

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 662.754+662.758.2

¹Є.В. Полункін, к.х.н.
²С.О. Зубенко, м.н.с.
³О.О. Гайдай, асп.
⁴О.В. Кузнєцова, студ.

СПИРТОВМІСНІ ПАЛИВА

^{1,2,3}Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

⁴Національний авіаційний університет

¹E-mail: polunkin@i.ua

²E-mail: stepanator@i.ua

³E-mail: Gaidaj@ukr.net

⁴E-mail: el-en@ukr.net

Розглянуто існуючі моторні альтернативні палива, зокрема, спиртові (біометанол, біоетанол, біобутанол) та можливість застосування їх у різних концентраціях з бензинами. Виділено найперспективніше альтернативне паливо.

Рассмотрены существующие моторные альтернативные топлива, в частности, спиртовые (биометанол, биоэтанол, биобутанол) и возможность использования их в разных концентрациях с бензинами. Выделено самое перспективное альтернативное топливо.

The existing motor fuel alternative, namely alcohol - biomethanol, bioethanol and biobutanol, the possibility of using them in different concentrations of gasoline were consider. From the most perspective of considered alternative fuels for were shows.

Постановка проблеми

Використання моторних альтернативних палив є одним із найпоширеніших варіантів зниження викидів шкідливих речовин із відпрацьованими газами.

Об'єми використання відносно дорогих альтернативних палив порівняно з нафтовими невеликі, а роботи з їх створення перебувають на дослідницькій стадії [1]. З урахуванням специфіки автомобільного транспорту можна сформулювати п'ять основних умов перспективності нових енергоджерел [2]:

- наявність і достатність енергетичних ресурсів;
- можливість масового виробництва;
- технологічна й енергетична сумісність із транспортними силовими установками;
- допустимі токсичні й економічні показники процесу енерговикористання;
- безпека та нешкідливість експлуатації.

З альтернативних моторних палив можна виділити такі:

- синтетичний бензин;
- спиртові палива;
- біодизельне паливо.

Суттєвим недоліком спиртових палив, зокрема метанольних, етанольних та бутанольних, є їх велика вартість.

Залежно від технології їх вироблення вони в 1,8–3,7 рази дорожчі від нафтових. Серед різноманітних спиртів і їх сумішей найбільшого поширення як моторні палива набули метанол і етанол [3], а також біобутанол як альтернатива біоетанолу.

Біометанол

Як моторне паливо біометанол використовують лише у суміші з бензином.

Фізико-хімічні властивості спиртів дозволяють застосовувати їх як палива. Причому можна використовувати як безпосередньо сам метанол, так і продукти його переробки (ДМЕ, метилові ефіри) [4].

Раніше використовували бензино-метанольну суміш М15, що містила 15 % метанолу та 85 % бензину. Як стабілізатори застосовували спирт С₂-С₄. Але широкого вжитку він немає внаслідок токсичності і потребою внесення змін у паливну систему [5], що зумовлено його властивостями:

- низькою займистістю;
- низькою в'язкістю та випаровуванням;
- підвищеною корозійною активністю.

Практичне застосування знайшов продукт перероблення метанолу як альтернатива газу (пропан-бутановій суміші, метану).

Диметилловий ефір широкого застосування в Україні поки немає на відміну від інших країн світу, в яких його використовують не тільки як автомобільне паливо, а й як енергоносіє.

У разі застосування метанолу як палива слід зазначити, що об'ємна і масова енергоємності (теплота згорання) метанолу на 40–50% менші ніж бензину, проте тепловиробництво спиртоповітряних і бензинових паливоповітряних сумішей у разі їх згорання в двигуні мало відрізняється, бо високе значення теплоти випаровування метанолу сприяє поліпшенню наповнення циліндрів двигуна і зниженню його тепловантаженості, що, в свою чергу, підвищує повноту згорання спиртоповітряної суміші. У результаті цього спостерігається підвищення потужності двигуна на 10–15%. Метанол може використовуватися як у класичних двигунах внутрішнього згорання, так і в спеціальних паливних елементах для отримання електрики.

Недоліки використання бензино-метанольних сумішей [4]:

- використання алюмінієвих карбюраторів й інжекторних систем подачі палива в двигун внутрішнього згорання;

- насичення водою, засмічуючи систему подачі палива у вигляді желеподібних отруйних відкладень;

- підвищення пропускної здатності пластмасових випаровувачів, наприклад, щільного поліетилену, ризику збільшення емісії легких органічних речовин, концентрації озону і посилення сонячної радіації;

- зменшена леткість в холодну пору року утруднює запуск;

- мотори, що працюють на метанолі, відрізняються підвищеною витратою палива для досягнення робочої температури;

- метанол може порівняно швидко потрапляти в джерела питної води і отруювати її.

Біоетанол

Використання чистого спирту в двигунах внутрішнього згорання можливе, якщо двигун та паливна система автомобіля розроблені або модифіковані для цього. Частіше використовують бензино-етанольні суміші у різних процентних співвідношеннях бензину та спирту для їх використання у незмінених двигунах, або з внесенням незначних змін. Використання бензину з вмістом етанолу до 15% не потребує зміни конструкції сучасних двигунів внутрішнього згорання і допоміжних приборів до них [6].

Суміші E5, E7, E10, E15, E20, E25, E70, E85

Суміші E5, E7, E10 з низьким вмістом етанолу (5, 7, 10 масових часток спирту відповідно) отримали назву «газохоли» (англ. gasohol = gasoline + alcohol).

Сьогодні близько 50% бензинів, що використовуються в США, містять етанол. Виробники американських автомобілів рекомендують водіям використовувати суміш E10 без внесення змін у паливну систему, поступово відмовитися від МТБЕ.

Використання етанолу більш ефективно, ніж застосування МТБЕ, бо забезпечує зменшення у вихлопних газах CO, вуглеводнів і NO_x.

Суміш E15 містить 15% етанолу та 85% бензину. Це найвищий показник етанолу з бензином, який можна застосовувати в транспортних засобах, рекомендованих виробниками автомобілів для роботи на бензино-спиртових сумішах у США. Проте транспортні засоби можуть без проблем використовувати суміші з більшим вмістом етанолу.

Суміш E20 містить 20% етанолу та 80% бензину.

Суміш E25 містить 25% етанолу. Ці комбінації широко використовувалися в Бразилії, починаючи з кінця 70-х рр. (табл. 1).

Таблиця 1

Використання етанольних сумішей в Бразилії

Рік	Етанольна суміш	Рік	Етанольна суміш
1931	E5	2000	E20
1966	E25	2003	E20-25
1976	E11	2004	E20
1978	E18-20-23	2005	E22
1981	E20-12-20	2006	E20
1987–1988	E22	2007	E22-25
1993–1998	E22	2008	E25

У зв'язку з нафтовою кризою 1973 р. уряд Бразилії зробив обов'язковим використання сумішей етанолу та бензину як паливо. Об'ємна частка спирту коливалася від 10 до 22% з 1976 по 1992 рр. У зв'язку з цим чистий бензин (E0) більше не продається в Бразилії.

Бразильські автовиробники адаптують бензинові двигуни для роботи на цих сумішах. Отже, всі бензинові транспортні засоби будуються для роботи з сумішами від E20 до E25, що визначаються місцевими законами.

Деякі транспортні засоби можуть коректно працювати з більш низькою концентрацією етилового спирту, проте не на чистому бензині, бо це спричинює стукіт у двигуні і некоректну його роботу.

Суміш E70 містить 70 % етанолу та 30 % бензину.

Суміш E75 містить 75 % етанолу. Ця сума сумішей користується попитом в США і Швеції, де температура знижується до 0 °С протягом зими. У Вайомінгу, наприклад, паливо E70 продається як E85 з жовтня по травень. Це пов'язано з низькою випаровуваністю і складністю запуску двигуна в холодний період року.

За температури нижчої за мінус 15 °С палива E85 Flex потребують обігрівання блока двигуна. У холодну погоду додання більше чистого бензину в бак дозволяє знизити вміст етанолу нижче суміші від E70. Під час екстремально низьких температур паливо E85 краще не використовувати. Наразі досліджується можливість використання додатків для вирішення цієї проблеми.

Компанія «Ford» у Москві на Міжнародному конгресі «Топливний биоетанол – 2007» представила автомобіль «Ford Focus», який може їздити як на чистому бензині, так і на його сумішах з вмістом етилового спирту до 80 %. Мільйони так званих flex-fuel автомобілів, розповсюджені в Бразилії і США, популярні в Європі. Ці автомобілі мають гнучку паливну систему, бо підходять для бензину, що не містить етанолу, і для 100 %-ного спирту, оснащені системою автоматичного налаштування і підтримання необхідного відношення паливо:повітря залежно від складу палива.

Більш популярним стає паливо E85, що містить 75–85 % біоетанолу і 25–15 % бензину. Це обумовлено державною підтримкою в різних країнах біопаливних технологій, унаслідок чого паливо E85 у середньому на 15–20 % дешевший від стандартного бензину.

Основним недоліком палива E85 є недостатня розгалуженість мереж АЗС.

Якщо в США паливо E85 застосовується широко, то в Європі лише розпочали роботу з його використання. Вміст етанолу в паливі залежно від класу випаровуваності в США становить 70–79 %, в Європі 70–75 %.

Для поліпшення низькотемпературного пуску та підвищення прийомистості двигуна до спирту додаються вуглеводні.

Американська специфікація не регламентує склад вуглеводнів, що вводяться в денатурований паливний етанол. Вони мають бути стабільними і корозійно не агресивними, а фракційний склад – в межах, типових для автомобільних двигунів з іскровим запалюванням. Дослідження палива E85 проводяться в Україні [7].

У зарубіжних стандартах до палива E85 запроваджено стандарти якості, які наведено в табл. 2.

Паливо ВІО-100

Паливо ВІО-100 містить 60 % спирту, 40 % високооктанового бензину і різноманітні домішки. Паливо ВІО-100 розроблено як альтернативу бензину і призначено для двигунів внутрішнього згоряння з іскровим запаленням без яких-небудь модифікацій двигуна. Більше половини його виробляється з рослинної сировини, що особливо актуально в умовах дефіциту нафти. Перевагами палива ВІО-100 щодо бензину є:

- високе октанове число, що важко досягається в звичайних бензинах;
- брак будь-яких антидетонаційних додатків, включаючи тетраетил плюмбум та монометиланілін;
- малий вміст ароматичних вуглеводнів;
- низька температура згоряння зменшує теплове навантаження і зношування двигуна;
- потужність двигуна на 3 % більша потужності того ж двигуна на бензині А95;
- вміст СО у відпрацьованих газах карбюраторного двигуна на холостому ході – 0,2 % (на бензині – 1,5 %, у таких самих пропорціях знижується вміст NO_x);
- не розшаровується до 7–8 % води на відміну від компаундованих бензинів з домішками високооктанової кисневмісної добавки, що розшаровуються за вмісту менше ніж 1 % води;
- не містить важких вуглеводнів, тому пробіг між змінами оливи більший, ніж на бензині;
- виробництво екологічно чистіше і технологічно простіше за будь-який бензин.

За необмеженої сировинної бази, основаної на сільському господарстві, паливо ВІО-100 є реальною альтернативою бензину.

Таблиця 2

Показники палива Е-85

Показник	Значення	Країна	Стандарт
Етанол, min	70–79 % об.	США	D5798
Етанол, min	92 % об.	Канада	CGSB 3.511-2004
Етанол денатурований, max	4,76% об.	Канада	CGSB 3.511-2004
Етер, min-max	17–30 % об.	США	D5798
ТНП, min-max	38–83 кПа	США	D5798
ТНП, 16.09-15.03, max	88 кПа	Китай	GB17930-1999
ТНП, 16.03-15.09, max	74 кПа	Китай	GB17930-1999
Сірка, max	300 мг/кг	США	D5798
Сірка, max	40 мг/см ³	Канада	CGSB 3.511-2004
Сірка, max	0,05 % мас.	Китай	GB17930-1999
Сірка, max	30 мг/кг	Бразилія	ANP Act 36/2005
Метанол, max	0,5 % об.	США	D5798
Метанол, max	0,5%*	Канада	CGSB 3.511-2004
Метанол, max	300 мг/см ³	Індія	IS 2796:2000
Вищі спирти (C ₃ -C ₅), max	2 % об.	США	D5798
Вищі спирти (C ₃ – C ₅), max	3,0 % об.	Бразилія	ANP Act 36/2005
Кислотність, max	0,005 % мас.	США	D5798
Кислотність, max	40 мг/см ³	Канада	CGSB 3.511-2004
Кислотність, max	30 мг/см ³	Індія	IS 2796:2000
pH, min-max	6,5–9,0	США	D5798
Неорганічні хлориди, max	1 мг/кг	США	D5798
Вода, max	1,0 % мас.	США	D5798
Вода, max	1,0 % мас.	Канада	CGSB 3.511-2004
Вміст етилового спирту в етанолі, min	99,5 % об.	Індія	IS 2796:2000
Вміст етилового спирту в етанолі, min	99,6 % об.	Бразилія	ANP Act 36/2005
Альдегіди, max	60 мг/см ³	Індія	IS 2796:2000
Бензин, max	2,5 % об.	Китай	GB17930-1999
Ароматика, max	40 % об.	Китай	GB17930-1999
Олефіни, max	35 % об.	Китай	GB17930-1999
Густина при 20 °С, min	791,5 кг/м ³	Бразилія	ANP Act 36/2005
ОЧ (RON) min - max	90–93, 93–95	Китай	GB17930-1999

Моторне паливо ВЮ-100 є первістком серед біопалив нового покоління, не має аналогів, розроблене як біологічна альтернатива бензину і призначене для двигунів внутрішнього згорання з іскровим запалюванням без будь-яких модифікацій. Паливо ВЮ-100 найкраще підходить для форсованих, високооборотних двигунів, вимогливих до високого октанового числа. Висока якість палива ВЮ-100 відповідає жорстким вимогам стандартів екологічної безпеки «Євро-5».

Застосування етилового спирту як домішки до палива має такі недоліки:

– корозійну активність, оскільки полярна гідроксильна група зумовлює його більш високу хімічну активність спитртів порівняно з естерами і традиційними видами палив, а етанол

агресивно впливає на цинк, латунь, плюмбум, алюміній, сталь, покриту сплавом плюмбуму та стануму, припій на плюмбумовій основі;

– фазову нестабільність етанолвмісного палива, оскільки спирти C₁ – C₃ змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях, але наявність води в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення, а ступінь розділення залежить від температури, вмісту спирту в суміші та його зневодненості, наявності в бензині ароматичних вуглеводнів.

– низьку теплоту згорання, що викликає збільшення витрат палива для запобігання падінню потужності двигунів та збільшення об'єму бензобаків для зберігання міжзаправного пробігу;

– високу теплоту випаровування, що надто ускладнює запуск двигуна.

Для етанолу нижня межа випаровуваності становить $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нижче від цієї температури парів палива недостатньо для утворення суміші, яка легко спалахує.

Біобутанол

Бутанол виробляють з нафти гідролізом галогеналканів чи гідролізом і гідратацією алкенів. Бутанол, що виробляється з біомаси, називають біобутанолом, хоча він має абсолютно ті ж характеристики, що й бутанол, отриманий з нафти.

У Великобританії з 2003 р. ведуться роботи щодо переведення свого першого заводу з виробництва етанолу методом ферментації на виробництво біобутаенолу. Спочатку виробництво біобутаенолу передбачалося будувати з існуючими технологіями. Але у зв'язку зі швидким завершенням розробок щодо підвищення продуктивності виробництва на заводі будуть впроваджені біотехнології, які дозволять зробити рентабельним виробництво біобутаенолу порівняно з етанолом. Як сировину планують використовувати цукрову тростину чи буряк, кукурудзу, пшеницю або маніоку, а в майбутньому целюлозну сировину з трави або сільськогосподарські відходи (солому і стебла кукурудзи).

Бутанол може замінити бензин як паливо навіть більшою мірою, ніж етанол завдяки його фізичним властивостям, економічності, безпечності, а також через те, що його використання не потребує переоблаштування двигуна автомобіля.

Основна причина, через яку не знають про бутанол як альтернативне паливо, є те, що виробництво цього продукту ніколи не вважалось економічно доцільним. Його використовували здебільшого як промисловий розчинник, ціна якого перевищує приблизно в три рази ціну газу. У зв'язку з отриманням нових високоекономічних технологій виробництва біобутаенолу його використання як палива стає актуальним [8].

Висновки

Розглянуті спиртові палива можна використовувати для двигунів внутрішнього згорання. Зважаючи на те, що метанол є токсичним, то більш перспективними можна вважати біоетанол та біобутанол як автомобільне паливо. Але і в першому, і в другому випадку застосування спиртів є недоліки, кожний з яких має свої складності усунення.

На сьогодні проводять дослідження використання спиртів як альтернативу бензиновим паливам.

Література

1. Карпов С.А. Современные аспекты применения антидетонаторов в автомобильных бензинах / С.А. Карпов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №10. – С. 26–33.
2. Галимов Ж.Ф. Пути увеличения производства оксигенатов для перспективных бензинов / Ж.Ф. Галимов // Нефтехимия и нефтепереработка. – 1998. – №7. – С. 40–42.
3. Третьяков В.Ф. Бурдейная Т.Н. Моторные топлива из нефтяного сырья / В.Ф. Третьяков // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 48 – 52.
4. Секунова М.В. Метанол – важный сырьевой ресурс при производстве топлив / М.В. Секунова // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 4. – С. 4–8.
5. Технология синтетического метанола / М.М. Караваев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов и др. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
6. Железна Т.А. Стан розвитку та перспективи виробництва і застосування рідких палив з біомаси. Ч. 1 / Т.А. Железна // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 2. – С. 3–8.
7. Емильянов В.Е. Никитина Е.А. Биозтанольное топливо E85 / В.Е. Емильянов // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 5. – С. 34–37.
8. Шаповалов О.И. Биобутанол – биотопливо второго поколения / О.И. Шаповалов, Л.А. Ашкинази // Химическая промышленность. – 2008. – Т. 85. – № 4. – С. 203–208.