

А.М. БУТЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.О. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
М.А. БЛІНКОВ, студ., ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків,
О.Л. СІНЧЕСКУЛ, канд. техн. наук, ас., НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ОБРОБКИ МАЛОПОЛЯРНИХ РІДИН НА СТУПЕНЬ ЇХ ЗНЕВОДНЕННЯ

Стаття містить аналіз процесу утворення кристалогідратів, у результаті якого сіль зневоджує етанол. Доведена залежність швидкості утворення кристалогідратів від концентрації води в етанолі. Пропонується для зневоднення етанолу використовувати такі солі, які практично не зазнають гідролізу, і не розчиняються в ньому.

Ключові слова: адсорбент, етанол, кристалогідрат, вода, обробка.

Вступ. У теперішній час у зв'язку із загостренням питання щодо вартості моторного палива неабиякої актуальності набувають роботи, спрямовані на пошук альтернативних енергоносіїв. Одним з таких напрямків є заміна суто вуглеводневого палива на частково оксигенатне, тобто паливо, яке поряд з вуглеводнями містять і спирти, найчастіше – етанол. Останній нерідко називають біопаливом, оскільки C_2H_5OH , на відміну від вуглеводнів, є поновлюваним видом палива [1]. Однак існують певні труднощі стосовно його використання, які пов'язані з тим, що етанол містить воду з об'ємною часткою не менше 4 %. У зв'язку з цим стає неможливим утворення істинних розчинів спирту з вуглеводневою складовою палива, особливо за низьких температур.

Аналіз літературних джерел вказує на те, що для вирішення цієї проблеми по зневодненню етанолу застосовують декілька заходів, а саме: використання молекулярних сит, азеотропну перегонку з бензолом, випаровування води крізь мембрану, яка не пропускає молекули спирту, або застосування вакууму, а також використання твердих адсорбентів, таких як CaO , K_2CO_3 , та ін [2, 3, 4].

Однак при взаємодії зазначених реагентів з водою можливе забруднення етанолу такими продуктами, як наприклад, $Ca(OH)_2$, KOH . Наявність вказаних сполук у паливі спричиняє корозію внутрішньої поверхні елементів паливної системи та головки блоку циліндрів двигуна. Крім того наведені вище гідроксиди сприяють утворенню нагару в камері згорання.

© А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, М.А. Блінков, О.Л. Сінческул, 2014

Тому метою цієї роботи є розробка складу таких твердих реагентів, що дозволяють скоротити число технологічних операцій і звести до мінімуму забруднення етанолу, а отже, і палива, отриманого на його основі, речовинами, що утворюють нагар.

Зневоднення твердими адсорбентами, які не забруднюють етанол лугом, можливо солями, здатними утворювати кристалогідрати з водою, але без утворення лугів внаслідок їх гідролізу. Слід відмітити, що деякі з них ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) при подальшому гідролізі можуть утворювати кислоти, які також легко розчиняються в етанолі. А їх наявність в паливі неминуче призведе до корозії елементів двигуна, тому подібні реагенти є неприйнятними.

Як відомо, кристалогідрати утворюються в тих випадках, коли енергія зв'язку катіона в сполуці більша, ніж зв'язок в ній з аніоном, тому появі кристалогідратів сприяє катіон. При контакті зневодненої солі з молекулами води, зв'язок з яким у катіона сильніший, ніж з аніоном, утворюється нова кристалічна ґратка, в яку вже включені кристалізаційні молекули H_2O . При цьому виділяється енергія, що дорівнює різниці утворення нових зв'язків у кристалі мінус різниця розриву зв'язку між катіоном і аніоном [5]. З цієї причини реакція утворення кристалогідрату завжди екзотермічна і перебігає самовільно. Швидкість утворення кристалогідрату в ідеальних умовах дорівнює швидкості утворення центрів кристалізації, тобто фактично швидкості самої хімічної реакції [6]. В умовах же, які відрізняються від ідеальних, процес утворення кристалогідрату буде протікати з іншою швидкістю, крім того, відомі адсорбенти здатні утворювати декілька кристалогідратів з різним числом молекул води. Таким чином, вивчення залежності часу обробки водовмісного етанолу з метою його зневоднення безводними солями є актуальним.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. Відомо, що багато кристалічних речовин, зокрема, натрієвих солей ортофосфорної кислоти здатні утворювати кілька кристалогідратів різних складів. Так, натрій дигідроортофосфат утворює кристалогідрат з одним або двома молями води, натрій гідроортофосфат, в свою чергу дає кристалогідрати з двома, сімома або дванадцятьма молекулами води, натрій ортофосфат може утворити кристалогідрат з вісьмома, десятьма або дванадцятьма молями води. Отже процес може відбуватися з утворенням кристалогідратів різних складів, з більшою або меншою кількістю кристалізаційної води [7].

Що стосується термічного розкладання, або зневоднення кристалогідратів, то це багатостадійний та послідовний процес.

При цьому кількість стадій відокремлення молекул води відповідає кількості стадій його утворення [8].

Аналіз літературних даних, зокрема, дослідження появи кристалогідратів натрій ортофосфатов різним рівнем заміщення йонів натрію, показує, що утворенню кристаллогідратів завжди передує утворення їх перенасиченого розчину. Склад і кристалічна будова кристаллогідратів залежить від ступеня пересичення розчину. Важливим є вплив і інших чинників: так, зниження температури розчину дозволяє збільшити його в'язкість, підвищити гідратну спроможність рівноважних з розчином кристалогідратів із одночасним зменшенням допустимого пересичення розчину.

Отже, існує можливість підібрати такі умови зневоднення етанолу, за яких зв'язується різна кількість води в кристалогідрати з різним числом молекул води. Якщо етанол сильно розведений, то його зневоднення твердими адсорбентами стає неактуальним, внаслідок того, що простою перегонкою можна довести його концентрацію до 95,6 % (азеотропний етанол) [9, 10].

Подальше ж зневоднення твердими адсорбентами може дати різні результати, залежно від того, який адсорбент використовується, і кристалогідрати якого складу утворюються. Таким чином, завданням даного дослідження є визначення впливу часу і концентрації етанолу на процес утворення кристалогідратів та встановлення числа зв'язаних молекул води.

Цілі і завдання дослідження. У зв'язку із зазначеними вище проблемами, метою даної роботи був підбір оптимальних умов для зневоднення етанолу для утворення такого кристалогідрату, який би мав максимальну кількість молекул води в собі. Найважливішим завданням було дослідження взаємозв'язку тривалості з кінцевою концентрацією етанолу. Через те, що в різних умовах можливе утворення кристалогідратів різних складів.

Експериментальні дані та їх обробка. Серед широко відомих твердих адсорбентів для зневоднення етилового спирту, як вже було зазначено раніше, найбільш відомі такі речовини як кальцій оксид або калій карбонат [11]. Кальцій оксид при взаємодії з водою утворює луг, а не кристалогідрат. А калій карбонат утворює два кристалогідрати, зв'язуючи 1,5 або 2 моль води. Якщо вони утворюються поетапно то експериментально їх розрізнити, ґрунтуючись на концентрації отриманого етанолу, вельми проблематично.

Тому при експерименті був здійснений пошук адсорбенту, здатного поетапно утворювати кілька кристалогідратів з досить великою різницею приєднаних молекул води. Був обраний натрій гідроортофосфат, здатний утво-

рювати дигідрат, гептагідрат і додекагідрат послідовно. Для зневоднення використовували етанол з об'ємною часткою спирту 80 %.

Для визначення отриманої об'ємної частки етанолу застосовували метод кулонометричного титрування, тобто метод К. Фішера, за допомогою якого здійснювали оцінку залишку в ньому об'ємної частки води. Зневоднення дослідного зразка проводили використовуючи безводний натрій гідроортофосфат.

Для кожного вимірювання брали 50 см³ етанолу і 15 г зневодненого натрій гідроортофосфату. Зазначена маса адсорбенту теоретично достатня для повного зневоднення зразка внаслідок утворення гепта- або додекагідрату. Утворений при цьому дигідрат натрій гідроортофосфату призводить до неповного зневоднення етанолу. Температуру при проведенні експерименту підтримували на рівні в 20 °С, щоб уникнути зміни густини етанолу, яка може призвести до помилкових результатів експерименту.

Результати залежності концентрації етилового спирту від часу зображені на рис. 1.

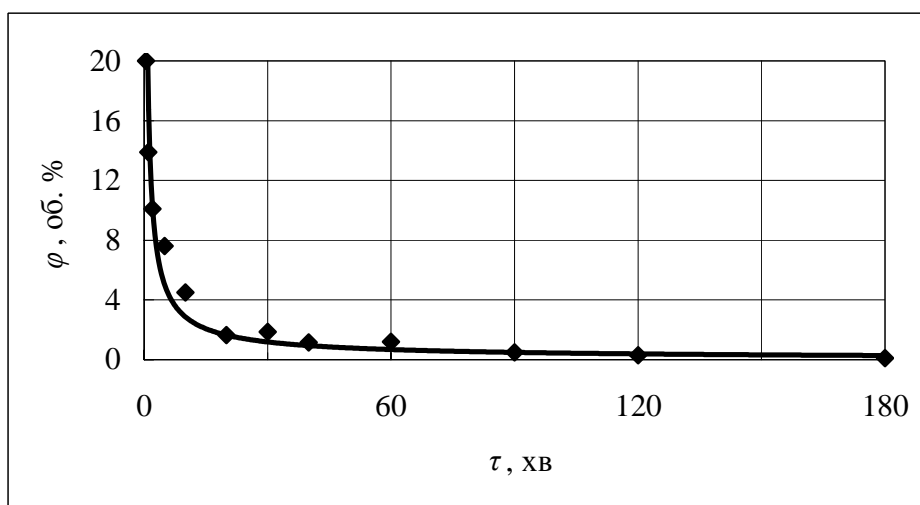


Рисунок – Залежність об'ємної частки етилового спирту від часу обробки

Математична обробка експериментальних даних дозволила встановити аналітичну вигляд наведеної кривої з величиною достовірності 0,92:

$$\varphi = A \cdot \tau^{-b},$$

де φ – об'ємна частка етилового спирту, %; τ – тривалість обробки, хв; A – константа, яка залежить від природи адсорбенту і дорівнює 18,4; b – константа, яка залежить від температури проведення процесу і дорівнює 0,8.

Оскільки натрій гідроортофосфат в етанолі не розчиняється, і не здатний з ним взаємодіяти, то весь адсорбент утворює з водою спочатку пересичений розчин, а потім і кристалогідрати. Зміна об'ємної залишкової частки води вказує на склад утвореного кристалогідрату та на послідовність процесу зневоднення.

Після початку експерименту було проведено безперервний аналіз залишкового вмісту води. Результати показали, що швидкість зневоднення, згідно з наведеним графіком не носить лінійний характер, і у перші десять хвилин процес триває з великою швидкістю і далі поступово уповільнюється, асимптотично наближуючись до нульового значення об'ємної частки. Через три години густина етанолу склала $0,79 \text{ г/см}^3$, що відповідає об'ємній частці $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ понад 99,9 %.

Висновки.

За допомогою проведених експериментів встановлено, що в процесі зневоднення етанолу перебігає послідовне утворення кристалогідратів різного ступеня насиченості водою, тому при зневодненні етанолу спостерігається три «хвили», протягом яких ступінь зневоднення збільшується, що відповідає утворенню кристалогідратів з більшим числом молей води.

Список літератури: 1. Поконова Ю.В. Альтернативные топлива (заменители нефтяных топлив, биогаз) / Ю.В. Поконова. – С.-Пб.: Радуга, 2011. – 32 с. 2. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта / В.Н. Стабников. – М.: Пищевая промышленность, 1969. – 116 с. 3. Яровенко В.Л. Технология спирта / [В.Л. Яровенко, В.А. Маринченко, В.А. Смирнов и др.]. – М.: Колос, 1999. – 464 с. 4. Wang Y.A. Sclerotherapy of voluminous venous malformation in head and neck with absolute ethanol under digital subtraction angiography guidance / [Y.A. Wang, J.W. Zheng, H.G. Zhu et al.] // Phlebology. – 2010. – № 25. – P. 138 – 144. 5. Золотов Ю.А. Школьная энциклопедия. Химия / Ю.А. Золотов – М.: Дрофа, 2003. – 175 с. 6. Яблонский Г.С. Кинетические модели каталитических реакций / Г.С. Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань. – Новосибирск: Наука (Сиб. отделение), 1983. – 255 с. 7. Трифонов Д.Н. Энциклопедический словарь юного химика / Д.Н. Трифонов. – М.: Педагогика-Пресс, 1999. – 76 с. 8. Никандров М.И. Исследование кристаллизации одно- двух- и трёхзамещённых фосфатов натрия / М.И. Никандров, И.С. Никандров, Ю.В. Краснов // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2010. – С. 249 – 254. 9. Птицина О.А. Лабораторные работы по органическому синтезу / [О.А. Птицина, Н.В. Куплетская, В.К. Тимофеева и тд.]. – М.: Просвещение, 1979. – 256 с. 10. Волинский Н.П. Абсолютирование этилового спирта / Н.П. Волинский, С.Е. Шевченко, А.И. Нехаев // Журнал общей химии. – 2009. – № 79. – С. 336 – 337. 11. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 132 с.

References: 1. Pokonova Y.V. Alternative fuels (substitutes of petroleum fuels, biogas) / Y.V. Pokonova. – St.-Pbiterburg: Raduga, 2011. – 32 p. 2. Stabnikov V.N. Ethanol distillation and rectification / V.N. Stabnikov. – Moscow: Food industry, 1969. – 116 p. 3. Yarovenko V.L. Ethanol manufacturing /

[V.L. Yarovenko, B.A. Marinchenko, B.A. Smirnov et al.]. – Moscow: Kolos, 1999. – 464 p. **4.** Wang Y.A. Sclerotherapy of voluminous venous malformation in head and neck with absolute ethanol under digital subtraction angiography guidance / [Y.A. Wang, J.W. Zheng, H.G. Zhu et al.] // Phlebology. – 2010. – № 25. – P. 138 – 144. **5.** Zolotov Y.A. School encyclopaedia. Chemistry / Y.A. Zolotov. – Moscow: Drofa, 2003. – 175 p. **6.** Yablonsky G.S. Kinetic models of catalytic reactions / G.S. Yablonsky, V.I. Bykov, A.N. Gorban. – Novosibirsk: Nauka (Sib. department), 1983. – 255 p. **7.** Trifonov D.N. Encyclopaedic dictionary of young chemist / D.N. Trifonov. – Moscow: Pedagogica-Press, 1999. – 76 p. **8.** Nikandrov M.I. Crystallization research of mono-, bi-, triple-substituted sodium phosphates / M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov, Y.V. Krasnov // Scientific works NSTU named after R.E. Alexeev. – 2010. – P. 249 – 254. **9.** Ptytsina O.A. Laboratory works of organic synthesis / [O.A. Ptytsina, H.V. Kupletsky, V.K. Timofeeva et al.]. – Moscow: Prosveschenie, 1979. – 256 p. **10.** Volynsky N.P. Ethanol dehydrating / N.P. Volynsky, S.E. Shevchenko, A.I. Nehaev // Magazine of general chemistry. – 2009. – № 79. – P. 336 – 337. **11.** Horonovsky I.T. Short reference book on chemistry / I.T. Horonovsky, Y.P. Nazarenko, E.F. Nekryach. – Kiev.: Naukova dumka, 1987. – 132 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 23.05.2014

УДК 661.635

Вплив тривалості обробки малополярних рідин на ступень їх зневоднення / А.М. БУТЕНКО, В.О. ЛОБОЙКО, М.А. БЛІНКОВ, А.Л. СИНЧЕСКУЛ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 32 – 37. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Стаття содержит анализ процесса образования кристаллогидратов, в результате которого соль обезвоживает этанол. Показана зависимость скорости образования кристаллогидратов от концентрации воды в этаноле. Предлагается для обезвоживания этанола использовать такие соли, которые практически не подвергаются гидролизу и не растворяются в нём.

Ключевые слова: адсорбент, этанол, кристаллогидрат, вода, обработка.

UDC 661.635

A duration treatment influence of low-polarity liquids on their dehydration degree / А.М. БУТЕНКО, В.О. ЛОБОЙКО, М.А. БЛІНКОВ, А.Л. СИНЧЕСКУЛ // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 32 – 37. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

This article contains an analysis of the crystalline hydrates formation, in which salt dehydrate ethanol. The dependence of the crystalline hydrates formation velocity on water concentration in ethanol is shown. It is proposed to use such salts to dehydrate ethanol which are not subjected to hydrolyze and do not dissolve in ethanol.

Keywords: adsorbent, ethanol, crystalline hydrate, water, treatment.