

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.952:663:547

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БУТАНОЛ-БЕНЗИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ, О.Ф. КВЕТКО, А.В. ЗУБОВА
(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты экспериментальной проверки возможности использования нормального бутилового спирта в качестве кислородсодержащей добавки к товарным бензинам, изучены эксплуатационные свойства топливной композиции: фракционный состав, давление насыщенных паров, фазовая стабильность, антидетонационные свойства. Показано, что наиболее перспективным путем повышения экологической безопасности автотранспорта является его перевод на альтернативные виды топлива в целях сокращения вредных выбросов в окружающую среду двигателя автомобилей до уровня, отвечающего европейским нормам. Увеличение производства топлива с использованием возобновляемых источников будет способствовать повышению уровня энергетической и экологической безопасности Республики Беларусь, уменьшению зависимости национальной экономики от импорта нефти, обеспечению транспорта конкурентоспособным топливом.

Вопросы энергетической безопасности для Республики Беларусь являются важнейшими компонентами национальной и экономической безопасности. Постановлением Совета Министров Республики Беларусь утверждена Целевая программа обеспечения в республике не менее 25 % объема производства электрической и тепловой энергии за счет использования местных видов топлива и альтернативных источников энергии на период до 2012 года. В связи с этим актуально исследование возможности применения кислородсодержащих компонентов, полученных на основе возобновляемого сырья, в качестве добавки к традиционному моторному топливу [1 – 3].

В настоящее время во всем мире расширяется выпуск биодизельного топлива, биоэтанола, биометана [4, 5]. Биобутанол – это следующий значительный этап развития биотоплив, применение которого должно удовлетворить росту потребности в экологически безопасном, возобновляемом транспортном топливе. Биобутанол может добавляться к обычному бензину или бензину, содержащему этанол, и быть использован в современных автомобильных двигателях. Потенциально его поставка может быть налажена при использовании существующей инфраструктуры поставки топлива.

Известна актуальная проблема применения этанол-бензиновых смесей, заключающаяся в низкой стабилизации смеси. Топливный биобутанол имеет определенные преимущества перед биоэтанолом [4 – 9]:

- этанол образует с некоторыми углеводородами бензина азеотропы, обладающие более высоким давлением насыщенных паров (ДНП), чем оба компонента, их образующие. Использование этанола в смесевых бензинах в результате высокой теплоты испарения приводит к значительному росту давления насыщенных паров, а затем к образованию паровых пробок в бензопроводах автомобилей. При использовании биобутанола такого эффекта роста ДНП не наблюдается (происходит постепенное незначительное его снижение), что делает биобутанол более безопасным при использовании в качестве оксигената и не требует особых изменений пропорций смеси при использовании зимой и летом;

- энергетическая ценность биобутанола по уровню ближе к таковой для бензина, чем для этанола, т.е. при использовании биобутанола потребители сталкиваются с меньшими проблемами по экономии топлива;

- биобутанол может добавляться в более высоких концентрациях, чем биоэтанол, при использовании в стандартных автомобильных двигателях. В будущем имеется потенциал для увеличения максимально допустимого использования биобутанола в бензине до 16 % об.;

- бутанол – гораздо менее агрессивное вещество, чем этанол, поэтому транспортирование может осуществляться по топливным трубопроводам, тогда как этанол должен транспортироваться железнодорожным или водным транспортом;

- коэффициент расхода воздуха при применении этанола должен составлять 9, при применении бутанола – 11,1, что ближе к бензину, при применении которого коэффициент расхода воздуха составляет 12...15.

Сырье для производства биобутанола не отличается от сырья по биоэтанола: может использоваться сахарный тростник, свекла, кукуруза, пшеница, маниока, а также сельскохозяйственные побочные продукты типа соломы. Главная причина, по которой до недавнего времени бутанол не рассматривался как альтернативное топливо, это то, что производство этого продукта не считалось экономически целесообразным [4].

Прогресс в области биотехнологий позволил превратить биомассу в достаточно экономичный источник бутанола. Производство бутанола ограничивается тем, что при концентрации в 1,0...2,0 % бутанол значительно блокирует рост клетки и может вызывать прекращение ферментации. Поэтому концентрация бутанола при обычном процессе не превышает 1,3 %. В 2004 году был получен новый штамм бактерий, который был запатентован в 2006 году. Использование сдвоенных биореакторов с иммобилизованными клетками непрерывного действия увеличивает выход бутанола до 269 л на 1 м³ зерна и дополнительных 0,27 кг водорода в качестве побочного продукта [4, 5].

ОАО «Корпорация «Биотехнологии» разработала эффективные и сравнительно недорогие способы производства биобутанола II поколения из возобновляемых непищевых источников сырья – опилок, соломы, торфа. Такой подход не просто решает проблему использования не по назначению сельхозпродукции, но и помогает справиться с еще одной серьезной проблемой – повсеместным скоплением отходов.

В присутствии воды смесь, содержащая биобутанол, в меньшей степени склонна к расслоению, чем смеси этанола и бензина. Это позволяет использовать существующую инфраструктуру дистрибуции, не требуя модификаций установок для смешивания, хранилищ, заправок. Как ожидается, в отличие от существующих биотоплив, биобутанол потенциально может быть транспортирован по трубопроводам, т.е. он может быть добавлен к бензину на нефтеперерабатывающем заводе (как добавляют метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) на станции компаундирования предприятия), и это позволит избежать потребности в дополнительной крупномасштабной инфраструктуре поставки.

Исследовательская часть. В настоящей работе приводятся результаты исследований химмотологических свойств бутанольно-бензиновой композиции, в состав которой входит бензин Нормаль-80, выпускаемый ОАО «Нафтан» по ГОСТ 31077-2002. В качестве объекта исследования приготовлена бутанольно-бензиновая композиция, содержащая 10 % об. бутанола (максимально возможное количество бутанола, добавляемого к бензину составляет 12 % об., что соответствует предельно допустимому содержанию кислорода в топливе – 2,7 % в соответствии с EN 228-2000).

Установлено, что данная смесь ввиду низкой гигроскопичности способна растворять в себе около 0,152 % об. воды, что не вызывает расслаивания смеси в обычных условиях.

Так как при создании бензино-этанольных композиций одной из наиболее важных проблем является проблема фазовой нестабильности при попадании в топливо воды, особенно при низких температурах, приготовленная бутанольно-бензиновая композиция исследована на фазовую нестабильность в условиях низких температур, в том числе и в присутствии в пробе воды в растворенном виде. В ходе эксперимента выявлено, что до температуры минус 30 °С не наблюдается признаков фазовой нестабильности: нет ни расслоения топлива, ни помутнения.

В соответствии с ГОСТ 31077-2002 в зависимости от климатического района применения по ГОСТ 16350 автомобильные бензины подразделяются на классы. Для Республики Беларусь топливо должно соответствовать климатическим районам: П₄ (среднемесячная температура воздуха от 6 до 25 °С); П₅ (среднемесячная температура воздуха от 8 до 25 °С); П₇ (среднемесячная температура воздуха от 16 до 25 °С); П₈ (среднемесячная температура воздуха от 16 до 25 °С) с 1 апреля по 1 октября; П₄ (среднемесячная температура воздуха от минус 30 до минус 15 °С); П₅ (среднемесячная температура воздуха от минус 15 до минус 10 °С); П₇ (среднемесячная температура воздуха от минус 8 до минус 4 °С); П₈ (среднемесячная температура воздуха от минус 8 до минус 4) с 1 октября по 1 апреля.

Исходя из результатов эксперимента приготовленная композиция может использоваться на территории Республики Беларусь как в период с 1 октября по 1 апреля, так и с 1 апреля по 1 октября.

В таблице 1 приведены результаты сравнения фракционного состава спиртобензиновых композиций и бензина Нормаль-80 (пробы бензина Нормаль-80 взяты из двух различных партий, обозначенные далее как 1 и 2).

Таблица 1

Сравнение фракционного состава различных композиций

Показатель: фракционный состав	Требования по ГОСТ 31077-2002	Н-80 (1)	Н-80 (1) + 10 % н-бутанола	Н-80 (2)	Н-80 (2) + 10 % н-бутанола
-----------------------------------	----------------------------------	----------	-------------------------------	-------------	-------------------------------

10 % бензина отгоняется при температуре, °С, не выше	70	64,5	66	61,5	62
50 % бензина отгоняется при температуре, °С, не выше	120	108	100,5	108	102
90 % бензина отгоняется при температуре, °С, не выше	190	180,5	173	190	178

Из таблицы видно, что по фракционному составу бензино-бутанольные композиции удовлетворяют требованиям ГОСТ 31077-2002.

Однако при построении кривых разгонки на графиках выявлено наличие «площадки», что может отрицательно сказываться на работе двигателя автомобиля в реальных условиях эксплуатации. Результаты построения кривых для Нормали-80 (1) представлены на рисунке 1.

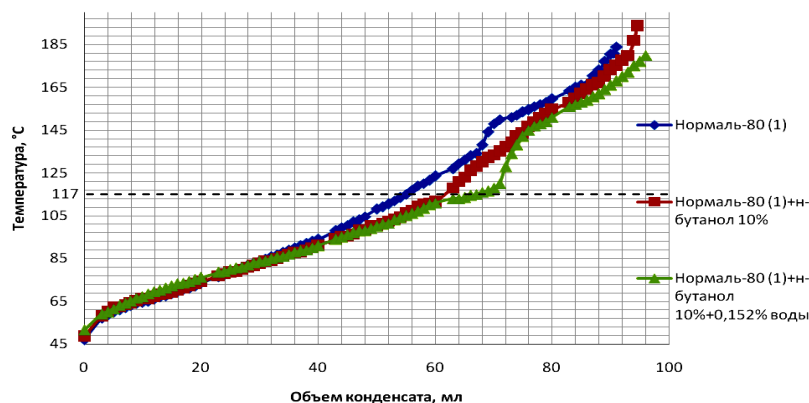


Рис. 1. Фракционный состав для бензина Нормаль-80 из первой партии (1)

Для подтверждения существования «площадки» определен фракционный состав бензина Нормаль-80 и его композиций с бутанолом со второй партии (2). Результаты представлены на рисунке 2.

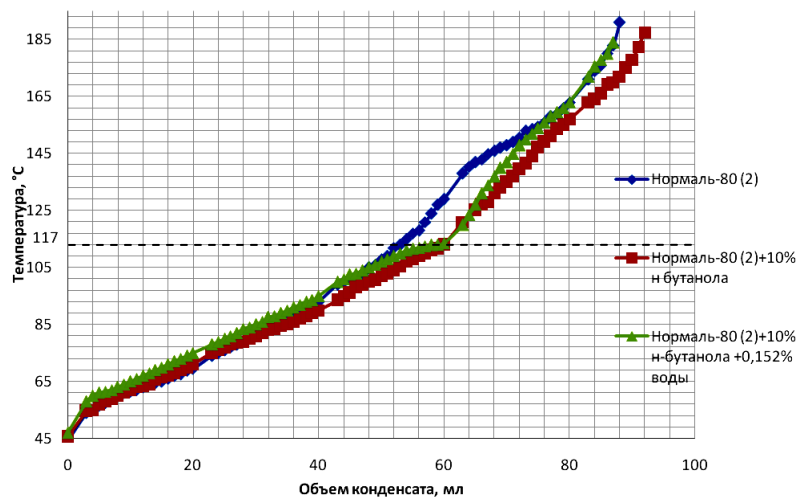


Рис. 2. Фракционный состав для бензина Нормаль-80 (2) и бензино-бутанольных композиций

Можно предположить, что причина образования «площадки» при фракционной разгонке – преимущественное выкипание бутанола в этом интервале температур, так как температура 117 °С является температурой кипения бутанола. Возможно также, что бутанол образует азеотроп с ароматическими углеводородами или другими классами углеводородов. С целью проверки этого предположения производился отбор фракции н.к.-117 °С из различных проб (бензина и бутанольно-бензиновых композиций). Образование азеотропа в интервале кипения площадки проверялось по данным хроматографического анализа на хроматографе Кристалл-5000 с пламенно-ионизационным детектором ОАО «Нафтан». Результаты хроматографического исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты хроматографического исследования

Проба	Суммарное содержание ароматических углеводородов, % об.
Нормаль-80	70,94
Нормаль-80 + 10 % об. бутанола	71,28
Нормаль-80 + 10 % об. бутанола + 0,152 % об. воды	71,75

Проведенное хроматографическое исследование не подтвердило предположение об образовании азеотропа в интервале кипения площадки. Следовательно, возможно предположение о деформации кривой фракционной разгонки, и при приготовлении бензино-бутанольных композиций необходимо учитывать наличие данной «площадки», корректировать рецептуру приготовления бензина Нормаль-80.

Так, при добавлении дополнительного количества фракции, выкипающей при температуре выше 100 °С, «площадка» сглаживается, и кривая разгонки приобретает монотонный характер, что подтверждено результатами эксперимента. На рисунке 3 представлена разгонка бензина Нормаль-80 с добавлением 10 % бутанола и 10 % фракции 100 °С-к.к.

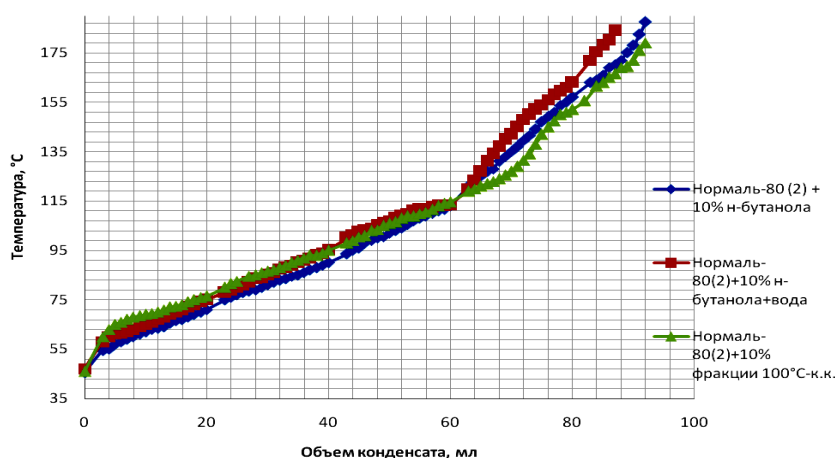


Рис. 3. Фракционный состав бензино-бутанольных композиций Нормаль-80 с добавлением 10 % бутанола и 10 % фракции 100 °С-к.к.

Таким образом, исследование конкретной природы предполагаемого азеотропа или его отсутствие требует дополнительных исследований. Возможности по регулированию коллоидного состояния системы бутанол – углеводороды бензина открывают широкие перспективы как для теоретических исследований, так и прикладных разработок. Однако остается много вопросов, обусловленных неполнотой знаний физико-химического состояния.

Известно, что давление насыщенных паров бензина при добавлении к нему этилового спирта имеет положительное отклонение от закона Рауля. Данное возрастание может быть довольно значительным, что может отрицательно сказываться на работе двигателя (образование паровых пробок).

При добавлении бутилового спирта происходит постепенное снижение давления насыщенного пара топлива, что было подтверждено экспериментально в условиях центральной лаборатории ОАО «Нафтан». Результаты изменения давления насыщенных паров бензина Нормаль-80 при добавлении к нему нормального бутилового спирта представлены на рисунке 4.

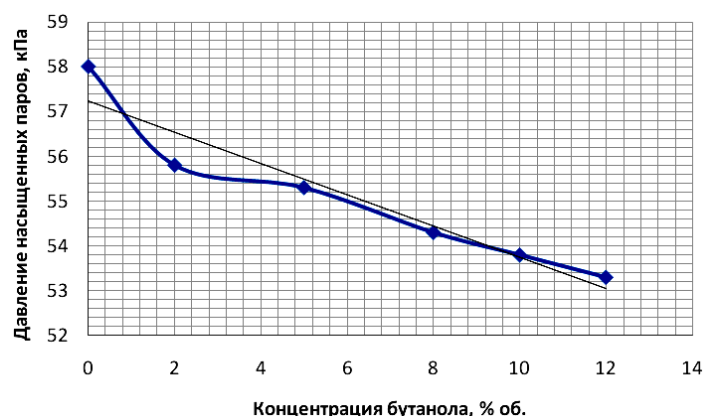


Рис. 4. Изменение давления насыщенных паров

Так как постепенное снижение давления насыщенных паров незначительно, добавление бутанола не снижает качества товарного бензина по этому показателю.

Исследование коррозионной активности смесей бензина Нормаль-80 и бутанола проводилось по результатам испытания на медной пластинке. Выявлено, что испытание на медной пластинке выдерживает как проба, содержащая бензин Нормаль-80 и бутанол, так и проба, содержащая кроме бензина и спирта растворенную воду. Наблюдается легкое изменение цвета медной пластинки (покраснение), класс коррозии – 1.

Испытание на коррозию бензино-этанольных топлив рекомендуется проводить на стальных стержнях, так как установлено, что степень коррозии стального стержня для бензино-этанольных композиций может варьироваться от 1 до 3 для различных проб. Поэтому испытание на коррозию для бензино-бутанольной композиции проведено в аналогичных условиях. По результатам исследования не выявлено признаков коррозии стального стержня.

По результатам испытаний на коррозию можно сделать вывод о гораздо меньшей коррозионной агрессивности бензино-бутанольных композиций по сравнению с бензино-этанольными композициями, что ведет к отсутствию несовместимости топлива с деталями двигателя и проблемам в хранении и транспортировке топлива.

Исследование антидетонационных свойств спиртобензиновой композиции проводилось по ГОСТ 8226, ГОСТ 511 и СТБ 1276-2001 в условиях промышленного предприятия «Нафтан». На рисунках 5 – 6 видна общая закономерность – увеличение октанового числа с ростом концентрации спирта.

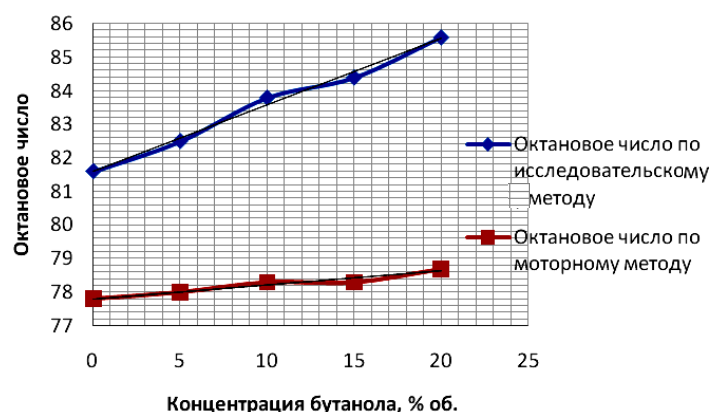


Рис. 5. Изменение октанового числа в зависимости от концентрации бутанола, определенное по ГОСТ 8226 и ГОСТ 511

На рисунке 6 представлено изменение октанового числа, определенного по СТБ 1276-2001 хроматографическим методом.

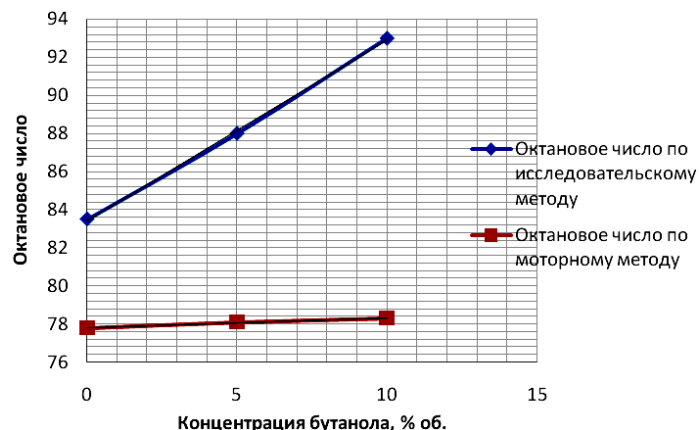


Рис. 6. Изменение октанового числа в зависимости от концентрации бутанола, определенное по СТБ 1276-2001

Величины октанового числа, представленные на рисунке 6, рассчитывались по данным хроматографического анализа, в связи с чем результаты, полученные по ГОСТ 8226, ГОСТ 511 и СТБ 1276, различаются. Рост октанового числа, определенный расчетным путем, более значителен, что выявляет чувствительность смеси при добавлении бутилового спирта. Однако более достоверными, на наш взгляд, являются результаты, полученные при исследовании на стендовой установке (ГОСТ 511), по результатам которых октановое число, определенное по исследовательскому методу, возрастает, но не наблюдается высокой чувствительности бутанола. Окончательный вывод о пригодности бутанол-бензиновых композиций может быть сделан на основании квалификационных испытаний топлива.

В заключение исследования можно сделать следующие **выводы**:

- 1) исследованы бутанолно-бензиновые композиции, содержащие 10 % об. бутанола, а также композиции, содержащие кроме бутанола и бензина растворенную воду в количестве 0,152 % об.;
- 2) изучены физико-химические и эксплуатационные свойства топливных композиций: фракционный состав, коррозионная активность, октановое число, давление насыщенных паров;
- 3) установлено, что эксплуатационные характеристики бутанолно-бензиновых композиций удовлетворяют основным требованиям ГОСТ 31077-2002, а добавка бутанола позволяет снизить содержание токсичной ароматики в топливе и улучшить его сжигание за счет введения дополнительного кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об утверждении целевой программы обеспечения в республике не менее 25 процентов объема производства электрической и тепловой энергии за счет использования местных видов топлива и альтернативных источников энергии на период до 2012 года: Постановление Совета Министров Респ. Беларусь от 30 дек. 2004 г. № 1680 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pravo.kulichki.com/zak2007/bz12/dcm12604.htm>.
2. Возобновляемые источники энергии в Республике Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.export.by/?act=s_docs&mode=view&id=1909&type=&mode2=archive&doc=64.
3. Потенциал использования биомассы в Беларуси [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://reenergy.by/index.php?option=com_content&task=view&id=61&Itemid=88888941.
4. Емельянов, В.Е. Альтернативные моторные топлива. Производство, применение, перспективы / В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 4. – С. 45 – 47.
5. Ильина, З.М. Производство биотоплива: опыт, проблемы, перспективы / З.М. Ильина. – Минск: Ин-т экономики НАН Беларуси, 2008. – 71 с.
6. Крылов, И.Ф. Перспективы производства альтернативных моторных топлив / И.Ф. Крылов, В.Е. Емельянов // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 1. – С. 38 – 42.
7. Емельянов, В.Е. Виды и классификация альтернативных моторных топлив / В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 4. – С. 47 – 49.
8. EN 228:2004. Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods. – Brussels: Rue de Standard, 2004. – 11 p.

9. Этиловый спирт в моторном топливе / В.П. Баранник [и др.]; под ред. В.В. Макарова. – М.: ООО «РАУ–Университет», 2005. – 184 с.

Поступила 10.12.2010

BUTANOL-GASOLINE COMPOSITIONS

S. POKROVSKAYA, O. KVETKO, A. ZUBOVA

The results of an experimental verification describe the possibility to use a normal butyl alcohol as an oxygen additive to trade gasoline, studied performance characteristics of fuel compositions: fractional composition, the saturated vapor pressure, the phase stability, antiknock properties. Shown that the most promising way of improving environmental performance of vehicles is being translated into alternative types of top-fuels, that will reduce harmful emissions into the environment of motor vehicles to a level meets strict European standards.