

Бутенко А. Н.,
Юрченко А. А.
Блишков Н. А.

СОСТАВ ТВЕРДОГО АДсорбЕНТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Статья содержит состав нового твердого адсорбента для получения обезвоженного этанола. Доказана эффективность адсорбента нового состава для получения этилового спирта, который практически не содержит воды. Предлагается применение адсорбента нового состава для получения новой топливной композиции для замены традиционного бензина в двигателях внутреннего сгорания.

Ключевые слова: адсорбент, этиловый спирт, бензин, топливная композиция, биоэтанол, обезвоживание

1. Введение

Ситуация в Украине на нефтегазовом рынке, как известно, в настоящее время является весьма и весьма непростой, что связано, в первую очередь, с недостаточными собственными запасами нефти и газа. Так, потребление нефти в Украине составляет 20 миллион тонн в год (2011) [1], а ее собственная добыча — порядка 3,65 миллион тонн в год (2011) [2]. Таким образом, лишь 18 % потребностей Украины в нефти обеспечивается за счет внутренней добычи, а остальные 82 % нефти и нефтепродуктов, из нее полученных, являются импортными.

Не лучше обстоит ситуация и в обеспечении Украины природным газом. Так, годовая добыча природного газа в Украине составляет 18,2 млрд. кубических метров (2011) [3], а потребление природного газа в Украине составляет около 50 млрд. кубических метров (2012) [4], таким образом, лишь из потребляемого страной природного газа лишь 36 % собственного производства. Весь остальной природный газ импортируется, преимущественно из России.

Таким образом, Украина относится к стране, которая не в состоянии себя обеспечить собственными традиционными энергоресурсами — нефтью и газом, из-за дефицита их запасов, и истощенности уже разрабатываемых нефтегазовых месторождений.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Большая зависимость от импорта энергоносителей делает Украину, ее экономику и энергетику сильно зависимой от мировых цен на те или иные энергоносители. А они в последние годы демонстрируют устойчивую тенденцию к росту. Так, мировая цена на баррель нефти составляет порядка \$100 [5], и по мере исчерпания запасов нефти и постепенного усложнения ее добычи из недр, а также труднодоступности новых вводимых в эксплуатацию месторождений, она будет постепенно становиться все выше. По аналогичным причинам будет повышаться и цена природного газа, даже несмотря на активную разработку добычи сланцевого газа и сланцевой нефти вследствие высокой себестоимости их добычи. Так как запасы традиционных энергоносителей

неуклонно снижаются, встает проблема о том, какими способами бы снизить зависимость Украины от поставок традиционных энергоносителей из-за границы.

Анализ литературных данных свидетельствует о большом количестве методов решения данной проблемы. Одним из методов решения данной проблемы может быть ожижение угля методом синтеза Фишера-Тропша, запасы которого на Украине значительны [6]. Другим вариантом может быть разработка газовых гидратов на дне Черного моря, запасы которых также значительны [7].

Однако значительные сложности, сопровождающие решение указанной проблемы данными путями, вынуждают искать другие, более простые варианты решения данной проблемы. Вариантом является переход с традиционного топлива, в частности, бензина, на альтернативное, в частности, биоэтанол.

Так, лежа в южной части умеренного пояса, Украина, являясь страной с солнечным и жарким климатом, обладает весьма высокими потенциалами при производстве биотоплива и в частности, биоэтанола — топлива, полученного не из традиционных, невозновобляемых энергоресурсов, а из возобновляемых ресурсов. То есть таких ресурсов, которые можно в условиях Украины использовать неограниченное число раз, и таким образом, снизить зависимость от традиционных видов ископаемых ресурсов.

Климат Украины позволяет эффективно выращивать много различных видов масличных и зерновых культур. После уборки урожая большое количество биоорганического материала, которое остается в виде отходов, может быть переработано в этиловый спирт, а далее использоваться в качестве замены традиционных топлив для двигателей внутреннего сгорания.

Поскольку биоорганический материал является возобновляемым материалом, то при его должной переработке его можно применить в качестве альтернативного источника топлива, вместо традиционного бензина, подавляющая часть которого импортируется. Путь к снижению зависимости от импорта нефтепродуктов и природного газа в Украине не включает в себя какое-то конкретное решение, но их совокупность. Так, с помощью частичной или практической полной заменой бензина этиловым спиртом Украина делает существенный шаг к снижению зависимости от импорта нефти.

Несмотря на то, что этиловый спирт и в чистом виде может использоваться как превосходное топливо, тем не менее, топливо, состоящее из практически чистого этилового спирта (не содержащего никаких добавок бензина), и содержащего лишь небольшое количество остаточной воды, может использоваться только в жарких странах, расположенных в тропическом, субэкваториальном и экваториальном климате. Причина этого служит более низкая испаряемость этанола по сравнению с бензином при низких температурах, так как бензин — смесь ряда углеводородов, а этанол — это монокомпонентное топливо. Даже при небольшом похолодании, автомобильный двигатель, работающий на чистом этаноле, не сможет запускаться на холоду [8]. Поэтому чистый этанол используют, главным образом, в Бразилии, ряде африканских стран, а также юге США.

В районах, где бывают периоды низких температур, к которым относится в том числе и Украина, применяют добавки небольшого количества (в основном 15 %) бензина для повышения давления паров, и, таким образом, устраняется проблема плохого запуска двигателя внутреннего сгорания при низких температурах воздуха.

Помимо применения смеси 85 % этилового спирта и 15 % бензина, на которой обычные двигатели внутреннего сгорания не смогут ездить, применяются и добавки небольшого количества этанола к бензину. В некоторых странах для снижения выбросов углекислого газа в атмосферу законодательство обязывает продавать только бензин с добавкой этилового спирта. Такой закон действует в Германии [9] и Финляндии [10].

При добавке этилового спирта от 3 до 10 % по объему, прирост октанового числа составляет для бензинов до 6 единиц. При этом снижается количество оксида углерода, попадающего в атмосферу с отработавшими газами на 30 %, количество углеводородов снижается на 15 %, в том числе и ароматических углеводородов, имеющих канцерогенные свойства [11]. Без изменения конструкции двигателя возможно добавление до 15 % этилового спирта по объему, при качественном инжекторном двигателе и до 10 % для обычного карбюраторного [12].

Однако при попытке смешать этиловый спирт и бензин возникает проблема, связанная с содержанием в этиловом спирте воды, пусть даже в небольших количествах. Так, молекула этилового спирта способна переходить как в бензин, так и воду, так как содержит в себе углеводородный радикал и гидроксильную группу, однако больше она тяготеет к воде, с которой этанол смешивается в любых отношениях [13]. Следовательно, этиловый спирт при наличии в нем значительных количеств воды не смешивается с бензином, так как больше тяготеет к образованию водородных связей с водой, и лишь при малых количествах воды спирт с бензином образуют стабильную смесь. Расслаивание смеси спирта с бензином возрастает при понижении температуры, поэтому для эксплуатации в условиях Украины необходима стабильность смеси спирта с бензином при температуре порядка $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Цель и задачи исследования

В связи с указанными выше проблемами целью данной работы было найти способ создания новой топливной композиции, которая была бы способной заменить

традиционный бензин, быть возобновляемой и в то же время быть не чрезмерно дорогой или сложной в производстве. Задачами исследования было также решение различных проблем, которые становились препятствием к достижению указанной цели. Так, одной из проблем к созданию альтернативного топлива служила неустойчивость смеси этилового спирта с бензином, которая в присутствии небольших количеств воды, и — особенно при охлаждении проявляла способность к расслаиванию. Расслаивание приводило к разрушению смеси и, произойдя она в реальном двигателе, привела бы к его поломке. Решением вышеуказанных проблем и посвящено данное исследование.

4. Экспериментальные данные и их обработка

В качестве широко известных твердых адсорбентов для обезвоживания этилового спирта известны такие вещества как оксид кальция или карбонат калия [14, 15].

Недостатком адсорбентов данного состава является образование в процессе гидролиза (карбонат калия) или реакции (оксид кальция) щелочей, способных растворяться в спирте. Растворяясь в спирту, они вызывают постепенное разрушение двигателя автомобиля, в будущем это может привести к дорогостоящему ремонту. Также применяются промышленные методы получения абсолютного спирта (например, смещение азеотропной точки с помощью бензола), которые энергозатратны [16].

Для постепенного перехода на биоэтанол для снижения зависимости от традиционного бензина требуется осуществить максимально полное обезвоживание этанола. Предлагается использовать для этой цели смесь NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 с массовыми долями соответственно 15 % и 85 %.

Так, адсорбент данного состава будет давать более высокую объемную конечную долю этилового спирта (99,8 % вместо 97,7 % по объему у карбоната калия) за счет образования кристаллогидратов, и в отличие от оксида кальция, который может дать аналогичную объемную долю этилового спирта, практически не подвергается гидролизу. Следовательно, щелочь также не попадает в раствор этилового спирта, и двигатель не подвергается коррозии. Кроме того, твердый адсорбент способен легко регенерироваться до исходного состояния, при нагревании до 100 градусов Цельсия в условиях вакуума он теряет воду из кристаллогидрата и превращается в исходный безводный адсорбент.

Эксперименты по обезвоживанию этилового спирта крепостью 95,6 % (так называемого этилового спирта-ректификата) с помощью адсорбента нового состава проводились путем пропускания этанола через двухслойный адсорбент, в верхнем слое которого был гидроортофосфат натрия, а в нижнем — дигидроортофосфат натрия. Остаточное содержание воды в этаноле определялось с помощью титрования по Карлу Фишеру с помощью нахождения точки эквивалентности и определения суммарного заряда, потраченного на титрование. Остаточное содержание воды составило точно 0,2 %. На достижение максимального обезвоживания 100 кубических сантиметров 95,6 % этанола требовалось 50 граммов обезвоженного адсорбента нового состава.

Обезвоженный спирт смешивался затем с бензином, и осуществлялась заправка данным видом топлива экс-

периментального вида двигателя внутреннего сгорания, работающего на этиловом спирте, которая прошла успешно. Энергетическая эффективность альтернативной топливной композиции составляет 75 % от эффективности традиционного бензина [17]. Это позволит с успехом заменить ею традиционный бензин.

5. Выводы

Благодаря применению адсорбента нового состава удалось решить главную проблему к созданию альтернативной топливной композиции, способной существенно облегчить энергетические проблемы Украины — смешать бензин с этиловым спиртом благодаря обезвоживанию последнего. Также удалось решить проблему и самого адсорбента. Благодаря способности адсорбента нового состава практически не подвергаться гидролизу и соответственно не выделять щелочь, способную растворяться в спирте, альтернативная топливная композиция не будет вызывать коррозию двигателя. Кроме этого, адсорбент нового состава способен к регенерации, что позволит избавиться от сложного оборудования при промышленном обезвоживании этанола, например, при азеотропной перегонке с бензолом, а также позволит получить практически не содержащий воды этиловый спирт высокого качества. Кроме улучшения топливной ситуации в Украине, топливная композиция нового состава обладает высоким октановым числом, а также при этом, является значительно более экологически чистой за счет гораздо меньшего содержания серосодержащих и азотсодержащих ароматических соединений, при сгорании которых осуществляются выбросы оксидов азота и серы соответственно.

Литература

- РБК Україна [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <http://www.rbc.ua/rus/newsline/show/v-ukraine-potreblenie-nefti-sostavlyayet-20-mln-t-v-god---ekspert-13092011114800>.
- Central Intelligence Agency [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2241rank.html>.
- BP Statistical Review of World Energy June 2012 [Электронный ресурс]. — Режим доступу: PDF: URL: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf.
- Газета UA [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: http://gazeta.ua/ru/articles/business/_yanukovich-prikazal-vdvoe-sokratit-potreblenie-gaza-v-ukraine/494509.
- Московский комсомолец [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <http://www.mk.ru/economics/news/2013/06/27/875538-mirovyie-tsenyi-na-neft-povyisilis-na-statdannyih-iz-ssha.html>.
- РБК Україна [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <http://www.rbc.ua/rus/top/show/bp-zapasy-uglya-v-ukraine-sostavlyayut-33-8-mlrd-t-09062011155700>.
- Гірна енциклопедія [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: http://news-mining.ru/news/ukraina_obladaet_ogromnymi_zapasami_gazovykh_gidra/
- Авто Центр [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <http://www.autocentre.ua/ac/service/new-technologies/spirt-v-kachestve-topliva-avtomobilialkogoliki-7289.html>.
- Deutsche Welle на російській мові [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: <http://www.dw.de/v-germanii-voznik-benzinovyj-chaos/a-14885537>.
- Автомобільний журнал Колеса [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: http://www.kolesa.ru/news/2010/12/30/finlyandiya_perehodit_na_benzin_e10.
- Поконова, Ю. В. Альтернативные топлива (заменители нефтяных топлив, биогаз) [Текст] / Ю. В. Поконова. — СПб, 3-е изд., испр. и доп. — 2011. — 122 с.
- За рулем РФ [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: http://www.zr.ru/content/news/512244-avtoproizvoditeli_i_neftaniki_zajavili_ob_opasnosti_etanola/
- Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 830 с.
- Птицина, О. А. Лабораторные работы по органическому синтезу [Текст] / О. А. Птицина, Н. В. Куллетская, В. К. Тимофеева, Н. В. Васильева, Т. А. Смолина. — М.: Просвещение, 1979. — 256 с.
- Вольнский, Н. П. Абсолютирование этилового спирта [Текст] / Н. П. Вольнский, С. Е. Шевченко, А. И. Нехаев // Журнал общей химии, 2009. — Т. 79, Вып. 2. — С. 336–337.
- Анталогія виробництва спирту [Электронный ресурс]. — Режим доступу: \www/ URL: http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Projects/Bioethanol/Production_of_the_absolute_alcohol.htm.
- Life-cycle energy and greenhouse gas emission impacts of different corn ethanol plant types [Электронный ресурс]. — Режим доступу: PDF: URL: http://iopscience.iop.org/1748-9326/2/2/024001/pdf/erl7_2_024001.pdf.

СКЛАД ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОТРИМАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМПЗИЦІЇ

Стаття містить склад нового твердого адсорбента для отримання зневодненого етанолу. Доведена ефективність адсорбенту нового складу для отримання етилового спирту, який майже не містить води. Пропонується отримання адсорбента нового складу для отримання нової паливної композиції для заміни традиційного бензину в двигунах внутрішнього згорання.

Ключові слова: адсорбент, етиловий спирт, бензин, паливна композиція, біоетанол, зневоднення.

Бутенко Анатолій Николаевич, доктор технических наук, профессор, кафедра общей и неорганической химии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Юрченко Анна Александровна, преподаватель-стажер, кафедра химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Блинков Николай Андреевич, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Бутенко Анатолій Миколайович, доктор технічних наук, професор, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Юрченко Ганна Олександрівна, викладач-стажист, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Блінков Микола Андрійович, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Butenko Anatoly, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: butenko@kpi.kharkov.ua.

Yurchenko Anna, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Blinkov Nikolay, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com