

температури 313 К така закономірність відсутня, хоч дещо покращується коефіцієнт кореляції для основності. Лінійна залежність активаційних параметрів ( $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) від вказаних вище параметрів розчинників, окрім енергії когезії, а також основності розчинника свідчить про однаковий механізм реакції в досліджених розчинниках.

Таблиця 3

**Кореляція між параметрами гідролізу 1,3-пропансульфону і характеристиками розчинників**

Характеристика розчинника	$\lg k_{313}$	$\lg k_{323}$	$E_a$	$\Delta S^\ddagger$
Полярність	0,822	0,942	0,9996	0,9999
Поляризованість	0,620	0,999	0,9583	0,9555
Енергія когезії	0,170	0,999	0,4278	0,4175
Основність	0,858	0,377	0,9975	0,9982
Електронегативність	0,974	0,974	0,9853	0,9833

Аналіз одержаних дослідних даних щодо вивчення гідролізу 1,3-пропансульфону у застосованих розчинниках показує, що за годину часу ступінь перетворення дорівнює 13–15 %.

**Висновки.** Швидкість гідролізу 1,3-пропансульфону зростає у ряді розчинників: діоксан < метилетилкетон < ацетон як за температури 313 К, так і за 323 К. Зростання швидкості реакції у такій самій послідовності спостерігається і для алкоголізу карбонових кислот та ацилхлоридів.

1. Хюккель В. *Теоретические основы органической химии*. – М., 1958. – Т. 2. – С. 590–591.
2. Барановская О.Е. *Об особенностях образования и разрыва 1,3-пропансульфонового цикла // Журн. прикл. химии*. – 1996. – Т. 69, № 1. – С. 99–102.

УДК 665.633

В.М. Дутчак, Л.М. Квітковський

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

**ОСУШЕННЯ ЕТАНОЛУ АЗЕОТРОПНОЮ РЕКТИФІКАЦІЄЮ  
У ПРИСУТНОСТІ БЕНЗИНОВИХ ФРАКЦІЙ**

© Дутчак В.М., Квітковський Л.М., 2005

**Вивчено можливість осушення етилового спирту до глибини, яка дозволяє змішуватися з бензином у будь-яких співвідношеннях. Осушення здійснюється азеотропною ректифікацією у присутності вузьких бензинових фракцій і бензинів. Показано, що чим менше є ароматичних вуглеводнів у бензиновій фракції, тим більше співвідношення води до етилового спирту в азеотропі.**

**The possibility of ethanol dewatering to the depth enough for mixing with petrol fractions has been investigated. Dewatering is carried out with azeotroping rectification in the presence of narrow petrol fractions and gasolines. It has been shown, that the less aromatic hydrocarbons in the petrol fraction, the more water to ethanol ratio is in azeotrop.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Останнім часом за кордоном все ширше використовують кисневмісні добавки до бензинів [1]. Перевагу надається третбутиловим ефірам, однак використовують також спирти, насамперед, метиловий і етиловий [2]. Кисневмісні добавки значно зменшують вміст токсичних речовин у відпрацьованих газах

автомобільних двигунів [3], що має особливе значення для великих міст. Найзручнішим кисневмісним додатком є метил- або етилізобутилові ефіри. Однак для їх виробництва в Україні немає відповідної сировинної бази, тоді як Україна має великі резервні потужності з виробництва етилового спирту. Сировиною слугують відходи цукрового виробництва. Отже, запрацює виробничий ланцюжок, починаючи з аграрного сектора.

**Аналіз досліджень та публікацій.** Загалом спосіб використання етилового спирту як високооктанового кисневмісного додатка до бензинів вивчено. Однак розчинність етилового спирту в бензинах залежить від вмісту в ньому води. Було показано, що бензин в спирті-ректифікаті розчиняється краще, ніж навпаки [4]. Тому неможливо утворити гомогенну бензино-етанольну суміш з вмістом спирту до 10 %. Для одержання таких сумішей є два напрямки: перший – зменшити вміст води у спирті [5], другий – використати стабілізатори [6]. За першим напрямком розроблено і впроваджено у виробництво два способи: адсорбційний на цеоліті і азеотропна ректифікація з циклогексаном. Саме цей напрямок реалізований на спиртових заводах.

Однак безводний етиловий спирт одержують на заводах однієї галузі промисловості, а використовують в другій галузі. Виробництво етилового спирту ректифікату з вмістом води 5,0 % відпрацьоване вже давно, а процес зневоднення є новим і вимагає дещо іншої інфраструктури. Тоді як на нафтопереробних заводах є більші технічні і енергетичні можливості, тому доцільно було б зневоднення етилового спирту здійснювати саме тут.

**Мета роботи.** Вивчити зневоднення етилового спирту і ефіральдегідної спиртової фракції азеотропною ректифікацією в присутності бензинових фракцій.

**Експериментальна частина.** За об'єкт дослідження взяли основний продукт спиртового виробництва – етиловий спирт ректифікат з вмістом води 5,0 мас. %. Під час виробництва вказаного продукту відбирають домішки легкокиплячих продуктів бродіння – ефіри, альдегіди, кетони. Ці продукти мають нижчу температуру кипіння, ніж етанол, і їх відбирають при ректифікації спирту сирця верхнім продуктом. Мала різниця температур кипіння між ними і етанолом не забезпечує на промисловому обладнанні чіткого їх відділення; у цю фракцію попадає до 90 % етанолу. Одержана фракція (ефір-альдегідна) є відходом виробництва, але може бути використана, відповідно зневоднена, як компонент бензину на рівні з етанолом. Тому другим об'єктом дослідження є ефір-альдегідна фракція з вмістом етанолу 92 мас. % і води 7 мас. %.

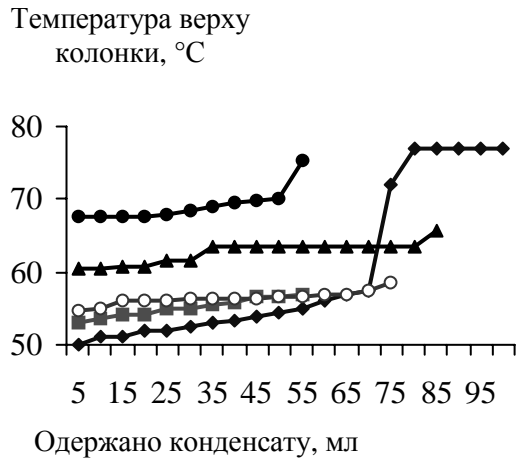
Багато органічних речовин, особливо полярних, здатні утворювати різні азеотропні суміші, що і було використано для зневоднення етанолу. З позиції технології було взято як азеотропуючий агент циклогексан, який утворює потрійну азеотропну суміш – етанол-вода-циклогексан, яка кипить за температури 62,1 °С і значно відрізняється від температур кипіння складових: 78–100–81 °С, відповідно. На нафтопереробних заводах циклогексану немає, проте є багатокомпонентні вуглеводневі суміші, які википають приблизно так само, як і циклогексан. Тому як азеотропуючий компонент взято такі вуглеводневі суміші: бензинові фракції, які википають в температурних межах 60–65; 65–70; 55–180; 85–180 і 35–185 °С. Це прямогонні бензинові фракції, за винятком фракції 85–180 °С, яка додатково гідроочищена, і фракції 55–180 °С – стабільного каталізатору, в якому збільшено вміст ароматичних вуглеводнів від приблизно 15 до 40 %. Для порівняння взяли індивідуальні вуглеводні: циклогексан, н-гексан і н-гептан.

Зневоднення вказаних етанольних концентратів проводили на лабораторній скляній ректифікаційній колонці періодичної дії з висотою контактної зони 1,30 м і заповненої скляними кільцями, що відповідає 25 т тарілкам. Визначення вмісту води і етанолу проводили хроматографічним методом, використовуючи полісорб-1 як нерухому фазу.

Азеотропну перегонку здійснювали за такою методикою. У куб завантажували певну кількість спиртового концентрату і азеотропуючого агента. Суміш нагрівали і відбирали дистилат. Азеотропна суміш, яка виходила зверху колонки, конденсувалася, частина її надходила

на зрошення, інша частина конденсату виводилася у приймач, де відбувалося розшарування на дві фази. Верхня – вуглеводні, етанол і невелика кількість води; нижня – вуглеводні, етанол і в декілька разів більша кількість води, ніж у верхній фазі. Після відбору певної кількості такого потрібного азеотропу зверху колонки виходить подвійний азеотроп – етанол-вуглеводень, який після конденсації не розшаровується на дві фази, хоча в кубовому залишку залишається близько 1 % води.

За результатами розгонки склалися матеріальні баланси і фіксувалася динаміка росту температури верху колонки і кількісне утворення нижньої фази (рис. 1–6).



● – н-гептан; ▲ – циклогексан; ○ – н-гексан; ◆ – фракція 60–65 °С; ■ – фракція 65–70 °С

Рис. 1. Температурний режим азеотропної перегонки етилового спирту і індивідуальних вуглеводнів та фракцій

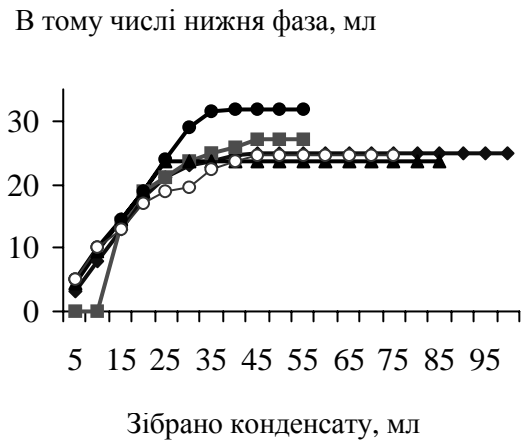
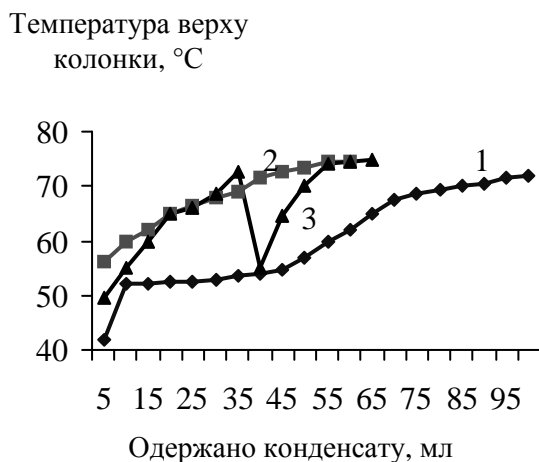


Рис. 2. Вихід нижньої фази при конденсації парів етилового спирту і індивідуальних вуглеводнів та фракцій



1 – прямогонний бензин; 2 – гідрогенізатор; 3 – стабільний каталізатор

Рис. 3. Температурний режим азеотропної перегонки етилового спирту і бензину

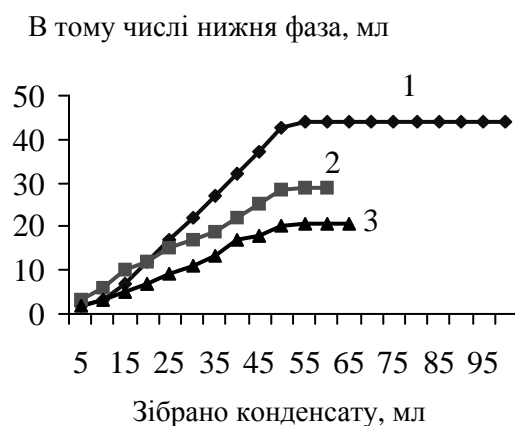


Рис. 4. Вихід нижньої фази при конденсації парів етилового спирту і бензину



◆ – бензин; ■ – прямогонний бензин; ▲ – стабільний катализат; X – гідрогенізат

Рис. 5. Температурний режим азеотропної перегонки ефір-альдегідної фракції і бензину

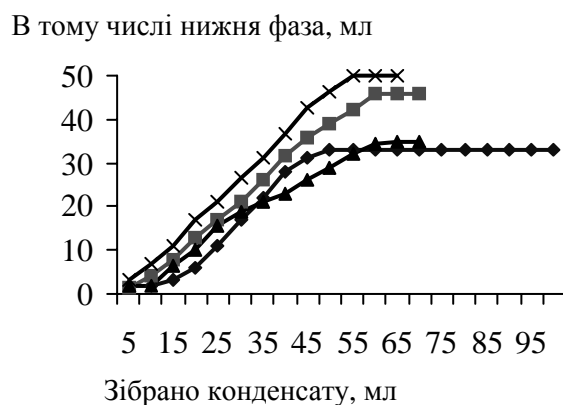


Рис. 6. Вихід нижньої фази при конденсації парів азеотропної суміші ефір-альдегідної фракції і бензину

**Обговорення одержаних результатів.** Проведені експериментальні дослідження поділяються на три групи. Завдання першої групи – з'ясувати роздільницьку здатність ректифікаційної колонки і достатність одержаних даних для переходу до неперервної ректифікації. Друга група дослідів визначала можливість використання бензинових фракцій як азеотропуючий агент при зневодненні етанолу. Третя група – досліді по зневодненню ефір-альдегідної фракції.

Цикл досліджень почали з осушування товарного етилового спирту в присутності циклогексану. На 100 мл спирту взяли 50 мл циклогексану. Відбір дистилату почали за температури на верху колонки 60,5 °C. Пари конденсували, збирали в ємності і розшаровували. При цьому температура лишалася в межах 60,5–60,8 °C. Коли відібрали 52 мл конденсату, температура зросла до 63,5 °C. Далі відібрали ще 32 мл конденсату, який не розшаровувався (рис. 1). Для одержаних чотирьох фракцій визначали вміст води і етанолу, склали матеріальний баланс (таблиця, дослід 1).

Подібні результати одержані при використанні як азеотропуючий агент н-гексану і н-гептану (таблиця, досліді 2, 3). При порівнянні цих трьох дослідів бачимо, що зневоднений етанол залишається у кубовому залишку в кількості від 60 до 70 % при вмісті води 1,0-1,2 %. Нижньої фази утворюється приблизно 15 % і приблизно стільки ж верхньої, але вони різко відрізняються за вмістом води і спирту. У досліді 3 взято всього 20 мл н-гептану. Зневоднення етанолу лишилося на тому ж рівні, проте зменшилася кількість верхньої фази і подвійного азеотропу. Ці досліді показали, що можна зневоднити етанол до потрібного рівня з використанням парафінових вуглеводнів, отже, можна перейти до бензинових фракцій.

У досліді 4–7 проведено зневоднення етанолу з використанням вузьких, п'ятиградусних бензинових фракцій, які википають в межах кипіння н-гексану і циклогексану. При цьому температура на верху колонки, коли відбирають потрібний азеотроп, поступово збільшується, але тримається в межах 5 °C і починає зростати при відборі подвійного азеотропу (рис. 1). Склад фаз і кубового залишку приблизно відповідають результатам, одержаним з індивідуальними вуглеводнями.

При використанні широких бензинових фракцій збільшуються температури відбору верхнього продукту (азеотропу) приблизно на 10 °C порівняно з вузькими фракціями. Висококипляча фракція бензину залишається в кубовому залишку.

Третя група дослідів спрямована на вивчення зневоднення ефір-альдегідної фракції, яка за своїм складом мало відрізняється від технічного етанолу. Динаміка зміни температури на верху колонки і кількість утвореної нижньої фази подібні попереднім дослідіам. Із збільшенням води у вихідній етанольній фракції дещо змінюється кількість верхньої і нижньої фаз (таблиця, рис. 5, 6).

### Матеріальний баланс азеотропної ректифікації

№ з/п	Взято:		Одержано:																
	Сирт, мл	Азеотропний агент		Азеотропна суміш						Верхня фаза			Нижня фаза			Кубовий залишок			
		Назва	мл	Склад, %		Склад, %		Склад, %		Склад, %		Склад, %		Склад, %		Склад, %			
	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл	мл		
Азеотропувворюючий агент – індивідуальні вуглеводні																			
1	100	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	50	52	45,6	7,7	46,7	26	13,1	0,9	86,0	26	78,0	14,5	7,5	66	99,0	1,0	–
								32	18,8	1,0	80,2								
2	100	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	50	47	67,9	8,0	24,1	23	13,3	1,0	85,8	24	55,9	14,4	30,9	73	98,8	1,2	–
								30	20,0	1,2	78,8								
3	100	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	20	52	62,0	8,0	30,0	16	33,4	1,1	56,6	36	74,8	11,1	14,1	59	98,8	1,2	–
								9	49,8	1,2	49,0								
Азеотропувворюючий агент – бензинова фракція																			
4	100	60–65 °C	50	50	40,4	6,8	52,8	25	19,0	1,2	79,8	25	60,0	13,8	24,2	50	96,0	1,0	2,8
								50	54,0	1,3	44,7								
5	100	65–70 °C	20	57	39,4	6,5	54,1	27	11,0	0,8	88,2	30	65,0	11,6	23,4	63	96,0	1,4	2,6
								30	40,0	1,2	58,8								
6	100	85–180 °C	50	64	74,2	6,6	19,2	35	67,5	1,6	30,9	29	82,5	12,7	4,8	71	50,0	0,7	49,3
								15	80,0	1,7	18,3								
7	100	55–180 °C	50	50	53,6	6,8	39,6	30	42,5	1,4	56,1	20	70,0	14,8	15,2	74	64,0	1,5	34,5
								26	70,0	1,8	28,2								
Етанольний концентрат (ЕАФ): етанол – 92,0 %; вода – 7,0 %																			
8	100	Прямог. бензин	200	46	58,0	11,4	30,6	13	53,0	2,6	44,4	33	60,0	14,8	25,2	204	23,0	0,7	76,3
								50	36,0	0,7	63,3								
9	100	85–180 °C	50	55	64,0	11,3	24,7	5	24,0	0,8	75,2	50	68,0	12,4	19,6	75	69,0	0,9	30,1
								20	25,0	0,6	74,4								
10	100	55–180 °C	50	60	61,0	9,3	29,7	25	39,0	0,7	60,3	35	76,0	15,4	8,6	60	78,0	1,8	20,2
								30	30,0	1,2	68,8								

**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., Богомолова Н.В., Александрова Е.В. *Октановышающие 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