорганічного пероксиду (КОП) та показано, що одержані НПС за своєю структурою є стиrol-дициклопентадієн-вінілтолуольним коолігомером.

**Мета роботи.** Дослідити кінетичні закономірності кополімеризації ненасичених вуглеводнів фракції C<sub>9</sub> (стиrolу і ДЦПД) та визначити константи їх кополімеризації.

### Експериментальна частина

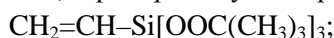
#### Сировина:

Стиrol – стабілізований, марки “ч.”, вміст основної речовини не менше 99,0 % мас., відповідає вимогам ТУ 6-09-3999.

ДЦПД – стабілізований, марки „ч”; вміст основної речовини не менше 92,8 % мас.

#### Ініціатори коолігомеризації:

кремнійорганічний пероксид (КОП): три-трет-бутилпероксидвінілсилан:



ди-трет-бутил пероксид (ДТБП) (використовується у промисловості для виробництва НПС):



Видалення вологи та стабілізатора зі стиrolу та ДЦПД здійснювали безпосередньо перед використанням.