

Таблиця 4

Влияние условий хранения на активность наполнителя

Водоиз- вестковое отноше- ние, В/И	Прочность при сжатии, МПа				
	Время хранения наполнителя, сут.				
	0	10	20	30	40
0,65	5,94	5,95/5,69	5,89/5,16	5,39/4,79	4,79/4,16
0,9	4,56	4,59/1,99	4,58/1,97	4,14/1,92	3,39/1,43

Примечание. Над чертой приведены значения прочности при сжатии при хранении наполнителя в условиях, исключающих доступ влаги, под чертой - при хранении на воздухе.

4. Выводы

1. Показана возможность получения тонкодисперсного наполнителя на основе гидросиликатов кальция при температуре 20°C. Обоснованы режимы получения наполнителя. Установлен химический и минералогический состав наполнителя.

2. Установлена эффективность применения наполнителя на основе гидросиликатов кальция в известковых сухих строительных смесях. Показано, что синтезируемый наполнитель характеризуется высокой химической активностью взаимодействия с известью, что приводит к формированию более прочной структуры известково-го композита

Литература

1. Гордиенко, П. С. Исследование кинетических особенностей формирования моносиликата кальция в модельной системе $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{OSiO}_2$ [Текст] / П.С.Гордиенко, А. П. Супонина, С.Б.Ярусова, С.Б. Буланова, Г.Ф. Крысенко, В.А. Колзунов // Журнал прикладной химии.-2009.-Г.82, Вып.9-С.1409-1413.
2. Логанина, В.И. Синтез окрашенных наполнителей на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Региональная архитектура и строительство. – №2(9). – 2010. – С. 53-57.
3. Логанина, В.И. Тонкодисперсные наполнители на основе силикатов кальция для сухих строительных смесей [Текст] / В.И. Логанина, Л.В. Макарова, Ю.А. Мокрушина // Строительные материалы.- 2010.-.№2. - С.40-42

У статті розглянуто дослідження закономірностей впливу спиртів $\text{C}_2\text{-C}_5$ та сивушної олії на детонаційні властивості бензинових сумішей

Ключові слова: сивушна олія, бензинова суміш, детонаційні властивості, спирти $\text{C}_2\text{-C}_5$

В статье рассмотрены исследования закономерностей влияния спиртов $\text{C}_2\text{-C}_5$ и сивушного масла на детонационные свойства бензиновых смесей

Ключевые слова: сивушное масло, бензиновая смесь, детонационные свойства, спирты $\text{C}_2\text{-C}_5$

The researches of the influence of $\text{C}_2\text{-C}_5$ alcohols and fusel oil on detonation properties of gasoline mixtures is considered in the article

Keywords: fusel oil, gasoline mixture, detonation properties, $\text{C}_2\text{-C}_5$ alcohols

УДК 547.26

ДОСЛІДЖЕННЯ СПИРТОВІСНИХ БЕНЗИНОВИХ СУМІШЕЙ

О.С. Іващук

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Кафедра технології органічних речовин
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013
Контактний тел.: (032) 258-26-81, 068-500-15-57
E-mail: ivaschuk@polynet.lviv.ua

1. Вступ

З кінця ХХ століття ціна на одне із основних енергоджерел – нафту, безперервно зростала. Причинами цього є обмежені запаси нафти на Землі, а також монополія на поставку нафти країнами, в яких вона видобувається. Така ситуація вимагала пошуку альтернатив-

них джерел енергії, насамперед у країнах, які не мають власних нафтових джерел і достатньо коштів для закупівлі необхідної кількості нафтопродуктів. Одним з альтернативних джерел енергії є етанол, використання якого як моторного палива знайшло широке практичне застосування у багатьох країнах світу з огляду на його переваги [1, 2].

Використання паливного етанолу, а також паливних бензино-спиртових сумішей, окрім значного економічного ефекту, дозволяє істотно зменшити вміст шкідливих компонентів вихлопних газів (чадного газу CO, закису азоту N₂O, окису азоту NO та сполук конденсації), порівняно з їх вмістом при використанні чистого бензину. Слід зазначити, що поряд із перевагами використання спиртових палив присутні і негативні явища, такі як підвищення викидів альдегідів і випаровування вуглеводневих речовин. Вміст альдегідів зростає зі збільшенням концентрації спиртів у суміші. Їх зниження добиваються додаванням до спиртів води і присадок до палива (наприклад ≈ 0,8% аніліну).

Практичне застосування отримали суміші 10-20% етанолу з нафтовими бензинами, т.з. *газохол* [3]. Зважаючи на те, що для газохолу використовується низькоякісний бензин, вихід якого з сирої нафти є більшим, ніж високоякісного, застосування газохолу сприяє повнішому використанню нафти. Також для газохолу може бути використаний етанол, який містить домішки та воду, об'ємна частка якої складає 4%, що призводить до пониження витрат енергії на дистиляцію.

Водночас, у процесі виробництва етилового спирту, на стадії ректифікації у сивушній колоні, утворюється значна кількість сивушної олії (С.О.) – продукту відходу виробництва, що являє собою суміш вищих спиртів С₂-С₅ (ізоамілового, ізобутилового, н-пропілового, етилового), води і незначної кількості інших органічних сполук [4, 5].

Зважаючи на те, що індивідуальні спирти здатні підвищувати детонаційні показники моторних палив, доцільно було дослідити такий вплив індивідуальних спиртів, що входять до складу сивушної олії.

2. Об'єкти досліджень та методики експериментів

Відомо, що основою сивушної олії (С.О.) є ізоаміловий, ізобутиловий спирти – в суміші з водою вона розшаровується одночасно утримуючи етанол в розчині суміші вуглеводнів. Можна використовувати як обезводнену, так і необезводнену С.О., оскільки вода осідає, а спирти залишаються в розчині.

Для досліджень детонаційних властивостей спиртовмісних бензинових сумішей було обрано сивушну олію і спирти С₂-С₅: етиловий (Et), пропіловий (Pr), ізопропіловий (i-Pr), бутиловий (Bt), ізобутиловий (i-Bt), трет-бутиловий (трет-Bt), аміловий (A), ізоаміловий (i-A), з огляду на те, С.О. складається з спиртів С₂-С₅, які значно підвищують октанове число (ОЧ) моторного палива індивідуально і в суміші; а також тому, що як згадувалося вище, сивушна олія виступає як стабілізатор моторного палива, оскільки вона утримує етанол і запобігає розшаруванню розчину. Також важливою перевагою С.О. є її низька собівартість.

Так як для газохолу використовуються низькоякісні бензини, для досліджень було обрано бензин марки А-76. Всі дослідження здійснювались на бензині з однієї партії.

Для визначення октанового числа бензину і сумішей (бензину з сивушним спиртом (С.С.), бензину з сивушною олією та бензину з сивушним спиртом і сивушною олією) використовували лабораторний метод [6]. Вірність одержаних даних вибірково перевіряли методом моторного числа.

Бензинову суміш у термостійкій круглодонній колбі нагрівали за допомогою нагрівального приладу без відкритого полум'я. Під час перегонки відмічали температуру початку кипіння (падіння першої краплі в приймальну колбу), а потім википання 10 %, 50 %, 90 % суміші та температуру кінця кипіння.

Для визначення показника детонаційної стійкості бензинів – октанового числа, використовували формулу:

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

де ρ_4^{20} – густина бензинової суміші.

Густина бензину та сумішей визначали пікнометричним методом.

Середню температуру кипіння бензину розраховували за формулою:

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

Молекулярну масу бензину та сумішей визначали за середньою температурою кипіння:

$$M = 60 + 0,3t_{cp} + 0,01t_{cp}^2.$$

3. Результати та дискусія

При додаванні до бензину спиртів С₂-С₅ октанове число бензину зростає та спостерігається залежність, що із збільшенням ланцюга спиртової добавки ефективність її дії на ОЧ знижується (табл. 1, рис. 1):

$$C_2 > C_3 > C_4 > C_5$$

Таблиця 1

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з індивідуальними спиртами С₂-С₅.

Добавка	% (об.)	ρ , г/см ³	$t_{пк}$, °С	t_{10} , °С	t_{50} , °С	t_{90} , °С	$t_{кк}$, °С	t_{cp} , °С	M, г/моль	ОЧ
A76	–	0,708	39	63	99	150	152	100,6	191,4	55,04
Et	5	0,720	40	59	100	140	145	96,8	182,7	65,78
Pr	5	0,721	37	63	100	148	152	100,0	190,0	61,58
Bt	5	0,715	41	61	96	142	146	97,2	183,6	61,52
A	5	0,720	33	67	105	152	155	102,4	195,6	57,52

На ефективність спиртової добавки впливає не тільки довжина ланцюга, а й природа спирту. Так, при додаванні до бензину спиртів однакового хімічного складу, але різної структури, спостерігалась відмінність в експериментальних результатах підвищення значень ОЧ. Дослідження впливу природи спиртових добавок вивчали на прикладі спиртів С₄. При додаванні n-бутанолу ОЧ збільшилось на 6,5 одиниць, трет-бутанолу – на 3,5 одиниці та i-бутанолу – на 1,5 одиниці у порівнянні з чистим бензином А-76 (табл.2).

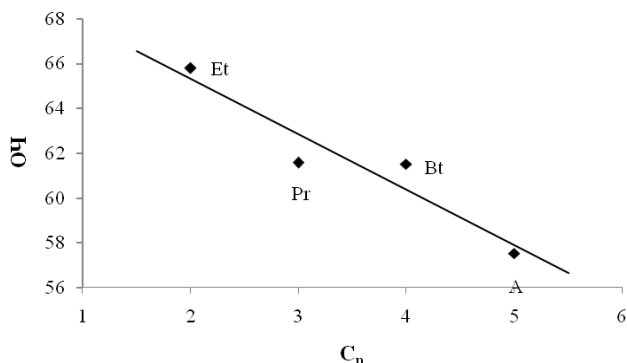


Рис. 1. Залежність ОЧ від довжини ланцюга добавок спиртів C₂-C₅ (5% (об.))

провести дослідження з використанням як добавки чистої С.О. (табл. 5). При додаванні до бензину С.О. октанове число зростає, спостерігається характерний пік при концентрації С.О. в суміші близько 10% (об.); подальше збільшення концентрації веде до зменшення ОЧ. Отже, 10% С.О. є оптимальним значенням, що підвищує октанове число приблизно на 10 одиниць (табл. 5, рис. 2).

Так як склад сивушної олії коливається в залежності від початкової сировини у виробництві етанолу, проводились дослідження по визначенню ОЧ моторного палива з добавками спиртових сумішей, що імітували різний склад С.О.

Відомо, що до складу С.О. входить:

- етиловий спирт 5-7 %
- н-пропіловий спирт 7-15 %
- ізобутиловий спирт 10-20 %
- ізоаміловий спирт 50-60 %
- вода 5-10%.

Таблиця 2

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з бутанолом різної структури.

Добавка	% (об.)	ρ, г/см ³	t _{пк} , °С	t ₁₀ , °С	t ₅₀ , °С	t ₉₀ , °С	t _{кк} , °С	t _{ср} , °С	М, г/моль	ОЧ
Bt	5	0,715	41	61	96	142	146	97,2	183,6	61,52
трет-Bt	5	0,716	40	63	98	151	153	101,0	192,3	58,57
i-Bt	5	0,718	43	64	97	162	165	106,2	204,6	56,51

Імітаційні суміші створювались з огляду на ці дані.

Зважаючи на те, що до складу сивушної олії, хоча і в невеликих кількостях, але входить етиловий спирт, а суміш бензину з етанолом є нестабільна – провели серію експериментів з етанолом у сумішах та без нього (табл. 6, 7):

Таблиця 4

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з спиртами C₃-C₅ і етанолом.

Добавка	% (об.)	ρ, г/см ³	t _{пк} , °С	t ₁₀ , °С	t ₅₀ , °С	t ₉₀ , °С	t _{кк} , °С	t _{ср} , °С	М, г/моль	ОЧ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
50%Et+50%i-Bt	5	0,714	42	61	101	150	152	101,2	192,8	59,26
50%Et+50%n-Bt	5	0,717	41	61	98	143	144	97,4	184,1	62,23
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
50%Et + 50%i-A	5	0,72	30	65	103	150	155	100,6	191,4	59,29
50%Et + 50%A	5	0,721	30	65	103	150	155	100,6	191,4	59,77
50%Et + 50%i-Pr	5	0,721	36	63	102	148	152	100,2	190,5	61,58
50%Et + 50%Pr	5	0,721	33	62	105	145	150	99	187,7	62,96

Для підтвердження отриманих результатів проводили досліди із спиртами C₃ та C₅, які також показали, що при додаванні пропілового, амілового, бутилового та і-пропілового, і-амілового, і-бутилового спиртів та їх сумішей з етанолом (1:1) кращі результати показали спирти нормальної будови (табл. 3, 4).

Оскільки відомий ефективний вплив на ОЧ добавки чистого етанолу до бензину, вивчали можливість створення багатокомпонентних добавок при різному співвідношенні на основі етанолу та спиртів C₃-C₅. Найкращі значення були одержані при використанні добавок н-бутилового та пропілових спиртів (табл. 4).

Як свідчать експериментальні дані присутність етилового спирту в імітаційних сумішах негативно впливає на збільшення величини октанового числа (табл. 6, 7). Проте відмітимо, що всі досліджені імітаційні суміші дозволили підвищити октанове число бензинової суміші.

Таблиця 3

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з спиртами C₃-C₅ різної структури.

Добавка	% (об.)	ρ, г/см ³	t _{пк} , °С	t ₁₀ , °С	t ₅₀ , °С	t ₉₀ , °С	t _{кк} , °С	t _{ср} , °С	М, г/моль	ОЧ
i-Pr	5	0,722	35	65	103	149	152	100,8	191,8	60,46
Pr	5	0,721	37	63	100	148	152	100,0	190,0	61,58
i-Bt	5	0,718	43	64	97	162	165	106,2	204,6	56,51
Bt	5	0,715	41	61	96	142	146	97,2	183,6	61,52
i-A	5	0,720	30	68	102	152	155	101,4	193,2	56,86
A	5	0,720	33	67	105	152	155	102,4	195,6	57,52

Так, як добавка індивідуальних спиртів C₂-C₅, що містяться в сивушній олії, до бензинових сумішей позитивно впливає на величину ОЧ палива, доцільно було

Враховуючи те, що добавка і сивушної олії, і індивідуальних спиртів C₂-C₅ позитивно впливає на ріст октанового числа моторних палив, доцільно було також провести дослідження впливу суміші сивушної олії і спиртів C₂-C₅ на його зміну (табл. 8).

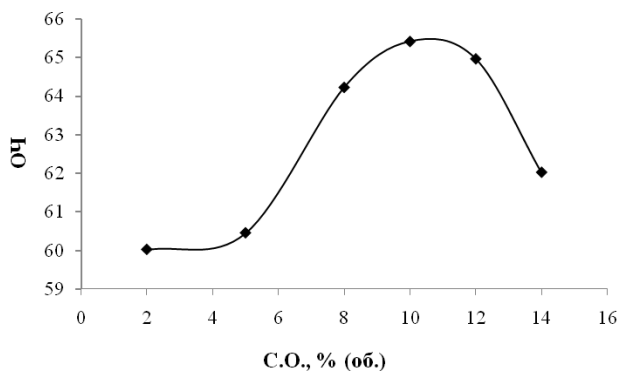


Рис. 2. Залежність показника ОЧ від кількості добавки С.О. в бензиновій суміші

ня індивідуальної сивушної олії в більш значній мірі підвищують ОЧ, ніж її суміш з спиртами.

Багатокомпонентні добавки до бензинів, які підвищують їх октанове число, відомі своєю нестабільністю, що суттєво перешкоджає їх широкому застосуванню. Щоб переконатися в стабільності досліджуваних спиртовмісних бензинових сумішей проводили визначення ОЧ після витримки вибіркової сумішей на протязі 10 днів (табл. 9).

Одержані результати свідчать про незначне зниження показника ОЧ, що свідчить про стабільність досліджуваних спиртовмісних добавок. Ця риса дозволяє пропонувати одержані суміші для використання у промислових та побутових умовах; проте для чіткої картини стабільності багатокомпонентних

Таблиця 5

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з сивушною олією.

Добавка	% (об.)	ρ , г/см ³	$t_{пк}$, °С	t_{10} , °С	t_{50} , °С	t_{90} , °С	$t_{кк}$, °С	$t_{ср}$, °С	M, г/моль	ОЧ
С.О.	2	0,72	37	63	102	153	156	102,2	195,1	60,02
С.О.	5	0,72	38	63	99	151	155	101,2	192,8	60,45
С.О.	8	0,726	38	62	103	150	153	101,2	192,8	64,22
С.О.	10	0,727	37	61	98	150	153	99,8	189,5	65,41
С.О.	12	0,73	35	64	105	149	154	101,4	193,2	64,96
С.О.	14	0,728	35	65	104	155	158	103,4	197,9	62,02

спиртовмісних добавок до моторних палив необхідні більш ґрунтовні експериментальні дослідження.

Достовірність отриманих результатів вибірково перевіряли методом моторного числа (МЧ). Результати досліджень наведені в табл. 10.

Таблиця 6

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з імітаційною сумішшю сивушної олії в присутності етанолу.

Добавка	% (об.)	ρ , г/см ³	$t_{пк}$, °С	t_{10} , °С	t_{50} , °С	t_{90} , °С	$t_{кк}$, °С	$t_{ср}$, °С	M, г/моль	ОЧ
5%Et+10%Pr+15%Bt+60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	33	63	103	147	150	99,2	188,2	64,66
5%Et+10%i-Pr +15%i-Bt+60%A+10%H ₂ O	10	0,726	32	63	101	146	150	98,4	186,3	64,41
5%Et+10%i-Pr +15%Bt+60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	35	64	100	149	155	100,6	191,4	63,53
5%Et+10%Pr+15%Bt+60%A+10%H ₂ O	10	0,728	35	65	105	149	153	101,4	193,2	63,32
5%Et+10%Pr +15%i-Bt+60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	33	66	103	150	155	101,4	193,2	61,95
5%Et+10%i-Pr +15%i-Bt+60%i-A +10%H ₂ O	10	0,727	30	68	103	150	155	101,2	192,8	60,62

Експериментальні дані підтвердили раніше отриманий висновок про те, що зі зменшенням ланцюга спиртової ланки октанове число зростає. Але, незважаючи на це, одержані результати з використан-

Стабільність різниці між результатами визначення ОЧ лабораторним та моторним методами порівнюваних присадкових сумішей підтверджує достовірність наших експериментальних досліджень.

Таблиця 7

Визначення ОЧ для бензинових сумішей з імітаційною сумішшю сивушно́ї олії без етанолу.

Добавка	% (об.)	ρ , г/см ³	$t_{пк}$, °C	t_{10} , °C	t_{50} , °C	t_{90} , °C	$t_{кк}$, °C	$t_{ср}$, °C	М, г/моль	ОЧ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15%i-Pr+15%Bt +60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	30	60	98	149	155	98,4	186,3	66,35
15%Pr+15%Bt +60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	34	61	93	148	152	97,6	184,5	65,85
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
15%i-Pr+15%i-Bt +60%i-A+10%H ₂ O	10	0,727	35	60	94	154	158	100,2	190,5	65,27
15%Pr+15%Bt +60%A+10%H ₂ O	10	0,728	33	64	101	144	150	98,4	186,3	65,12
15%Pr+15%i-Bt +60%i-A+10%H ₂ O	10	0,728	34	63	96	148	155	99,2	188,2	64,92
15%i-Pr+15%i-Bt +60%A+10%H ₂ O	10	0,728	30	64	102	145	150	98,2	185,9	64,89

Таблиця 8

Визначення ОЧ для бензинових сумішей із сивушно́ю олією і спиртами C₂-C₅.

Добавка	% (об.)	ρ , г/см ³	$t_{пк}$, °C	t_{10} , °C	t_{50} , °C	t_{90} , °C	$t_{кк}$, °C	$t_{ср}$, °C	М, г/моль	ОЧ
50%Et+50%CO	10	0,720	35	62	91	144	147	95,8	180,5	62,71
50%Pr+50%CO	10	0,720	33	62	91	145	148	95,8	180,5	62,48
50%Bt+50%CO	10	0,721	38	63	91	145	147	96,8	182,7	62,25
50%A+50%CO	10	0,718	37	65	98	151	153	100,8	191,8	58,13

Таблиця 9

Порівняння ОЧ бензинових сумішей до і після вистоявання

Добавка	% (об.)	Свіжі суміші		Витримані 10 днів	
		М	ОЧ	М	ОЧ
Et	5	182,7	65,78	179,2	64,37
C.O.	10	189,5	65,41	184,5	64,89
Pr	5	190,0	61,58	188,6	60,67
50%Et + 50%Pr	5	187,7	62,96	187,3	61,58

Таблиця 10

Порівняння значення октанового числа визначеного моторним і лабораторним методом

Добавка	% (об.)	МЧ	ОЧ	(МЧ-ОЧ), %
Et	5	78,5	66,51	15,28
50%Et + 50%i-Pr	5	78,0	67,58	13,36
50%Et + 50%Bt	5	78,3	67,47	13,84
50%Et + 50%A	5	78,6	67,36	14,30

4. Висновки

Дослідження сивушної олії та спиртів C₂-C₅, що входять до її складу, як добавок до моторних палив засвідчило їх ефективність для підвищення октанового числа бензинів та бензинових сумішей. З огляду на одержані експериментальні дані, найперспективнішим є використання С.О. як добавки до моторного палива у кількості 10% (об.), з огляду на оптимальне підвищення октанового числа (≈ 10 одиниць). І хоча це не найбільший приріст ОЧ, які показали досліджені добавки, проте використання С.О. найдоцільніше з економічної та практичної точки зору.

Звісно, впровадження для практичного використання бензинових сумішей із сивушною олією та спиртами C₂-C₅ вимагає ґрунтовніших досліджень на спеціальних установках. Необхідно дослідити корозійний вплив таких бензинових сумішей на двигуни, встановити склад викидів згоряння палива тощо. Проте, одержані нами результати показують можливість ефективного використання індивідуальних спиртових добавок, С.О., а також їх сумішей до моторних палив з метою підвищення їх детонаційних властивостей.

Література

1. Hamid H. Handbook of MTBE and other gasoline oxygenates / H. Hamid, M. A. Ali. – New York: Basel, 2004. – 375 p.
2. Palmer F.H. Vehicle performance of gasoline containing oxygenates / F.H. Palmer // International conference on petroleum based and automotive applications. – London: Institution of Mechanical Engineers Conference Publications, MEP, 1986. – P. 36-46.
3. Болбас, М.М. Транспорт и окружающая среда. [Текст]: учеб. / М.М.Болбас [и др.]: под общ. ред. М.М. Болбаса. – Мн.: Технопринт, 2003. – 262 с.
4. Технологія спирту [Текст]: підруч. / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М. Швець. – К.: НУХТ, 2003. – 496 с.
5. Мальцев, П.М. Технология бродильных производств [Текст]: учеб. / П.М. Мальцев. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 390 с.
6. Григор'єв, А.О. Альтернативний метод визначення детонаційної стійкості моторних палив [Текст] / А.О. Григор'єв, В.П. Кисельов, Ю.В. Кисельов // Вісті академії інженерних наук України. – 2002. – №3(16). – С.79-82.