

На правах рукописи



НАУМОВА Оксана Александровна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ
УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ, ЭТАНОЛ, ВОДУ И РАЗЛИЧНЫЕ
СОРАСТВОРИТЕЛИ**

**02.00.04 – физическая химия
05.17.07 - химия и технология топлив и специальных продуктов**

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Красноярск - 2006

Работа выполнена на кафедре технологии порохов, твёрдых ракетных топлив и нефтепродуктов Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г. Красноярск).

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор
кандидат химических наук,
доцент

ТВЕРДОХЛЕБОВ Владимир Павлович

САЧИВКО Алексей Владиславович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

ЕМЕЛЬЯНОВ Вячеслав Евгеньевич

доктор химических наук,
профессор

ДЕНИСОВ Виктор Михайлович

Ведущая организация:

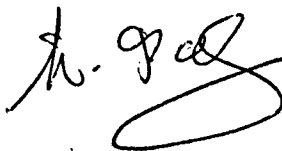
Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится 21 ноября 2006 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.253.02 при Сибирском государственном технологическом университете по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет», 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

Автореферат разослан «20» октября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Фабинский П.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы В настоящее время возникла острая необходимость в изучении фазовых равновесий жидкость – жидкость в системах, содержащих углеводороды, кислородсодержащие органические соединения (оксигенаты) и воду. Это объясняется повышенным интересом к проблеме растворимости воды в углеводородных смесях, содержащих оксигенаты при производстве и применении экологически чистых моторных топлив. Смесевые бензины позволяют существенно сократить количество вредных веществ в продуктах сгорания, снизить потребление нефтепродуктов, увеличить выпуск высокооктановых топлив. За последние годы во многих странах мира, в том числе и в России потребление этанола в качестве оксигената неуклонно возрастает.

При эксплуатации этанолсодержащих топлив из-за понижения температуры и попадания в них воды происходит расслаивание системы с образованием двух равновесных жидких фаз (углеводородо-этанольной и водно-этанольной). Подобные фазовые равновесия ранее изучались, но в качестве объектов исследования использовались только индивидуальные углеводороды, поэтому изучение фазовых равновесий в системах, содержащих в своем составе смесь углеводородов, этанола, воды, а также многочисленные синтетические компоненты товарных бензинов, является актуальной задачей и представляет как научный, так и практический интерес.

В целях повышения агрегатной стабильности бензин-этанольных смесей предлагаются различные стабилизаторы агрегатной устойчивости (соразтворители). Использование в бензинах того или иного стабилизатора будет зависеть от многих факторов, поэтому подбор стабилизаторов бензин – этанольных композиций является также одним из важных факторов при эксплуатации подобных моторных топлив.

Цель работы. Исследовать фазовые равновесия жидкость – жидкость в системе углеводороды – этанол – вода, а также определить качественные и количественные характеристики стабилизирующего действия различных соразтворителей.

Для решения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- исследовать фазовые равновесия жидкость – жидкость в системе углеводороды – этанол – вода

- подобрать эффективные и доступные стабилизирующие добавки
- выявить качественные и количественные характеристики стабилизирующего действия объектов исследования
- разработать методику определения растворимости воды в бензин-этанольных смесях с добавками.
- на основании выявленных закономерностей разработать рекомендации, направленные на получение новых товарных моторных топлив, содержащих этанол.
- основываясь на полученных результатах, провести промышленные испытания этанолсодержащих топлив с целью их использования в различных климатических зонах.

Основные разделы диссертационной работы выполнены в рамках Федеральной программы «Топливо и энергия», утвержденной Советом Министров РФ (постановление №1256 от 6.12.1993г.), программой ГКНТ «Человек и окружающая среда».

Научная новизна. Впервые исследованы фазовые равновесия жидкость – жидкость в системах, содержащих различные углеводородные смеси, этанол, и воду, при температуре 20°C. Изучено влияние на фазовые равновесия углеводороды – этанол - вода ряда соразтворителей с различной концентрацией, получены количественные характеристики стабилизирующего действия исследованных стабилизаторов.

Практическая значимость. На основании проведенных исследований разработана методика определения растворимости воды в товарных этанолсодержащих топливах, данная методика отличается простотой аппаратного оформления, малой продолжительностью проведения анализа, хорошей воспроизводимостью результатов. Определены оптимальные концентрации стабилизаторов агрегатной устойчивости в бензин-этанольной смеси, что позволяет применять указанные топливные смеси при пониженных температурах. Разработаны и утверждены технические условия на этанолсодержащую антидетонационную добавку ОКФ и содержащие ее автомобильные бензины.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 1 статья, 9 тезисов докладов на научных конференциях. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: II Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками», г. Санкт-Петербург (2002); III Международной научно-практической конференции «Новые топлива с присадками», г. Санкт-Петербург (2004); III Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий», г. Томск (2004); Всероссийском симпозиуме «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах», г. Красноярск (2006 г.); VI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск (2006) и др.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа содержит введение, обзор литературы по теме исследования, экспериментальную часть, обсуждение результатов, итоги работы, список литературы и приложение. Общий объем диссертации составляет 171 страницу, включая 115 таблиц, 19 рисунков и список цитируемой литературы из 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрены теоретические основы исследований фазовых равновесий жидкость – жидкость в трехкомпонентных системах. Приведены основные законы, описывающие распределение компонентов в двухфазных системах, находящихся в равновесии. Рассмотрены экспериментальные методы изучения фазовых равновесий жидкость – жидкость.

Проанализированы литературные данные по вопросам получения экологически чистых топлив в различных странах мира с использованием кислородосодержащих органических соединений (оксигенатов), более подробно рассмотрены композиции жидких моторных топлив на основе этанола.

В этой же главе представлен обзор технических аспектов применения этанола в моторных топливах. Обсуждаются возможные пути решения задачи повышения агрегатной устойчивости бензин-этанольных смесей.

Во второй главе дано описание методов получения абсолютного этилового спирта, подготовки, очистки и анализа реагентов, использованных в работе.

Приведены методы изучения взаимной растворимости этанола, воды и углеводородных смесей в трехкомпонентной системе, а также методы изучения влияния различных стабилизаторов агрегатной устойчивости на растворимость воды в углеводородо - этанольных композициях. Представлены методы корреляционного и регрессионного анализов статистической обработки экспериментальных данных и параметры аналитических зависимостей полученных регрессионных зависимостей. Описаны методы оценки эффективности октаноповышающей присадки на основе этанола (ОКФ).

В качестве углеводородных смесей использовали: стабильный катализат установки ЛК-бу Ачинского НПЗ (СК); смесь, состоящую из 50% об. стабильного катализата, 25% об. изооктана и 25% об. н - гептана (РСК); модельную смесь, состоящую из н-гептана, изооктана и толуола (ГИТ) в соотношении 1:1:2. Использование модельной смеси позволяет обеспечить воспроизводимость и сопоставимость полученных результатов.

В качестве соразтворителей в работе использовались как индивидуальные соединения: алифатические спирты C_3-C_8 , метилтретбутиловый эфир, ароматические амины C_6-C_8 , так и сложные технические смеси: кубовые остатки производства бутиловых спиртов, сивушные масла биохимических спиртовых производств. Выбор исследуемых соразтворителей обусловлен тем, что данные вещества используются в качестве компонентов в композициях автомобильных бензинов.

Взаимная растворимость в трехкомпонентной системе исследовалась методом титрования. При проведении эксперимента определялось количество воды, вызывающее помутнение бензин – этанольной смеси при температуре 20°C. Появление мути фиксировалось при сравнении исследуемых смесей с эталоном. После математической обработки экспериментального материала были получены регрессионные зависимости, которые могут применяться для описания фазовых равновесий исследуемых систем и проведения различных технологических расчетов.

Для описания фазовых равновесий в системах жидкость – жидкость, содержащих углеводородные смеси с содержанием ароматических соединений от 37 до 68% масс., применялись регрессионные зависимости, полученные в

результате регрессионного анализа, который представлен в виде полиномов пятнадцатой степени. Расчет параметров уравнений производился по уравнению:

$$y = \sum_0^i a_i x^i \quad (1)$$

где, y (масс. д.) - концентрация этанола в композиции, содержащей бензин, воду и этанол.

Для систем, содержащих соразтворители, были получены регрессионные зависимости, позволяющие провести расчет предельной концентрации воды, при которой бензин-этанольная смесь остается гомогенной в определенных условиях, с содержанием этанола в смеси от 0 до 0.7 масс. долей в присутствии исследованных соразтворителей от 0 до 0.1 масс. долей. Областью применения этих регрессионных зависимостей можно считать приготовление различных концентратов на основе этилового спирта при производстве этанолсодержащих топлив. Результаты регрессионного анализа для многофакторных зависимостей представлены в виде полиномов второго порядка. Расчет параметров уравнений для алифатических спиртов и ароматических аминов производился по уравнению

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{34} x_3 x_4 + a_{35} x_3 x_5 + a_{11} x_1 x_1 + a_{22} x_2 x_2 + a_{33} x_3 x_3 + a_{44} x_4 x_4 + a_{55} x_5 x_5 + const \quad (2)$$

где, y - концентрация этанола (масс. д.) в композиции, содержащей углеводородные компоненты, этанол, соразтворитель и воду;

x_1 - концентрация воды (масс. д.);

x_2 - концентрация этанола (масс. д.) в композиции, содержащей бензин, этанол и воду в отсутствие соразтворителя,

x_3 - концентрация соразтворителя (масс. д.);

x_4 - молекулярная масса соразтворителя;

x_5 - плотность соразтворителя (г/см^3).

Расчет параметров уравнений для МТБЭ, сивушных масел и кубовых остатков бутиловых спиртов производился по уравнению:

$$y = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{11} x_1 x_1 + a_{22} x_2 x_2 + a_{33} x_3 x_3 + const. \quad (3)$$

где, y - концентрация этанола (масс. д.) в композиции, содержащей углеводородные компоненты, этанол, соразтворитель и воду;

x_1 - концентрация воды (масс. д.);

x_2 - концентрация этанола (масс. д.) в композиции, содержащей бензин, этанол и воду в отсутствие соразтворителя,

x_3 - концентрация соразтворителя (масс. д.);

Для описания зависимости растворимости воды и проведения различных технологических расчетов в исследованных бензин-этанольных смесях, в которых содержание этанола и стабилизирующего компонента варьировали в диапазонах, соответственно от 0 – 0,1 и 0 – 0,05 масс. долей предложены регрессионные зависимости, полученные в результате регрессионного анализа, который представлен для однофакторных зависимостей (без соразтворителей) в виде полиномов седьмой степени, а для многофакторных зависимостей использовали неполные полиномы второго порядка.

Расчет параметров уравнений для алифатических спиртов и ароматических аминов производился по уравнению

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + const \quad (4)$$

где, y - растворимость воды (отн. масс. доли) в композиции, содержащей углеводородные компоненты, этанол и соразтворитель;

x_1 - растворимость воды (масс. доли) в исходной бензин-этанольной смеси в отсутствие соразтворителя,

x_2 - содержание этанола в исходной бензин-спиртовой смеси (масс. доли);

x_3 - содержание соразтворителя в исходной бензин-спиртовой смеси (масс. доли);

x_4 - молекулярная масса соразтворителя;

x_5 - плотность соразтворителя (г/см³).

Расчет параметров уравнений для МТБЭ, сивушных масел и кубовых остатков бутиловых спиртов производился по уравнению:

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + const \quad (5)$$

где, y - растворимость воды в композиции, содержащей углеводородные компоненты, этанол и соразтворитель (отн. масс. доли);

x_1 - растворимость воды (масс. доли) в исходной бензин-этанольной смеси в отсутствии соразтворителя,

x_2 - содержание этанола в исходной бензин-спиртовой смеси (масс. доли);

x_3 - содержание соразтворителя в исходной бензин-спиртовой смеси (масс. доли).

Для автомобильных бензинов, содержащих разработанную октаноповышающую присадку ОКФ, определяли детонационные показатели по моторному (ГОСТ 511-82) и исследовательскому (ГОСТ 8226-82) методам, а также температуру помутнения (ГОСТ 5066-91).

В третьей главе представлены результаты исследований фазовых равновесий жидкость-жидкость в системах углеводороды – этанол – вода, а также влияние исследованных соразтворителей на растворимость воды в бензин-этанольных композициях.

В разделе 3.1 обсуждаются полученные данные по фазовым равновесиям в трехкомпонентных системах углеводороды - этанол - вода. На рисунке 1 приведены графические зависимости, относящиеся к бинадальным кривым, описывающим фазовые равновесия в системах, содержащих различные углеводороды.

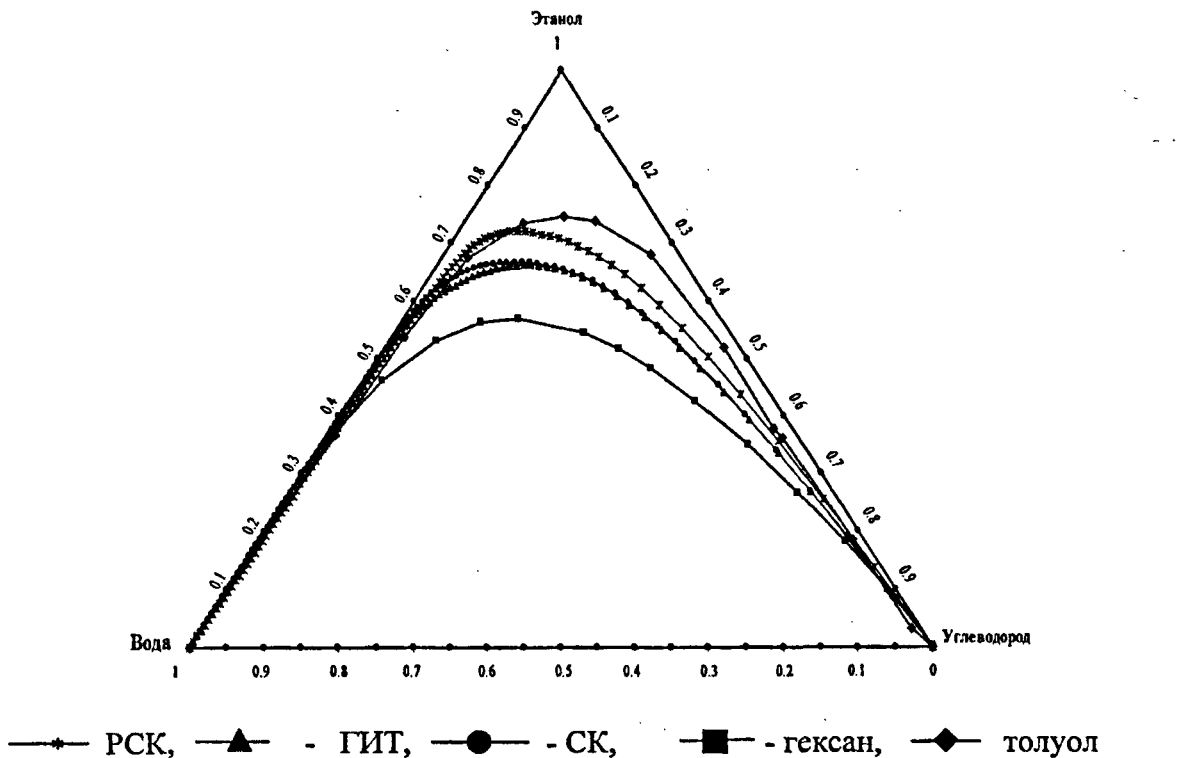


Рисунок 1. Диаграмма равновесия жидкость – жидкость для систем этиловый спирт - вода - углеводороды при 20°C.

Бинодальные кривые для систем толуол – этанол - вода и гексан - этанол-вода получены на основе литературных данных, а кривые для систем, содержащих стабильный катализат (СК), разбавленный стабильный катализат (РСК) и модельную смесь (ГИТ) получены с применением регрессионных зависимостей. Как видно из представленной диаграммы, с увеличением содержания ароматических углеводородов в ряду гексан - РСК (37% масс.) – ГИТ (56% масс.) – СК (68% масс.) - толуол гомогенная область увеличивается, а гетерогенная в свою очередь уменьшается. Это объясняется, тем что растворимость воды в ароматических углеводородах значительно выше, чем в других группах углеводородах.

Необходимо отметить, что бинодальные кривые для смесей на основе СК и ГИТ практически совпадают в широком интервале составов. Это указывает на то, что предлагаемая модельная смесь хорошо отражает поведение реальных объектов.

На рисунке 2 приведены диаграммы равновесия жидкость – жидкость для исследуемых систем при 20°C. Здесь также показаны экспериментальные и критические точки. Как видно из данных представленных на рисунке 2, критические точки для всех исследуемых смесей имеют очень близкий состав, и лежат выше области существующих концентрационных ограничений по содержанию этанола при производстве этанолсодержащих бензинов.

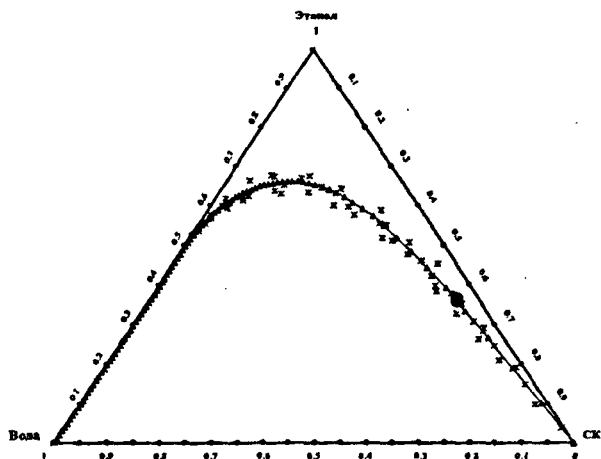
Таким образом, из вышесказанного следует:

- область существования гомогенных растворов исследуемых композиций увеличивается с повышением содержания ароматических углеводородов.

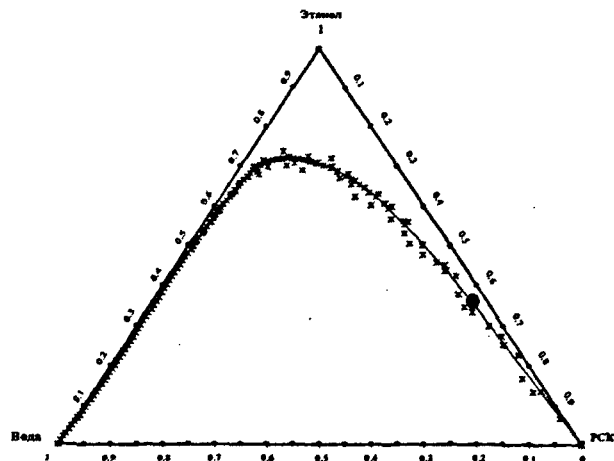
- полученные регрессионные зависимости позволяют рассчитать данные для бинодальных кривых исследуемых систем, которые довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными ранее другими авторами.

- предлагаемая модельная смесь хорошо отражает поведение реальных объектов и в дальнейшем ее можно использовать для прогнозирования поведения реальных смесей при введении в них дополнительных компонентов. В частности, для определения качественных и количественных характеристик соразработителей.

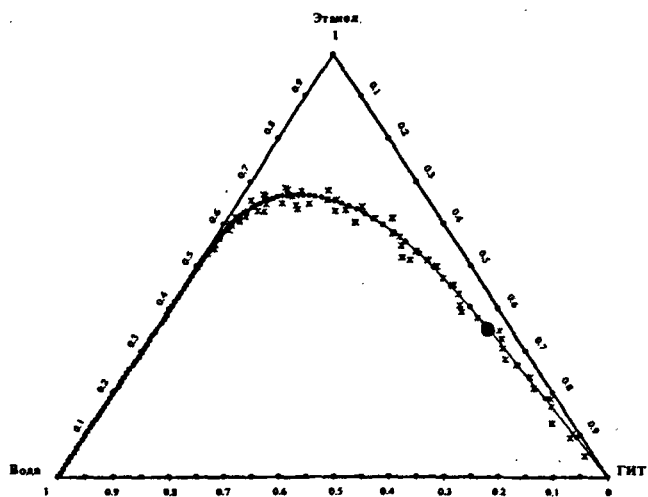
В целях повышения агрегатной стабильности бензин-этанольных смесей



а



в



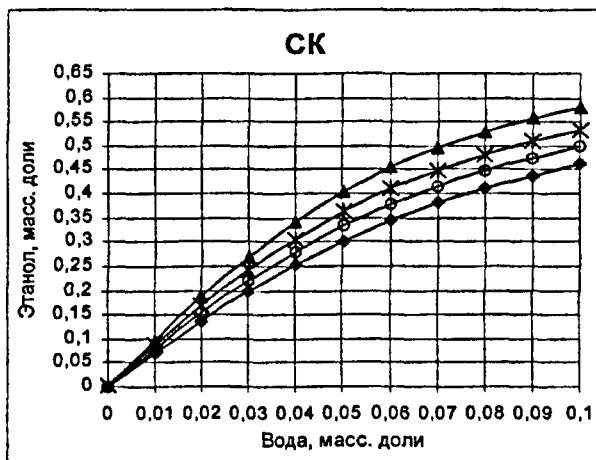
б

Рисунок 2. Диаграммы равновесия жидкость – жидкость для систем, на основе СК, ГИТ, РСК (а,б,в соответственно) при 20°C.

● - критические точки, × - экспериментальные точки

использовали различные стабилизаторы агрегатной устойчивости (соразтворители).

На рисунке 3 приведены графические зависимости, иллюстрирующие влияние содержания соразтворителя (н-бутанола) на предельную концентрацию воды в бензин – этанольных смесях на основе стабильного катализата.



—▲— без соразтворителя —×— н-бутанол 0.02 мас. доли —○— - н-бутанол 0.04 мас. доли —◆— - н-бутанол 0.06 мас. доли

Рисунок 3. Зависимость влияние содержания н-бутанола на предельную концентрацию воды в композиции на основе СК при 20°C.

Из данных, представленных на рисунках 2 и 3, видно, что повышение содержания этанола, соразтворителей и ароматических углеводородов в бензин – спиртовых смесях приводит к увеличению предельной концентрации воды, обеспечивающей гомогенность смесей. При этом, наибольшее влияние оказывает содержание этанола, вторым по значимости фактором является концентрация соразтворителя, а изменение содержания ароматических углеводородов от 37% до 68% масс. оказывает наименьшее влияние на критическую концентрацию воды.

Аналогичная картина наблюдается и при использовании всех исследуемых соразтворителей. Добавка стабилизаторов агрегатной устойчивости для исследованного диапазона их концентраций, а именно в области 0.01 - 0.1 масс. долей воды, существенного влияния на характер (взаимное расположение) бинодальных кривых не оказывает. Это может быть объяснено тем, что исследованные добавки независимо от химической природы относятся к полярным

жидкостям, ограниченно растворимым в воде и способным к образованию ассоциатов как с водой, так и с этиловым спиртом и ароматическими углеводородами. На последнее обстоятельство указывает способность всех перечисленных выше компонентов к образованию двойных, тройных и полиазеотропных, в том числе и гетероазеотропных смесей, так как подобные взаимодействия при фазовых равновесиях в системах жидкость-пар аналогичны взаимодействиям, происходящим в системах жидкость - жидкость.

В разделе 3.2 обсуждаются технологические проблемы использования этаносодержащих топлив. При компаундировании смесевых топлив необходимо иметь наличие количественных закономерностей, связывающих составы бензин-этанольных композиций с растворимостью в них воды.

Введение в исследуемые композиции алифатических спиртов C_3-C_8 приводит к дополнительному увеличению растворимости в ней воды для всех исследованных углеводородных композиций. При этом больший прирост растворимости воды наблюдается для композиции, имеющей большее содержание ароматических углеводородов. С другой стороны достигаемый прирост растворимости воды практически не зависит от содержания этанола и для исследованного интервала остается постоянным.

В ряду спиртов C_3-C_8 независимо от содержания ароматических углеводородов наблюдается незначительное монотонное увеличение прироста растворимости воды в исходной бензин-этанольной смеси при переходе от спиртов C_3 к C_8 . При этом различия между изомерными спиртами практически отсутствуют. Наиболее эффективным из спиртов в качестве соразтворителя является октиловый спирт, наименьшим же гомогенизирующим действием обладает изопропиловый спирт. Последнее объясняется тем, что с увеличением молекулярной массы растворимость алифатических спиртов в воде существенно снижается (от C_3 к C_8), что в свою очередь приводит к меньшему вымыванию их из органической фазы, в которой они находятся в виде сольватных комплексов.

Аналогичная зависимость наблюдается при использовании более сложных компонентов, таких как обезвоженная фракция сивушных масел и кубовые остатки производства бутиловых спиртов. В количественном отношении прирост

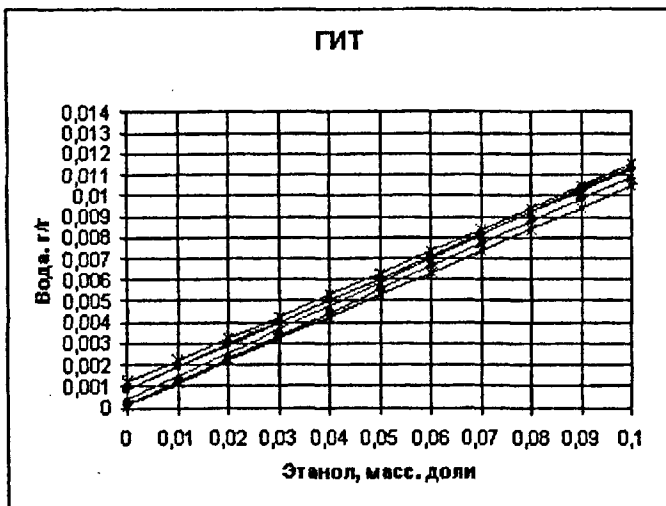
растворимости воды для фракции сивушных масел соответствует изоамиловому спирту, а для кубовых остатков бутиловых спиртов близок к н-октиловому спирту.

В отличие от гидроксилсодержащих компонентов влияние ароматических аминов C_6-C_8 и МТБЭ на растворимость воды в бензин-этанольных композициях несколько иное. Отличительной особенностью этих соединений является наличие зависимости прироста растворимости воды от содержания этилового спирта (с повышением содержания этилового спирта наблюдается увеличение прироста растворимости воды). Это может объясняться тем, что этиловый спирт участвует в образовании сольватных комплексов.

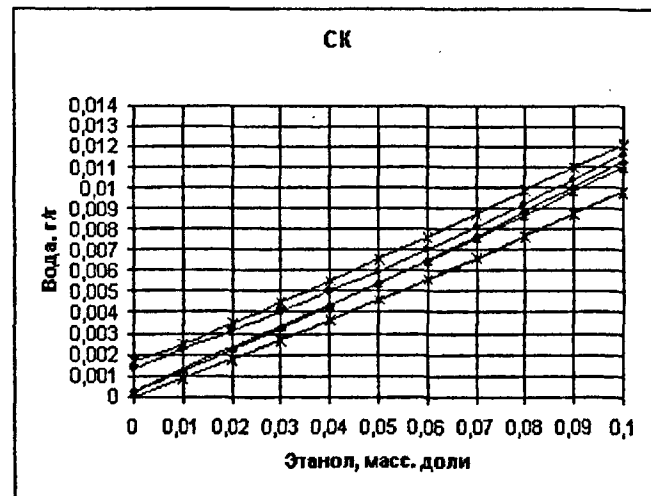
Полученные регрессионные зависимости позволяют провести сравнительный анализ эффективности исследованных стабилизаторов в сопоставимых условиях. Так на рисунке 4 приведены данные по растворимости воды в бензин-этанольных смесях, с содержанием соразтворителей в исследуемых композициях 0,02 масс. доли. Выбор величины концентрации обусловлен тем обстоятельством, что в силу технических или экономических ограничений содержание большинства из исследованных компонентов, за исключением МТБЭ, обычно не превышает указанный уровень.

Как видно из данных, приведенных на рисунке 4, исследованные компоненты по увеличению растворимости воды в бензин-этанольных смесях расположены в следующей последовательности: кубовые остатки производства бутиловых спиртов > фракция спиртов сивушного масла > н-бутанол > МТБЭ и ароматические амины. Такая тенденция легко объяснима.

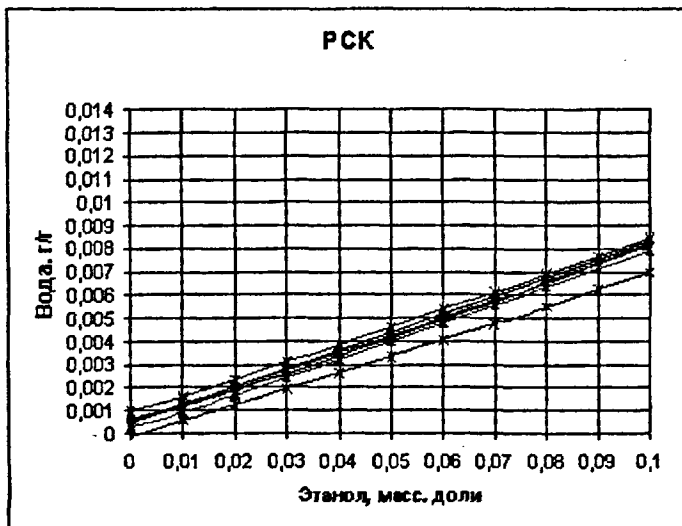
Сольватные комплексы, образующиеся с участием кислорода имеют большую энергию образования, чем азотосодержащие комплексы, за счет двух неподеленных электронных пар и большей электроотрицательности атома кислорода. В тоже время увеличение размеров неполярной алкильной части молекулы алифатических спиртов повышает электронную плотность на атоме кислорода гидроксильной группы, и тем самым повышает устойчивость образующихся сольватных комплексов. С другой стороны ароматические амины имеют иную химическую природу, в отличии от алифатического ароматический заместитель является акцептором, в связи с чем электронная плотность на атоме



а



б



в

Рисунок 4. Зависимость растворимости воды в бензин – этанольных смесях от добавления 0,02 масс. доли различных соразтворителей, где —*— - без соразтворителя

- ◆— - N-метиланилин —■— - н-бутанол
- ▲— - МТБЭ —●— - сивушные масла
- *— - КОБС

азота уменьшается, что приводит к пониженной активности аминной группы при образовании сольватных комплексов. В молекуле МТБЭ важную роль играет стерический фактор: атом кислорода, экранированный четырьмя метильными группами, существенно в меньшей степени способен к образованию сольватных комплексов с водой.

В плане разработки рецептур товарных этанолсодержащих бензинов, направленных на получение большего запаса по растворимости в них воды, на наш взгляд, представляет большой интерес разработка композиций на основе нескольких компонентов, так как в этом случае могут быть комплексно решены как технические, так и экономические вопросы.

В разделе 3.3 приведена рецептура разработанной октаноповышающей присадки на основе этилового спирта – ОКФ.

Выбор компонентов октаноповышающей добавки ОКФ обусловлен, тем что они существенно увеличивают агрегатную стабильность бензин-этанольных композиций. С другой стороны предлагаемые вещества различаются по химической природе и физико – химическим свойствам, что позволило наиболее эффективно использовать положительные антидетонационные качества каждого из компонентов, исключив их взаимную конкуренцию и улучшить равномерность распределения детонационной стойкости по фракциям.

В таблице 1 приведены результаты лабораторных испытаний образцов автомобильных бензинов, содержащих антидетонационную добавку ОКФ. Топливные композиции № 1,2 (таблица 1), приготовленные с использованием 93% этанола имеют повышенную температуру помутнения и, следовательно, не представляют практического интереса. В случае композиций № 4 и 5, в состав которых входят те же компоненты, но с пониженным содержанием воды температура помутнения гораздо ниже. Применение безводных спиртов позволяет существенно увеличить агрегатную стабильность бензин-спиртовых композиций, что наблюдается для композиций № 3 и 6. Таким образом, на основе композиции №3 могут быть получены автомобильные бензины летнего вида, а использование композиции №6 позволяет получить этанолсодержащие бензины зимнего вида.

С целью дополнительного повышения агрегатной стабильности в состав

Таблица 1

Результаты лабораторных испытаний образцов автомобильных бензинов, содержащих добавку ОКФ

Образец № п/п	СОСТАВ ПРИСАДКИ ОКФ %, мас.		СОДЕРЖАНИЕ ПРИСАДКИ ОКФ							
			2,5% мас.				5% мас.			
			ОЧ ММ/ИМ	Сод. Et-OH/ H ₂ O	Сод. O ₂	t помутнения, °C	ОЧ ММ/ИМ	Сод. Et-OH/ H ₂ O	Сод. O ₂	t помутнения, °C
1	Этанол 93%	80	83,8/ 92,0	1,86/ 0,14	0,77	+25	85,2/ 94,0	3,72/ 0,28	1,54	+25
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								
2	Этанол 93%	65	83,8/ 92,0	1,63/ 0,17	0,76	+25	86,0/ 94,6	3,26/ 0,34	1,52	+25
	Фр. сп. C ₃ -C ₅ +H ₂ O	15								
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								
3	Этанол 99,5%	80	84,0/ 92,0	1,99/ 0,01	0,70	-15	86,0/ 95,3	3,99/ 0,02	1,40	-8
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								
4	Этанол 99,5%	65	84,0/ 92,4	1,62/ 0,068	0,70	+2	86,0/ 95,2	3,24/ 0,14	1,40	+5
	Фр. сп. C ₃ -C ₅ +H ₂ O	15								
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								
5	Этанол 93%	65	83,9/ 92,1	1,51/ 0,11	0,70	-4	85,0/ 94,8	3,02/ 0,22	1,40	+4
	Фр. сп. C ₃ -C ₅	15								
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								
6	Этанол 99,5%	65	84,0/ 92,2	1,62/ 0,01	0,65	-25 отс.	85,8/ 95,0	3,24/ 0,02	1,30	-25 отс.
	Фр. сп. C ₃ -C ₅	15								
	АДА	19,6								
	ФК-4	0,4								

исследованных композиций может быть введен МТБЭ, так как в настоящее время он широко используется в производстве товарных бензинов в больших концентрациях, чем иные компоненты, а именно до 15% масс., что в итоге может обеспечить существенно больший запас по растворимости воды в товарных бензин-спиртовых композициях.

Применение добавки ОКФ или совместное использование ОКФ и МТБЭ позволили на основе базовых бензинов Ачинского НПЗ получить все марки высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими показателями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены бинодальные кривые фазовых равновесий жидкость – жидкость для многокомпонентных систем, содержащих углеводородные смеси на основе стабильного катализатора, модельной смеси, разбавленного катализатора; этанол и воду, которые согласуются с ранее полученными бинодальными кривыми для аналогичных трехкомпонентных систем, содержащих индивидуальные углеводороды. Найденные критические точки для всех исследуемых смесей лежат выше области существующих концентрационных ограничений по содержанию этанола при производстве этанолсодержащих топлив.

2. Показано, что увеличение содержания этанола, соразтворителей и ароматических углеводородов в углеводородо – спиртовых смесях приводит к увеличению предельной концентрации воды, обеспечивающей гомогенность смесей. При этом, наибольшее влияние на растворимость воды оказывает содержание этанола, вторым по значимости фактором является концентрация соразтворителя, а изменение содержания ароматических углеводородов оказывает наименьшее влияние на растворимость воды.

3. Найдено, что все исследованные стабилизирующие добавки могут быть использованы для увеличения агрегатной стабильности бензин – спиртовых смесей, но с различной эффективностью. Наибольшей гомогенизирующей способностью обладают кубовые остатки бутиловых спиртов, сивушные масла и алифатические спирты C_6-C_8 , а наименьшей ароматические амины и МТБЭ.

4. Предложена методика определения растворимости воды в

этанолсодержащих топливах, содержащих стабилизирующие добавки, которая может применяться для технологического контроля товарных автомобильных бензинов. Методика основана на использовании объемного метода анализа, отличается простотой аппаратного оформления, малой продолжительностью проведения анализа и хорошей воспроизводимостью результатов.

5. Разработаны рекомендации, направленные на разработку рецептур товарных этанолсодержащих бензинов с большим запасом по растворимости в них воды. Наибольший интерес представляет разработка композиций на основе нескольких компонентов, так как в этом случае могут быть комплексно решены как технические, так и экономические вопросы.

6. По итогам исследований разработаны и утверждены технические условия на антидетонационную добавку на основе этанола ОКФ и содержащие ее автомобильные бензины. Выработана опытно-промышленная партия бензинов, в количестве 2000 тонн, прошедшая государственные испытания, которые подтвердили соответствие их техническим и экологическим требованиям.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Твердохлебов, В.П. Разработка технологии и производство неэтилированных автомобильных бензинов [Текст] / В.П. Твердохлебов, А.В. Сачивко, Наумова О.А.. Сборник статей 2-ой Всероссийской научно – практической конференции «Проблемы экологии и развития городов». Красноярск, 2001. - Том 1. - С. 292-293.

2. Твердохлебов, В.П. Октаноповышающая добавка, содержащая этанол: состав и применение в композициях автомобильных бензинов [Текст] / В.П. Твердохлебов, А.В. Сачивко, О.А. Наумова. Сборник трудов II Международной научно – практической конференции «Новые топлива с присадками». Санкт-Петербург, 2002. - С. 263-268.

3. Сачивко, А.В. Исследование фазовых равновесий в системе углеводороды – этанол – вода [Текст] / А.В. Сачивко, О.А. Наумова, Д.Г. Ершов и др. // Сборник статей научно – практической конференции «Химико – лесной комплекс - проблемы и решения», Красноярск 2003. - С. 242-244.

4. Сачивко, А.В. Прогнозирование потерь при обводнении бензин –

этанольных смесей. [Текст] / А.В. Сачивко, О.А. Наумова, Д.Г. Ершов и др. // Сборник статей научно – практической конференции «Химико – лесной комплекс - проблемы и решения». Красноярск, 2003. - Часть 2. - С. 244-245.

5. Твердохлебов, В.П. Применение объемного анализа при оценке эффективности стабилизаторов агрегатной устойчивости бензин – спиртовых смесей [Текст] / В.П. Твердохлебов, А.В. Сачивко, О.А. Наумова и др. // Сборник трудов III Международной научно – практической конференции «Новые топлива с присадками». Санкт- Петербург, 2004. - С. 107-112.

6. Твердохлебов, В.П. Влияние соразтворителей на фазовую стабильность бензин – этанольных смесей [Текст] / В.П. Твердохлебов, А.В. Сачивко, О.А. Наумова и др. // Сборник материалов III Всероссийской научно – практической конференции. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск, 2004. - С. 354 – 355.

7. Сачивко, А.В. Улучшение агрегатной стабильности экологически чистых бензин – этанольных смесей [Текст] / А.В. Сачивко, О.А. Наумова, Д.Г. Ершов. // Сборник статей Всероссийской научно – технической конференции «Непрерывное экологическое образование и экологические проблемы». Красноярск, 2004. - Том 2.- С. 67-71.

8. Сачивко, А.В. Равновесие жидкость-жидкость в многокомпонентных системах, содержащих углеводороды, этанол и воду [Текст] / А.В. Сачивко, О.А. Наумова, В.П. Твердохлебов и др. // Известия высших учебных заведений. «Химия и химическая технология» - Иваново, 2005. - Том 48, Вып 8. - С. 81-84.

9. Наумова, О.А. Растворимость гидратных комплексов полярных органических соединений в углеводородах [Текст] / О.А. Наумова, А.В. Сачивко, В.П. Твердохлебов и др. // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Красноярск, 2006. - С. 105- 106.

10. Наумова, О.А. Растворимость воды в бензин – этанольных смесях [Текст] / О.А. Наумова, А.В. Сачивко, В.П. Твердохлебов и др. // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2006. - Том 1, - С. 457 – 458.

*Сдано в производство 16.10.06.
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,25.
Изд. № 6-25. Заказ № 1847 . Тираж 100 экз.*

*Редакционно-издательский центр СибГТУ
660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82*

