

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭТАНОЛЬНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

С.Н. Богданов, А.Н. Лаврик, А.С. Теремов

В настоящее время топливная промышленность всего мира занята поиском альтернативных видов топлива, удовлетворяющих возрастающим экологическим требованиям к отработавшим газам автомобилей. В связи с истощением в обозримом будущем запасов нефти альтернативное топливо желательно получать из возобновляемых источников. На фоне указанных проблем большую перспективу представляют оксигенатные топлива, для успешного применения которых необходимо решить ряд технических задач, в том числе задачу обеспечения их фазовой стабильности.

В связи с постоянно растущими экологическими требованиями к продуктам сгорания автомобильных двигателей, истощением запасов нефти и запретам на использование в качестве антидетонационной присадки к бензинам тетраэтилсвинца, перед топливной промышленностью встала задача по созданию экологически чистых бензинов без ухудшения их антидетонационных свойств. Наибольшую перспективу представляет использование кислородосодержащих компонентов - оксигенатов. Оксигенаты имеют низкую токсичность, хорошие эксплуатационные характеристики, высокие октановые числа. При этом возможно их получение из возобновляемых источников. Наиболее распространенные из них метил-требутиловый эфир, а так же метиловый, этиловый, изопропиловый и изобутиловый спирты.

В табл. 1 приведены основные характеристики спиртов, применяемых и перспективных для применения в автомобильных бензинах.

Таблица 1

Название показателей	Базовый а/м бензин	Метанол	Этанол	Изопропанол	Изобутанол	МТБЭ
Плотность при 20 °С, кг/м ³	700...770	790	794	780	802	746
Октановое число (моторный метод)	76...88	94	93	95	96	100
Октановое число (исследовательский метод)	76...98	111	108	117	108	125
Температура кипения, °С	35...215	64,7	78,4	82,4	108	55
Температура застывания, °С	-60...80	-97,8	-114,6	-89,5	-108	-108
Теплота испарения, кДж/кг	180...306	1158	913	666	-	337
Объемная теплота сгорания, кДж/кг	35300	15720	30030	25974	26306	26200
Массовая теплота сгорания, кДж/кг	42500	19950	27720	33300	32808	35160
Массовая доля кислорода, %	-	50	34,7	26,6	21,6	18,2
ПДК паров, мг/м ³	100	5	1000	980	-	130

Самым доступным оксигенатом является метиловый спирт. Тем не менее, объем его использования в бензинах мал и продолжает сокращаться. Это связано с высокой токсичностью, низкими энергетическими и эксплуатационными показателями. Метил-требутиловый эфир (МТЭБ), до недавнего времени считавшийся практически идеальным оксигенатом, в настоящее время запрещен для применения в отдельных штатах США в связи с его высокой стабильностью к биологическому разложению, а, следовательно, возможностью накопления в водоемах. Этанол лишен недостатков, присущих МТЭБ, и характеризуется меньшей токсичностью. В настоящее время этиловый спирт является наиболее перспективным оксигенатом. Мощность его производства только в США составляет более 6,5 млн. т/г., в том числе около 5 млн. т/г. относится к топливному этанолу. По прогнозам в ближайшие годы производство этанола возрастет в два раза [1]. Наименьшую токсичность имеет этиловый и изопропиловый спирт, предельно допустимая концентрация паров которых в воздухе составляет соответственно 1000 и 980 мг/м³.

О возможности использования оксигенатов в качестве компонентов автомобильных бензинов известно достаточно давно. В отдельных странах накоплен значительный опыт применения, имеется большое количество публикаций. В настоящее время на оксигенатые топлива разработан ГОСТ 52201-2004 «Топливо моторное этанольное для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. Бензолы». Однако до сих пор оксигенаты не имеют широкого применения. Это связано с большой чувствительностью бензо-спиртовых смесей к наличию влаги. Безводные спирты смешиваются с бензином в любых соотношениях, но незначительные примеси воды вызывают потерю фазовой стабильности смеси.

На рис. 1 приведена зависимость температуры расслоения бензо-этанольных смесей (бензола) в зависимости от концентрации спирта и наличия в нем воды [2].

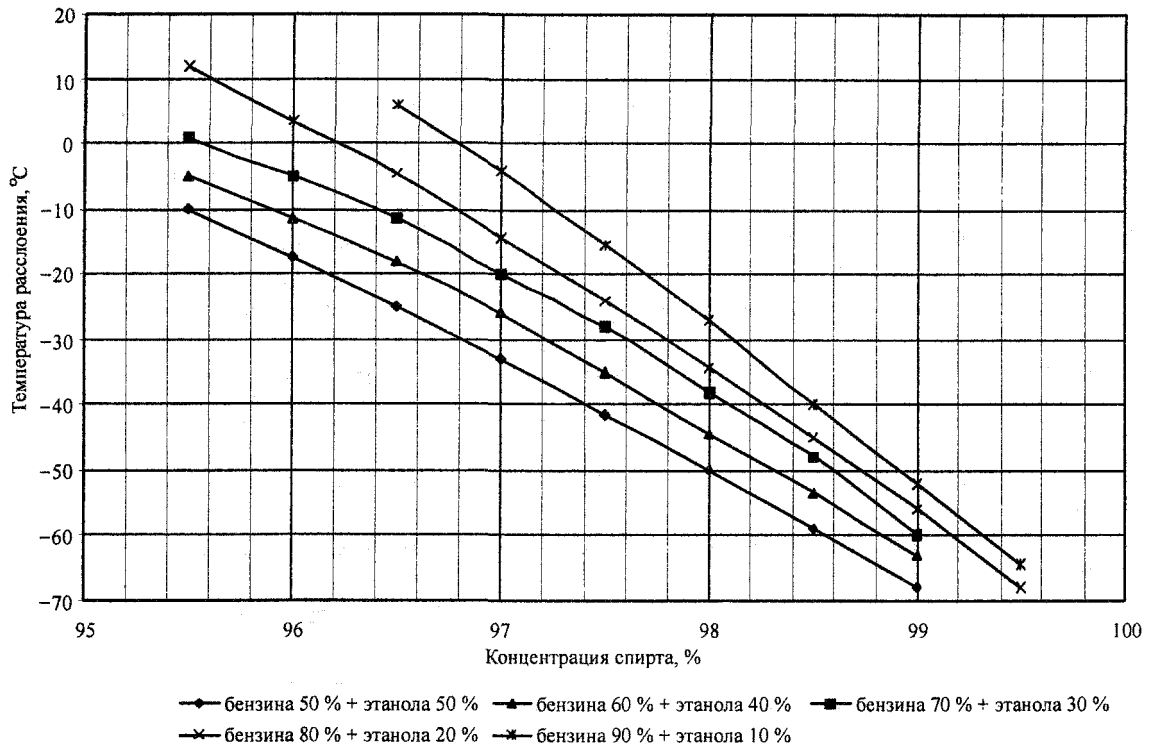


Рис. 1. Температура расслоения бензо-этанольных смесей в зависимости от концентрации этилового спирта и наличия в нем воды

Из графиков видно, что с уменьшением доли спирта в бензине и увеличением содержания воды температура расслоения смеси увеличивается, т. е. ухудшаются фазовая стабильность и низкотемпературные свойства. При этом содержание этанола в топливе, удовлетворяющем требованиям ГОСТ 52201-2004, находится в пределах от 5 % до 10 % по объему (табл. 2) [3]. Следовательно область, отмеченная ГОСТ 52201-2004, наименее благоприятна в отношении фазовой стабильности по соотношению спирта и бензина. Вместе с тем содержание спирта в автомобильном бензине в пределах от 5 % до 10 % позволяет сохранить мощностные показатели двигателя, обеспечивает значительное снижение токсичности отработавших газов, хорошие эксплуатационные свойства без ухудшения экономичности, взаимозаменяемость традиционных и композиционных бензинов.

Таблица 2

Наименование показателя	Значение
1. Объемная доля этанола, %	5,0–10,0
2. Фазовая стабильность (температура помутнения) бензола, °C, не выше:	
на месте производства:	
для летнего вида	-10
для зимнего вида	-30
на месте применения:	
для летнего вида	-5
для зимнего вида	-25

Контроль и испытания

В литературе описываются способы получения композиционных топлив и результаты исследования рабочего цикла двигателя в основном на абсолютированных спиртах, а информация о использовании спиртов с наличием воды практически отсутствует. Обеспечить требования ГОСТ 52201-2004 для бензанолюв возможно при использовании безводного спирта и бензина. В реальных условиях эксплуатации автотракторной техники, учитывая гигроскопичность этанола и углеводородного топлива, наличие подтоварной воды в цистернах и климатические условия, топливо не сможет соответствовать эксплуатационным свойствам в связи с нарушением его фазовой стабильности. В связи с этим при использовании оксигенатных топлив этанол с бензином смешивают непосредственно в процессе заправки, либо используются автомобили с отдельными баками. Этот подход затрудняет массовое применение бензанолюв. Для более широкого применения бензанолюв необходимо решить научно-техническую задачу обеспечения фазовой стабильности этанольных топлив. Данная задача может быть решена двумя способами: физическим и химическим. При физическом способе повышения фазовой стабильности обеспечивается воздействием на топливную смесь ультразвуком, электромагнитными полями и высокоэнергетическими импульсами. При химическом способе фазовая стабильность обеспечивается за счет добавок специальных стабилизаторов, поверхностно-активных веществ и жирных спиртов.

Авторами проведены исследования химического способа повышения физической стабильности спирто-бензиновых смесей. В ходе исследований было установлено, что в качестве стабилизатора могут быть использованы жирные спирты, в частности изопропиловый спирт (ИПС). Изопропиловый спирт выбран в связи с его доступностью, хорошими эксплуатационными и экологическими показателями.

Физическая стабильность бензо-этанольных смесей оценивалась по температуре расслаивания.

В качестве исходных компонентов использовались:

- этанол (92,5±0,05) %-ной концентрации, с плотностью при нормальных условиях 801 кг/м³;
- неэтилированный прямогонный газоконденсатный бензин с плотностью при нормальных условиях 719 кг/м³;
- ИПС (96,5±0,5) %-ной концентрации с плотностью 796 кг/м³ при нормальных условиях.

Используемые компоненты являются промышленными образцами. Другими словами исследование проводилось с целью определения рецептуры топлива, удовлетворяющего ГОСТ 52201-2004, при использовании промышленной продукции, а не лабораторных эталонов.

Температура расслоения измерялась на установке «Сапфир-МТК» с нижней границей температур до -70 °С. При подготовке промышленных образцов использовалась термокамера повышенного объема.

С целью определения закономерностей распределения температур расслоения в зависимости от содержания этанола и стабилизатора (ИПС), готовились бензо-этанольные смеси с содержанием этанола: 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 15,0; 17,5; 20,0 % от объема. В смеси добавляли ИПС в количествах 0,5; 1,0; 1,5; 3,5 % от объема бензо-этанольной смеси.

При измерении температуры расслоения смесей, содержащих бензин и этанол в соотношении 9:1 по объему (максимально допустимый ГОСТом) ИПС добавляли в количествах: 0,5; 1,0; 1,5; 3,5; 4,0; 5,0; 10,0 % от объема бензо-этанольной смеси.

Бензо-спиртовые смеси в количестве 100 мл помещали в пробирку диаметром 15 мм. Пробирку закрывали корковой пробкой с отверстием, в которое вставляли термометр для измерения температуры смеси. Пробирку помещали в центр резервуара с термометрической жидкостью. Пробирку смазывали с наружи глицерином для предотвращения обледенения, перемешивали содержимое и помещали в морозильную камеру.

При достижении температуры, близкой к ожидаемой температуре расслоения, пробирку вынимали из установки, взбалтывали и вновь помещали в холодильную камеру.

Пробирку выдерживали 3...4 минуты при ожидаемой температуре расслоения, вынимали из холодильной установки и визуально определяли наличие или отсутствие помутнения смеси.

При наличии помутнения устанавливали температуру на 1... 1,5 °С выше первоначальной, при отсутствии - на 1...1,5 °С ниже первоначальной и вновь выдерживали пробирку при этой температуре.

За температуру расслоения принимали середину интервала между заметным помутнением смеси и полной прозрачностью.

На основании данных исследования построены графики (рис. 2) на которых содержание компонентов указано в % массы.

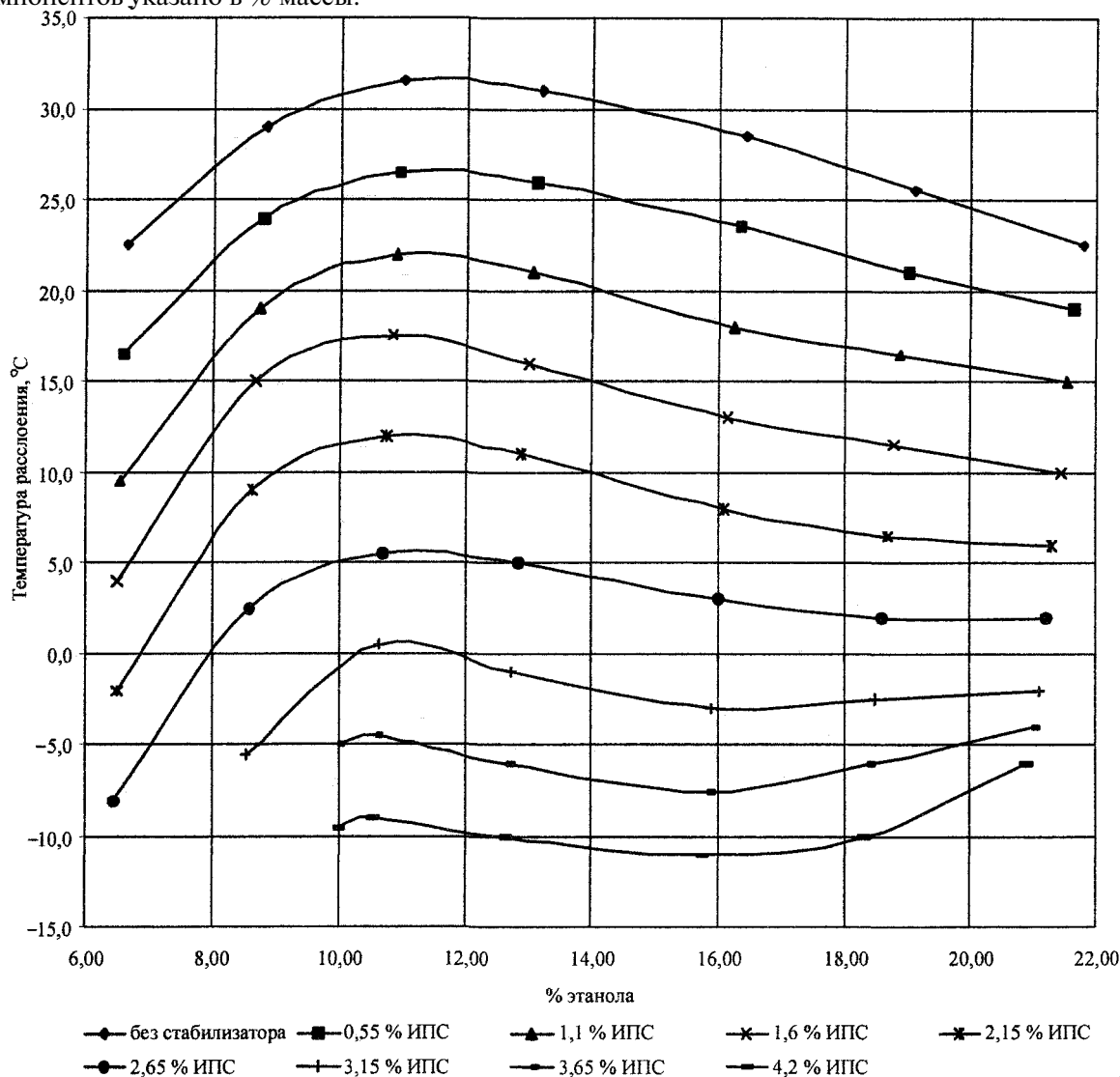


Рис. 2. Температуры расслоения бензо-спиртовых смесей с различным содержанием этанола и стабилизатора (ИПС)

Полученные данные позволяют выявить ряд закономерностей фазовой стабильности этанольных тогашв, стабилизированных ИПС.

При различных концентрациях стабилизатора бензо-спиртовые смеси с содержанием этанола 10... 12 % имеют максимальные температуры расслоения.

При уменьшении концентрации этанола менее 11 % независимо от концентрации стабилизатора происходит интенсивное улучшение фазовой стабильности. Эта область имеет наибольший практический интерес, учитывая требования ГОСТ 52201-2004.

При концентрации в бензанолах менее 11 % этанола для обеспечения фазовой стабильности при положительных температурах необходимо не более 3,15 % ИПС, а с повышением температуры эксплуатации необходимое количество стабилизатора уменьшается и при температурах более 30 °C обеспечивается фазовая стабильность без стабилизатора.

Фазовая стабильность не абсолютированных бензанолах при отрицательных температурах обеспечивается при относительно небольших добавках ИПС.

График, показанный на рис. 3, демонстрирует зависимость температуры расслоения бензо-спиртовой смеси с максимальным содержанием этанола, допускаемым ГОСТ 52201-2004, от содержания стабилизатора.

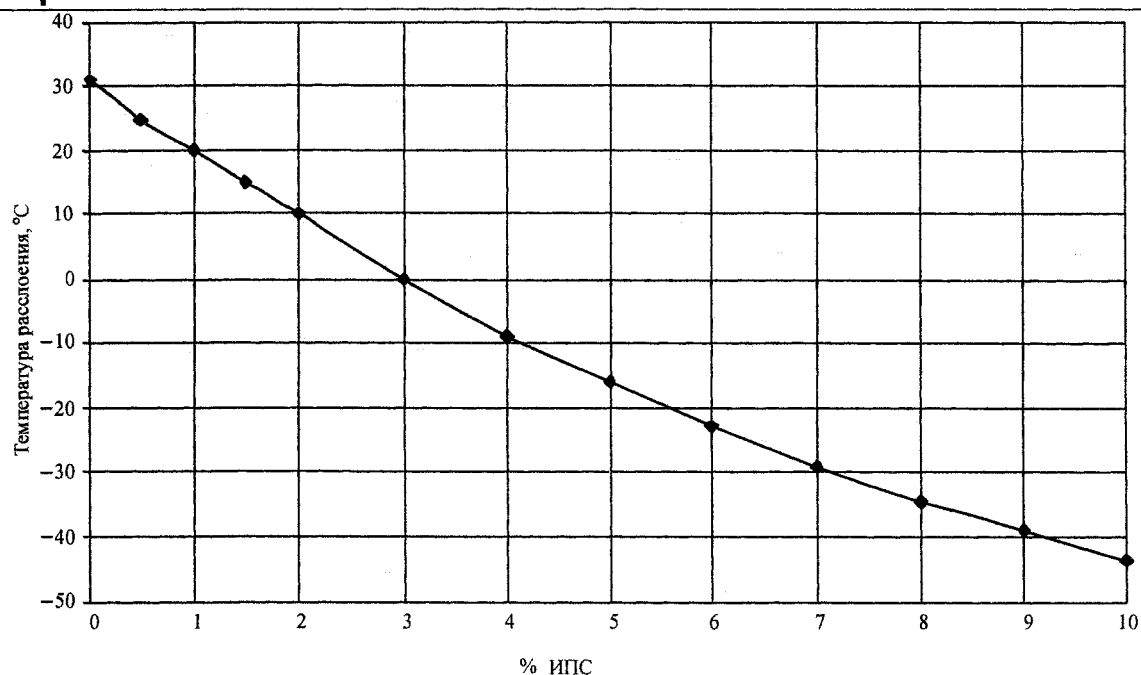


Рис. 3. Зависимость температуры расслоения спирто-бензиновых смесей, содержащих 10 % этанола от содержания изопропилового спирта (ИПС)

Результаты исследований физической стабильности бензино-этанольных смесей позволяют составить рецептуру летнего и зимнего видов композиционных бензинов с учетом необходимости сохранения мощностных показателей двигателя; сохранения запаса хода транспортных средств без увеличения объема топливного бака; стоимости и доступности спиртов; взаимозаменяемости традиционных и композитных бензинов; требуемые антидетонационные характеристики композиционных бензинов и других факторов.

Литература

1. Синьжосу, Лю. *Разработка высокооктановых топливных композиций: автореферат дис.канд. технич. наук/* Лю Синьжосу. - Уфа, 2004. - 24 с.
2. Папок, К.К. *Словарь по топливом, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям (химмотологический словарь)* /К.К. Папок, Н.А. Рагозин. -М.: Химия, 1975. - 392 с.
3. ГОСТ Р 25201-2004. *Топливо моторное этанольное для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. Бензолы.* - М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. -6 с.
4. Сарафанов, А.С *Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства.* Ассортимент/А.С Сарафанов, А.И. Ушаков, КВ. Чечкенов. - СПб.: НПИКЦ, 2002. -264 с.