

цинку, одержаний пероксидний олігомер, що містить, з одного боку, молекули пероксидні, а з іншого, епоксидні групи. Наявність функціональних груп (пероксидних і епоксидних) у синтезованому олігомері підтверджено хімічними методами аналізу. Вивчено вплив температури й тривалості процесу на вміст епоксидних груп, активного кисню та молекулярної маси у модифікованому продукті.

1. А.С. 455979 СССР МКИ С 08Д30/04. Способ получения модифицированных эпоксидных смол / В.А. Пучин, М.Н. Братычак, Г.И. Елагин / опубл. 05.01.1975. Бюл. №1. – С. 56. 2. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В. Химическое модифицирование эпоксидных смол трет-бутилгидропероксидом // Укр. хим. журн. – 1983. – т.47 – №8. – С. 878–882. 3. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Бычков В.А., Пучин В.А. Химическое модифицирование эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом в присутствии эфирата трехфтористого бора // Укр. хим. журн. – 1988. – Т.54 – №2. – С.211–215. 4. Базиляк Л.И., Медведевских Ю.Г., Братычак М.Н. Химическая модификация диановой эпоксидной смолы ЭД-22 гидропероксидами в присутствии четвертичных аммониевых солей. // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67. – №11. – С. 58–63. 5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Гевусь О.І., Кінаш Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl<sub>2</sub>// Укр. хім. журн. – 2005. – № 5. – Т. 71. – С. 50–54. 6. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Намеснік Я., Кронідовська А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Укр. хім. журн. – 2006. – № 7. – Т. 72. – С. 58–63.

УДК 543062:661.185.1

М. Пачуський\*, О.Б. Гринишин\*\*, А. Стипупковський\*,  
Т. Вішнєвський\*, М. Щавінський\*

\* Варшавська політехніка, Інститут хімії, Плоцьк, Польща

\*\*Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ ВОДИ У ВУГЛЕВОДНЯХ. II. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У БЕНЗИНАХ

© Пачуський М., Гринишин О.Б., Стипупковський А., Вішнєвський Т., Щавінський М., 2007

Наведено результати експериментальних досліджень щодо впливу введення поверхнево-активних речовин до різних типів автомобільних бензинів з метою запобігання виділення з них води або льоду. Запропоновано варіанти використання обводнених бензинів та бензинів, що містять біоетанол.

The work deals with the experimental results concerning effect of surface-active compounds introduction into different sorts of automobile fuels with the aim of water or ice removing. Different applications of anhydrous gasoline and gasoline containing bioethanol have been suggested.

**Постановка проблеми.** Вміст води в товарних автомобільних бензинах, що переважає розчинну здатність, спричиняє помутніння палива, а взимку – випадання кристалів льоду. Вода спричиняє корозію металів та створює загрозу розмноження мікроорганізмів у паливі. У біопаливах, що містять етанол, вода може виділятися у вигляді окремої фази. Зв'язування вільної (диспергованої) води введенням у бензини додатків знижує їх мутність, запобігає корозії, кристалізації води та розмноженню мікроорганізмів у бензині. У бензинах, що містять етанол, стабілізатор знижує температуру розділення фаз. Отже, солубілізація води в бензинах є одним з методів забезпечення їхньої високої якості.

**Мета роботи** – приховування води, диспергованої в бензинах, за допомогою поверхнево-активних речовин (сурфактантів) так, щоб бензини залишалися однорідними та прозорими навіть при температурах, нижчих, ніж  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Обводнення автомобільних бензинів може відбуватися як внаслідок їх виготовлення на нафтопереробних заводах, так і під час зберігання та транспортування. Вода може потрапити в бензин під час розділення в ректифікаційних колонах, які працюють з введенням водяної пари. Кількість води в цьому разі є невеликою і відповідає розчинності води у вуглеводнях при температурі конкретного технологічного процесу. Розчинність води в бензинових фракціях залежить від їх вуглеводневого складу, особливо від вмісту в них ароматичних вуглеводнів. Чим легшою є вуглеводнева фракція і чим вища температура, тим вищою є розчинність води у вуглеводнях (рис. 1). Вміст води в основних компонентах товарних бензинів наведений в табл. 1.

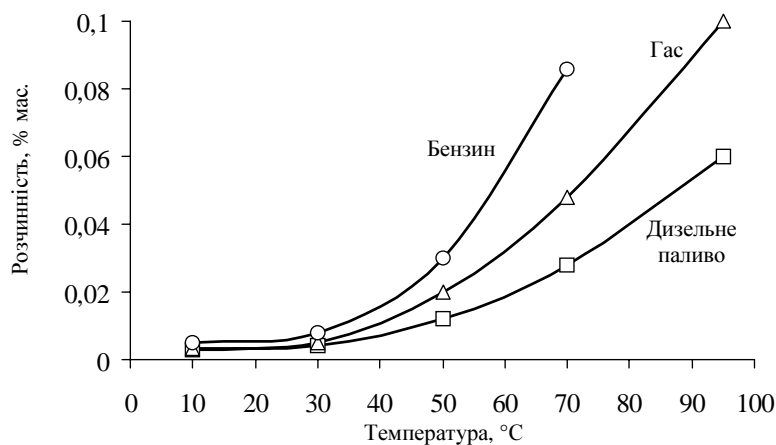


Рис. 1. Розчинність води в різних нафтових дистилатах в залежності від температури

Таблиця 1

#### Вміст води в основних компонентах бензинів

Компонент бензину	Вміст води, ppm
Прямогонний бензин	53
Реформат	45
Крекінг-бензин	120

Значно більша кількість води вноситься в бензини з оксигенатами, особливо з спиртами. Етанол, що виділяють методом ректифікації, містить до 5 % води і вимагає подальшого зневоднення за допомогою азеотропної перегонки, адсорбції на молекулярних ситах тощо. Під час зберігання та транспортування бензину вода може потрапити до нього через нещільності в резервуарах та цистернах. Крім цього волога потрапляє до резервуарів разом з повітрям під час “дихання” та конденсується на його стінках. Незначна кількість вологи переходить у бензин з повітря та розчиняється в ньому [2]. Цьому явищу сприяє наявність в бензинах кисневмісних сполук, особливо спиртів, що підвищують гігроскопічність бензинів.

Ступінь обводнення бензину в резервуарі залежить від низки чинників і відбувається згідно з схемою (рис. 2): 1 – розчинення води в паливі (обводнення палива); 2 – підвищення дисперсності; 3 – флокуляція, коалесценція; 4 – седиментація; 5 – емульгування краплин води з придонної водяної фази; 6 – розчинення краплин води в паливі; 7 – перехід води з придонного шару в об’єм палива; 8 – евапорація води (зневоднення палива).

Внаслідок седиментації краплин води на дні резервуара утворюється шар води, яку періодично дренують. Досліджено проби дренажної води з резервуарів, в яких зберігаються різні компоненти бензинів та товарні бензини. Результати досліджень наведені в табл. 2.

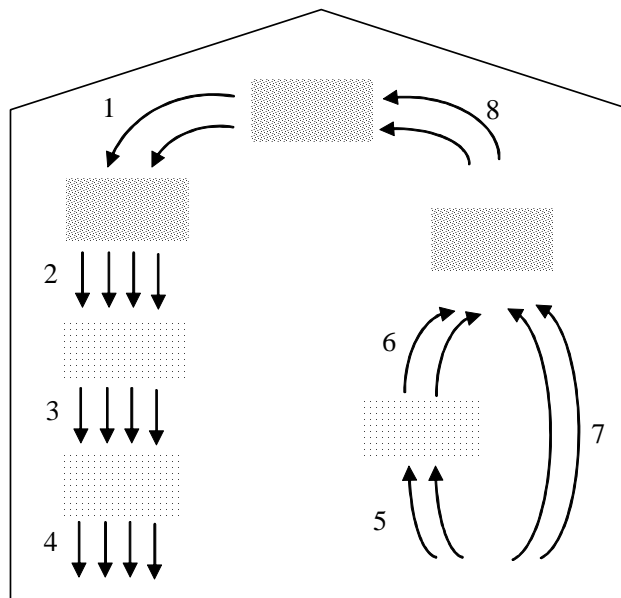


Рис. 2. Схема обігу води в резервуарі

Таблиця 2

### Характеристика дренажних вод з бензинових резервуарів

Бензин або компонент бензину	pH	Вміст кисню, мг O <sub>2</sub> / л
Неетильований бензин ES-95	10,02	27,00
Базовий бензин ВВ-94	9,86	12,57
Прямогонний бензин	8,75	7,80
Реформат	3,88	2,55
Крекінг-бензин	11,20	13,20

Лужні властивості водяної фази, виділеної з крекінг-бензину пов'язані з наявністю певної кількості їдкого натру з блока Мерокс. Підвищена кислотність реформату зумовлена властивостями каталізатора процесу риформінгу. Істотна відмінність у властивостях між ВВ-94 і ES-95 зумовлена додаванням до останнього метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ), який значно краще розчиняється у водяній фазі, ніж вуглеводні. Це підтверджується результатами, наведеними в табл. 3, де показано різницю вмісту активного кисню у водяній фазі, відділеній від бензинів з різним вмістом МТБЕ.

Таблиця 3

### Вміст активного кисню у водяній фазі, відділеній від різних бензинів

Вода з бензину	Вміст МТБЕ, % об.	Вміст активного кисню, мг O <sub>2</sub> / л
А	0	3,10
В	5,5	9,60
С	11,0	12,90

Наявність води в автомобільних бензинах є причиною цілої низки негативних явищ, які погіршують їх експлуатаційні властивості. У разі охолодження бензинів, що містять воду, утворюється водяна дисперсія і бензин мутніє. Подальше зниження температури призводить до утворення кристаликів льоду, що осідають на фільтрі і перешкоджають нормальному рухові бензину по паливній системі двигуна. Ця проблема не настільки актуальна для бензинів, що містять спирти або етери, оскільки вони, розчиняючись у воді, значно знижують температуру помутніння бензинів. Вода, що знаходиться у вигляді краплинок, може стати причиною корозії металів, внаслідок чого руйнуються металічні поверхні, а паливо забруднюється продуктами корозії. Вода

також може стати причиною розвитку мікроорганізмів в паливі, що спричиняє біокорозію, утворення осадів та шламів, руйнування присадок до бензинів.

Наявність в бензинах оксигенатів, особливо спиртів, є причиною загострення проблеми обводнення палива. Додавання до бензинів 5 % етанолу спричиняє зростання розчинності води до 3000–3500 ppm. При зниженні температури сумішевого бензину зменшується взаємна розчинність компонентів, що зумовлює утворення двох фаз (шарів). Верхня фаза складається з бензину та невеликої кількості етанолу, а нижня – з води, в якій розчинено до 75 % етанолу та незначна кількість вуглеводнів (в основному ароматичних). Це явище є результатом обмеженої розчинності етанолу в бензині та необмеженою його розчинністю у воді [3, 4]. Бензинова фаза, що знаходиться в рівновазі з водяно-спиртовою фазою, характеризується пониженим октановим числом, що спричиняє детонацію під час її спалювання у двигунах. У разі попадання водяно-спиртової фази у камеру згоряння може стати причиною припинення роботи двигуна.

У разі наявності в бензинах етерів такого явища не спостерігається. Розчинність етерів у воді є обмеженою, а кількість утвореної водяної фази є настільки малою, що вона залишається в об'ємі палива у вигляді краплинок і практично не осідає [3].

Одним з варіантів запобігання появі так званої “вільної” води є додавання до бензинів поверхнево-активних речовин, які змінюють поверхневий натяг на межі розділення фаз вода-вуглеводні. Солюбілізація води в бензинах може забезпечуватися трьома способами: внаслідок утворення стабільної мікроемульсії, зв'язування води в міцелах ПАВ та приєднанні окремих молекул води до гідрофільних молекул сурфактанта. Перший спосіб є актуальним за наявності у бензині значної кількості води (до декількох відсотків). Він, як і другий спосіб, вимагає високої концентрації ПАВ. У разі бензинів, що містять технологічні кількості води, необхідно використовувати третій спосіб зв'язування води поверхнево-активними речовинами. Він вимагає використання незначної кількості додатків.

**Методики досліджень.** Пробу бензину в кількості 5 мл прокачували з постійною швидкістю через холодильник і подавали у проточну кювету. Холодоагент, що проходив через холодильник, охолоджували від температури навколишнього середовища до  $-30^{\circ}\text{C}$  з сталою швидкістю. Покази приладу для визначення мутності бензину фіксували через кожний градус зниження температури (аж до  $-25^{\circ}$ ). Після припинення подачі холодоагенту бензин поступово нагрівався і при цьому також фіксували його мутність (рис. 3).

Мутність проби обводненого бензину під час охолодження спочатку є невеликою. Однак під час досягнення певної температури вона різко зростає. Причиною зростання є конденсація води, що знаходиться в бензині, та утворення краплин води, рівномірно розподілених в об'ємі бензину. У разі нижчих температур зростання мутності пов'язане з утворенням кристаликів льоду.

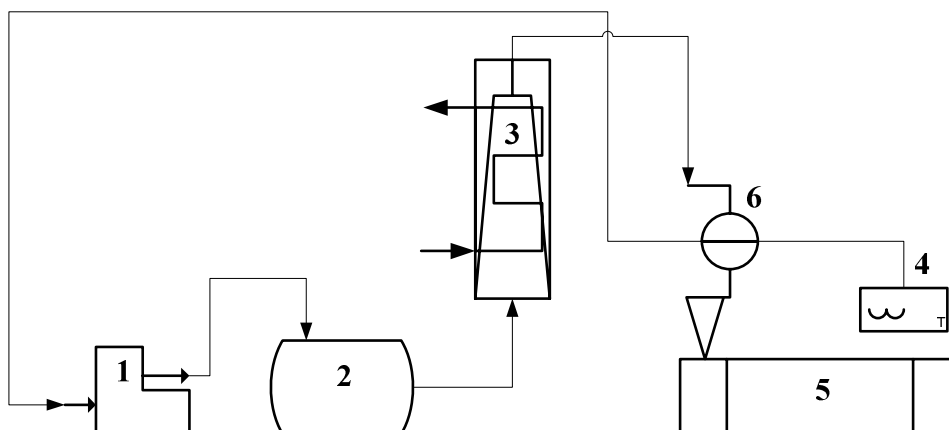


Рис. 3. Лабораторна установка для турбодиметричних вимірювань у потоці  
1 – перистальтичний насос; 2 – смісць з бензином; 3 – холодильник; 4 – термометр;  
5 – мутномір Nash 2100 AN; 6 – заміррювальна кювета

Температура, при якій спостерігається різке зростання мутності, свідчить про схильність палива до виділення води у вигляді окремої фази. Величина мутності при нижчих температурах вказує на кількість води та ступені дисперсності виділеної фази – води або льоду.

Основним параметром, що характеризує забруднення стоків, утворених під час компаундування бензинів є величина хімічного вмісту кисню (ChZT). Цей показник визначали за біхроматною методикою PN-74/C-04578, що полягає у визначенні кількості міліграмів  $K_2Cr_2O_7$  в перерахунку на  $O_2$ , який витрачається на окиснення зв'язків аналізованого потоку. Реакцію окиснення проводили в середовищі сірчаної кислоти та сульфату аргентуму як каталізатора.

Для визначення температури розділення фаз (TRF) використовували методику додатка №1 до PN-EN-228:199 – “неетильовані бензини”, аналогічну до норми ISO, що описує визначення температури помутніння нафтових палив.

Вважається, що сурфактанти (ПАВ), які використовують для солюбілізації води, повинні добре розчинятися у бензині, а при кімнатній температурі утворювати 10%-й розчин у толуолі. Для проведення досліджень використовували іоногенні та неіоногенні ПАВ польського виробництва, випущені на ZCh Rokita S.A. Досліджено розчинність вибраних речовин у вуглеводнях, які відображають групові складники автомобільних бензинів. Приймаючи, що середня молекулярна маса бензинів становить близько 100, представниками групових складників в цій роботі було вибрано:

- толуол – ароматичний вуглеводень;
- н-гептан – н-парафіновий вуглеводень;
- ізо-октан – ізо-парафіновий вуглеводень;
- метилциклогексан – нафтенний вуглеводень.

Додатки до бензинів досліджували в:

- суміші вуглеводнів, подібній до базового бензину (32,1 % толуолу; 14,6 % н-гептану; 42,1 % ізо-октану; 11,2 % метилциклогексану) (BB);
- високооктановому бензині, що містить 2,8 % етилтретбутилового етеру (BE);
- бензині, що містить 4,5 % біоетанолу (BA);
- товарному бензині, що містить пакет присадок (BH).

Стосовно вищезгаданих сумішей досліджували вплив додатково введеної води.

**Обговорення результатів експериментів.** Для проведення досліджень щодо розчинності в толуолі випробувано понад 40 поверхнево-активних речовин, а саме:

- 10 оксиетильованих вищих спиртів;
- 10 кополімерів оксиду етилену та оксиду пропілену;
- 5 оксиетильованих алкілфенолів;
- 5 похідних вищих амінів та амідів;
- 5 похідних сорбітолу;
- 4 іоногенні ПАВ.

Враховуючи розчинність в толуолі та воді, для подальших досліджень було вибрано неіоногенні ПАВ Rokanol L10 і Rokopol 30p27. Для порівняння для досліджень також використовували польський аналог ПАВ Rokopol – Poloxamer L-64.

Проведені дослідження показали, що ці додатки в кількості 10 %мас. серед усіх досліджуваних вуглеводнів та сумішей найкраще розчиняються у толуолі. Для усіх досліджуваних розчинів на підставі лише вимірювання мутності не можна однозначно визначити критичної концентрації міцеляції сурфактантів (показник СМС). Наприклад в розчині Rokopol – BB мутність постійно зростає з збільшенням концентрації додатка (рис. 4). Такий характер залежності спостерігається для всіх досліджуваних ПАВ. Він вказує, що показник СМ знаходиться поза межами досліджуваних концентрацій додатків у сумішах (0,05–1,0 %). Звідси випливає, що якщо вміст ПАВ, достатній для солюбілізації незначної кількості води, буде менший, ніж СМС, то зв'язування води відбувається поодинокими його молекулами.

Внаслідок досліджень встановлено, що розчинність польського та імпортованого кополімеру оксидів етилену та пропілену (Rokopol і L-64) в розчинниках різної полярності дуже схожа (рис.5). Найнижча мутність виявлена в розчині додатків з бензином, до якого

додали ЕТБЕ. Наявність у бензині етилового спирту зменшує розчинність до рівня, близького до толуолу. Цікавим є те, що наявність додаткової кількості води (250 ppm) не підвищує мутності розчинів.

Значно гіршу розчинність мають оксигетильовані вищі спирти, при цьому найнижчу мутність мають їхні розчини в толуолі та бензині з біоетанолом. У цьому разі вода збільшує мутність розчинів.

Варто відмітити, що усі зареєстровані величини мутності, що описують розчинність сурфактантів у кількості 500 ppm, є нижчими, ніж 3 NTU, тобто не визначається неозброєним оком. Тобто усі отримані розчини є візуально прозорими.

У разі, коли в бензинах з етанолом міститься 0,83 % мас. води, необхідно вживати допоміжних заходів. Кожен з досліджуваних додатків може запобігати помутнінню такого палива, але вміст їх повинен становити близько 1 % мас. (рис. 6).

Визначення зміни мутності товарних бензинів (ES – неетильований бензин з добавкою етерів) при зниженні температури дозволяє встановити оптимальну кількість додатка, що зв'язує воду. Обводнений неетильований бензин для забезпечення прозорості при від'ємних температурах вимагає додавання 150 ppm додатка (Aq), що є сумішшю досліджуваних сурфактантів (рис. 7).

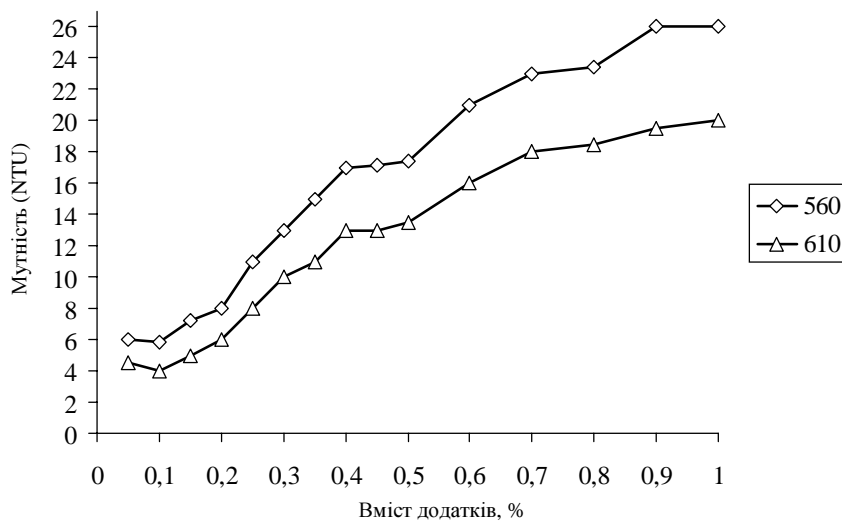


Рис. 4. Залежність мутності бензину від вмісту Rokopol 30p27 в суміші вуглеводнів, наближеній до складу прямогонного бензину (довжина хвилі світла 560 і 610 нм)

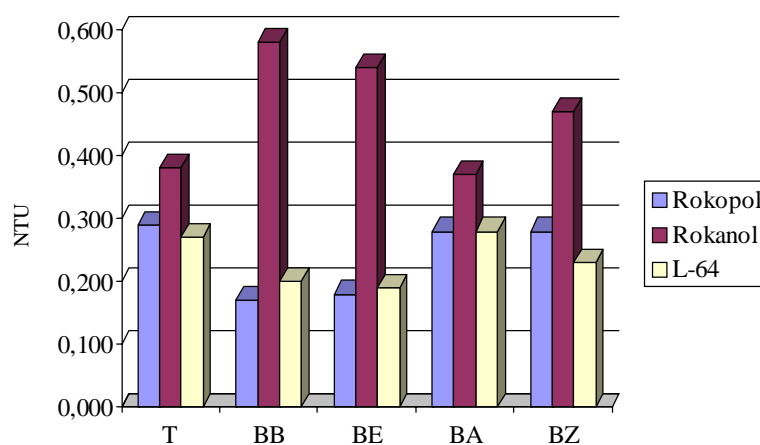


Рис. 5. Порівняння мутності досліджуваних розчинів при вмісті додатків 0,05 % мас. (500 ppm)

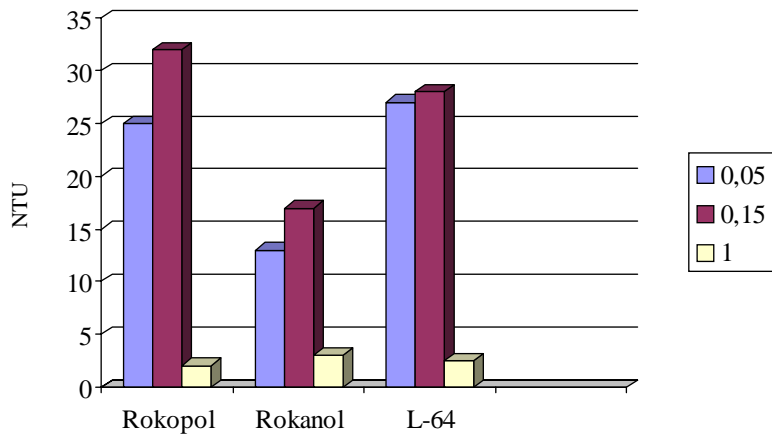


Рис. 6. Вплив типу та вмісту додатків на мутність бензину з додаванням етерів та біокомпонентом (вміст води – 0,83 % мас.)

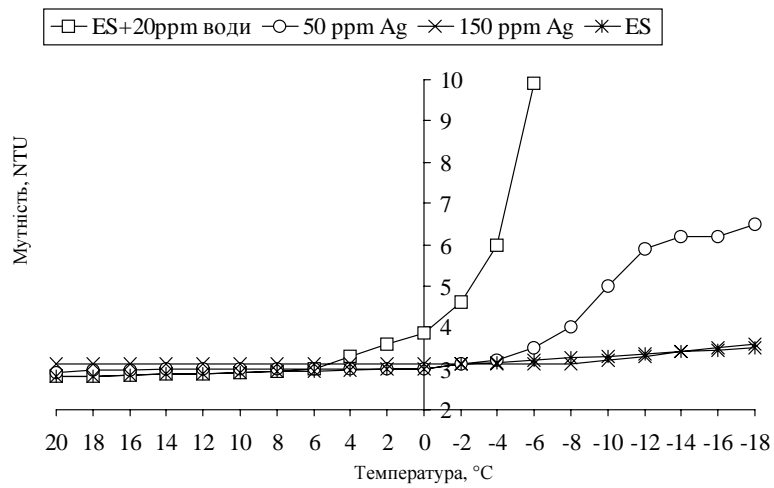


Рис. 7. Мутність бензину ES-95 з комплексним додатком для солюбілізації води

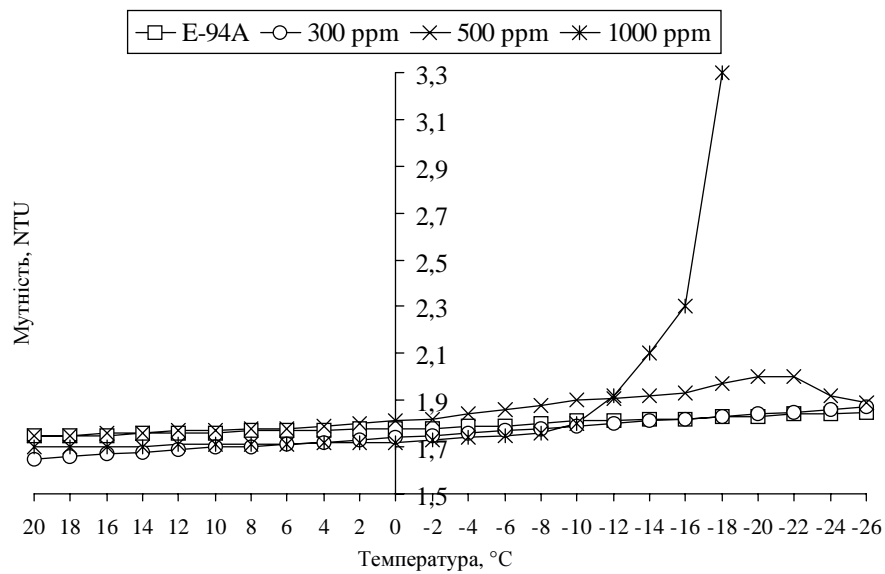


Рис. 8. Мутність бензину E-94A з додаванням води

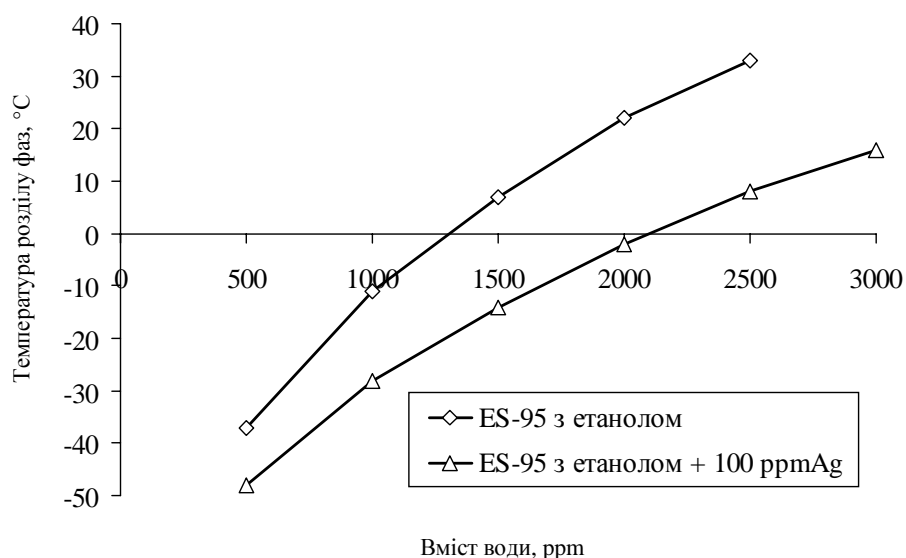


Рис. 9. Залежність температури розділення фаз (TRF) від кількості доданої води до бензину ES-95E з етанолом та бензину з солубілізаційним додатком в кількості 100ppm

Бензин, компаундований з етанолом (E-94A), може розчинити значно більшу кількість води, ніж бензини, що не містять спиртів. Такий бензин може розділитися на дві фази при зниженні температури, особливо коли він містить значну кількість води. При цьому найчастіше бензин не мутніє, а виділена вода збирається на дні відповідного обладнання. Тому бензин з етанолом вимагає введення значно більших кількостей додатків (ПАВ) (рис. 8). Додаток, що містить досліджувані ПАВ, підвищує здатність абсорбції води, особливо коли для розчинення композиції сурфактантів використовують стабілізатор, який розчиняє обидві фази (рис.9).

**Висновки.** Проблему вивільнення невеликої кількості води у бензинах, компаундованих з вуглеводневих фракцій, а також у високооктанових бензинах, що містять етери або біоетанол, можна вирішити за допомогою введення у бензин спеціально підібраної композиції поверхнево-активних речовин (сурфактантів). Незначні кількості таких додатків зв'язують на тривалий час частинки води та запобігають вивільненню води або льоду під впливом змін умов зберігання та використання бензину.

Щодо бензину з біоетанолом, то використання сурфактантів зумовлює нові можливості під час їх виготовлення, транспортування та зберігання.

1. Cz. Kajdas. *Technologia petrochemiczna II: Fizykochemia produktów naftowych*, WPW, Warszawa, 1987. 2. J.Bacha, F.Barnes. *Aviation Fuels Technical Review*, Chevron Products Company, San Ramon, 2000. 3. J.Bacha, F.Barnes. *Motor Gasoline Technical Review*, Chevron Products Company, San Ramon, 2000. 4. R.French, P.Ramone. *Phase equilibria of ethanol fuel blends. Fluid Phase Equilibria*, 228–229, 2, 27–40, 2005. 5. H.Sonntag. *Koloidy*, PWN, Warszawa, 1982. 6. M.Paczuski, T.Zmijewski i in. *Dodatek solubilizujący wodę, zwłaszcza w benzynie. Pat. Pol. 185972*, 2003.