

УДК 661.722 : 663.55 : 547.51

Г.В.Лантух, канд.хим.наук, К.Н.Лукашевич, А.Г.Новак, С.П.Цыганков, докт.техн.наук  
(Ин-т пищевой биотехнологии и геномики НАН Украины, Киев)

## Получение обогащенного топливного этанола

*Рассмотрены вопросы получения и применения этанолсодержащих добавок к бензинам. Для получения топливного этанола с улучшенными функциональными свойствами проведен синтез ацеталей на основе этанола, формальдегида и ацетальдегида в присутствии кислотного катализатора. Методами ГХ/МС выполнена идентификация синтезированных ацеталей в составе этанолсодержащего оксигената ОМП-А.*

*Розглянуто питання одержання та використання етанолвмісних добавок до бензинів. Для одержання паливного етанолу з покращеними функціональними властивостями проведено синтез ацеталей на основі етанолу, формальдегіду і ацетальдегіду в присутності кислотного каталізатора. Методами ГХ/МС виконано ідентифікацію синтезованих ацеталей у складі етанолвмісного оксигенату ОМП-А.*

Годовое потребление светлых нефтепродуктов в Украине составляет приблизительно 9 млн т. Из них на бензин приходится около 4,5-5 млн т. Рост цен на нефть привел к подорожанию всех марок бензина, особенно высокооктановых. Производители стали применять различные октаноповышающие добавки с целью получения высокооктановых марок бензина на основе дешевых стабильных газоконденсатных и прямогонных бензинов. Кроме широко известных традиционных добавок, наиболее распространенной из которых является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), в рецептурах бензинов появились этанолсодержащие компоненты.

Инициатива по организации производства этанолсодержащих добавок к топливам исходит, так сказать, "снизу". Интерес инвесторов к этому виду деятельности возник только после преодоления бензином на заправках ценового уровня 9,5-11 гривен (1,25-1,35 долл. США) за литр. По состоянию на октябрь 2011 г. в стране работали 5 заводов по производству этанолсодержащих добавок к бензинам суммарной среднегодовой производительностью около 36 тыс. т. Эти добавки относятся к альтернативным видам топлива, так как этанол производится из возобновляемого энергетического сырья. Будучи смешанными с дешевыми прямогонными или газоконденсатными бензинами, они дают вполне приличный бензин марки А-95 с низким содержанием серы и

ароматических углеводов.

Названия этанолсодержащих добавок, которые производят эти заводы, в основном являются вариантами аббревиатуры украиноязычного названия "Компонент моторного топлива альтернативный":

- КМПА – Наумовский спиртзавод;
- ОМП-А – завод компании "Эко-Энергия";
- КБПА – завод ООО "Биохим Групп";
- КМПА – Гайсинский спиртзавод;
- Гамаюн – Лужанский спиртзавод.

Три из перечисленных заводов реализуют свою продукцию нефтетрейдерам с собственной сетью заправок. В бензинах марки А-95, которые реализуются на АЗС, содержится до 5% этанола, который заменяет более дорогой метил-трет-бутиловый эфир. Продаются также топлива, содержащие до 60% этанола под собственными торговыми марками, например, Е-95. ООО "Биохим Групп" в Донецке организовала собственное производство биотоплива А-95 с содержанием более 30% этанола и успешно его реализует.

Тем не менее, существует ряд сложностей, которые заставляют весьма внимательно относиться к введению больших количеств этанола в бензины. Низкое давление насыщенных паров и высокая теплота парообразования этанола вызывают затруднение запуска двигателя уже при температурах ниже +10°C. Другая важная задача – обеспечение фазовой стабильности при смешива-

нии этанола с обычными бензинами и при попадании в этанол-бензиновую смесь воды (подготовной или отстоя в бензобаке) [1, 2].

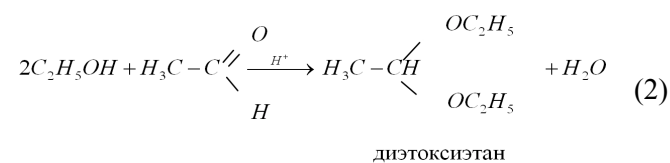
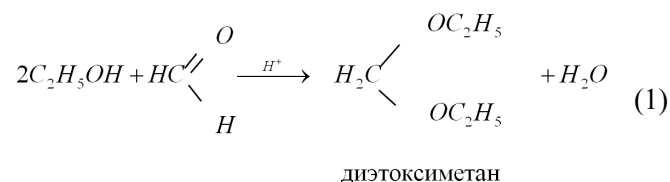
С целью решения большей части задач, возникающих при введении этанола в состав бензинов, нами разработана технология производства этанолсодержащих добавок, в составе которых содержатся вещества, выполняющие как функции соразвителей (стабилизаторов этанол-углеводородных смесей), так и функции присадок, улучшающих пусковые характеристики альтернативных бензинов [3].

Известно, что вещества класса ацеталей являются хорошими соразвителями [4, 5]. В то же время они обладают качествами, необходимыми для повышения таких показателей альтернативных бензинов, как октановое число [6, 7].

Нами были выполнены исследования каталитического синтеза ацеталей из этанолсодержащих жидкостей и альдегидов в процессе выделения биологического этанола из продуктов ферментации. Известная технология получения такого этанола включает три основные стадии – приготовление питательной среды для ферментации, собственно ферментация углеводов с образованием этанола в качестве основного продукта метаболизма и его выделение из культуральной жидкости [8]. На последней стадии вначале образуется промежуточный продукт – водно-этанольные пары или их конденсат (так называемый бражный дистиллят), содержащий 40-50% об. этанола. Дальнейшие технологические операции с бражным дистиллятом (ректификация и обезвоживание) ведут к уменьшению в нем содержания воды, соответственно до 5% об. и 0,2% об., и получению в результате целевого конечного продукта.

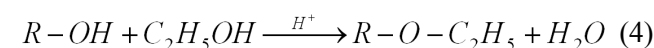
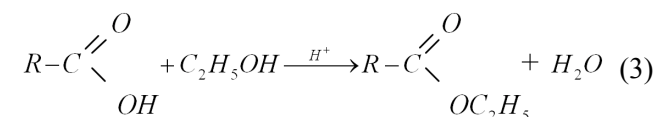
Целью нашей работы было изучение условий, при которых водно-этанольные пары (или браж-

ный дистиллят) может быть обогащен соединениями класса ацеталей при их каталитическом синтезе из этанола и альдегидов. Для получения ацеталей использовали формальдегид и ацетальдегид. Они могут образовывать с этанолом следующие соединения:



В качестве источника формальдегида в экспериментах использовали технический формалин, в состав которого может входить до 8% об. метанола, поэтому мы ожидали образования и диметоксиметана и других ацеталей смешанного строения. Не исключалось также образование ацеталей из ацетальдегида, образующегося при ферментации этанола.

При повышенных температурах на кислотном катализаторе могут образовываться также сложные и простые эфиры:



**Условия проведения эксперимента.** Для получения топливного этанола с улучшенными функциональными свойствами проводили синтез ацеталей согласно реакциям (1), (2). При этом изменяли соотношение компонентов, содержание кислотного катализатора, а также время протекания реакции (таблица 1, 2).

Таблица 1. Получение продуктов конденсации этанола и формалина для обогащения топливного этанола (№ 3-6, водный раствор этанола)

№ пробы	Условия реакции			Результаты анализа, % (X = 0,95; n = 3; S <sub>r</sub> = 10 %)	
	Соотношение компонентов этанол : формальдегид, (М)	Количество катализатора, %	Продолжительность реакции, ч	Диэтоксиметан	Этанол
1	2	3	4	5	6
1	8:1	6,5	0,1	71,9	28,1

1	2	3	4	5	6
2	8:1	6,5	1,0	72,3	27,7
3	4:1	6,5	0,1	57,20	42,8
4	4:1	13,0	0,1	52,3	47,7
5	4:1	13,0	1,0	52,3	47,7
6	4:1	1,3	1,0	46,9	53,1

**Таблица 2. Получение продуктов конденсации этанола и ацетальдегида для обогащения топливного этанола (№ 2-6, водный раствор этанола).**

№ пробы	Условия реакции			Результаты анализа, % ( $X = 0,95; n = 3; S_r = 10\%$ )		
	Соотношение компонентов этанол : ацетальдегид, (М)	Количество катализатора, %	Продолжительность реакции, ч	Диэтоксигтан	Этанол	Ацетальдегид
1	4:1	4,0	0,5	47,6	47,9	4,5
2	4:1	4,0	0,5	31,7	59,6	9,7
3	4:1	4,0	0,5	32,3	58,6	9,1
4	5:1	4,0	0,5	32,9	58,4	8,7
5	4:1	0,8	2,0	21,2	66,2	12,6
6	4:1	0,8	0,5	20,6	66,1	13,3

Все компоненты помещали в 2-х горловую колбу с игольчатым дефлегматором и термометром. Колбу подогревали на водяной бане до кипения и выдерживали при этой температуре на протяжении от 0,1 до 1,0 часа. Летучие компоненты отгоняли с прямым холодильником при температуре до 95°C. В полученном продукте методом газовой хроматографии определяли содержание ацетала (диэтоксиметана) и этилового спирта (таблица 1, рис. 1) в случае реакции (1) и содержание ацетала (диэтоксигтана), этилового спирта и ацетальдегида в случае реакции (2) (таблица 2). В качестве катализатора использовали одну из минеральных кислот.

Этиловый спирт для проведения реакций (1) и (2) использовали в некоторых экспериментах в виде водного раствора для приближения к производственным условиям получения топливного этанола. В колбу вносили исходные компоненты в пропорциях, соответствующих тем, которые могут быть достигнуты в промышленной технологии получения бражного дистиллята, обогащенного ацеталами. Газохроматографические измерения производили на хроматографе "Цвет-100".

Условия хроматографирования:

- детектор пламенно-ионизационный;
- температура испарителя: 150°C;
- температура термостата колонок: 60°C;
- колонка хроматографическая стеклянная длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм;
- наполнитель колонок: хроматин N-AW силанизированный и обработанный 15%-м ПЕГ-20 М;
- скорость потока газа-носителя (азота): 60 см<sup>3</sup>/мин;
- усиление: 64·10<sup>10</sup>;
- скорость диаграммной ленты: 0,6 см/мин;
- объем пробы: 1 мм<sup>2</sup>;
- микрошприц МШ-10.

Хромато-масс-спектрометрическую идентификацию компонентов биоэтанола выполняли с использованием ГХ/МС системы "Agilent 6890N/5973 inert".

Условия сканирования:

- диапазон масс: 1,6÷800 а.е.м.;
- разделяющая способность: 0,1 а.е.м.;
- скорость сканирования: 6250 а.е.м. с шагом 0,1 а.е.м.;
- температура квадруполя: 180°C;

- температура источника ионов: 200°C;
- температура интерфейса: 180°C;
- температура инжектора: 220°C;
- ионизация электронным ударом в режиме селективного ионного мониторинга (SIM);
- библиотека NIST02 (175 тыс. соединений);
- капиллярная колонка: 50 м × 0,3 мм × 0,02 мм;
- неподвижная фаза ДВ-5;
- скорость газа-носителя гелия: 1 мл/мин;
- 1 мкл фракций отгона вводили в инжектор.

Реактивы:

- Формальдегид, чда, 37%, CAS №: 50-00-0;
- Спирт этиловый ректификованный в.о. ДСТУ 4221:2003;
- Стандарты "Sigma-Aldrich":
- Diethoxymethan, CH<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CAS№: 462-95-3;

- Dimethoxymethan, 99%, CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CAS №: 109-87-5;
- 1,1-Diethoxyethan, 99%, CH<sub>3</sub>CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CAS №: 105-57-7.

Хроматографический анализ ацеталей и этанола в полученных пробах производился методом внутреннего стандарта (гексана).

**Результаты и их обсуждение.** В соответствии с ТУ У 24.6-02128514-002-2003 содержание ацеталей в товарном оксигенате ОМП-А предусмотрено в количестве не менее 2% масс. Поэтому в производственных условиях содержание катализатора и формалина было соответственно снижено. В условиях заводской лаборатории содержание ацеталей определяли с использованием внутреннего стандарта (рис. 1).

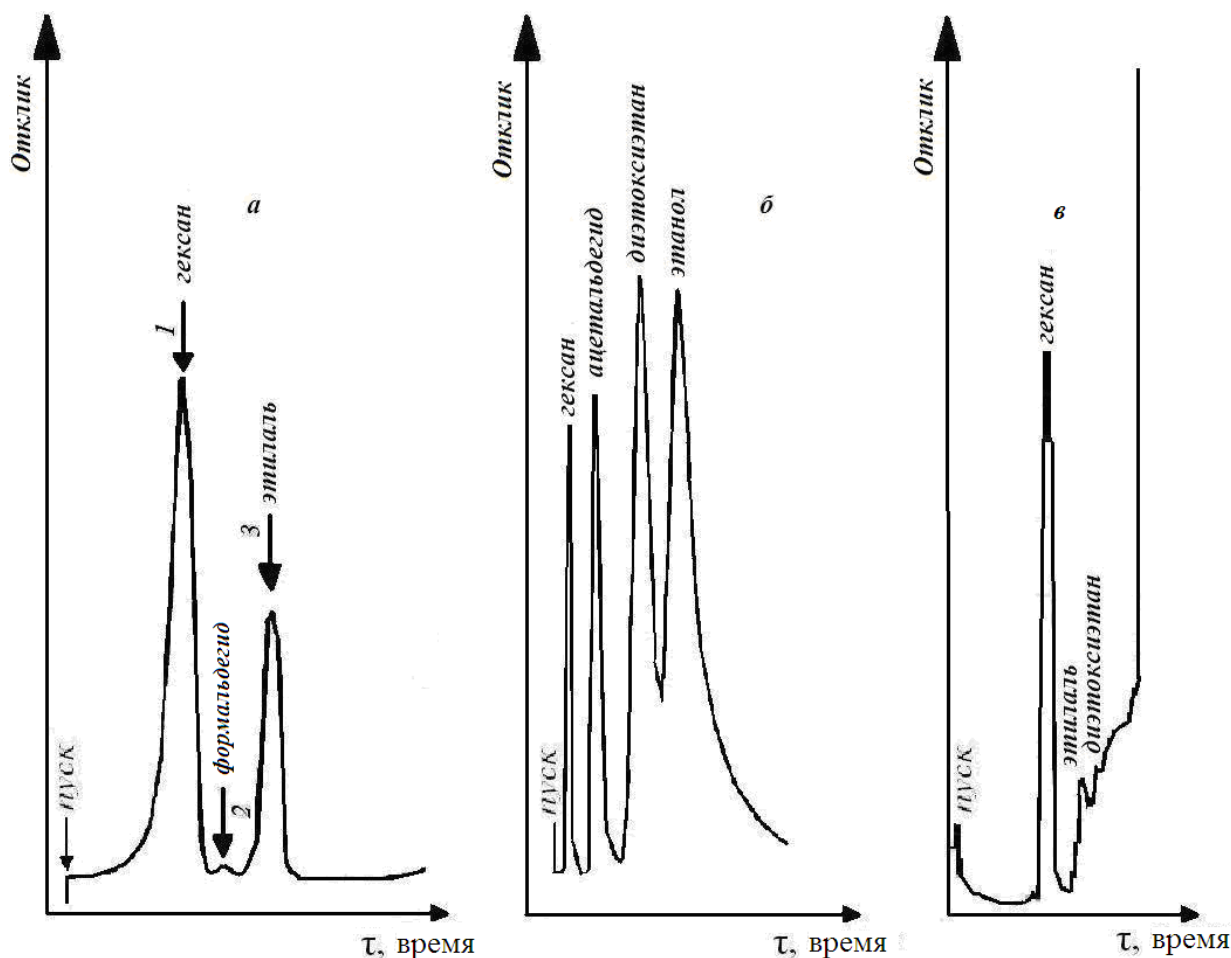


Рис. 1. Хроматограммы продуктов конденсации: а) этанола с формалином; б) этанола с ацетальдегидом; в) топливного оксигената ОМП-А (заводской продукт). Внутренний стандарт – гексан.

В лабораторных экспериментах по получению ацетала (диэтоксиметана) на основе этанола и формалина содержание ацетала составило порядка 70% (табл. 1, опыт 1, 2). Однако при осуществлении аналогичного процесса получения топливного этанола в производственных условиях более приемлемым может оказаться, вероятно, вариант с применением водного раствора этанола и более низким содержанием катализатора (табл. 1, опыт 6).

Аналогично, при получении в лабораторных условиях ацетала (диэтоксизтана) его содержание составило более 47% (табл. 2, опыт 1). Однако в условиях реального производства топливного этанола более приемлемым будет метод с применением водного этанола и более низким содержа-

нием кислоты как катализатора (табл. 2, опыт 4 или даже 6).

В общих случаях при получении вышеприведенных ацеталей на основе летучих альдегидов конверсия их превращения будет более высокой даже при использовании водного этанола и невысоких концентраций катализатора при условии осуществления процесса на технологических схемах производства топливного этанола.

Идентификация компонентов методом ГХ/МС (рис. 2) показала, что кроме основных ацеталей этилаля и метилаля в составе ОМП-А определены также следовые количества других ацеталей, в частности, 1,2-диметоксиэтана (0,12%) и 1,1-диэтоксизтана (0,15%).

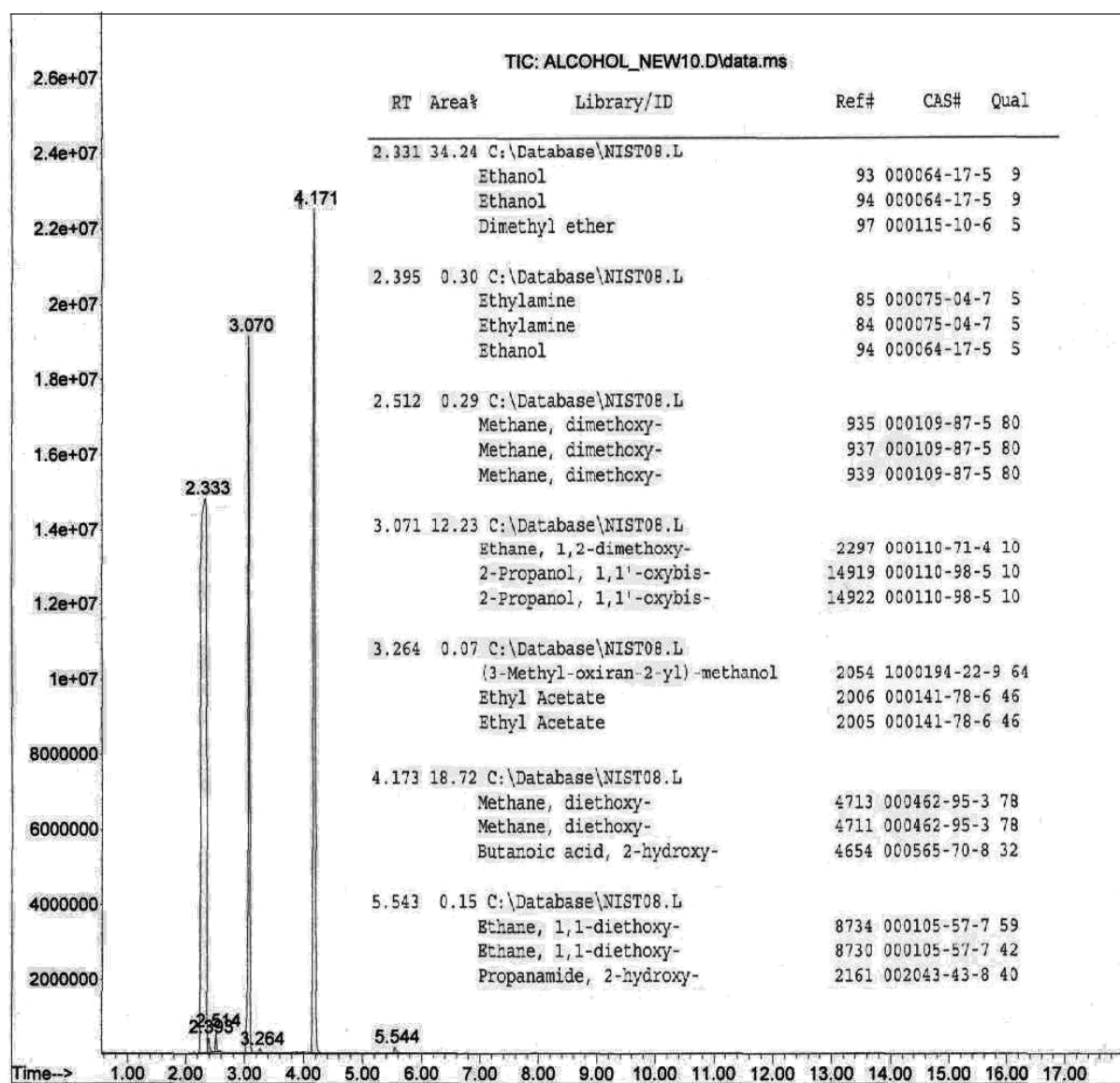


Рис. 2. Хроматограмма топливного оксигената ОМП-А и результаты библиотечного поиска (метод ГХ/МС).

**Выводы.** 1. При производстве топливных этанолсодержащих оксигенатов целесообразно обогащать их функциональными добавками, стабилизирующими этанол-углеводородные композиции, непосредственно в процессе дистилляции и ректификации этанолсодержащего продукта. К таким добавкам относятся соединения класса ацеталей, например, диэтоксиметан и диэтоксиэтан, являющиеся хорошими соразработителями этанола в углеводородах.

2. В лабораторных экспериментах достигнуто содержание ацеталей (диэтоксиметана) около 50% при использовании водного этанола и минеральной кислоты в качестве катализатора в количестве от 1,3 до 13% масс.

3. Реализация технологии в соответствии с декларационным патентом [3] на установке в производственных условиях позволила получать до 12% общего количества ацеталей в составе

топливного оксигената ОМП-А без дополнительных затрат на применение технологического пара в схеме производства.

1. Цыганков С.П. Биоэтанол. – К.: FGL Energy, 2009. – 180 с.
2. Біопалива: технології, машини, обладнання / В. О. Дубровін, І. О. Корчемний, І. П. Масло та ін. – К.: ЦТІ "Енергетика і електрифікація", 2004. – 256 с.
3. Патент України № 66273, 22.11.2011.
4. Яновская Л.А. и др. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. – 275 с.
5. Adjustable fuel power booster component composition. US pat. Application 20070204506. Date 09/06/2007.
6. Цыганков С.П. Биоэтанол в Украине: реалии и перспективы // Нефтяное обозрение: Терминал. – 2009. – № 47 (477). – С. 6–7.
7. Цыганков С.П. Биоэтанол. – К.: ООО "НПП" "Интерсервис", 2010. – 160 с.
8. Цыганков П.С., Цыганков С.П. Виділення спирту із бражки та його очистка. – К.: Глобус, 2000. – 120 с.

**SPACE** Международный издательский дом "Спейс"

История оружия и военного искусства 44814

КРИОВАКУУМ 82601

КОСМОНАВИКА 42474

Фотонитрильный и функциональный синтез 82600

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ 41935

LIFE ECOLOGY

АРХИТЕКТУРА экоэнергетики 82602

ЛОГИКА ТЕХНОЛОГИИ 41082

ДОСТИЖЕНИЯ МАТЕМАТИКИ 44815

ГИПНОКРАТ 41084

ПОСЕЙДОН 41085

ALTERNATIVE ENERGY AND ECOLOGY 41086

HYDROGEN 41087

607 183 Россия, Нижегородская обл., г.Саров, а/я 683  
Тел. +7 83130-63107, 90708, 91846, факс +7 83130-90708,  
e-mail: gusev@hydrogen.ru

**ПЛАТФОРМА ПО УПРАВЛЕНИЮ  
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬЮ РАСПРЕДЕЛЕННЫХ  
РЕДАКЦИОННЫХ КОЛЛЕГИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ  
ИЗДАНИЙ МЕЖДУНАРОДНОГО  
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ДОМА НАУЧНОЙ  
ПЕРИОДИКИ "СПЕЙС"**

**А.Л. Гусев,**  
Научно-технический центр "ТАТА", Россия,  
Нижегородская область, г. Саров,  
ул. Московская, дом 29, офис 306,  
Тел. +7-(83130)-9-18-46;  
факс: +7-(83130)-9-07-08;  
e-mail: [gusev@hydrogen.ru](mailto:gusev@hydrogen.ru)