

К. В. Шевченко, д. Ph.D., А. Б. Григоров, д. техн. н., професор

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАРОВУВАНOSTІ БЕНЗИНОВОЇ ФРАКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ ПРИ ПРОЛІЗІ ПОЛІМЕРІВ ПІСЛЯ КОМПАУНДУВАННЯ З ОКСИГЕНАТАМИ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",  
Харків, Україна*

**Ключові слова:** оксигенати; фракція; полімерна сировина; піроліз; автомобільний бензин; компаундування; олефіни; азеотропи; випаровуваність.

**Вступ.** Дефіцит вуглеводневої (нафтової або газоконденсатної) сировини для виробництва моторних палив, зокрема автомобільних бензинів, призвів до того, що сьогодні вторинна сировина (різні види побутових та промислових відходів) розглядається як потужне сировинне джерело. В якості основних позитивних моментів від використання вторинної сировини у технологічному процесі виробництва автомобільного бензину можна виділити: передумови для створення циркуляційної економіки та скорочення площі сміттєзвалищ та полігонів для зберігання цієї потенціальної сировини, що сприяє загальному поліпшенню екологічної ситуації в країні. Реалізуючи політику України у сфері поводження з відходами [1] шляхом їх використання в якості сировини, можна суттєво підвищити обсяги виробництва автомобільних бензинів, тим самим, з одного боку, підвищуючи енергетичну незалежність та обороноздатність країни, з іншого - інтенсифікувати інтеграційний процес України і Європейського Союзу.

**Мета та постановка завдання дослідження.** Відомо, що основним базовим компонентом у виробництві товарного автомобільного бензину, виступають прямогонні фракції, що википають до 180 °С, які отримані на установках первинної переробки нафти або газового конденсату [2, 3]. Але, спираючись на інформацію, наведену в роботах [4–6], альтернативою до прямогонних бензинових фракцій виступають фракції (п.к.-180 °С), отримані термічним або термокаталітичним (наприклад, з використанням цеолітів) піролізом поліолефінів (поліетиленів (LDPE, HDPE) та поліпропілену (PP)). Саме дослідження фізико-хімічних властивостей цих фракцій, а також впливу інших важливих компонентів (наприклад, антидетонаційних присадок – оксигенатів) бензину на ці властивості, виступає першочерговим завданням, вирішення якого дозволить розробити технологію виробництва компаундовано автомобільного бензину, який буде відповідати усім вимогам діючих стандартів.

Однією з основних властивостей автомобільного бензину виступає його випаровуваність, яка характеризує здатність бензину перетворюватися в пари при певній температурі [7, 8]. Випаровуваність автомобільного бензину зумовлює ефективність його використання, а саме: умови сумішоутворення і склад паливної суміші; схильність до утворення парових пробок у паливній системі автомобіля; повноту згорання і ступінь розрідження моторної оливи. Фактори, що впливають на випаровуваність автомобільного бензину, представлені на рис. 1 у вигляді структурної схеми.

Нижче розглянемо вплив кожного фактору на випаровуваність автомобільного бензину.

*Хімічний склад бензину.* Бензин є сумішшю різних вуглеводнів, таких як алкани, циклоалкани, ароматичні вуглеводні (наприклад, толуол, бензол) та олефіни [9]. Кожен з цих компонентів має свою температуру кипіння і, відповідно, різну леткість. Леткі компоненти (наприклад,  $C_3H_8$ ,  $t_{\text{кип.}} = -42,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_4H_{10}$ ,  $t_{\text{кип.}} = -0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_5H_{12}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 36,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) мають високу летючість і сприяють випаровуванню бензину при низьких температурах, тоді як більш важкі компоненти (наприклад,  $C_8H_{18}$ ,  $t_{\text{кип.}} = 99,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_6H_5CH_3$ ,  $t_{\text{кип.}} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $C_6H_4(CH_3)_2$ ,  $t_{\text{кип.}} = 138,4 \text{ }^\circ\text{C}$  або  $144,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) мають більш низьку летючість. Окрім цього, наявність в бензині присадок (наприклад, оксигенатів) також суттєво впливає на його леткість, яка може як підвищуватися, так і суттєво знижуватися. До числа основних оксигенатів, які сьогодні досить широко використовуються в автомобільних бензинах, відноситься етанол ( $C_2H_5OH$ ,  $t_{\text{кип.}} = 78,37 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та метилтретбутиловий ефір ( $CH_3OC_4H_9$ ,  $t_{\text{кип.}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [7, 10].

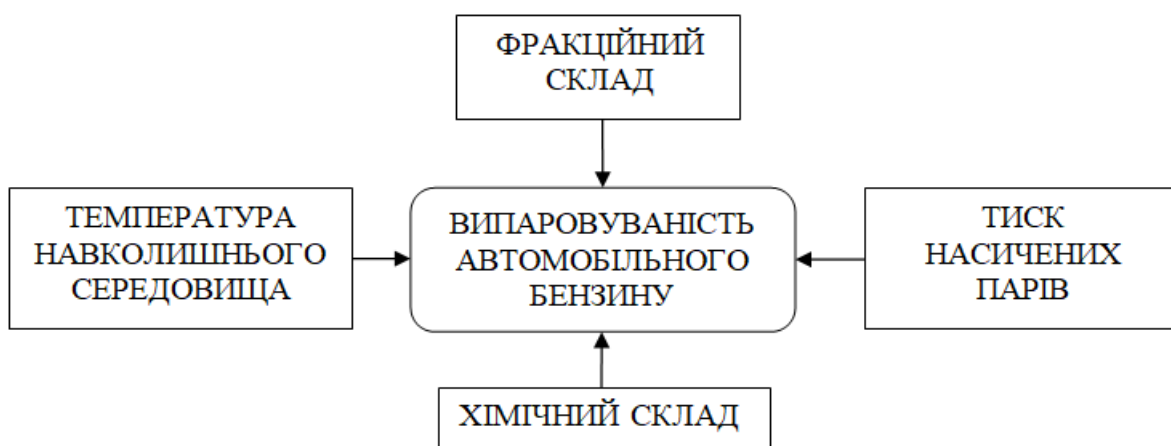


Рисунок 1 – Фактори, що впливають на випаровуваність автомобільного бензину

*Фракційний склад бензину.* Бензин складається з фракцій з різними температурами кипіння. Так, згідно [11] автомобільні бензини, що відповідають вимогам стандартів Євро-4, Євро-5 мають в своєму складі пускову (випаровування від початку кипіння (п.к.) до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), робочу (випаровування в межах  $70\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та кінцеву фракції (випаровування від  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  до кінця кипіння (к.к.)). Пускові фракції впливають на легкість пуску холодного двигуна, особливо при низьких температурах навколишнього середовища. Чим більше % вміст цих фракцій в бензині, тим вище його випаровуваність і швидше відбувається запуск двигуна, оскільки більша кількість бензину надходить в циліндр у вигляді парів.

*Тиск насичених парів* представляє собою тиск, який створюється парами бензину в замкнутому об'ємі при певній температурі. Чим вищий тиск насичених парів, тим більше бензин схильний до випаровування.

Для автомобільних бензинів, цей тиск зазвичай має бути в межах певних норм (у літній період (з 16 квітня до 15 жовтня) в межах  $45\text{--}80 \text{ кПа}$ ; у зимовий період (з 16 листопада до 15 березня) в межах  $60\text{--}100 \text{ кПа}$ ; у перехідний період (з 16 березня до 15 квітня) в межах  $50\text{--}90 \text{ кПа}$ ) для забезпечення хороших пускових властивостей і стабільної роботи двигуна [11]. Наприклад, такі антидетонаційні присадки до автомобільних бензинів як ізобутан та ізопентан [12, 13], мають тиск насичених парів при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $234 \text{ кПа}$  та  $456 \text{ кПа}$  відповідно. Ізобутан має менший тиск насичених парів порівняно з ізопентаном, що вказує на те, що ізопентан є більш летким, тобто він випаровується швидше,

ніж ізобутан при однакових температурах. А тиск насичених парів для ізооктану ( $C_8H_{18}$ ) при температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  становить  $28,4\text{ кПа}$ . Такий тиск насичених парів вказує на низьку летючість ізооктану порівняно з ізобутаном та ізопентаном. Високий октановий рейтинг і низька летючість роблять ізооктан корисним компонентом в паливі для двигунів внутрішнього згоряння, оскільки це допомагає зменшити детонацію [14].

Розглядаючи оксигенати, слід зауважити, що тиск насичених парів  $C_2H_5OH$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ :  $5,95\text{ кПа}$ ;  $CH_3OC_4H_9$  має при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  тиск насичених парів на рівні  $33,5\text{ кПа}$ . Отже,  $CH_3OC_4H_9$  є більш летким, ніж  $C_2H_5OH$  і має вищий тиск насичених парів, що означає його більшу здатність до випаровування.

*Вплив температури навколишнього середовища.* Підчас літнього періоду експлуатації при високій температурі навколишнього середовища автомобільний бензин із високою випаровуваністю може спричинити проблему з паровим блокуванням в паливних системах або збільшувати утворення токсичних викидів через надмірну кількість парів, що випаровуються. В зимовий період експлуатації при досить низьких температурах навколишнього середовища недостатня випаровуваність автомобільного бензину може ускладнювати запуск двигуна, оскільки пари не утворюються достатньо швидко.

Отже, спираючись на наведену вище інформацію, практичний інтерес представляє дослідження випаровуваності бензинових сумішей на базі фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , отриманої термокаталітичним піролізом (температура  $380\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ; тиск  $0,12\text{--}0,14\text{ МПа}$ , каталізатор ZSM-5) вторинної полімерної сировини (LDPE, HDPE та PP) та оксигенатних присадок – етанолу ( $C_2H_5OH$ ) та метил-трет-бутилового ефіру ( $CH_3OC_4H_9$ ).

**Результати та їх обговорення.** Сьогодні для характеристики випаровуваності автомобільного бензину існує такий показник, як індекс випаровуваності (Volatility Index, VI) [15]. Для використання формули VI необхідно провести хроматографічний аналіз бензинової суміші та використовувати стандартні значення температур кипіння кожного ідентифікованого компоненту суміші.

З огляду на певну складність, що виникає при розрахуванні Volatility Index, в хімотологічній практиці, для оцінки випаровуваності автомобільного бензину прийнято використовувати фракційний склад ( $V^l=f(t_k)$ , % (об.)) і тиск насичених парів ( $P^{37,8}$ , кПа), який зазвичай вимірюється при  $37,8\text{ }^\circ\text{C}$  ( $100\text{ }^\circ\text{F}$ ). Саме ці фізико-хімічні показники якості разом з температурою початку кипіння ( $t_{п.к.}$ ) та вмістом (X, % (об.)) оксигенатів є основними для характеристики випаровуваності окремих фракцій та сумішей. Результати проведених лабораторних досліджень представлено на рис. 2–4.

Результати, представлені на рис. 2, свідчать про зменшення (на  $6\text{ кПа}$ ) величини показника  $P^{37,8}$  в залежності від збільшення (від  $55\text{ }^\circ\text{C}$  до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) величини показника  $t_{п.к.}$  фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , отриманої термокаталітичним піролізом LDPE, HDPE та PP. Зазвичай означена фракція має  $t_{п.к.}$  в межах  $55\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ , що значно перевищує значення цього показника ( $30\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$ ) для товарного автомобільного бензину, а показник  $P^{37,8}$  ледве дотягує до нижнього значення ( $45\text{ кПа}$ ). Отже, для приведення показника  $t_{п.к.}$  та  $P^{37,8}$  до значень, що відповідають товарним автомобільним бензинам (А-92 та А-95) [11], фракцію п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  необхідно компаундувати з низькокиплячими вуглеводнями (наприклад, ізобутан та ізопентан).

Додавання до фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  оксигенатів у кількості до  $15\text{ }%$  (об.), в залежності від фізичних властивостей самого оксигенату, може впливати на величину показника  $t_{п.к.}$  суміші. Так, із збільшенням вмісту (від  $0$  до  $15\text{ }%$  (об.))  $CH_3OC_4H_9$  в суміші (див. рис. 3) спостерігається зниження величини показника  $t_{п.к.}$  на  $9,0\text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому,

вміст у суміші спиртів  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , навпаки, не впливає на величину показника  $t_{\text{п.к.}}$  суміші.

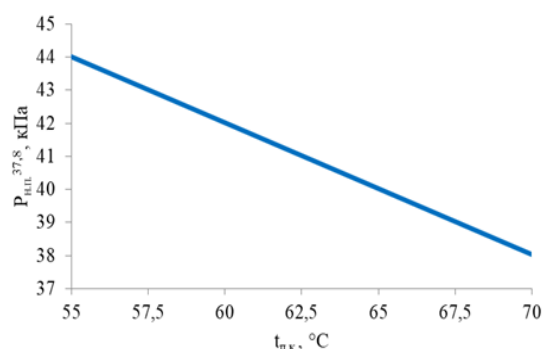


Рисунок 2 – Залежність  $P^{37,8}$  від  $t_{\text{п.к.}}$  для фракції п.к.-180 °С

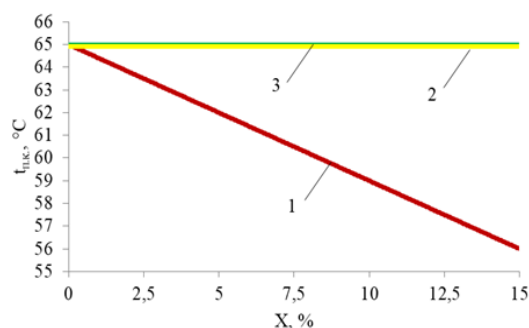


Рисунок 3 – Залежність  $t_{\text{п.к.}}$  від  $X$  оксигенатів в фракції п.к.-180 °С:  
1 –  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ; 2 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

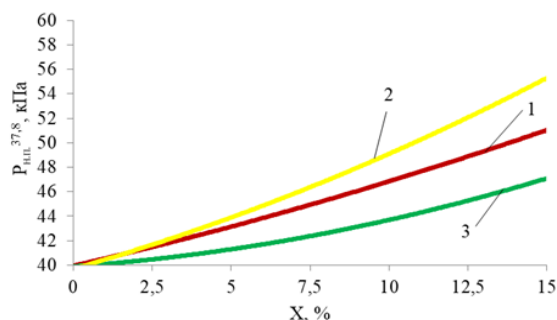


Рисунок 4 – Залежність  $t_{\text{п.к.}}$  від  $X$  оксигенатів в фракції п.к.-180 °С:  
1 –  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ; 2 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Дещо інша картина спостерігається із впливом вмісту оксигенатів на  $P^{37,8}$  суміші – із збільшенням їх вмісту, підвищується значення  $P^{37,8}$  (від 11 кПа до 17 кПа) в залежності від оксигенату. Найбільший вплив на величину  $P^{37,8}$  має  $\text{CH}_3\text{OH}$ , найменший –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Вплив  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  займає проміжне значення між  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Результати визначення фракційного складу бензинових сумішей з вмістом оксигенатів  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  та  $\text{CH}_3\text{OH}$  (див. рис. 4) у кількості 15 % показали, що в досліджуваних сумішах, у порівнянні з базовою фракцією п.к. – 180 °С, збільшується об'ємна частка випаровування за температури до 70 °С, що свідчить про поліпшення пускових вла-

стивостей отриманих бензинових сумішей. Додавання 15 % (об.)  $C_2H_5OH$  збільшує об'ємну частку випаровування за температур до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , що сприяє більш стабільній роботі двигуна на високих обертах і при високих температурах [16].

Отримані результати можна пояснити відмінністю температур кипіння вуглеводнів фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  та оксигенатів. А також з точки зору виникнення міжмолекулярних взаємодій, що призводять до утворення в системі бінарних та, ймовірно, багатокомпонентних азеотропних сумішей. Так, фракція п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в своєму складі містить олефінові вуглеводні (в середньому 20–25 %), які можуть бути як розчиненими газами ( $C_3$ – $C_4$ ), так і рідкими вуглеводнями (від  $C_5$  до  $C_{11}$ ).

Олефіни (наприклад, пропанол) можуть утворювати азеотропи з різними спиртами [17]. Оскільки спирти мають високу полярність (через наявність гідроксильної групи), а олефіни є неполярними, їх взаємодія може привести до утворення особливих стабільних сумішей, де не спостерігається суттєва зміна співвідношення компонентів між рідкою і паровою фазами. Окрім олефінів азеотропні суміші з спиртами здатні утворювати і такі речовини, як бензол і толуол [18–20], що утворюється при термokatалітичному піролізу полімерної сировини. Бінарні азеотропні суміші з толуолом також здатні утворювати ізо-бутанол та ізо-пентанол.

В табл. 1 наведено результати обробки експериментальних даних методами математичної статистики, що реалізовані в програмному пакеті статистичного аналізу STATISTICA 12.0 [21].

Досить високі значення коефіцієнту детермінації  $R^2$  (0,9771-0,9996) свідчать про адекватність отриманих лінійних та квадратичних регресій.

Таблиця 1 – Результати статистичної обробки експериментальних даних

№ п/п	Функція	Регресія при $p=0,95$	$R^2$
1	$P^{37,8}=f(t_{п.к.})$	$y = -0,3984x + 65,927$	0,9959
2	$t_{п.к.}=f(XCH_3OC_4H_9)$	$y = -0,6x + 65$	0,9992
3	$t_{п.к.}=f(XCH_3OH); t_{п.к.}=f(XC_2H_5OH)$	$y = -2E-15x + 64,9$	0,9996
4	$P^{37,8}=f(XCH_3OC_4H_9)$	$y = 0,01x^2 + 0,59x + 39,95$	0,9993
5	$P^{37,8}=f(XCH_3OH)$	$y = 0,02x^2 + 0,74x + 39,7$	0,9870
6	$P^{37,8}=f(XC_2H_5OH)$	$y = 0,02x^2 + 0,18x + 39,9$	0,9933
7	$t_{к.}=f(V^t_{п.к.}-180\text{ }^\circ\text{C})$	$y = 0,0088x^2 + 0,2311x + 69,245$	0,9877
8	$t_{к.}=f(V^t+15\% CH_5OH)$	$y = 0,0157x^2 - 0,2877x + 66,255$	0,9939
9	$t_{к.}=f(V^t+15\% C_2H_5OH)$	$y = 0,0136x^2 - 0,0738x + 66,273$	0,9978
10	$t_{к.}=f(V^t+15\% CH_3OC_4H_9)$	$y = 0,011x^2 + 0,0583x + 55,864$	0,9874

**Висновки.** Проведені експериментальні дослідження показали, що випаровуваність автомобільного бензину, яка є важливою його експлуатаційною характеристикою, суттєвим образом залежить від додавання до його складу оксигенатів. Було встановлено, що додавання до 15 % оксигенатів (метанолу, етанолу та метил-трет-бутилового ефіру) до бензинової фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , отриманої термokatалітичним піролізом поліолефінової сировини (LDPE, HDPE та PP), суттєво змінює тиск насичених парів та фракційний склад утвореної суміші.

Із збільшенням вмісту оксигенатів у суміші підвищується значення  $P^{37,8}$  (від 11 кПа до 17 кПа) в залежності від оксигенату. Причому, найбільший вплив на величину  $P^{37,8}$  має  $CH_3OH$ , найменший –  $C_2H_5OH$ . Зі збільшенням в складі бензинових сумі-

шей вмісту  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  та  $\text{CH}_3\text{OH}$  до 15 % збільшується об'ємна частка випаровування за температури до 70 °С, що свідчить про поліпшення пускових властивостей отриманих бензинових сумішей. Додавання 15 % (об.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  збільшує об'ємну частку випаровування за температур до 100 °С, що сприяє більш стабільній роботі двигуна на високих обертах і при високих температурах.

Таким чином, досліджені оксигенати можна досить ефективно використовувати для виробництва літніх та зимових бензинів. Для виробництва зимових автомобільних бензинів перспективними оксигенатами можуть вважатися  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ , оскільки взимку необхідно підвищувати випаровуваність автомобільного бензину, щоб забезпечити швидкий пуск двигуна при низьких температурах навколишнього середовища.

Добавку  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  доцільно використовувати при виробництві літнього автомобільного бензину, оскільки  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  здатен знижувати випаровуваність бензину ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  має вищу температуру кипіння, ніж більшість вуглеводнів бензину), тим самим запобігаючи утворенню парових пробок в системі живлення двигуна.

### Література

1. Закон України від 20.06.2022 № 2320-ІХ «Про управління відходами». Дата початку дії 29.06.2024. Розробник: Верховна Рада України. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#Text>.
2. Григоров А.Б. Методи визначення якості нафти та нафтопродуктів : навч. посіб. / А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич, І.О. Лаврова, О.О. Мардупенко – Х : НТУ «ХПІ», 2021. – 146 с.
3. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л. Л., ГОТЛИНСЬКА Г. П., ЛЕЩЕНКО В. А., НЕЧИПОРЕНКО І. О., ЧЕРНИШЕВ І. С. Процеси та апарати хімічної технології.: Підручник. / Під заг. Ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКОГО. – Харків: НТУ «ХПІ», 2024. – 1016 с.
4. Шевченко К. В. Особливості отримання бензинової фракції термічним піролізом поліолефінової сировини / К. В. Шевченко, А. Б. Григоров // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser. : Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук. пр. – Харків : НТУ "ХПІ", 2024. – № 1 (11). – С. 84–88.
5. Шевченко К.В. Вторинні полімери як перспективна сировина для виробництва високооктанового автомобільного бензину / К. В. Шевченко, А. Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2024. – №1. – С. 99–107. doi: 10.20998/2078-5364.2024.1.09.
6. Shevchenko, K., Grigorov, A., Ponomarenko, V., Stetsiuk, Y., Matukhno, V. (2021). Technology for Producing Components of Technological and Boiler Fuels from Polymer Raw Materials. *Petroleum and Coal*, 63(3), pp. 736–741.
7. Черняк Л.М. Порівняльна характеристика випаровуваності бензинів з різним вмістом оксигенатів / Л.М. Черняк, С.В. Бойченко, М.В. Нешта // Наукоємні технології. – 2014. – № 4 (24). – С. 526–531.
8. Бойченко С. Моторні палива. Властивості та якість: Підручник / С. Бойченко, А. Пушак, П. Топільницький, К. Лейда. Київ: Центр навчальної літератури, 2017.– 328с.
9. Tamer M.M. Abdellatief, Mikhail A. Ershov, Vladimir M. Kapustin, Mohammad Ali Abdelkareem, Mohammed Kamil, Olabi A.G. (2021). Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel*, 291, 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>.

10. Cheol-Soo Lim, Jae-Hyun Lim, Jun-Seok Cha, Jae-Yong Lim. (2019). Comparative effects of oxygenates-gasoline blended fuels on the exhaust emissions in gasoline-powered vehicles. *Journal of Environmental Management*, 39, pp. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.039>.
11. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Евро. Технічні умови». ДЦ «УкрНДНЦ», Київ, 2015. – 15 с.
12. Ziyu Wang, Zhenyu Lu, Sai C. Yelishala, Hameed Metghalchi, Yiannis A. Levendis. (2020). Laminar burning speeds and flame instabilities of isobutane carbon dioxide air mixtures at high pressures and temperatures. *Fuel*, 268, 117410. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117410>.
13. Sandro Gail, Roger F. Cracknell, Dáire Corrigan, Andrea Festa, Varun Shankar, Benoit Poulet, Guy Lovett, Rene D. Büttgen, Karl A. Heufer, Roberto Mariconti, Matteo Cucchi, Fabio Mortellaro. (2021). Evaluating a novel gasoline surrogate containing isopentane using a rapid compression machine and an engine. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(4), pp. 5643–5653. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.103>.
14. Xingcai Lu, Libin Ji, Junjun Ma, Xiaoxin Zhou, Zhen Huang. (2011). Combustion characteristics and influential factors of isooctane active-thermal atmosphere combustion assisted by two-stage reaction of n-heptane. *Combustion and Flame*, 158(2), pp. 203–216. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.009>.
15. Stradling R., Antunez J. Bellier A. et al. (2012). Gasoline volatility and vehicle performance. The oil companies' European association for Environment, Health and Safety in refining and distribution, report no. 2/12, 130 p.
16. Мигаль В.Д. Практичні основи діагностування автомобільних двигунів : навч. Посібник / В.Д. Мигаль, В.А. Корогодський, О.І. Воронков, І.М. Нікітченко. – Харків : ХНАДУ, 2021. – 412 с.
17. Asma Iqbal, Syed Akhlaq Ahmad Separating. (2018). Iso-Propanol-Toluene mixture by azeotropic distillation. *AIP Conf. Proc.*, 1953, 030016. <https://doi.org/10.1063/1.5032351>.
18. Amelia B. Hadler, Lisa S. Ott, Thomas J. Bruno. (2009). Study of azeotropic mixtures with the advanced distillation curve approach. *Fluid Phase Equilibria*, 281, pp. 49–59.
19. Lu Qi, Ao Yang, Zong Yang Kong, Shirui Sun (2023). Insight on the sustainable design and multi-objective optimization for separating the ternary azeotropic mixture of toluene/n-butanol/water by natural decanting coupled with pressure swing distillation. *Separation and Purification Technology*, 313:123434.
20. Shanshan He, Wenyang Fan, Huiwen Huang, Jun Gao, Dongmei Xu, Yixin Ma, Lianzheng, Zhang Yinglong Wang. (2021). Separation of the Azeotropic Mixture Methanol and Toluene Using Extractive Distillation: Entrainer Determination, Vapor–Liquid Equilibrium Measurement, and Modeling. *ACS Omega*, 6, 50, pp. 34736–34743. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05164>.
21. Фетісов В.С. Пакет статистичного аналізу даних STATISTICA : навч. посіб. / В.С. Фетісов. – Ніжин : НДУ ім. М. Гоголя, 2018. – 114 с.

## Bibliography (transliterated)

1. Zakon Ukrainy vid 20.06.2022 № 2320-IX «Pro upravlinnia vidkhodamy». Data pochatku dii 29.06.2024. Rozrobnyk: Verkhovna Rada Ukrainy. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#Text>.

2. Hryhorov A.B. Metody vyznachennia yakosti nafty ta naftoproduktiv : navch. posib. / A.B. Hryhorov, I.V. Sinkevych, I.O. Lavrova, O.O. Mardupenko – Kh : NTU «KhPI», 2021. – 146 p.

3. Tovazhnyansky L.L., Hotlynska H.P., Leshchenko V.A., Nechyporenko I.O., Chernyshev I.S. Protsesy ta aparaty khimichnoi tekhnolohii.: Pidruchnyk. / Pid zah. Red. L.L. Tovazhnianskoho. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2024. – 1016 p.

4. Shevchenko K.V. Osoblyvosti otrymannia benzynovoi fraktsii termichnym pirolizom poliolefinovoi syrovyny / K. V. Shevchenko, A. B. Hryhorov // Visnyk Natsionalnogo tekhnichnoho universytetu "KhPI". Ser. : Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia = Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser. : Chemistry, Chemical Technology and Ecology : zb. nauk. pr. – Kharkiv : NTU "KhPI", 2024. – № 1 (11). – P. 84–88.

5. Shevchenko K.V. Vtorynni polimery yak perspektyvna syrovyna dlia vyrobnytst-va vysokooktanovoho avtomobilnogo benzynu / K. V. Shevchenko, A. B. Hryhorov // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia. – 2024. – №1. –P. 99–107. doi: 10.20998/2078-5364.2024.1.09.

6. Shevchenko, K., Grigorov, A., Ponomarenko, V., Stetsiuk, Y., Matukhno, V. (2021). Technology for Producing Components of Technological and Boiler Fuels from Polymer Raw Materials. *Petroleum and Coal*, 63(3), rr. 736–741.

7. Cherniak L.M. Porivnialna kharakterystyka vyparovuvanosti benzyniv z riznym umistom oksyhenativ / L.M. Cherniak, S.V. Boichenko, M.V. Neshta // Naukoiemni tekhnolohii. – 2014. – № 4 (24). – P. 526–531.

8. Boichenko S. Motorni palyva. Vlastyvosti ta yakist: Pidruchnyk / S. Boichenko, A. Pushak, P. Topilnytskyi, K. Leida. Kyiv: Tsentr navchalnoi literatury, 2017.– 328 p.

9. Tamer M.M. Abdellatief, Mikhail A. Ershov, Vladimir M. Kapustin, Mohammad Ali Abdelkareem, Mohammed Kamil, Olabi A.G. (2021). Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review. *Fuel*, 291, 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>.

10. Cheol-Soo Lim, Jae-Hyun Lim, Jun-Seok Cha, Jae-Yong Lim. (2019). Comparative effects of oxygenates-gasoline blended fuels on the exhaust emissions in gasoline-powered vehicles. *Journal of Environmental Management*, 39, rr. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.039>.

11. DSTU 7687:2015 «Benzyny avtomobilni Evro. Tekhnichni umovy». DTs «UkrNDNTs», Kyiv, 2015. – 15 p.

12. Ziyu Wang, Zhenyu Lu, Sai C. Yelishala, Hameed Metghalchi, Yiannis A. Levendis. (2020). Laminar burning speeds and flame instabilities of isobutane carbon dioxide air mixtures at high pressures and temperatures. *Fuel*, 268, 117410. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117410>.

13. Sandro Gail, Roger F. Cracknell, Dáire Corrigan, Andrea Festa, Varun Shankar, Benoit Poulet, Guy Lovett, Rene D. Büttgen, Karl A. Heufer, Roberto Mariconti, Matteo Cucchi, Fabio Mortellaro. (2021). Evaluating a novel gasoline surrogate containing isopentane using a rapid compression machine and an engine. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(4), rr. 5643–5653. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.103>.

14. Xingcai Lu, Libin Ji, Junjun Ma, Xiaoxin Zhou, Zhen Huang. (2011). Combustion characteristics and influential factors of iso-octane active-thermal atmosphere combustion assisted by two-stage reaction of n-heptane. *Combustion and Flame*, 158(2), rr. 203–216. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.08.009>.



15. Stradling R., Antunez J. Bellier A. et al. (2012). Gasoline volatility and vehicle performance. The oil companies European association for Environment, Health and Safety in refining and distribution, report no. 2/12, 130 p.

16. Myhal V.D. Praktychni osnovy diahnostuvannia avtomobilnykh dvyhunyv : navch. Posibnyk / V.D. Myhal, V.A. Korohodskyi, O.I. Voronkov, I.M. Nikitchenko. – Kharkiv : KhNADU, 2021. – 412 p.

17. Asma Iqbal, Syed Akhlaq Ahmad Separating. (2018). Iso-Propanol-Toluene mixture by azeotropic distillation. AIP Conf. Proc., 1953, 030016. <https://doi.org/10.1063/1.5032351>.

18. Amelia B. Hadler, Lisa S. Ott, Thomas J. Bruno. (2009). Study of azeotropic mixtures with the advanced distillation curve approach. Fluid Phase Equilibria, 281, rr. 49–59.

19. Lu Qi, Ao Yang, Zong Yang Kong, Shirui Sun (2023). Insight on the sustainable design and multi-objective optimization for separating the ternary azeotropic mixture of toluene/n-butanol/water by natural decanting coupled with pressure swing distillation. Separation and Purification Technology, 313:123434.

20. Shanshan He, Wenyang Fan, Huiwen Huang, Jun Gao, Dongmei Xu, Yixin Ma, Lianzheng, Zhang Yinglong Wang. (2021). Separation of the Azeotropic Mixture Methanol and Toluene Using Extractive Distillation: Entrainer Determination, Vapor–Liquid Equilibrium Measurement, and Modeling. ACS Omega, 6, 50, rr. 34736–34743. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05164>.

21. Fetisov V.S. Paket statystychnoho analizu danykh STATISTICA : navch. posib. / V.S. Fetisov. – Nizhyn : NDU im. M. Hoholia, 2018. – 114 p.

УДК 662.7

К. В. Шевченко, А. Б. Григоров

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПАРОВУВАНОСТІ БЕНЗИНОВОЇ ФРАКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ ПРИ ПІРОЛІЗІ ПОЛІМЕРІВ, ПІСЛЯ КОМПАУНДУВАННЯ З ОКСИГЕНАТАМИ

В статті розглянуто основні фізичні властивості антидетонаційних присадок до бензину – оксигенатів, представлених спиртами ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) та метил-трет-бутиловим ефіром ( $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ), а також їх вплив на такий показник якості автомобільного бензину як випаровуваність. Запропоновано оцінювати випаровуваність автомобільного бензину за фракційним складом ( $V^t=f(t_k)$ , % (об.)) і тиском насичених парів ( $P^{37,8}$ , кПа), який зазвичай вимірюється при  $37,8\text{ }^\circ\text{C}$  ( $100^\circ\text{F}$ ). Саме ці фізико-хімічні показники якості разом з температурою початку кипіння ( $t_{п.к.}$ ) та вмістом ( $X$ , % (об.)) оксигенатів є основними для характеристики випаровуваності окремих фракцій та сумішей.

Представлені результати експериментальних досліджень, які свідчать про зменшення (на 6 кПа) величини показника  $P^{37,8}$  в залежності від збільшення (від  $55\text{ }^\circ\text{C}$  до  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) величини показника  $t_{п.к.}$  фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Показник  $P^{37,8}$  означеної фракції має досить низьке значення (45 кПа), що свідчить про необхідність компаундування фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  низькокиплячими вуглеводнями (наприклад, ізобутан та ізопентан).

Компаундування фракції п.к. –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  з 15 % (об.)  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ , сприяє зниженню величини показника  $t_{п.к.}$  суміші на  $9,0\text{ }^\circ\text{C}$ , а з спиртами  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , не впливає на величину показника  $t_{п.к.}$  суміші. Із збільшенням вмісту оксигенатів, підвищується зна-

чення  $P^{37.8}$  (від 11 кПа до 17 кПа). Вміст 15 % (об.)  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  та  $\text{CH}_3\text{OH}$  збільшує об'ємну частку випаровування суміші за температури до 70 °С, а вміст 15 % (об.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  збільшує об'ємну частку випаровування за температур до 100 °С.

Встановлено, що для виробництва зимових автомобільних бензинів перспективними оксигенатами можуть вважатися  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  (взимку необхідно підвищувати випаровуваність автомобільного бензину, щоб забезпечити швидкий пуск двигуна при низьких температурах навколишнього середовища), для виробництва літнього автомобільного бензину –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (етанол має вищу температуру кипіння, ніж більшість вуглеводнів бензину, що сприяє запобіганню утворення парових пробок в системі живлення двигуна).

**Ключові слова:** оксигенати; фракція; полімерна сировина; піроліз; автомобільний бензин; компаундування; олефіни; азеотропи; випаровуваність.

K. V. Shevchenko, A. B. Grigorov

### **STUDY OF THE EVAPORATION OF THE GASOLINE FRACTION OBTAINED DURING PYROLYSIS OF POLYMERS AFTER COMPOUNDING WITH OXYGENATES**

The article considers the main physical properties of anti-knock additives to gasoline - oxygenates, represented by alcohols ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) and methyl-tert-butyl ether ( $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$ ), as well as their influence on such an indicator of the quality of automobile gasoline as evaporation. It is proposed to estimate the evaporation of automobile gasoline by the fractional composition ( $V^l=f(t_k)$ , % (vol.)) and the saturated vapor pressure ( $P^{37.8}$ , kPa), which is usually measured at 37.8 °C (100 °F). It is these physicochemical quality indicators, together with the initial boiling point ( $t_{b.p.}$ ) and the content ( $X$ , % (vol.)) of oxygenates, that are the main ones for characterizing the volatility of individual fractions and mixtures.

The results of experimental studies are presented, which indicate a decrease (by 6 kPa) in the value of the  $P^{37.8}$  indicator depending on the increase (from 55 °C to 70 °C) in the value of the  $t_{b.p.}$  index of the b.p.-180 °C fraction. The  $P^{37.8}$  indicator of the specified fraction has a rather low value (45 kPa), which indicates the need to compound the b.p.-180 °C fraction with low-boiling hydrocarbons (for example, iso-butane and iso-pentane).

Compounding the b.p.-180 °C fraction with 15 % (vol.)  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  contributes to a decrease in the value of the  $t_{b.p.}$  mixture by 9.0 °C, and with alcohols  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , does not affect the value of the  $t_{b.p.}$  indicator of the mixture. With an increase in the content of oxygenates, the value of  $P^{37.8}$  increases (from 11 kPa to 17 kPa). The content of 15 % (vol.)  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  increases the volume fraction of evaporation of the mixture at temperatures up to 70 °C, and the content of 15 % (vol.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  increases the volume fraction of evaporation at temperatures up to 100 °C.

It has been established that for the production of winter automobile gasolines, promising oxygenates can be considered  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{OC}_4\text{H}_9$  (in winter, it is necessary to increase the evaporation of automobile gasoline to ensure quick engine start-up at low ambient temperatures), for the production of summer automobile gasoline –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (ethanol has a higher boiling point than most gasoline hydrocarbons, which helps prevent the formation of vapor locks in the engine supply system).

**Keywords:** oxygenates; fraction; polymer raw materials; pyrolysis; automobile gasoline; compounding; olefins; azeotropes; evaporation.