

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ, ІНЖЕНЕРІЇ ТА ТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА ХІМІЇ І ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« _____ » _____ 2023 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНОВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «Одержання та застосування бензинів із спиртовмісними
компонентами»**

Виконавець: Хвалько Ірина Іванівна, АП 404Б _____

Керівник: к.т.н., доц., Єфименко Валерій Володимирович _____

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2023

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д.Кустовська

«_____» _____ 2023р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Хвалько Ірини Іванівни

1. Тема роботи: «Одержання та застосування бензинів із спиртовмісними компонентами»

затверджена наказом ректора від «24» квітня 2023 р. № 547/ст

2. Термін виконання роботи: з 29 травня 2023 року по 25 червня 2023 року.

3. Вихідні дані до роботи: спиртовмісні бензини.

4. Зміст пояснювальної записки: ВСТУП. РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЗАГАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВИЧАЙНИХ ТА СПИРТОВМІСНИХ БЕНЗИНІВ. 1.1.

Загальні відомості про бензини. 1.2. Технології виробництва бензинів. 1.3.

Спиртовмісні бензини. 1.4. Переваги та недоліки спиртовмісного палива. 1.5.

Висновок до розділу. РОЗДІЛ 2. СПИРТИ, ЯК ДОБАВКИ ДО БЕНЗИНІВ. 2.1.

Виробництво спиртів. 2.1.1. Етанол. 2.1.2. Метанол. 2.2. Застосування етанолу в

бензинах. 2.3. Застосування метанолу в бензинах. 2.4. Висновок до розділу.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ СПИРТОВМІСНИХ КОМПОНЕНТІВ

В БЕНЗИНАХ. 3.1. Мета і задачі дослідження. 3.2. Методика визначення

кількості спирту у сумішевому спиртовмісному бензині. 3.3. Методика

визначення помутніння спирто-бензинової суміші. 3.4. Методика визначення

води в спиртах та бензинових сумішах. 3.5. Висновок до розділу. ВИСНОВКИ.
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу
- блок-схема традиційного виробництва метанолу із природного газу;

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	29.05.2023- 30.05.2023	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	31.05.2023- 04.06.2023	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	05.06.2023- 07.06.2023	
4.	Огляд різних способів отримання етанолу та метанолу для сумішевих бензинів	08.06.2023- 11.06.2023	
5.	Аналіз відомих методик визначення спирту в паливі	11.06.2023- 15.06.2023	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	16.06.2023- 18.06.2023	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	19.06.2023- 22.06.2023	
8.	Захист дипломної роботи	23.06.2023	

Дата видачі завдання: «29» травня 2023 р.

Керівник дипломної роботи _____ Єфименко В.В.

Завдання прийняла до виконання _____ Хвалько І.І.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Одержання та застосування бензинів із спиртовмісними компонентами»: 57 стор., 9 табл., 14 рис., 22 використаних літературних джерел.

Об'єкт дослідження: Процес одержання бензинів із додаванням спиртовмісних компонентів.

Мета роботи: Вивчення і дослідження процесів одержання бензину, який містить спиртовмісні компоненти, такі як етанол або метанол, а також вивчення можливих способів та областей застосування цих бензинів.

Методи дослідження: Фізико-хімічні методи та методики, що базуються на різниці фізичних та хімічних показників компонентів.

Ця робота присвячена вивченню процесу одержання і застосування бензинів з спиртовмісними компонентами. Встановлено, що додавання спирту, такого як етанол або метанол, до бензину може підвищити ефективність корисної дії двигуна та знизити викиди оксидів азоту. Однак, виявлено також негативні ефекти, зокрема збільшення викидів альдегідів та вуглеводнів, а також проблеми з безпекою та холодним попуском. Досліджено вплив різних співвідношень спирту і бензину на показники роботи двигуна. Отримані результати можуть бути використані для вдосконалення процесу виготовлення та використання спиртовмісних бензинів із забезпеченням підвищення екологічної ефективності автомобільних двигунів.

БЕНЗИН, ЕТАНОЛ, МЕТАНОЛ, БІОПАЛИВО, СПИРТОВМІСНИЙ БЕНЗИН,
ДВИГУН ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ, БІОМАСА

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1.....	9
АНАЛІЗ ЗАГАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВИЧАЙНИХ ТА СПИРТОВМІСНИХ БЕНЗИНІВ.....	9
1.1. Загальні відомості про бензини.....	9
1.2. Технології виробництва бензинів.....	13
1.3. Спиртовмісні бензини.....	20
1.4. Переваги та недоліки спиртовмісного палива.....	22
1.5. Висновок до розділу.....	24
РОЗДІЛ 2.....	25
СПИРТИ, ЯК ДОБАВКИ ДО БЕНЗИНІВ.....	25
2.1. Виробництво спиртів.....	25
2.1.1. Етанол.....	25
2.1.2. Метанол.....	32
2.2. Застосування етанолу в бензинах.....	37
2.3. Застосування метанолу в бензинах.....	43
2.4. Висновок до розділу.....	45
РОЗДІЛ 3.....	48
МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ СПИРТОВМІСНИХ КОМПОНЕНТІВ В БЕНЗИНАХ.....	47
3.1. Мета і задачі дослідження.....	47
3.2. Методика визначення кількості спирту у сумішевому спиртовмісному бензині.....	49
3.3. Методика визначення помутніння спирто-бензинової суміші.....	50
3.4. Методика визначення води в спиртах та бензинових сумішах.....	52
3.5. Висновок до розділу.....	53
ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	55

ВСТУП

В наш час питання якості та використання автомобільних бензинів набули абсолютно нового значення і стали одними з найбільш важливих проблем, розв'язання яких необхідно для технічного прогресу та економічного розвитку. Зараз, вимоги до якості бензину досить високі, і для використання нових двигунів потрібно розробляти нові види бензину з покращеними характеристиками експлуатації.

При розробці нових видів бензину та покращенні існуючих необхідно враховувати інтереси автомобільної та нафтопереробної промисловості, а також організацій, що використовують техніку.

До 70% сумарного світового споживання нафтопродуктів припадає на встановлені двигуни у транспортних засобах. Використання такої значної кількості нафтопродуктів призводить до двох глобальних проблем:

- перша проблема полягає в економічних наслідках, таких як висока вартість нафтопродуктів, низькі запаси нафтових ресурсів у світі та збільшення їхнього споживання;

- друга проблема є екологічною і пов'язана з тим, що транспортний сектор вносить 82% забруднення міського повітря від усіх викидів шкідливих газів в атмосферу.

Один із способів зменшення забруднення навколишнього середовища - це зниження токсичності викидів від автомобільних бензинів і щоб досягти цієї мети використовують альтернативні моторні палива. Розробка сумішевих бензинів, яка передбачає додавання оксигенатів, є одним із напрямів, що дозволяє зменшити кількість шкідливих речовин у відпрацьованих газах двигунів і зменшити споживання нафтопродуктів.

У сучасних умовах, одним з прогресивних видів альтернативного палива є спирти, зокрема метиловий, етиловий, ізопропіловий, ізобутиловий та інші. Етанол є одним з альтернативних джерел енергії, який знаходить широке

практичне застосування як моторне паливо у багатьох країнах світу завдяки його перевагам.

Використання етанолвмісних палив дозволяє скоротити витрати традиційного бензину, який виробляється з невідновлюваних джерел енергії, а саме – нафти.

Однією з переваг використання паливного етилового спирту та бензино-спиртових сумішей є значне зменшення кількості шкідливих компонентів у вихлопних газах (таких як чадний газ CO, закис азоту N₂O, окис азоту NO та сполуки конденсації), у порівнянні з вмістом цих компонентів у вихлопних газах, що утворюються при використанні чистого бензину. Крім того, додавання спиртів до бензину знижує теплоту згоряння паливо-повітряної суміші, що дозволяє більш ефективно відводити тепло з камери згоряння, зменшує максимальну температуру згоряння та підвищує детонаційну стійкість палива. Однак, варто зазначити, що використання спиртових палив може мати й негативні наслідки, зокрема збільшення викидів альдегідів та вуглеводневих речовин, що залежить від концентрації спиртів у суміші.

Якщо додавати спирти до бензину у кількостях до 10% їх недоліки стають незначними. При вмісті етанолу до 10% в паливній суміші не потрібна модернізація двигунів, і використання цього палива не призводить до проблем з експлуатацією транспортних засобів. Багато виробників автомобілів та мотоциклів в Європі схвалюють використання бензину з етанолом (до 10%) як палива для своїх продуктів. Останнім часом належна увага приділяється розробці добавок на основі спирту. Зокрема, суміші бензину з 10-20% етанолу отримали назву "газохол" і використовуються в бензинових двигунах.

Актуальність теми. Зважаючи на зростання свідомості про зміни клімату та нестачу вичерпних джерел енергії, пошук альтернативних видів палива, які менше забруднюють навколишнє середовище, стає все більшим. Використання бензину зі спиртовмісними компонентами може бути одним із способів зниження викидів шкідливих речовин у повітрі.

У наш час використання альтернативних джерел енергії, використання бензинів із спиртовмісними компонентами також знизить залежність від імпорту нафти.

Мета роботи. Вивчення і дослідження процесів одержання бензину, який містить спиртовмісні компоненти, такі як етанол або метанол, а також вивчення можливих способів та областей застосування цих бензинів.

Об'єкт дослідження. Процес одержання бензинів із додаванням спиртовмісних компонентів.

Предмет дослідження. Автомобільні бензини та вплив спиртовмісних компонентів на їх октанове число.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЗАГАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВИЧАЙНИХ ТА СПИРТОВМІСНИХ БЕНЗИНІВ

1.1. Загальні відомості про бензини

У світі основним споживачем палива є автомобільний транспорт. Бензин - продукт нафтопереробки, продовжує залишатися основним паливом для автомобілів, починаючи з народження перших двигунів внутрішнього згоряння і до наших днів. На рисунку 1.1 показано принцип роботи чотирьохтактного двигуна внутрішнього згоряння, роботу якого за часом, можна поділити на чотири рівні чвстини. Поршень по циліндру пройде чотири рази – два рази вгору і два вниз [1].

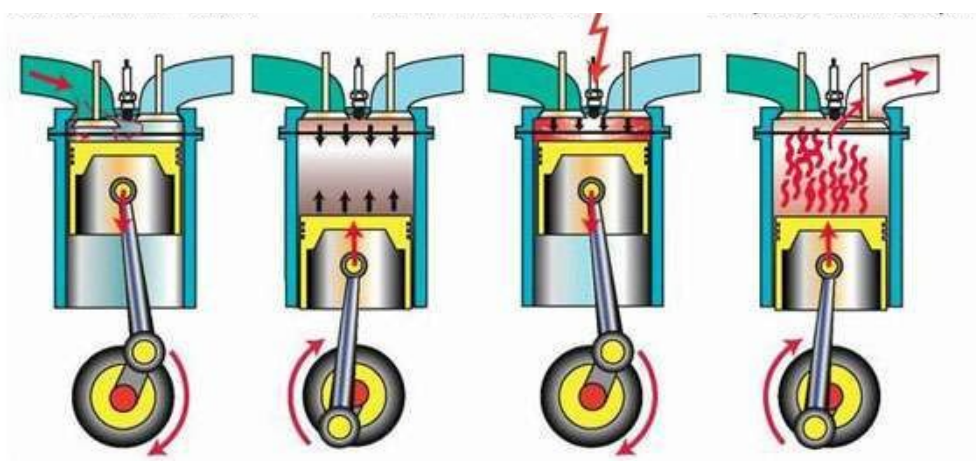


Рис.1.1. Схема роботи двигуна внутрішнього згоряння

Автомобільні бензини – це суміші різних фракцій бензину, отриманих за допомогою різних процесів очищення, таких як пряма дистиляція, термічний крекінг, каталітичний крекінг, каталітичний риформінг і гідрокрекінг. Він також включає базові бензини та продукти процесів ізомеризації, ароматизації алкілування. Для покращення окремих експлуатаційних характеристик вводяться високооктанові вуглеводневі компоненти і присадки.

На бензин припадає 57% обсягу споживання моторних палив у світі, що служить джерелом енергії для ДВЗ (рис.1.2).

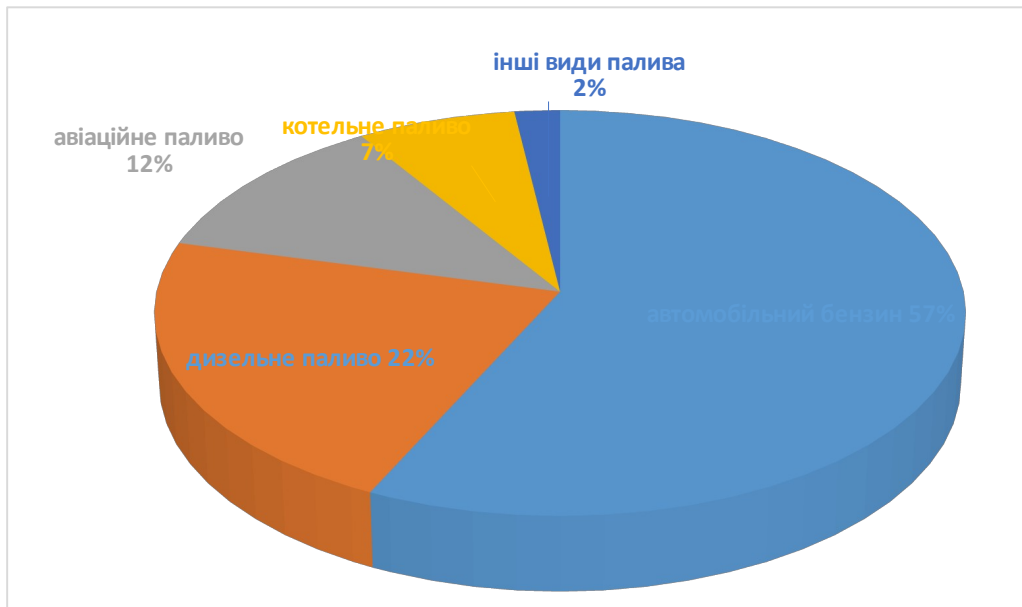


Рис.1.2. Світовий баланс використання різних видів палива транспортними засобами

Стандарти якості автомобільного бензину в даний час жорсткі, що вимагає розробки палив з розширеними експлуатаційними характеристиками для використання в сучасних двигунах.

При виробництві бензину вкрай важливо враховувати потреби як автомобільної промисловості, так і нафтопереробних підприємств[3]. Крім того, слід також брати до уваги організації, які покладаються на технології. Якість бензину безпосередньо впливає на довговічність двигуна, паливну економічність і загальну надійність. Тому важливо переконатися, що бензин ретельно вибирається та розробляється з урахуванням цих факторів.

Вибір бензину визначається траєкторією розвитку нафтопереробної галузі. Однак занадто жорсткі вимоги до якості призводять до непотрібних витрат на розробку нових методів видобутку палива, що призводить до підвищених витрат на паливо та роботу двигуна. І навпаки, знижені вимоги зменшують довговічність двигуна, знижують надійність і довговічність і ускладнюють обслуговування [4].

Усі обов'язкові вимоги для палива, що використовується в двигунах внутрішнього згорання з іскровим запалюванням, можливо умовно розділити

на чотири групи:

- Забезпечити нормальне згорання паливної суміші на всіх режимах роботи двигуна, з максимальною потужністю та економічними показниками. Дану вимогурегулюють такі параметри, як теплота згорання, склад вуглеводнів, токсичність відпрацьованих газів і т.д.

- Забезпечити однорідну паливо-повітряну суміш необхідного складу при будь-яких температурах. Ця вимога регулює такі показники, як елементарний склад, поверхневий натяг, щільність, випаровуваність (фракційний склад та тиск насичених парів), в'язкість, швидкість дифузії парів в повітря, теплота випаровування, теплоємність, вміст смол та ін. Якщо паливо має оптимальні значення цих показників, то це забезпечує економічну ефективність двигуна внутрішнього згорання, відмінні пускові властивості при будь-яких температурах, швидкий перегрів та високу надійність, мінімальний знос циліндро-поршневої групи, нормальну роботу карбюратора в умовах, коли необхідно запобігти обмерзанню, мінімальну кількість відкладень у системі запалювання та інші переваги.

- Вимагається, щоб паливо було стійким до транспортування, зберігання та безперебійно подавалося в систему живлення двигуна незалежно від кліматичних умов. Для цього паливо повинно мати оптимальну стабільність при зберіганні, розчинність води та повітря, градус замерзання та помутніння, бути механічно чистим та не містити корозійно-агресивних сполук. Паливо з цими характеристиками дозволяє двигуну працювати надійно в будь-яких кліматичних умовах.

- Виробництва палива має бути забезпечене сировиною - економічно вигідною та по можливості нетоксичною.

Авіабензин Avgas 100LL є сучасним європейським паливом для поршневої авіації, який складається з високооктанових сполук вуглеводнів. Цей авіабензин містить присадки, такі як антиоксиданти, барвники, антистатичні, антикорозійні, противодокристалізаційні та протидетонаційні. Абревіатура LL (Low Lead) в назві марки Avgas 100LL означає низький вміст свинцю, а VLL

(Very Low Lead) - дуже низький вміст. Avgas 100VLL позиціонується як більш екологічний авіабензин, оскільки зменшення вмісту свинцю сприяє покращенню його екологічних властивостей, зменшенню впливу на навколишнє середовище та безпеці працівників, які з ним працюють.

Авіаційний бензин AVGAS 100LL виробляється відповідно до: ASTM D910, DEFSTAN 91-90 Issue 3, NO-91-A235, WT-09/OBR PR/PD/48.

Перевагами використання даного палива є:

- Зменшення нагароутворення у порівнянні з автомобільними бензинами, що збільшує термін служби та ресурс роботи авіаційного двигуна.

- Збільшена енергоефективність палива в порівнянні з автомобільним бензином.

Одним з важливих недоліків відомих марок авіаційних бензинів є наявність токсичної речовини, а саме тетраетилсвинцю (ТЕС), незважаючи на його ефективну антидетонаторну властивість. Наприклад, згідно з ГОСТ 1012, для авіаційних поршневих двигунів встановлено виробництво авіаційних бензинів марок Б-91/115 і Б-95/130, які є нафтовими фракціями з діапазоном кипіння від 40 до 180 градусів Цельсія. Вимоги до AVGAS 100LL, AVGAS 100 та AVGAS 80 відображені в стандарті DEF STAN 91-90 Issue 3. За стандартом ASTM D 6227 розроблений авіаційний бензин 82UL, який вже не містить ТЕС, але його тестування ще не завершено. Один зі способів підвищення екологічності авіаційних бензинів - модифікація їх складу за допомогою оксигенатів, наприклад, аліфатичних спиртів, які замінюють токсичний ТЕС.

До групи оксигенатів відносяться нижчі спирти та прості ефіри, які використовуються як компоненти моторних палив з високим октановим числом. Вони виробляються з альтернативних вихідних матеріалів для палив, таких як етанол, метанол та бутанол, які переважно отримують з вугілля, важких нафтових залишків та рослинних продуктів. Використання аліфатичних спиртів значно розширює потенціал палив та й часто сприяє покращенню їх якості. Вони можуть виступати як основні палива або використовуватися як добавки до нафтових палив. Ці палива мають кращі властивості миття,

поліпшене горіння і при згоранні виділяють менше оксиду вуглецю та вуглеводнів.

Рекомендована концентрація оксигенатів у бензинах знаходиться в діапазоні 3-15% об. [5]. Це значення обирається таким чином, щоб вміст кисню в паливі не перевищував 2,7%. Це пояснюється тим, що навіть при більш низькій теплотворній здатності оксигенатів порівняно з нафтовим бензином, така кількість не має негативного впливу на характеристики потужності двигунів.

1.2. Технології виробництва бензинів

Нафти прямогонної фракції в основному складаються з нормального парафінового вуглеводню і мають низький ОЧ за моторним методом: 40-50 одиниць. До складу товарних бензинів входять тільки низькокиплячі фракції прямої перегонки цих нафт, які киплять в діапазоні 30-62 °С і мають ОЧ 60-75 одиниць.

Велика кількість бензинових фракцій, які отримують безпосередньо з нафт нафтової основи, мають чудову сприйнятливність до антидетонаторів і, за необхідних обставин, їх використовують як компоненти бензину для автомобільних двигунів.

Також можливе отримання компонентів прямої перегонки з газових конденсатів безпосередньо в місці їх добування. Основні показники: ОЧ (ММ) – 55–65, температура кінця кипіння – 130-195 °С, температура після кип'ятіння – 136-195 °С. Якщо до них додати антидетонатор, можна одержати автомобільні бензини з ОЧ до 76. Базові бензини прямої перегонки нафти складаються з багатьох алканових вуглеводнів, які мають слаборозгалужену будову з низькою детонаційною стійкістю.

Базові бензини термічних процесів поглибленої переробки нафти отримують шляхом розщеплення високомолекулярних вуглеводнів при підвищеній температурі з утворенням вуглеводнів з меншою молекулярною масою (табл. 1.1)[1].

Основні термічні процеси перетворення вуглеводневої сировини

Процес	Сировина	Продукти	Середній вихід бензину, %
Термічний крекінг	Мазут	Газ, бензин, залишок	13
	Газойль коксування	Газ, бензин, сировина для виробництва технічного вуглецю	25
Вісбрекінг	Вакуумний газойль	Газ, бензин, крекінг залишок	35
	Мазут, гудрон	Те саме і середній дистилят	7-11
Термоконтактний крекінг	Гудрон	Газ, бензин, середній дистилят, залишок	17
	Мазут	Газ, бензин, середній дистилят, кокс	15-21
Уповільнене коксування	Гудрон	Газ, бензин, середній дистилят, кокс	15-22
	Газойль каталітичного крекінгу	Газ, бензин, газойль, голчастий кокс	12

Фірмою «Hydrocarbon Research» розроблена система за якою проводять термічний крекінг, вона отримала назву діна-крекінг. Даний процес проходить у спеціальному вертикальному реакторі, який має верхню зону гідрокрекінгу та середню і нижню зони газифікації.

У верхній зоні сировина в середовищі інертного теплоносія з водневмісним газом перетворюється в більш легкі продукти, які після

зневоднення і газифікації видаляються з реактора. Бензини діна-крекінгу відрізняються підвищеною хімічною стабільністю, якщо порівняти з бензинами інших термічних процесів[4].

Рідиннофазний процес термічного крекінгу є вісбрекінг, який відбувається при відносно м'яких температурних умовах 400–480 °С. Ступінь перетворення сировини напряму залежить від часу та температури. Базові бензини вісбрекінгу мають невисоке ОЧ (65–66 за ММ) і низьку стабільність бензину через високий вміст ненасичених вуглеводнів.

Термоконтактний крекінг (ТКК) об'єднує газифікацію коксу, що утворюється та коксування в киплячому шарі. Бензинова фракція, що утворилася шляхом ТКК включає велику кількість сірки та ненасичених сполук. Щоб використовувати в складі товарних бензинів її необхідно піддати гідроочищенню або повному гідруванню й каталітичному реформінгу.

Уповільнене коксування здійснюють у реакторі в псевдозрідженому шарі порошкоподібного коксу за температури 480–510 °С і тиску 0,14–0,40 МПа. Якщо порівняти, то у випадку звичайного коксування утворюється бензинова фракція з ОЧ 58–62, а за безперервного коксування в псевдозрідженому шарі ОЧ фракції бензину підвищується до 70 (ММ).

Груповий вуглеводневий склад бензинової фракції уповільненого коксування характеризується такими даними:

Вміст вуглеводнів складає (% у масових частках): ненасичені 49–51, парафінонафтоєні – 37–45 та ароматичні 5–13. Базові бензини термічних процесів мають більш високі ОЧ порівняно з бензинами прямої перегонки, завдяки високому вмісту ненасичених вуглеводнів (табл.1.2).

Основними компонентами товарних бензинів являються базові бензини каталітичних процесів.

Каталітичний крекінг – це процес каталітичного деструктивного перетворення під час якого з важких дистильатних нафтових фракцій отримують моторні палива і сировину для нафтохімії та виробництва технічного вуглецю і коксу. Якщо використовувати сучасні цеолітовмісні каталізатори каталітичний

крекінг гарантує вихід бензину до 50 % і 20 % легкого газойлю, що застосовують як компонент дизельного палива.

Під час процесу каталітичного крекінгу перебігають такі реакції:

- розщеплення високомолекулярних вуглеводнів;
- ізомеризація парафінових вуглеводнів;
- дегідрування циклоалканів в арили.

Таблиця 1.2

Антидетонаційні властивості базових бензинів термічних процесів

Базовий бензин	ОЧ (ДМ)	ОЧ (ММ)	Різниця ОЧ (ДМ–ММ)
Бензин термічного крекінгу з мазуту	71,21	64,22	7,12
Бензин згудрону арланської нафтитермоконтактного крекінгу	83,73	71,11	12,77
Бензин сповільненого коксування гудрону	68,31	62,38	5,76
Бензин піролізу етиленового режиму після процесу облагороджування	99,11	86,13	13,14
Бензин піролізу бутиленового режиму після процесу облагороджування	74,24	68,78	5,56
Бензин термічного риформінгу (фракції 100–255 °С) на комбінованій	76,0	71,14	4,9

Підготовка сировини дуже впливає на склад та вихід продукту. Гідроочищення сировини перед подальшою переробкою знижує вміст сірки та азоту в сировині, а також перетворює більш складні поліциклічні ароматичні вуглеводні на менш складні алкілароматичні з меншою кількістю кілець. А також зменшує коксоутворюваність, підвищує вихід бензинової фракції та додає термін служби каталізатора. Для більш ефективної обробки важкої

сірчистої сировини установки каталітичного крекінгу поєднують з установками гідроочищення.

Бензини, що виробляються на установці з псевдозрідженим каталізатором каталітичного крекінгу, мають велику кількість ненасичених вуглеводнів, що призводить до їх підвищеної вразливості до окиснення. Тому для забезпечення стабільності цих бензинів вони повинні бути хімічно стабілізовані за допомогою протиокислювальних присадок.

Автомобільні бензини, отримані з каталітичного крекінгу, мають вищу детонаційну стійкість від термічно оброблених бензинів. Це зумовлено наявністю в їх складі ароматичних та алканових вуглеводнів ізобудови [4]. Базові компоненти автомобільних бензинів, які використовуються сьогодні, отримують з бензинових фракцій каталітичного риформінгу.

Каталітичний риформінг – це процес, який спрямований на підвищення детонаційної стійкості бензинів та виготовлення різноманітних аренів, таких як бензол, толуол та ксилоли.

Каталітичний риформінг ґрунтується на наступних хімічних процесах:

- ароматизація вихідної сировини способом дегіроциклізації алканів, дегідрування циклогексанів та дегідроізомеризації алкілциклопентанів;
- гідрокрекінг важких вуглеводнів;
- ізомеризації алканів, яка дозволяє підвищити якість кінцевого продукту.

Аналогічно до каталітичного крекінгу, ці реакції покращують октанове число (ОЧ) бензинів. Каталітичний риформінг здійснюється за високої температури (приблизно 500 °С) та під тиском водню (1,5-4 МПа) на біфункціональному каталізаторі, який містить кислотні та гідравлічно-дегідрувальні функції. Зазвичай кислотну функцію виконує оксид алюмінію, а гідравлічно-дегідрувальну - метали VIII групи, зокрема платина.

Бензинові фракції прямої перегонки є основною сировиною для каталітичного реформінгу. Зазвичай це фракція з температурою кипіння від 85 до 180 °С. При вищій температурі коксоутворення посилюється, а вихід бензину знижується. Вуглеводневий склад сировини суттєво впливає на процес

риформінгу: зі збільшенням вмісту нафтових вуглеводнів зменшується газоутворення та збільшується вихід бензину [6].

Під час проведення каталітичного риформінгу у реакторах переважно застосовують біметалевий каталізатор АП-64 (Pt, Al), який складається з оксиду алюмінію з доданими наночастинками платини (0,6-0,65%). Хлор (дихлоретан) використовують для підвищення активності оксиду алюмінію в ізомеризації. Також застосовують поліметалічні каталізatori серії КР з ренієм, іридієм, кадмієм, германієм тощо, що дозволяють знизити тиск з 3,0-4,0 до 1,4-2,0 МПа та підвищити селективність процесу.

Після проходження процесу каталітичного реформінгу вихід базового бензину становить приблизно 78-82% від використаної сировини. Отриманий продукт, який називається каталізатом, має октанове число 80-85 за моторним методом і містить: 50-65 % ароматичних; 35-40 % парафінових; 5 % нафтових вуглеводнів.

Бензини гідрокрекінгу. Гідрокрекінг - це каталітичний процес, який призначений для виробництва нафтопродуктів високої якості (бензину, авіаційного газу, дизельного палива) та газів C₃-C₄ шляхом обробки важкої нафтової сировини під тиском водню [7]. Використання відповідних каталізаторів та умов дозволяє виробляти різноманітний асортимент нафтопродуктів з будь-якої нафтової сировини. У порівнянні з каталітичним крекінгом, у гідрокрекінгу, який відбувається під високим тиском, утворюються лише продукти розпаду. Гідрокрекінг може бути налаштований на виробництво бензину, реактивного палива або дизельного палива. У випадку виробництва бензину тиск у процесі становить 15-20 МПа, а витрата водню - до 4 % на вихідну сировину. Даний процес проводять у кілька стадій. Сировину спочатку подають крекінгу в реакторі першого ступеня, після чого гідрогенізатор відокремлюють від аміаку, сірководню та вуглеводневих газів і піддають крекінгуванню в реакторі другого ступеня. Після цього гідрогенізатор відокремлюють від газоподібних продуктів та поділяють цільові продукти в ректифікаційній колоні. При двоступеневому крекінгу сірчистого вакуумного

газойлю вихід легкої бензинової фракції становить 17,5%, а важкої бензинової фракції - 33,3%.

Легка фракція бензину містить переважно ізопарафінові вуглеводні з октановим числом близько 85. У той час як важка бензинова фракція складається з переважно парафіністих важких дистилатів, які мають низьке октанове число - близько 60.

В табл.1.3. наведено порівняльну характеристику антидетонаційних властивостей бензинів отриманих завдяки каталітичним процесам [8].

Таблиця 1.3

**Антидетонаційні властивості фракцій бензину
каталітичних процесів**

Найменування продукту	ОЧ (ДМ)	ОЧ (ММ)	Різниця ОЧ (ДМ–ММ)
Бензини каталітичного крекінгу з важкої дистилатної сировини	83,78	76,19	7,57
Бензини каталітичного крекінгу легкої сировини із куйбишевських нафт	82,57	74,87	7,69
Бензини каталітичного риформінгу: платформінг жорсткого режиму	96,59	85,96	10,58
Бензини каталітичного риформінгу у відсутності толуолу: платформінгу звичайного режиму	75,81	70,36	5,57
гідроформінгу	78,56	73,97	6,89
Головна фракція:			
бензину	79,14	71,12	5,09
гідрокрекінгу	74,99	71,56	4,21

Бензин, отриманий з використанням гідрокрекінгу, не містить ненасичених вуглеводнів, що відрізняє його від бензину, отриманого

каталітичним крекінгом. Крім того, даний бензин є хімічно стійким і не вимагає введення антиокислювальних присадок. Щоб підвищити октанове число бензинових фракцій, які отримали з гідрокрекінгу, вони можуть бути піддані каталітичному реформінгу.

Авіаційні бензини, подібно до автомобільних бензинів, представляють собою суміш компонентів, які отримуються за допомогою різних технологічних процесів. В складі авіабензинів основними фракціями є бензин, який отримують шляхом прямої перегонки нафти, бензин, що утворюється внаслідок каталітичного реформінгу, та бензин, отриманий шляхом каталітичного крекінгу. Серед головних високооктанових компонентів можна відзначити алкілат, толуол, технічний ізооктан, алкілбензол та піробензол, а також етилову рідину. Авіаційним бензинам ставлять більш жорсткі вимоги щодо якості та умов їх використання [9].

1.3. Спиртовмісні бензини

На початку виробництва спиртових бензинів, не виникло значного інтересу до цього виду палива. Однак в 70-х роках минулого сторіччя, коли ціна на нафту стала високою і продовжувала зростати (рис.1.3.), відновився інтерес до спиртового палива. З появою електромобілів та альтернативних видів відновлювального палива (біопаливо, спирт-бензинові суміші) дещо зменшило ціну зпочатку 2010 року.

Інтереси використання етилового спирту були обумовлені головним чином тим, що його можна отримати шляхом ферментації відновлюваного рослинного матеріалу.

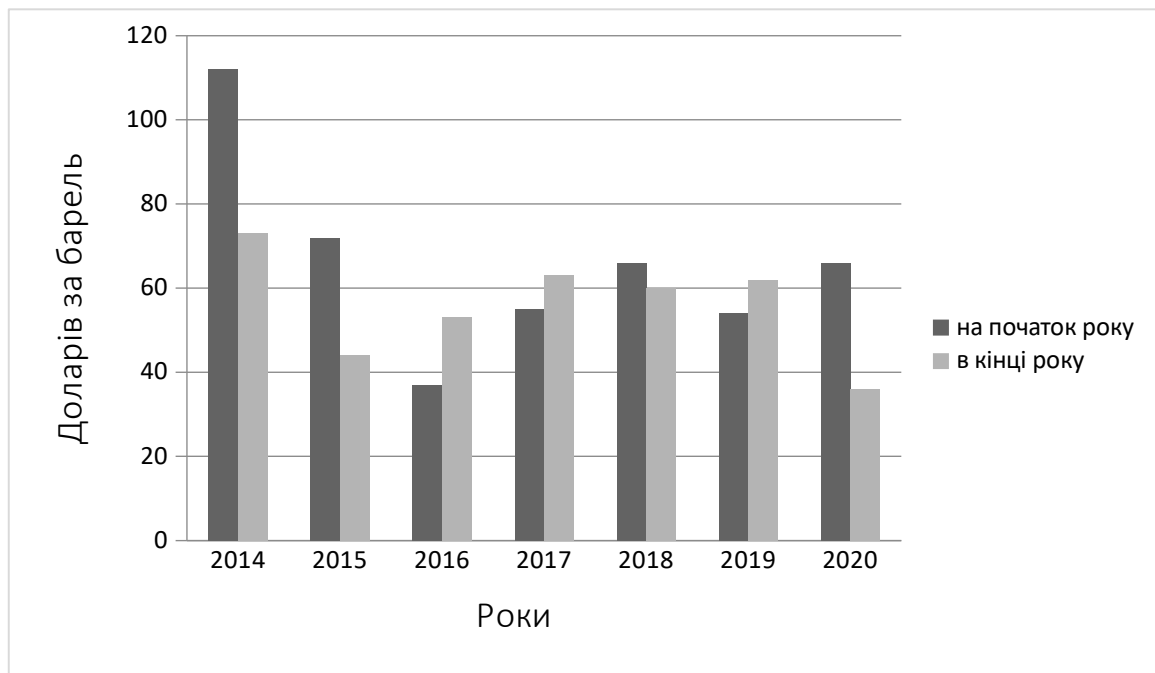


Рис.1.3. Динаміка зростання цін на нафту

Якщо розглядати біоетанол з погляду вимог, які пред'являються до палива для автомобілів, можна зробити висновок, що він є придатним. Етанол - це рідина з високою леткістю та однорідністю, у якої постійна температура кипіння, висока антидетонаційна та теплотворна здатність. З такими характеристиками етанол можна вважати екологічно чистою речовиною, яка повністю згорає без утворення токсичних речовин [10].

Якщо порівнювати характеристики автомобільного палива та етанолу, можна виявити розбіжності між ними. Найбільш помітні відмінності полягають у щільності, тиску насиченого пару, електропровідності, теплоті спалювання, октановому числі та температурі самозаймання. Однак головним недоліком є те, що спирт в необмежених кількостях може розчиняти в собі воду. Це означає, що при збільшенні кількості спирту у суміші, збільшується ризик утворення водяних скупчень.

Етанол є унікальним альтернативним паливом, оскільки він може бути використаний у різних варіантах. Зазвичай його додають у кількості 15%. Крім того, етанол використовується для виробництва ЕТБЕ, що теж дозволяє знизити рівень токсичних викидів у відпрацьованих газах [11].

Незважаючи на те, що етанол має здатність розчинятися у воді, що може ускладнити його транспортування трубопроводами, багато нафтових компаній заявляють, що в даному аспекті транспортування етанолу не становить особливих проблем. Перевезення великих обсягів етанолу можуть бути здійснені без особливих труднощів в порівнянні з транспортуванням інших видів альтернативних палив.

Спирти мають властивість адсорбувати воду, що дозволяє їм затримувати утворений конденсат в системі подачі палива, тим самим запобігаючи його замерзанню та утворенню складнощів. Це означає, що в зимовий період необхідність у додаванні антифризу стає незначною, якщо використовувати спиртові палива.

Основною проблемою, пов'язаною з бензинами, які містять спирт, є ненадійність фази через наявність невеликої кількості води, що обмежує розчинність компонентів один в одному [12].

Позбавитися отриманих перешкод у спиртових бензинах можна шляхом додавання різних модифікаторів та стабілізаторів. Для забезпечення стійкості спиртовмісного бензину під час виробництва, зберігання та використання важливо уникати попадання водяного конденсату та застосовувати поверхнево-активні речовини або інші добавки для стабілізації системи.

1.4. Переваги і недоліки спиртовмісного палива

Переваги спиртовмісного палива:

- Економічні переваги: спиртовмісне паливо вартує на 10-20% менше ніж нафтовий аналог.
- Вплив на довкілля: використання спиртовмісного палива зменшує кількість викидів токсичних речовин у повітря.
- Покращена міцність мотору: через низьку температуру роботи, знос мотора зменшується.

- Покращення роботи влітку: внутрішня температура мотору залишається низькою.
 - Октанове число: спиртовмісне паливо має вище октанове число, що дозволяє поліпшити продуктивність мотору.
 - Збільшений пробіг: використання спиртовмісного палива в сучасних автомобілях дозволяє збільшити максимальний пробіг мотору.
 - Спиртовмісне паливо зменшує ступінь забруднення масла, що дозволяє рідше замінювати його.
 - Спиртовмісне паливо має менш різкий запах, ніж його нафтовий аналог.
 - Зменшений рівень шуму: спиртовмісне паливо поліпшує роботу мотору з меншим рівнем шуму.
- Недоліки спиртовмісних палив:
- Непридатність цього бензину для старих автомобілів, оскільки вони не розраховані на роботу з спиртовим паливом.
 - Потреба у витратах на зберігання та транспортування, оскільки багато різних факторів можуть вплинути на погіршення якості бензину.
 - Недопустимість для використання з карбюраторними автомобілями, оскільки споживання бензину збільшується, а спирт, що міститься в паливі, може роз'їдати всі деталі, що створені з пластику або гуми.
 - Легке збільшення витрат бензину.
 - Обмежена кількість заправних станцій, де можна придбати цей вид бензину в Україні.
 - Загострення проблем старту двигуна при використанні цього типу палива взимку.
 - Необхідність більш тривалого прогріву автомобіля взимку, що ставить під сумнів ефективність використання спиртовмісних бензинів при низьких температурах.
 - Автомобілі, призначені для роботи на паливі з високим вмістом спирту, дорожчі за стандартні.

- Чим вищий вміст спирту в паливі, тим менша потужність двигуна.
- Значний відсоток водіїв активно повідомляли про свій досвід використання спиртовмісного пального.
- Вода в паливній системі категорично неприпустима. Спирт-бензин, доданий у воду, має властивість утворювати емульсію.
- Влітку потужність суттєво падає.
- Якість українського спиртового бензину значно поступається бензину США та ЄС.
- Колаборація спиртовмісного зі звичайним бензином може призвести до того, що двигун перестане працювати або не запуститься взагалі.
- Паливна система автомобіля сильно засмічена
- Для повноцінного використання спиртового палива в старих автомобілях необхідний повний «апгрейд» паливної системи.

1.5. Висновок до розділу

Нафтовий бензин є основним видом палива, яке використовується у двигунах з внутрішнього згорання. Він отримується з нафти шляхом різних технологічних процесів.

Спиртовмісні бензини, які містять спиртові домішки, такі як етанол або метанол, отримують все більшу популярність в останні роки. Вони вважаються більш екологічно безпечними, оскільки мають нижчий вміст шкідливих речовин у викидах. Крім того, використання спиртовмісних бензинів сприяє зменшенню залежності від нафти.

РОЗДІЛ 2 СПИРТИ, ЯК ДОБАВКИ ДО БЕНЗИНІВ

2.1. Виробництво спиртів

Етанол - C_2H_5OH , є найбільш відомим серед спиртів і здобувається шляхом бродіння. Інший відомий спирт, відомий як метанол або деревний спирт CH_3OH , отримує свою назву через те, що спочатку вироблявся як побічний продукт під час отримання деревного вугілля за рахунок деструктивної дистиляції деревини. Третій спирт, який також часто використовують у побуті - ізопропанол, хімічно відомий як C_3H_7OH . Четвертим спиртом є C_4H_9OH – третинний бутанол, який виробляється при виготовленні пластмас. Саме ці спирти, зокрема метанол і етанол, також суміші, що утворюють вищі спирти, виступають як важливі компоненти транспортного палива, використовують як розчинники для метанолу також у бензинових сумішах [13]. Крім того, хоча метилтретбутиловий ефір (МТБЕ) не є спиртом, він виробляється з метанолу та ізобутену, але також часто застосовується в бензинових сумішах.

2.1.1. Етанол

Згідно зі статистичними даними Державної служби статистики України, спиртові заводи України мають потенціал щорічно виробляти близько 7,5 млн декалітрів біоетанолу.

Таблиця 2.1 містить дані про динаміку обсягу виробництва етанолу в Україні за період з 2015 по 2019 роки в натуральному вираженні, в тис. тонн.

Таблиця 2.1

Динаміка виробництва етанолу в Україні

Рік	2015	2016	2017	2018	2019
Виробництво етанолу, тис. т	249,35	219,87	185,89	173,88	149,08

Так, річні темпи спаду виробництва біоетанолу становлять 6-15%. Основними причинами цього спаду є низький рівень рентабельності в галузі спиртового виробництва, пов'язаний з проблемами з постачанням сировини на підприємства і недостатнім використанням виробничих потужностей [14].

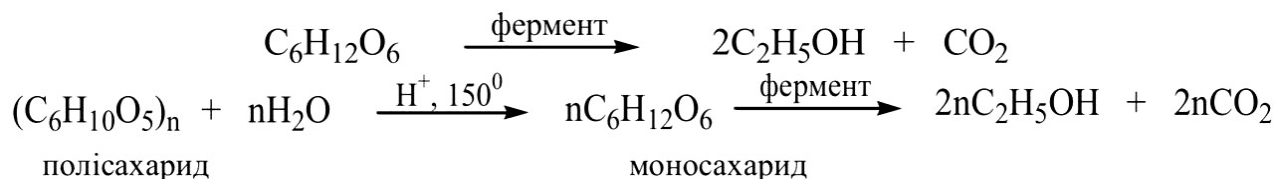
Для отримання етанолу використовують різноманітні види сировини, зокрема цукрові культури, такі як цукрова тростина, або крохмалисті культури, наприклад, кукурудза та маніока. У таких країнах, як Бразилія, Індія та Південна Африка, цукрова тростина є основною сировиною для виробництва етанолу, тоді як у США використовують кукурудзу, а у Франції – цукровий буряк. Нові дослідження в галузі виробництва етанолу фокусуються на використанні лігноцелюлозних матеріалів як вихідної сировини, відомих як "технології другого покоління". Це охоплює залишки сільськогосподарської діяльності, такі як пшенична солома, залишки сої, стебла кукурудзи та цукрової тростини, а також промислові відходи від целюлозно-паперової промисловості, лісові залишки та тверді споживчі відходи. Головною причиною переходу до виробництва етанолу з лігноцелюлозної біомаси є доступність цієї сировини та її низька вартість із у порівнянні із продовольчими культурами. Крім того, етанол, отриманий з лігноцелюлозної біомаси, має вищий чистий енергетичний баланс, що робить його привабливим з екологічної точки зору. Проте складна структура даної біомаси стає перешкодою для її широкого використання, оскільки ця структура робить її стійкою до деградації, що ускладнює процес перетворення на цукор [15].

Способи виробництва етанолу залежать від типу вибраної сировини. Виробництво етанолу з цукрових культур є досить простим процесом: мікроорганізми використовують сахарозу, яка міститься в цукрових культурах, без необхідності зовнішнього гідролізу. Проте крохмалисті культури, такі як кукурудза, містять складніші та більші вуглеводи, які потребують гідролізу для розщеплення до простих цукрів перед процесом бродіння. Перетворення лігноцелюлози в етанол є ще складнішим процесом з вищим рівнем

складності. У будь-якому целюлозному матеріалі є три основні компоненти: целюлоза (40-60% сухої маси), геміцелюлоза (20-40%) і лігнін (10-25%). Ще целюлоза та геміцелюлоза можуть бути перетворені в цукор, після чого лігнін стійкий до біологічного розкладання. Проте лігнін можна використати для виробництва електроенергії та/або тепла. Процеси бродіння та дистиляції в основному є однаковими як для культур, так і для лігноцелюлозної біомаси [16]. У випадку використання етанолу в автомобільних двигунах його вміст води повинен бути мінімальним, щоб зменшити корозійний вплив на паливну систему. Тому для зневоднення спирту потрібний додатковий етап виробництва етанолу.

На сьогоднішній день в промисловості використовується три основні методи виробництва етанолу:

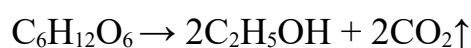
1. Ферментативний метод - найпоширеніший, в його основі закладений процес ферментативного бродіння цукрів за участі бактерій, що призводить до утворення етанолу (або так званого біоетанол).



2. Гідролізний метод - цей метод заснований на процесі гідролізу целюлози до більш простих сахаридів, які потім піддаються бродінню для перетворення їх на спирт.

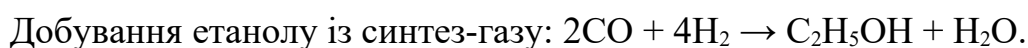
На першій стадії целюлоза гідролізує: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Друга стадія є аналогічною до отримання спирту з цукрів, вона полягає в анаеробному бродінні, а саме перетворенні на спирт і діоксид вуглецю:



Реакція відбувається під дією мікроорганізмів: бактерій або дріжджів.

3. Синтетичний метод - цей метод включає парофазну гідратацію етилену на фосфорнокислотному каталізаторі або пряму конверсію синтез-газу для отримання етанолу.



Ферментація (збродження) – це процес розчеплення органічних речовин під дією ферментів. Біоетанол (етилловий спирт C_2H_5OH) являється рідким моторним біопаливом, що отримується завдяки ферментації.

За рахунок того, що меласа є більш доступною за ціною в порівнянні із зерном, її використовують для виробництва біоетанолу, тоді як зерно використовують для отримання ректифікованого спирту, який використовується у високоякісних алкогольних напоях [18]. За умови підвищення виробництва зерна в Україні і комплексної його переробки за ефективними технологіями з отриманням сухої зернової барди є хорошим варіантом і з економічної точки зору, виготовляти біоетанол з крохмалевмісної сировини.

В табл. 2.2 подані дані відносно виходу біоетанолу шляхом ферментації різних типів біосировини.

Таблиця 2.2

Вихід біоетанолу з різних видів біосировини

№ п/п	Біосировина	Хімічна формула вуглевода	Вміст вуглеводів, %	Вихід очищеного біоетанолу з однієї тонни культури, тонн
1.	Жито	Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$	61	0,319
2.	Пшениця	Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$	58	0,312
3.	Картопля	Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$	18	0,089
4.	Кукурудза	Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$	60	0,288
5.	Цукровий буряк	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	16	0,074
6.	Деревина	Целюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$	50	0,336

Принципову схему виробництва біоетанолу з меляси показано на рис.2.1.

Після процесу можна отримати два види продукту: біоетанол ректифікат, що містить 95,5% спирту та 4,5% води, або біоетанол ректифікат вищої очистки, що містить 96,5% спирту та 3,5% води [20].

Неочищений біоетанол та біоетанол ректифікат можна успішно використовувати як рідке біопаливо. З іншого боку, біоетанол ректифікат вищої очистки знаходить своє застосування у харчовій та медичній промисловості, де вимагається більш висока чистота та якість продукту.

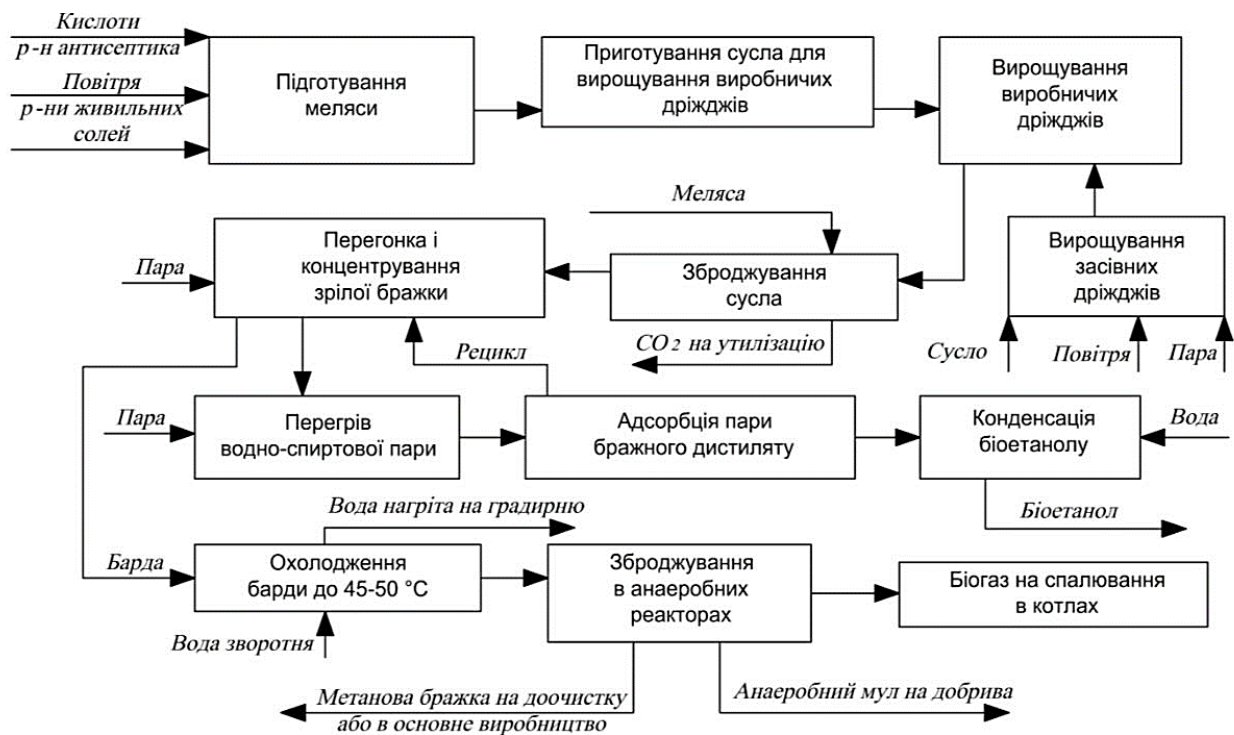


Рис.2.1. Схема виробництва біоетанолу з м'яса

Важливо відзначити, що збільшення концентрації спирту у вже очищеному біоетанолі методом подальшої дистиляції є неможливим через утворення стійкої азеотропної суміші між спиртом та водою. Для досягнення більшої дегідратації (обезводнення) очищеного біоетанолу застосовується метод дистиляції з додаванням до нього азеотропних компонентів, таких як бензол, циклогексан та інші. За допомогою цих елементів створюється трикомпонентний розчин разом з очищеним біоетанолом, який має нижчу температуру кипіння. Це дозволяє відокремити безводний біоетанол, який

містить 99,9% спирту і 0,1% води. Безводний біоетанол є найбільш підходящим для використання в якості біопалива.

Наступним кроком у виробництві біоетанолу методом ферментації є обробка та реалізація побічних продуктів [20].

Структурну схему процесу виробництва етанолу методом обезводнення на молекулярних ситах (молекулярна абсорбція) можна побачити на рис. 2.2.

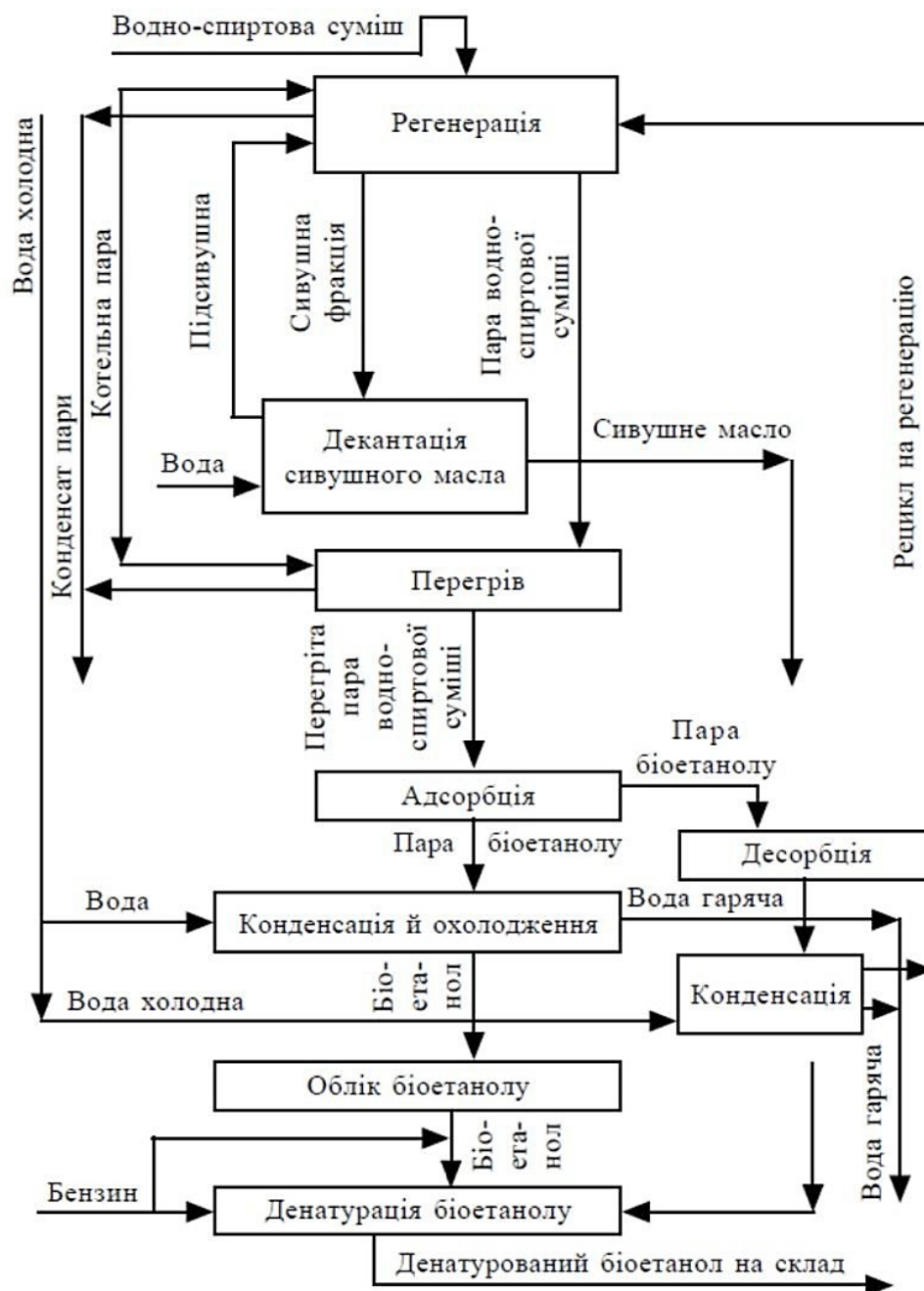


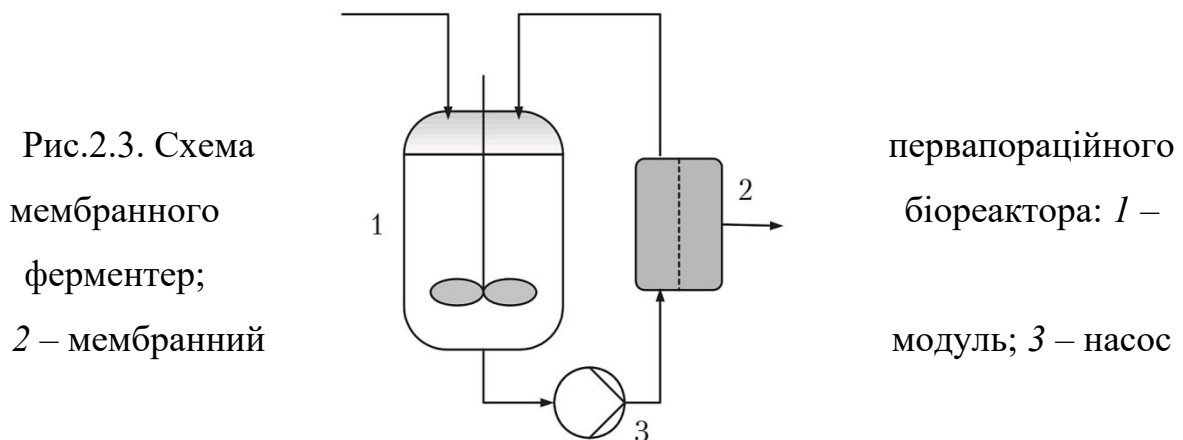
Рис. 2.2. Виробництво біоетанолу методом обезводнення на молекулярних ситах (молекулярна абсорбція)

Сучасні дослідження спрямовані на поліпшення процесів виробництва біоетанолу і зосереджуються на двох основних напрямках:

1. Розробка безперервних систем ферментації, які дозволяють проводити процес постійно, без перерви. Це сприяє підвищенню продуктивності і ефективності виробництва біоетанолу.

2. Вдосконалення методів виділення і очищення етанолу з метою зниження енерговитрат при виробництві паливного спирту. Це включає в себе розробку більш ефективних і енергоефективних технологій, які дозволяють ефективно вилучати і очищувати етанол.

Один з підходів, який спробує поєднати обидва напрямки, полягає в інтеграції стадії виділення етанолу з процесом ферментації. Цей підхід відомий як екстрактивна ферментація. Застосування цієї технології дозволяє зменшити інгібіруючу дію етанолу, знизити енерговитрати на концентрування отриманого продукту і підвищити ефективність реактора. Це може суттєво знизити вартість біоетанолу.



Екстрактивна ферментація може бути реалізована за допомогою первапораційного мембранного реактора, який показано на рисунку 2.3. Термін "первапорація" походить від поєднання англійських слів "permeation" (проникнення) та "evaporation" (випаровування) і був запропонований Кобером в 1917 році. Первапорація означає процес випаровування через мембрану. Мембранний метод розділення рідин ґрунтується на цьому процесі і полягає в тому, що рідка суміш контактує з одним боком мембрани, а пермеат, який є продуктом і містить бажаний компонент суміші, проходить крізь мембрану і видаляється у вигляді пари з іншого боку мембрани.

Застосування первапораційного мембранного біореактора відкриває перспективну можливість для отримання паливних спиртів. В цьому варіанті ферментер та мембранний модуль об'єднуються в одну систему, і ферментативна суміш без зупину прокачується через мембранний модуль. Після цього зворотний потік приводить ферментаційну суміш назад у ферментер, тоді як пермеат, який містить збагачені цільовими компонентами речовини, постійно відводиться з системи. Мікроорганізми та неконвертований субстрат залишаються у ферментері і не проникають через мембрану. Безупинне первапораційне вилучення етанолу через мембрану допомагає знизити концентрацію етанолу у ферментаційній суміші і зменшує ефект інгібування. Це призводить до підвищення ефективності реактора та збільшення швидкості споживання субстрату. У таких реакторах використання субстрату є втричі ефективнішим, ніж у тих процесах, що проходять без постійного вилучення етанолу. Крім цього, пермеат, який пройшов крізь мембрану, значно багатший на етанол. Це значно спрощує процес подальшого концентрування спирту. Для успішної реалізації такого процесу необхідні мембрани, які мають високу спорідненість до органічних речовин, і найбільш перспективними в цьому плані на сьогодні є полідиметилсилоксан і політриметилсилілпропін [20,21].

2.1.2. Метанол

Метанол можна виробляти промисловим шляхом майже з будь-якої біомаси, включаючи відходи тваринництва, або з вуглекислого газу та води чи пари, спочатку перетворюючи біомасу на синтез-газ у газифікаторі. Його також можна отримати в лабораторії за допомогою електролізу або ферментів.

Виробництво метанолу із «зеленого» водню є дуже хорошим варіантом, проте з своїми недоліками, головним з яких є його висока вартість.

Рівняння реакції: $3\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 2.4. наведена блок-схема виробництва «зеленого» метанолу із «зеленого» водню [13].

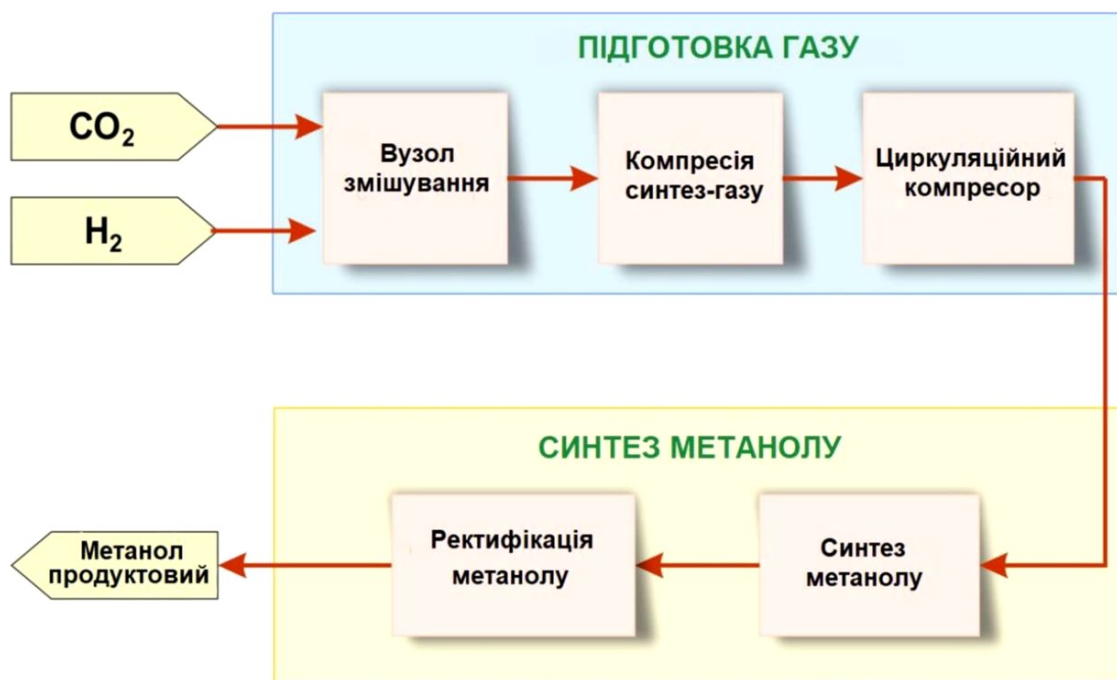


Рис.2.4. Блок-схема виробництва метанолу із водню

Водень і діоксид вуглецю надходять у вузол змішування, після чого відбувається компресія синтез-газу за тиску до 4,8 МПа; компресія циркуляційного газу з 4,7 до 5,2 МПа; синтез метанолу-сирцю при тиску 5,0 МПа та температурі 200-270°C; ректифікація метанолу-сирцю та виділення метанолу з попутнопластової води.

Проте, у всьому світі метанол виробляється з використанням синтез-газу, який складається з суміші водню, оксиду вуглецю та діоксиду вуглецю. Цей синтез-газ можна отримати з різних джерел вуглецю, таких як природний газ (метан), нафтові смоли та рідини або тверді матеріали, наприклад біомаси або вугілля.

В сучасних умовах, виробництво метанолу переважно здійснюється з використанням природного газу (блок-схема зображена на рис.2.5)[13], оскільки цей процес вимагає менших капітальних витрат у порівнянні з виробництвом з вугілля. Проте вугілля залишається довгостроковим джерелом синтез-газу завдяки його широкому розповсюдженню та значним запасам.

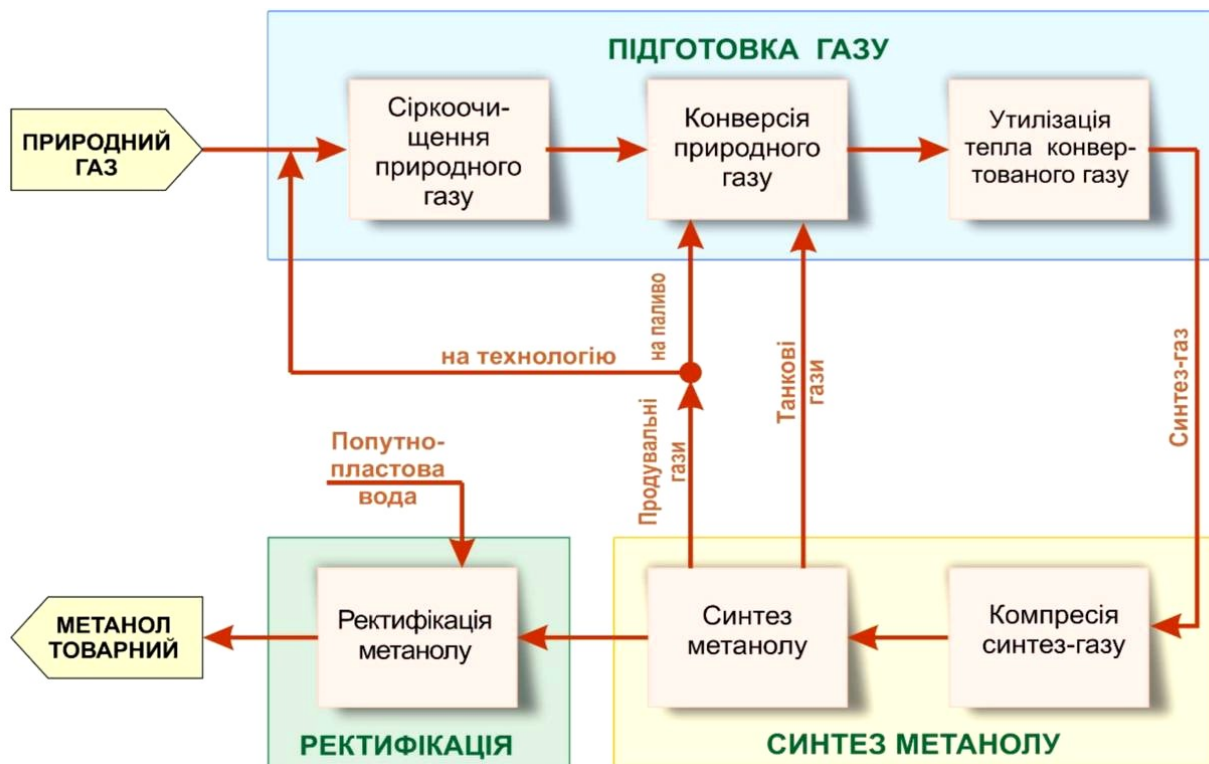


Рис. 2.5. Блок-схема традиційного виробництва метанолу із природного газу

Одержання синтез-газу шляхом газифікації вугілля є основною складовою вартості виробництва метанолу.

На рисунку 2.6 зображена послідовність етапів, якими вугілля спершу проходить газифікацію, перетворюючись на синтез-газ. Потім цей синтез-газ проходить очищення і співвідношення компонентів $H_2:CO$ регулюється до потрібного для виробництва метанолу. Після цього відбувається реакція (синтез) на каталізаторі при підвищених температурі та тиску для отримання метанолу. Як альтернативу, за використання іншого каталізатора, з синтез-газу можна виробляти різні вуглеводні сполуки, включаючи бензин, за допомогою процесу, відомого як синтез Фішера-Тропша, який застосовується, наприклад, в Південній Африці.

Протягом тривалого періоду, для перетворення синтез-газу в метанол, застосовувався стандартний каталізатор, що складався з оксиду цинку у поєднанні з оксидом хрому або алюмінію. Реакція проводилась за тиску 200-400 атмосфер і при температурі $350^{\circ}C$. Але, починаючи з 1970-х років, компанія Imperial Chemical Industries, Ltd. (ICI) розробила каталізатор з міддю,

який містить оксид цинку. Цей каталізатор дозволяє проводити синтез при нижчому тиску (100 атмосфер або нижче) і при температурі 250°C. Сучасні метанолові заводи широко використовують цей тип каталізатора, розроблений ІСІ.

Для отримання сумішей спиртів, таких як C₁-C₄, застосовуються схожі процеси газифікації, як у випадку виробництва метанолу. Однак, для отримання різних спиртів використовуються відмінні каталізатори і змінюються робочі умови процесу.

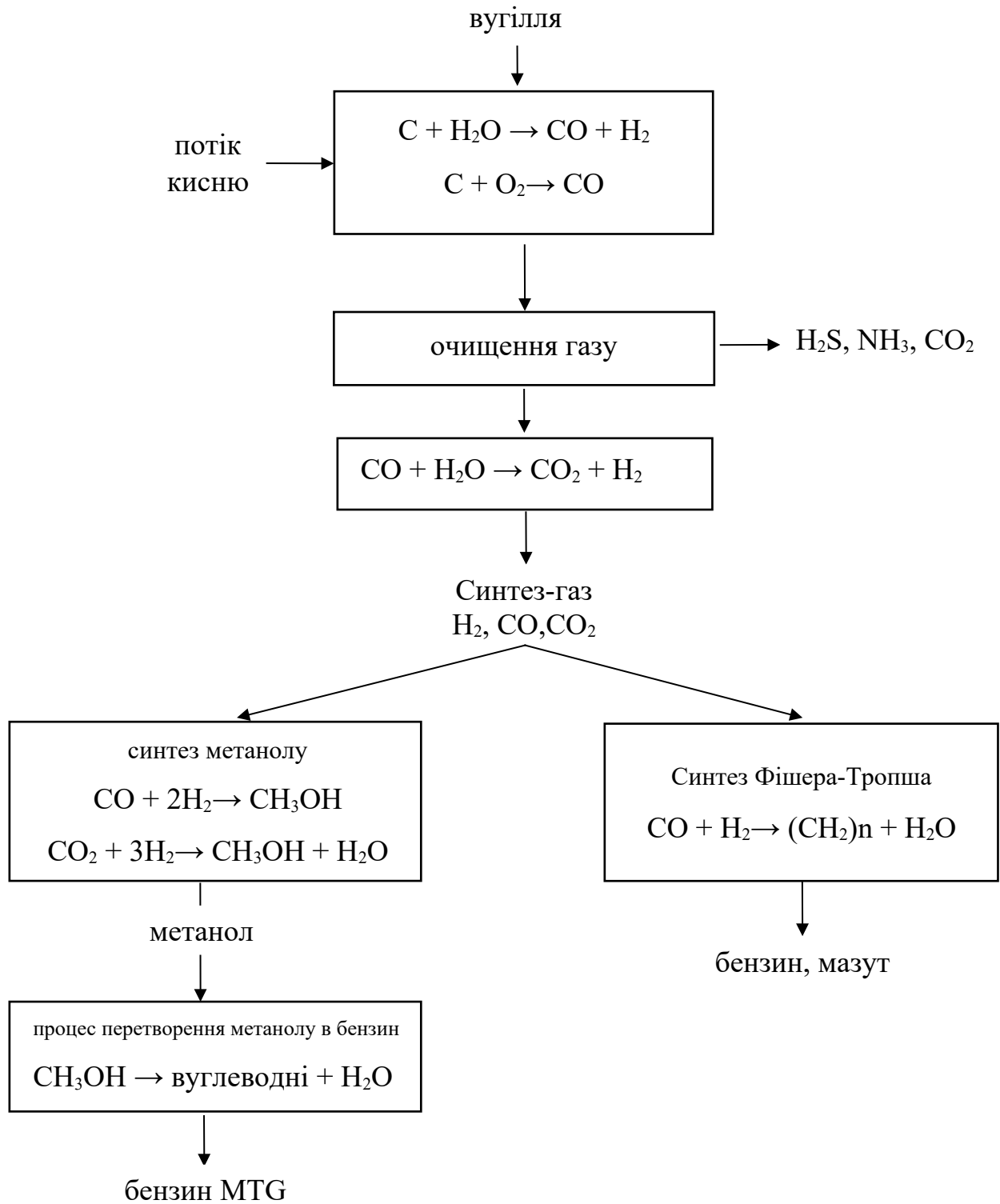


Рис.2.6. Стадії процесу непрямого зрідження вугілля

2.2. Застосування етанолу в бензинах

Етанол дедалі більше використовується в бензинах завдяки своїм екологічно прийнятним характеристикам та здатності зменшувати залежність від нафти, що в наш час дуже важливо. Зазвичай етанол додається до бензину як додатковий компонент, і співвідношення цих двох речовин може різнитись. Наприклад, на ринку поширені такі співвідношення: 10% етанолу та 90% бензину (E10), 15% етанолу та 85% бензину (E15) або 85% етанолу та 15% бензину (E85). Ці різні співвідношення дозволяють вибрати оптимальну комбінацію, залежно від вимог до пального і регулятивних норм.

Використання етанолу має вагому перевагу у відношенні до бензину, оскільки його викиди CO_2 значно менші. Етанол може бути отриманий з рослинного матеріалу, що дозволяє уникнути складних технологій та використання нафтових сировин.

Наступною перевагою застосування етанолу як компонента бензину є зниження емісії спостережуваних забруднюючих речовин. Етанол у своєму складі містить компоненти, які взаємодіють з ядерним воднем, в результаті знижується кількість оксидів азоту та й інших отруйних газів, що є шкідливими для людини та навколишнього середовища.

У таблиці 2.3 представлено вміст різних забруднюючих компонентів у вихлопних газах, залежно від складу палива [12].

У межах концентрації від 5% до 25% етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в паливній суміші помітно виявляється вплив етанолу на зниження викиду NO_2 . Існує зв'язок між цим параметром і октановим числом, яке залежить від вмісту етанолу. Це можна пояснити тим, що при вищому октановому числі паливо спалюється більш рівномірно, без виникнення місцевих детонаційних фронтів і перегріву. Як відомо, згідно з [13], підвищення температури і тиску сприяє більшому окисненню атмосферного азоту, тому викид NO_2 менший для палива з вмістом етанолу 25%, що зменшує корозію деталей азотною кислотою.

Вміст забруднюючих компонентів у вихлопних газах при використанні бензину А-92 з добавкою етанолу

№ п/п	Спирт етиловий, об. %	Бензин А- 92, об. %	Концентрація, мг/м ³				Робота двигуна
			NO ₂	SO ₂	CO	CH ₂ O	
1.	0	100	3,854	0,138	0,457	6,845	стабільна
2.	5	95	3,790	0,132	0,812	6,732	стабільна
3.	10	90	3,557	0,079	0,221	6,510	стабільна
4.	15	85	3,221	0,047	0,178	6,220	стабільна
5.	20	80	2,463	0,028	0,167	5,791	стабільна
6.	25	75	1,032	0,019	0,189	5,124	стабільна
7.	50	50	0,979	0,011	0,108	4,530	нестабільна
8.	80	20	0,838	0,012	0,114	4,011	нестабільна

З таблиці можна зрозуміти, що зростання вмісту етанолу у паливній суміші призводить до зниження концентрації всіх забруднюючих компонентів (NO₂, SO₂, CO і CH₂O).

У етиловому спирті практично немає домішок сірки (у бензині А-92 - 0,05% мас.). Очікувано, після роботи двигуна на суміші Е80, вихлопні гази майже не містять SO₂, а лише незначна концентрація, яка походить з атмосферного повітря (фонова концентрація). Утворення сірчаної кислоти, яка руйнує деталі, такі як стінки циліндра, клапани, поршні, головку блока та ін., а також отрує платиновий каталізатор, спричиняє оксид сірки VI при взаємодії з водяною парою, що є продуктом згоряння палива. Тому використання біопалива, крім зменшення токсичних речовин у вихлопних газах, також збільшує термін експлуатації ДВЗ та каталізатора.

Зниження вмісту чадного газу (CO) у вихлопних газах є важливим результатом, оскільки цей показник регулюється законодавством і вважається критерієм придатності для експлуатації транспортного засобу з ДВЗ. Градієнт

температури і тиску, що зменшується обернено-пропорційно відносно октанового числа (менше кількість місць детонації), в камері згоряння впливає на утворення СО. Додавання етанолу (C_2H_5OH) підвищує октанове число, що сприяє повному згорянню паливної суміші. Характер поширення полум'я також стає більш турбулентним в порівнянні з бензином. Зменшення концентрації формальдегіду у вихлопних газах є позитивним результатом впливу етанолу.

Процеси і умови, які відбуваються у циліндрах двигунів внутрішнього згоряння, мають багато спільного з процесами, які використовуються при синтезі формальдегіду, за винятком того, що процес у двигуні не є каталітичним. Проте дослідження, проведені Циклісом і Фурманом, показали, що холодна стінка циліндра може виступати як каталітичний центр, який відбирає енергію від радикалів і зупиняє ланцюгові реакції саме на стадії утворення формальдегіду. Тим часом, додавання високооктанового етанолу (C_2H_5OH) сприяє більш рівномірному процесу горіння палива, що впливає на зниження концентрації проміжних окиснених продуктів (CH_2O).

Найбільша ефективність використання етанолу спостерігається при його концентрації у паливній суміші в діапазоні від 5% до 25% об'єму. Таким чином, біопаливо E25 є найоптимальнішим вибором з усіх критеріїв (екологічних, економічних та інших), враховуючи конкурентоспроможність виробництва етанолу порівняно з бензином. З екологічної точки зору, ідеальним паливом є суміш водню з киснем, яка називається "газом Брауна" і отримується шляхом електролітичного розкладу води, привикористанні вона практично не має шкідливих викидів в атмосферу. При використанні такої суміші у циліндрах двигуна, де присутні пара бензину та етанолу, спостерігається помітне зниження токсичних викидів, як показано в таблиці 2.3. За результатами таблиці можна зрозуміти, що біопаливо E25 має кілька переваг порівняно з бензином, зокрема, що стосується токсичності: навіть додавання 20% етанолу до бензину зменшує викиди таких токсичних речовин, як SO_2 і NO_2 на 70-80%. Крім того, у вихлопних газах значно зменшується і концентрація формальдегіду, вуглеводнів та СО.

Наступна перевага є в протиріччі до того, що етанол може замінювати нафту, яка є сировиною для виробництва бензину. Значить, використання етанолу допомагає зменшити залежність від імпортованої нафти, що забезпечує енергетичну незалежність країни[15].

Ще одна перевага полягає в тому, що додавання етанолу до бензину підвищує його октанове число, що сприяє поліпшенню роботи двигуна автомобіля. Високе октанове число сприяє більш плавному та ефективному згорянню палива у ДВЗ, що підвищує його ефективність та знижує ризик пошкодження самих механізмів двигуна.

Завдяки високому октановому числу, яке становить 99 в чистому вигляді, етанол є раціональним вибором для використання в двигунах з високим ступенем стиснення. Це підтверджено даними з таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Октанове число деяких спиртів

Спирт	Концентрація спирту для підвищення октанового числа бензину на одиницю,% мас.		
	Еталонне паливо з октановим числом 70 одиниць	Еталонне паливо з октановим числом 92 одиниць	Еталонне паливо з октановим числом 66.7 одиниць
Метанол	1,187	2,121	2,385
Етанол	1,068	1,345	1,721
Пропанол-1	1,265	2,101	2,237
Пропанол-2	1,234	1,798	-
Бутанол	2,011	5,198	4,032

На графіку 2.7 можна спостерігати практично пряму залежність між октановим числом спиртовмісного палива і вмістом спирту в ньому [14]. Це є ще однією перевагою спиртів, яка відрізняє їх від інших антидетонаційних

присадок та добавок, наприклад, металовмісних, які досягають межі ефективності використання при невеликому прирості октанового числа.

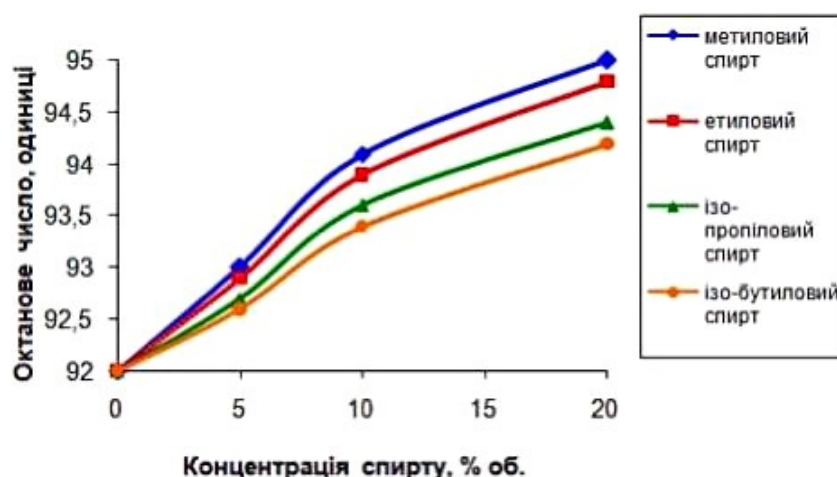


Рис.2.7. Залежність октанового числа спирто-бензинової композиції від концентрації спирту в бензині А-92

Проте, існують певні недоліки використання етанолу в бензині, а саме: майже удвічі більше споживання палива, збільшення об'єму паливного бака автомобіля та зменшення пробігу на один літр палива.

В цілому, етанол має численні переваги для використання його в бензині, включаючи зменшення залежності від нафти, зниження викидів в атмосферу та поліпшення роботи автомобільного двигуна. Збільшення обсягу наукових досліджень і технологічних змін може сприяти подальшому підвищенню ефективності застосування етанолу як складової частини бензину.

Незважаючи на вищу вартість порівняно з метиловим спиртом, етанол знаходить широке застосування як альтернативне паливо в значно більшому обсязі. Наприклад, у США використовують понад 4 мільйони тонн етанолу у моторних паливах, що становить приблизно 1,3% від загального об'єму виробництва бензину. У той же час, використання метанолу обмежується до 200 тисяч тонн [15]. Це пояснюється рядом переваг етанолу над метанолом:

- Вища теплотворна здатність (до 35% вище ніж у метанолу).
- Краща розчинність в самому бензині.
- Менша корозійна агресивність.

- В рази менша токсичність.
- Покращені антидетонаційні властивості.

У зв'язку з деякими негативними характеристиками, такими як низька теплотворна здатність, низький тиск насиченої пари, висока корозійна агресивність, гігроскопічність та інші, "чистий" етанол знаходить обмежене використання як альтернативне паливо, переважно застосовується як добавка до основних видів бензину. В таблиці 2.5 наведено порівняльні технологічні характеристики базового бензину та етанолу[10].

Таблиця 2.5

Технологічні характеристики етилового спирту і базового бензину

№ п/п	Показник	Базовий бензин	Етиловий спирт
1.	Густина при 200 С, кг/м ³	700-800	789,3
2.	Температура кипіння, °С	35-205	78,4
3.	Температура застигання, °С	Нижче -60	-114,1
4.	Температура спалаху, °С	6,5	12
5.	Масова доля кисню, %	-	34,7
6.	Теплота згорання, кДж/кг	42500	26950
7.	Тиск насиченої пари при 38 °С, кПа	45-100	17
8.	Розчинність у воді при 20 °С, %	Не розчинний	Не обмежена
9.	Октанове число:		
	- за дослід. методом (ДМ)	85-98	108
	- за мотор. методом (ММ)	72-85	92
10.	Максимальна температура горіння, °С	2060	1960

Включення етанолу у кількості 10% до базового бензину призводить до змін у складі продуктів згорання. Завдяки низьким температурам горіння етанолу, виділення оксидів азоту зменшується. В результаті покращеної повноти згорання етанольних сумішей, завдяки наявності кисню у складі

спиртів, спостерігається зниження викидів вуглеводнів, оксиду вуглецю, бензолу та 1,3-бутадієну на 5%, 13%, 12% і 6% відповідно. Проте, це також супроводжується значним збільшенням емісії формальдегіду на 19% і оцтового альдегіду на 158% [15]. Однак, слід зазначити, що вміст альдегідів в продуктах згоряння базового бензину зазвичай становить 0-0,2%, тому збільшення їх вмісту в 1,5-2 рази не має серйозних екологічних наслідків.

Більше використання спирту як альтернативного компонента до бензину могло б позитивно вплинути на рентабельність спиртової промисловості, поліпшити екологічну ситуацію в країні та знизити її енергетичну залежність.

У разі потрапляння вологості, етанол, який є гігроскопічною речовиною, може призводити до фазової нестабільності суміші, що означає розшарування палива. Однак, в країнах, таких як США та Бразилія, спирто-бензинові палива широко використовуються і ця проблема не є серйозною у їхньому використанні.

2.3. Застосування метанолу в бензинах

Згідно з наявними даними, для ДВЗ з іскровим запалюванням можна використовувати паливо у вигляді суміші М85, що складається з 85% метанолу і 15% бензину, або чистий метанол М100. При цьому ККД двигуна може зрости на 5-10% порівняно з використанням бензину.

В 1981 році підприємство фірми "VW", що у США зробило 40 автомобілів моделі "Rabbit" (відомі як "Golf" у виконанні для США) і Pick-up, які працювали на спиртовому паливі, зокрема на метанолі та етанолі з додаванням 5% бензину, згідно з джерелом [11]. У цих двигунах було поставлено систему впорску палива К-Jetronic з λ -зондом та каталітичним нейтралізатором. Результати випробовування цих ТЗ щодо викидів шкідливих речовин такі (в г/км):

КТЗ з метанольним ДВЗ: $CO=0,5$; $NO_x=0,2$; $C_mH_n=0,088$;

при граничних нормах $CO=2,15$, $NO_x=0,25$; $C_mH_n=0,25$.

Використання спиртових сумішей в якості палива має багато переваг, але разом з тим пов'язане з деякими негативними явищами. Одним з таких явищ є підвищені викиди альдегідів, зокрема формальдегіду для метанолу, а також випаровування вуглеводневих сполук. Мінімальні викиди альдегідів спостерігаються при використанні паливних сумішей, що відповідають стехіометричному складу, але вони зростають при збідненні або збагаченні суміші. У середньому викиди альдегідів при роботі двигуна на спиртах становлять близько 2-4 рази більше, у порівнянні з викидами двигуна, що працює на бензині. Однак, ці викиди можна знизити шляхом додавання присадок до палива (до 0,8% аніліну), а також підігрівом повітря у системі впуску.

Застосування метанолу, як палива для двигунів з іскровим запалюванням вимагає вирішення деяких проблем, таких як холодний пуск при низьких температурах (наприклад, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$), забезпечення безпеки у зв'язку з наявністю вибухонебезпечної суміші в баку, корозійна активність та ін. Однак ці проблеми можуть бути вирішені шляхом використання бензометанольних сумішей, де метанол становить від 30% до 70% об'єму. За таких умов, хоча зменшуються деякі переваги, які властиві чистому метанолу, такі як високий ККД та низькі викиди оксидів азоту (NO_x), проте вдається вирішити зазначені проблеми.

Випробування різних варіантів сумішей метанолу з бензином проходили на одноциліндровій установці з іскровим запалюванням і змінним ступенем стискування. Виявлено, що при додаванні метанолу до бензину піднімається як індикаторний, так і ефективний коефіцієнт корисної дії (ККД), а також зростає потужність двигуна. Це означає, що використання сумішей метанолу з бензином може покращити роботу двигуна, забезпечуючи більш ефективне використання палива та більшу вихідну потужність.

Якщо досліджувати два типи метанольних палив: M10 і M85, що складаються з 10% і 85% метанолу відповідно, у суміші з базовим бензином, то можна побачити значну різницю. Результати випробувань були порівняні з

показниками КТЗ, які використовували базовий бензин. У таблиці 2.6 наведені усереднені дані. За цими даними видно, що викиди оксиду вуглецю (CO) для палива М85 були на 31% нижчі, ніж для бензину. Різниця викидів CO між М10 і бензином менша і становить всього 7,8%. Проте, при роботі на паливі М85 викиди оксидів азоту (NO_x) були значно вищі (приблизно на 18%) порівняно з бензином. При переході на паливо М85 значно зменшилися (приблизно на 40%) викиди метанових вуглеводнів порівняно з бензином. Значне зростання витрат палива М85 на одиницю пробігу можна пояснити меншою теплотою згорання метанолу у порівнянні з бензином. Витрата палива М10 тільки на 3,5% перевищує витрату бензину.

Таблиця 2.6

Усереднені дані випробувань автомобілів при роботі на бензині і бензометанольних сумішей

Показник	Паливо		
	Бензин	М10	М80
Викиди:			
CO, г/км	1,738	1,617	1,123
NO _x , г/км	0,246	0,253	0,313
C _m H _n , г/км	0,151	0,134	0,092
Витрата палива, л/км	0,114	0,118	0,189

Ще раз зауважу, що не дивлячись на зазначені вище переваги метанолу, його придатність як заміниці традиційних нафтових палив і велику кількість проведених досліджень, метанол внаслідок своєї високій токсичності, на сьогоднішній день не отримує практичного застосування як моторне паливо.

2.4. Висновок до розділу

Розглянуто технологічні процеси виробництва спиртів як добавок до бензинів.

Показано, що виробництво та застосування етанолу та метанолу в бензинах мають свої як позитивні, так і негативні аспекти. Згідно з даними, додавання спиртів до бензину може підвищити октанове число на приблизно 3-5 одиниць або навіть більше, залежно від типу та концентрації спирту та зменшити викиди таких токсичних речовин, як SO_2 і NO_2 до 80%, проте при концентрації етанолу до 12% збільшується витрата палива на 3%.

Додаткові дослідження та розробки технологій можуть сприяти покращенню їх використання як екологічно більш стійких та ефективних альтернативних палив та добавок до бензинів.

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ СПИРТОВМІСНИХ КОМПОНЕНТІВ В БЕНЗИНАХ

3.1. Мета і задачі дослідження

Розроблені технології та установки дають можливість отримувати якісне паливо з використанням у процентному співвідношенні домішку спирту до товарного палива. Але перед використанням його досліджують та випробовують на підконтрольній групі автомобілів.

Мета експлуатаційних випробувань підконтрольної групи автомобілів на дослідній партії спиртовмісного бензину і товарних бензинах:

порівняння фактичних експлуатаційних властивостей сумішевого і товарних бензинів в умовах реальної експлуатації автомобілів;

оцінка впливу сумішевого бензину на тягово-швидкісні та динамічні властивості, екологічні показники та паливну економічність автомобілів в умовах реальної експлуатації;

оцінка впливу сумішевого бензину на надійність та безвідмовність роботи двигунів та інших агрегатів і систем автомобілів в умовах реальної експлуатації;

оцінка впливу довгострокового напрацювання автомобілів на сумішевому бензині на ресурсні показники двигунів та їх систем, а також на фізико-хімічні властивості моторної оливи;

оцінка впливу сумішевого бензину на екологічну безпеку роботи водіїв та перевезення пасажирів;

визначення відповідності вмісту шкідливих речовин у повітрі кабіни або пасажирського салону автомобіля вимогам чинних стандартів;

визначення особливостей експлуатації автомобілів на сумішевому бензині.

Програма експлуатаційних випробувань підконтрольної групи автомобілів містить:

визначення фактичних витрат палива автомобілями при виконанні транспортної роботи на сумішевому і товарних бензинах;

оцінка фактичних антидетонаційних властивостей сумішевого палива в умовах експлуатації;

оцінка впливу сумішевого бензину на пускові властивості автомобілів при різному температурному стані двигунів та різних метеорологічних умовах (температурі, вологості, тиску атмосферного повітря);

оцінка впливу сумішевого бензину на безвідмовність роботи двигунів при різному температурному стані двигуна та різних метеорологічних умовах;

оцінка впливу сумішевого бензину на стабільність регулювань паливної апаратури двигунів при різному температурному стані двигунів та різних метеорологічних умовах;

оцінка впливу сумішевого бензину на вміст шкідливих речовин у картерних газах двигуна;

оцінка впливу сумішевого бензину на вміст шкідливих речовин у повітрі кабіни (пасажирського салону) автомобіля;

оцінка впливу довгострокового напрацювання двигуна на сумішевому бензині на технічний стан циліндро-поршневої групи;

оцінка впливу довгострокового напрацювання двигуна на сумішевому бензині на технічний стан паливної апаратури, в тому числі гумотехнічних виробів, що входять до її складу;

оцінка впливу довгострокового напрацювання двигуна на сумішевому бензині на стабільність регулювань паливної системи;

оцінка впливу довгострокового напрацювання двигуна на сумішевому бензині на фізико-хімічні властивості моторної оливи;

визначення особливостей експлуатації автомобілів на сумішевому бензині;

облік і аналіз відмов у роботі автомобілів під час підконтрольної експлуатації, які можуть бути пов'язані із застосуванням сумішевого бензину;

визначення фізико-хімічних властивостей (у тому числі антидетонаційних властивостей за моторним методом ГОСТ 511 і за дослідним методом ГОСТ 8226) всіх зразків сумішевого бензину та більшості зразків товарною бензину, з застосуванням яких виконуються експлуатаційні випробування автомобілів;

визначення відповідності фізико-хімічних властивостей зразків сумішевого та товарного бензину вимогам ТУ У 00149943.501-98 "Бензини автомобільні з підвищеним кінцем кипіння" та ГОСТ 2048-77 (тільки товарних бензинів) [16].

3.2. Методика визначення кількості спирту у сумішевому спиртовмісному бензині

Методика визначення кількості спиртів базується на різниці у розчинності компонентів та їх гравітаційному осадженні, зокрема тих компонентів, які мають більшу щільність.

100 мл спиртового бензину наливають в мірний циліндр. Після цього в циліндр наливають дистилат – 10мл. Дистилат заздалегідь підфарбовують водорозчинним фарбником (рис. 3.1.), це може бути, метиловий голубий, в нього є властивість не розчинятися у вуглеводнях [17].



Рис. 3.1. Підфарбована дистильована вода

Далі отриману суміш перемішують і ставлять на 5 хв відстоятись. За цей час відбувається утворення двох фаз у рідких системах, які чітко відокремлюються одна від одної лінією поділу: нижній шар, який має підфарбовану забарвлену частину і є водним розчином спирту та верхній шар, що складається з бензину.



Рис. 3.2. Розшарування емульсії В/М

Якщо в паливі відсутній спирт, то чітко буде видно, що лінія розподілу розташовується на рівні 10 мл у нижній частині циліндра. Однак, у разі наявності спирту в паливі, розподіл буде розташовуватися вище, відповідно до кількості спирту у зразку. За допомогою обчислення можна розрахувати кількість спирту в паливі у відсотках за об'ємом, враховуючи, що до цього було додано 10 мл води.

3.3. Методика визначення помутніння спирто-бензинової суміші

Температура, при якій в паливі спостерігається розшарування паливно-спиртової суміші під час охолодження, називається температурою початку помутніння ($t_{п.п.}$).

Для вимірювання температури початку помутніння палива, зразок поступово охолоджують, а потім періодично спостерігають за пропусканням світла через нього. Водночас для порівняння використовують зразок того ж палива, який знаходиться при температурі навколишнього середовища.

Необхідні матеріали та обладнання для проведення експерименту включають:

- Дві скляні пробірки з подвійними стінками.
- Мішалка.
- Гумова або коркова пробки.
- Два рідинних низькотемпературних термометри ТН-8 з ціною поділки шкали 1°C та межами виміру $-80\dots+60^{\circ}\text{C}$. Для вимірювання температури охолоджуючої суміші і досліджуваного палива.
- Прилад, за допомогою якого визначають температуру початку помутніння (зображений на рисунку 3.3)[14].
- Холодоагент - вуглекислота.

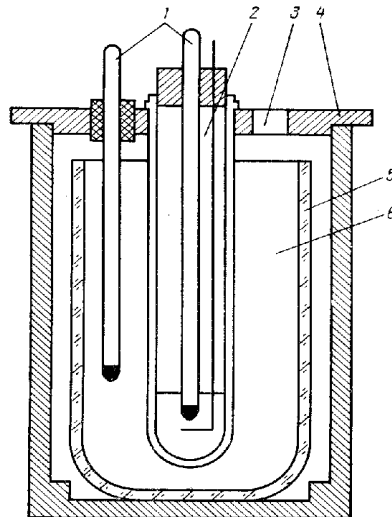


Рис. 3.3. Прилад для визначення температури помутніння: 1 – термометри; 2 – пробірка з подвійними стінками; 3 – отвір для подачі холодоагенту; 4 – кришка; 5 – посудина для охолоджуючої суміші; 6 – охолоджуюча суміш

Першу пробірку з паливом залишають в штативі для пробірок як еталонний зразок.

Другу пробірку зі зразком палива поміщають у посудину для охолоджувальної суміші, а через отвір у кришці наливають спирт і додають суху вуглекислоту для плавного зниження температури.

Під час охолодження палива, його постійно перемішують і стежать за його помутнінням, проводячи порівняльні спостереження з еталонним зразком.

Спостереження порівнюють, доки випробуване паливо не виявить відмінностей від еталонного зразка [18].

3.4. Методика визначення води в спиртах та бензинових сумішах

У колбу вносимо 100 см³ проби, після чого за допомогою циліндра вимірюємо 100 см³ розчинника (бензол) і додаємо його до колби. Після цього перемішуємо отриману суміш у колбі і додаємо декілька шматків неглазурованого фарфора [19].

Під час складання апарату для визначення вмісту води (зображеного на рисунку 3.4)[21], ми повинні забезпечити герметичність всіх з'єднань і запобігаємо витоків пари та проникненню зовнішньої вологи.

Верхній кінець холодильника покривається непритисненим ватним тампоном. Далі включають кран подачі холодної води до холодильника. Колбонагрівач вмикається. Вміст колби доводиться до кипіння, а потім нагрівається таким чином, щоб швидкість конденсації дистилату в приймачі становила від 2 до 5 крапель за 1 секунду.

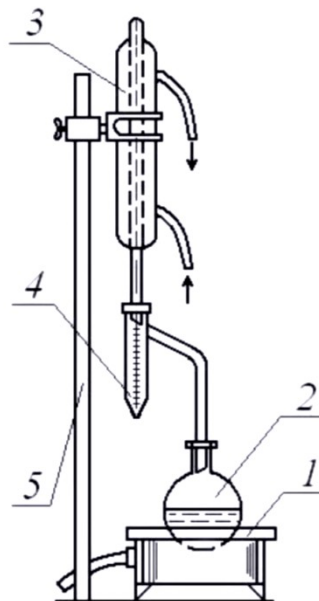


Рис.3.4. Апарат для визначення вмісту води в паливі: 1 – колбонагрівач; 2 – колба; 3 – холодильник; 4 – приймач-ловушка; 5 – штатив

Коли об'єм води в приймачі-ловушці перестає збільшуватися і верхній шар розчинника стає повністю прозорим, вимикаємо колбонагрівач. Час перегонки повинен бути в межах 30 - 60 хвилин.

Залишки водних крапель на стінках трубки холодильника знімаємо, стираючи їх металевою проволокою в приймач-ловушку.

Після того, як колба повністю охолоне і розчинник з водою в приймачі-ловушці досягнуть кімнатної температури, можна починати розбирати апарат. Записуємо об'єм води (з точністю до однієї верхньої поділки), який зібрався в приймачі-ловушці .

Масову частку (X') води в бензині, розраховуємо за допомогою відповідної формули, %:

$$X' = \frac{V \cdot \rho_v}{m}$$

V – об'єм води в приймачі-ловушці, см^3 ;

ρ_v – густина води, $\text{г}/\text{см}^3$;

m – маса проби, взята для випробування, г.

У відсотках від об'єму, вміст води (X), розраховуємо за формулою:

$$X = \frac{V_v}{V_p} \cdot 100$$

V_v – об'єм води в приймачі-ловушці, см^3 ;

V_p – об'єм палива, см^3 .

Цей метод є більш точним для визначення вмісту води в паливі, але також можуть застосовуватися спиртометри для проведення досліджень [21].

3.5. Висновок до розділу

У розділі розглянуто фізико-хімічні методи вивчення розшарування спирто-бензинових сумішей, загальні методики визначення спиртовмісних компонентів у бензинах, а також визначення вмісту в них води.

ВИСНОВКИ

З'ясували, що широкого застосування, як альтернативне паливо набуває етиловий спирт, який має наступні характеристики: він є легкою, однорідною рідиною, має високі антидетонаційні властивості (октанове число 105), постійну температуру кипіння і високі показники теплоти спалювання. Крім того, етиловий спирт є екологічно чистою речовиною, забезпечує повне згорання і не утворює токсичних викидів під час горіння.

Проаналізовані переваги та недоліки застосування спиртовмісних бензинів.

Розглянуто технологічні процеси одержання етанолу і метанолу та застосування його у сумішевих бензинах.

Показано, що додавання спиртів до бензину може підвищити октанове число на приблизно 3-5 одиниць або навіть більше, залежно від типу та концентрації спирту та зменшити викиди таких токсичних речовин, як SO_2 і NO_2 до 80%, проте при концентрації етанолу до 12% збільшується витрата палива на 3%.

Досліджено, що використання етилового спирту також супроводжується певними недоліками. До них належать можливість поділу фаз, а також корозійні властивості та агресивність та етанолу до деяких металів, особливо в присутності води. Крім того, етанол має значну електропровідність, що може спричинити електрохімічну корозію. Використання етанолу також зменшує змащувальні та протизносні властивості бензину, а його теплотворні можливості на 30% нижчі, ніж у бензині. Має негативний вплив на гуму і пластмаси, також тиск насиченої пари етанолу (15 кПа) нижчий, ніж у бензині (30-100 кПа), що може створювати проблеми з запуском холодного двигуна взимку.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Valerii Yefymenko. The use of alcohol additives for ecological gasoline production / Valerii Yefymenko, Vira Rudenko, Olha Titova, Olena Kosenko, Tetiana Kravchuk // – К.: Вісник НАУ, №3, 2021. – Р. 41 - 48. DOI 10.18372/2306-1472.88.16006
<https://jrnl.nau.edu.ua/index.php/visnik/article/view/16006/23300>
2. Моторні палива: властивості та якість підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Казимир Лейда; за заг. ред. проф. С. Бойченка. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 324 с.
3. В.М.Руденко, В.Л.Чумак, В.В.Єфименко, О.І.Косенко, О.А.Спаська. Окиснювальна десульфуризація нафтопродуктів. – Вісник Хмельницького національного університету. Серія: «Технічні науки». – 2021. – № 3. – с.199-203.
4. Marousek Vladimir, Holub Pavel, Bleha Miroslav, Schauer Jan. Preparation and properties of membranes on the basis of crosslinked polysiloxanes // Polym. Networks'98: 14th Polym. Networks Group Int. Conf., Trondheim, June 28 – July 3, 1998: Program and Abstr. Trondheim, 1998, p.
5. Kokugan Takao, Kaseno, Yoshimoto Emi, Kikukawa Hiroyasu. A consideration of pervaporation by porous hydrophobic membranes for dilute ethanol solution // J. Chem. Eng. Jap. 1998. V. 31, No. 1, p. 153.
6. Danilov A.M. Application additives in fuel for cars. М.: Chemistry, 2000 - 232р.
7. Устименко В.С., Бейком О.А. Дослідження властивостей сумішевісних бензинів з кисневмісними ті іншими компонентами.: Перевізник 2012. №15. – 23-24с.
8. Єфименко В.В. Сумішеві палива на основі вуглеводнево-спиртової композиції /В.В. Єфименко, Ю.М. Ващенко// Вісник НАУ. – №1. – 2010. – С. 245 – 249.
9. Мамикін А.В., Кукла О.Л., Майстренко А.С., Мацас Є.П., Гелескул М.Ф.Спосіб оперативного визначення вмісту етилового спирту і води в автомобільному бензині: Київ 2015. – 8с.
10. Catalytic activity of mordenite-containing rocks in methanol conversion to hydrocarbons/A.D. Kustovska, O.I. Kosenko, V.V. Efimenko // Ukrainian-

Polish Symposium: XVI «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications». August 28-31, 2018, Lublin, Poland. – P. 8.

11. Гутаревич Ю.Ф. Устименко В.С. Теоретичне дослідження екологічних показників та паливної економічності автомобільного двигуна при використанні сумішевого бензину: навч. посіб. Львів, 2015.–312 с.
12. Graeme M. Science and technology of fuel alcohol. Walker & Ventus publishing ApS 2010. – 114 p.
13. Родін Л. М. Виробництво «зеленого» метанолу і «зеленого» аміаку з «зеленого» водню [Електронний ресурс] / Леонід Михайлович Родін – Режим доступу до ресурсу: https://sae.gov.ua/sites/default/files/RODIN_Leonid_Hydrogen_23062022.pdf.
14. Valerii Yefymenko. Oxidative stability of lubricating materials with fullerene nanoadditives/ Valerii Yefymenko, Tetiana Kravchuk , Oleksandr Yefymenko// – К.: Вісник НАУ, №1, 2021. – P. 57 - 62. <https://doi.org/10.18372/2306-1472.86.15445>
15. Reuter R.M. Effects of Oxygenated Fuels and RVP on Automotive Emissions. PGM., 2007. –34p.
16. Патент на корисну модель UA 78744 U "Спосіб визначення спирту у бензині", МПК G01N33/22, від 25.03.2013.
17. Thangavelu S.K., Ahmed A. S., Ani F. N. (2016) Review on bioethanol as alternative fuel for sparkignition engines. Renew SustainEnergy Rev., no. 56, pp. 820-835.
18. Elfakhany A. (2017) Alcohols as Fuels in Spark Ignition Engines: Second Blended Generation. Munchen, Lambert Academic Publ., 235 p.
19. Agarwal A.K. (2007) Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, no. 33, pp. 233–271
20. Технологія спирту: підруч. / В.О. Маринченко, В.А. Домарецький, П.Л. Шиян, В.М. Швець. – К.: НУХТ, 2003. – 496 с.

21. Єфименко В.В., Калмикова Н.Г., Бобунова Д.Ю. Аспекти впливу повітряного транспорту на навколишнє середовище та шляхи їх вирішення // Симпозіум «Екологічна безпека, інженерія та технології» X-го Всесвітнього конгресу «Авіація в ХХІ столітті – Безпека в авіації та космічні технології», 28-30 вересня 2022 року, Київ, Україна: – 2022. – С. 4.1.75-4.1.77. <https://conference.nau.edu.ua/index.php/Congress/Congress2022/paper/viewFile/8887/7277>

21.Зброджування цукровмісних продуктів цукрового виробництва в біоетанол // .О.Коваль і [ін.] / Цукор України. – Київ, 2014. – Вип. №2(98).