

НОВІ ПІДХОДИ ДО СТВОРЕННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ МОТОРНИХ ПАЛИВ З ПОНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

© О. А. Гайдай, Н. Ю. Химач, В. С. Пилявский, Е. В. Полункин

В роботі розглянуто спосіб отримання алифатичних спиртів як компонентів альтернативних палив шляхом каталітичної переробки синтез-газу в умовах механохімічної активації каталізатора без використання високих тисків.

Встановлено, що введення до складу альтернативного палива вуглеводневих сферичних кластерів (оніонів) змінює його фізико-хімічні та хімотологічні характеристики завдяки ефекту структуроутворення. Наведено результати порівняльних досліджень експлуатаційних властивостей вуглеводневих та альтернативних палив

Ключові слова: синтез-газ, метанол, гетерогенний катализ, етанольне паливо, оніони, хімотологічні характеристики палива

The paper considers the method of obtaining aliphatic alcohols as components of alternative fuels by catalytic processing of synthesis gas under the conditions of mechanochemical activation of the catalyst without using high pressure.

It is established that the introduction of hydrocarbon spherical clusters (onions) in the alternative fuel changes physical, chemical and chemotological characteristics of fuel due to the effect of structure formation. The results of comparative studies of the performance properties of hydrocarbon and alternative fuels are displayed

Keywords: syngas, methanol, heterogeneous catalysis, ethanol fuel, onions, chemotological fuel characteristics

1. Вступ

Спалювання вуглецевмісних сполук призводить до значного зростання кількості вуглекислого газу в атмосфері, виникнення «парникового ефекту» з порушенням теплового балансу на планеті і зміною клімату. Згідно з програмою «UNIDO», прийнятою UNESCO і затвердженою ООН, збільшення застосування в якості сировинних ресурсів для виробництва палив відновлюваної біомаси за новими технологіями її переробки може кардинально змінити ситуацію, що склалася, та дозволить уникнути катастрофічних наслідків, викликаних традиційними технологіями.

В останні роки, окрім різкого збільшення кількості автомобілів у всьому світі, постійно збільшується також кількість моторолерів-скутерів, які виявилися головним джерелом забруднення атмосфери в великих містах в країнах, що розвиваються. У таких містах, як Бангкок, частка «мотоциклетних» аерозолів, частинок сажі та інших речовин становить понад 90 % від загальної маси шкідливих субстанцій в атмосфері [1].

Прийняття норм по токсичності викидів Євро-4 та Євро-5 вимагало від виробників техніки подальшого удосконалення конструкцій автомобільних двигунів, зокрема встановлення каталізаторів допалювання, які підігриваються, систем рециркуляції відпрацьованих газів, а також обов'язкового застосування бортових систем діагностики викидів транспортного засобу протягом усього терміну його експлуатації.

Прогрес в області конструкції автомобільних двигунів постійно диктує нові вимоги до якості палив. В усьому світі закони про охорону навколишнього середовища передбачають перехід на екологіч-

но чисті автотранспортні засоби, для експлуатації яких необхідні відповідні палива.

Забезпечення екологічних характеристик автомобіля на потрібному рівні та їх зберігання в процесі експлуатації досягається лише при застосуванні високоякісних моторних палив. Тому виробники автомобілів разом з виробниками палив приймають спільні програми, спрямовані на вирішення екологічних проблем [2].

2. Аналіз літературних даних

Одним із шляхів поліпшення екологічних проблем доквілля є зниження токсичності викидів автомобільних бензинів. Такими властивостями володіють альтернативні палива, які в значній концентрації містять кисневмісні сполуки – оксигенати, у тому числі, спирти – метиловий, етиловий, ізопропіловий, ізобутиловий та ін. Серед оксигенатів у складі моторних палив найчастіше використовують етиловий спирт. Зараз у світі майже 90 % етанолу отримують традиційними методами ферментації пшениці та інших зернових. Промисловий спосіб виробництва етанолу, як і ізопропанолу, полягає в прямій гідратації відповідних олефінів. Втім, вартість етанолу і ізопропанолу, одержаних прямою гідратацією олефінів, значно вища за вартість метанолу, одержаного конверсією синтез-газу. Цей факт, а також дефіцит продовольчої сировини на планеті стимулює інтерес до розробки промислового способу синтезу етанолу шляхом каталітичного перетворення синтез-газу. Ця проблема є актуальною, оскільки вихідна сировина – синтез-газ – може бути отримана з недефіцитної відновлюваної біосировини. Пошукам ефективного процесу конверсії синтез-газу в етанол присвячено

багато публікацій [3–5]. Недоліком існуючих способів одержання етанолу із сингазу є необхідність застосування коштовних каталізаторів та високих тисків, що, звісно, призводить до значних капітальних затрат на виробництво кінцевого продукту. В поданій роботі пропонується перетворення синтез-газу в етанол здійснювати за атмосферного тиску в умовах механічної активації відомих мідьмісних каталізаторів синтезу метанолу.

Альтернативні палива, зокрема, спиртовмісні, крім екологічності, мають деякі інші переваги. Це високі антидетонаційні властивості, легкість утилізації при потраплянні в ґрунт чи воду. До того ж застосування сумішевих альтернативних палив сприяє зменшенню споживання автомобільних бензинів нафтового походження.

До останнього часу сумішеві спиртовмісні палива не були конкурентами чистих нафтових моторних палив через низку недоліків, серед яких – незадовільні мастильні властивості та зменшена теплотворна здатність, що спричиняє збільшені витрати палива. Подолання згаданих недоліків і створення палива, яке відповідає вимогам сучасних стандартів, є актуальною задачею.

Одержання сумішевих етанольних бензинів, а також дослідження їх властивостей проводяться в Україні на базі багатьох інститутів [6]. Здебільшого дослідники пропонують вирішувати проблему недоліків сумішевих палив або зміною складу палива, або додаванням до нього великої кількості різноманітних присадок. Більш перспективними, на нашу думку, є роботи, присвячені поліпшенню якості палив шляхом додавання до них нових нанорозмірних матеріалів у низькій концентрації.

Дослідження можливостей модифікування сумішевих спиртовмісних бензинів присадками поліфункціонального призначення з метою вдосконалення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей створених палив є актуальним науково-прикладним завданням.

У якості нанорозмірних добавок до паливомастильних матеріалів можуть використовуватися вуглеводневі багатосферичні кластери – **оніони** (CNOs – carbon nanoions), які являють собою структури типу багатосферичних фулеренів з розірваними графеновими шарівками (оболонками).

Інтерес до дослідження цих карбонових нанокластерів значно зростає в останні роки у зв'язку з їх унікальними фізичними властивостями та набагато дешевшими методами синтезу, ніж фулеренів або нанотрубок [7]. Такі добавки випробовували в складі різних олів, пластичних мастил та твердозмашувальних покриттів [8, 9].

В той же час відомості про застосування оніонів CNO_s як присадок до моторних палив в літературі відсутні, що пов'язано з їх поганою розчинністю у малов'язких рідинах.

3. Мета і задачі дослідження

Метою роботи було одержання спиртових компонентів альтернативних палив нетрадиційними методами та створення нових високоефективних па-

лив з покращеними експлуатаційними та екологічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– одержання аліфатичних спиртів як компонентів моторного палива шляхом каталітичної конверсії синтез-газу без використання високих тисків;

– дослідження зміни фізико-хімічних і мастильних властивостей етанольних моторних палив під дією нанорозмірних карбонових кластерів;

– проведення стендових досліджень, а також дорожніх випробувань для визначення зміни екологічних та експлуатаційних характеристик автомобіля при роботі двигуна на оксигенатному паливі у порівнянні з роботою на товарному вуглеводневому бензині.

4. Розробка складу палива з покращеними експлуатаційними характеристиками

Для одержання альтернативних палив з новими властивостями спершу необхідно провести підбір компонентів відповідно до вимог сучасних стандартів щодо якості палив. Проблема полягає в тому, що з біологічної сировини можна одержати велику кількість органічних рідин, але серед них необхідно обрати ті, які будуть відповідати вимогам до експлуатаційних властивостей палив. Тому, обираючи компоненти палив, необхідно обов'язково оцінювати їх з точки зору хімотології.

Так, наприклад, високі антидетонаційні властивості метанолу поряд з можливістю його виробництва з нафтової сировини дозволяють розглядати цей продукт в якості перспективного високооктанового компонента автомобільних бензинів. Однак його висока токсичність та гіроскопічність є значимими проблемами, які роблять метанол небажаним компонентом сумішевих палив.

Останнім часом увагу виробників автомобілів все більше привертають деякі переваги етанолу. Однією із сильних сторін його використання є здатність піднімати октанове число бензинів, замінюючи при цьому сполуки, які здійснюють шкідливий вплив на навколишнє середовище.

4. 1. Гомологізація метанолу як один із способів одержання аліфатичних спиртів для компонентів моторних палив

Для одержання компонентів моторних палив конверсією синтез-газу була використана лабораторна установка, схема якої представлена в роботі [10]. Прямий синтез етилового спирту із синтез-газу може бути здійснений за умов наявності молекули метанолу в складі вихідного (або циркулюючого) газу, тобто через процес гомологізації метанолу. Стратегія одержання вищих спиртів C_n за допомогою додавання до вихідної газової суміші метилового спирту була використана в минулому в основному для синтезу ізобутанолу. Гомологізація метанолу до етанолу була досліджена вперше у 1951 року Вендером при застосуванні гомогенного каталізатора карбонілу кобальту. Утворення зв'язку C-C на етапі

перетворення C_1 до C_2 є найбільш важкою лімітуючою стадією реакції. Додавкa метанолу до системи CO/H_2 сприяє процесу катенації вуглецю до вищих спиртів, зокрема, етанолу. Утворення зв'язку C–C припиняється тоді, коли із газу синтезу видаляється CO як джерело вуглецю або CH_3OH як попередник етанолу. Утворення етанолу на мідь-цинк-алюмооксидному каталізаторі, який є дуже селективним у формуванні метанолу, за атмосферного тиску може бути пояснено модифікацією стану поверхні каталізатора в процесі його механообробки та відповідним зростанням концентрації активних центрів та концентрації адсорбованих молекул метанолу на поверхні [11, 12].

Результати досліджень синтезу етанолу конверсією синтез-газу на механоактивованому мідь-цинк-алюмооксидному каталізаторі в умовах наявності метилового спирту в складі циркулюючого газу як попередника C_2H_5OH представлені на рис. 1.

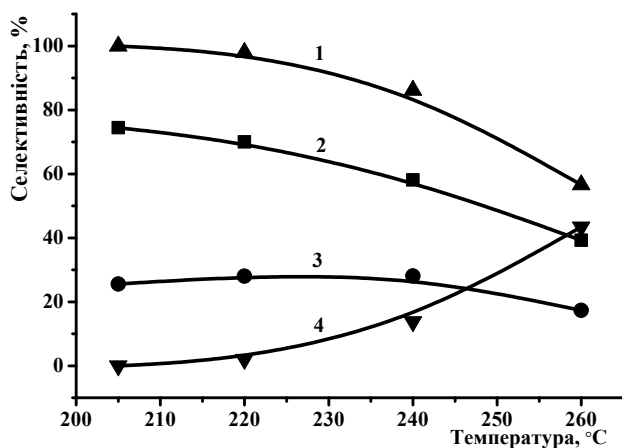


Рис. 1. Температурна залежність селективності мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора за атмосферного тиску: 1 – $CH_3OH + C_2H_5OH$; 2 – CH_3OH ; 3 – C_2H_5OH ; 4 – CH_4

Отримані результати свідчать, що аліфатичні спирти як компоненти моторного палива можуть бути одержані шляхом каталітичної переробки синтез-газу без використання високих тисків. З представлених на рис. 1 даних видно, що максимальна селективність за етанолом (до 30 %) спостерігається в такому діапазоні температур (220–240 °C), при якому процес метанування не стає превалюючим.

Отже, знайдений принцип регулювання активності каталізатора при дії на нього механічного навантаження відкриває широке коло для застосування його в гетерогенному каталізі. Створення умов для механоактивації каталізатора дозволяє за атмосферного тиску досягти показників, характерних для здійснення процесу одержання оксигенатів за високих тисків.

Запропонований метод синтезу етанолу як компонента моторних палив, дає можливість створити комплексну технологію по виготовленню синтетичних палив, альтернативних нафтовій сировині.

4. 2. Застосування оніонів в якості присадки до альтернативних палив

Використання етанолу як компонента моторних палив призводить до скорочення об'єму споживання традиційного бензину з нафти, яка є непоновлюваним сировинним джерелом енергії [13]. Водночас такі недоліки етанолу як незадовільні мастильні властивості та знижена теплотворна здатність викликають необхідність додаткового введення до сумішевого палива присадок, які дозволяють уникнути проблем при використанні етанольних палив.

В світовій практиці, для поліпшення трибологічних характеристик мастильних матеріалів, застосовуються в якості присадок металокомплексні сполуки, серед яких найбільшого поширення набула промислова присадка ДФ-11, що представляє собою діалкілдитіофосфат цинку. Подібні присадки містять агресивні елементи – сірку, фосфор, атоми важких металів; використання їх в моторних паливах підвищить токсичність відпрацьованих газів в двигунах.

Відомо також застосування в якості присадок до мастильних матеріалів дисперсій функціональних нанорозмірних частинок різного походження (дисульфід і трисульфід молібдену, вольфраму, наночастинки міді). Такі сполуки містять атоми важких металів, що призводить до утворення відкладень на деталях двигунів і підвищення токсичності викидів.

В результаті проведення комплексу досліджень сумішевих бензинів на основі оксигенатів було розроблено рецептуру сумішевого етанольного палива, яке містило багатофункціональну присадку на основі синтезованих нами *нанорозмірних карбонових кластерів – оніонів (CNOs)*. Розроблена присадка представляє собою сольватозоль, що містить розчинник і багаточагові вуглецеві кластери сферичної структури – оніони, отримання яких розроблено в Україні і є економічно доцільним. В якості розчинника застосовували абсолютний етанол або оксигенатне паливо Е-85.

При дослідженні властивостей етанольних палив з присадкою CNOs було виявлено, що дана присадка є поліфункціональною, а її концентрація, необхідна для покращення властивостей альтернативного палива, є на 2–3 порядки меншою (0,01–0,001 %, мас.), ніж відомих промислових присадок.

Дослідження властивостей альтернативного палива Е-85 з високим вмістом етанолу (85 %, об.) та нанорозмірною карбоною присадкою CNOs, доданою в концентрації 0,01 %, мас., у порівнянні з традиційними моторними паливами були проведені в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України та в Науково-дослідницькій лабораторії нанотриботехнологій Національного авіаційного університету України.

4. 3. Дослідження бензинів на двотактному двигуні

Енерго-екологічні показники розробленого етанольного моторного палива з нанорозмірною присадкою та високим вмістом етанолу (85 %, об.) у порівнянні з товарним автомобільним бензином Аі-92

визначались на двотактному одноциліндровому двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) з іскровим запалюванням. У випробуваннях використовувався бензиновий генератор змінного струму (50 Гц) Firman SPG 950 (споживана гальмівна потужність до 775 Вт при частоті обертання 3000 хв^{-1}). Моторний стенд був обладнаний системою подачі палива з пристроєм для вимірювання витрати палива, повітряною систе-

мою охолодження двигуна, системою випуску відпрацьованих газів з обладнанням для відбору вихлопних газів.

В ході випробувань фіксували енергетичні характеристики двигунів, витрати палива, екологічність відпрацьованих газів двигуна при стабільному електронавантаженні 375 Вт, а також максимальному навантаженні 775 Вт (табл. 1).

Таблиця 1

Енерго-екологічні показники двотактного двигуна при роботі на різних паливах

Назва показника	Режими випробування			
	Стабільне електронавантаження 375 Вт		Максимальне електронавантаження 775 Вт	
	Ai-92	E-85	Ai-92	E-85
Вироблена енергія, Вт-год	342	294	663	561
Витрати палива, мл/хв г/хв	9,4	10	12,5	11,9
	7,4	8,3	9,6	9,6
Температура вихлопних газів, °C	420	395	455	385
Вміст CO, мг/100 мл	8,13	–	0,68	–
Вміст вуглеводнів, що не згоріли, мг/100 мл	0,090	0,047	0,16	0,047
Концентрація CO ₂ , мг/100 мл	16,20	11,57	20,20	16,83

Було знайдено, що *в режимі стабільного електронавантаження* при застосуванні етанольного палива вироблена енергія зменшується на 14 % порівняно з бензином Ai-92. При цьому витрати сумішевого бензину лише на 6,3 %, об. вищі, ніж бензину Ai-92; за масовими витратами це перевищення становить 12,1 %.

Температура вихлопних газів спиртового бензину на 25 °C нижча, ніж нафтового. При цьому токсичність відпрацьованих газів двотактного двигуна без нейтралізатора при роботі на етанольному бензині значно нижча. Зокрема, у вихлопі етанольного бензину повністю відсутній монооксид вуглецю (CO); майже вдвічі зменшується вміст неперетворених вуглеводнів C_nH_m; в 1,4 рази зменшується концентрація одного з основних парникових газів – діоксиду вуглецю (CO₂).

Дослідження бензинів в режимі *максимального навантаження* показали, що при застосуванні сумішевого палива E-85 вироблена енергія зменшується на 15 % відносно бензину Ai-92. При цьому об'ємні витрати етанольного палива на 4,8 % більші за витрати нафтового бензину Ai-92, в той час, як масові витрати для спиртового бензину й для нафтового бензину однакові.

В режимі максимального навантаження температура вихлопних газів спиртового бензину на 70 °C нижча, ніж для нафтового. Токсичність відпрацьованих газів двотактного двигуна без нейтралізатора при роботі на етанольному паливі ще більше відрізняється від роботи на нафтовому бензині, ніж в режимі стабільного електронавантаження: монооксид вуглецю (CO) у вихлопах відсутній повністю; вміст непе-

ретворених вуглеводнів зменшується в 4 рази, а концентрація діоксиду вуглецю (CO₂) – в 1,2 рази.

4. 4. Дослідження протизадирних та протизносних властивостей палив

Для оцінки перспективності використання наокарбонів кластерів в якості присадок до моторних палив проведені трибологічні випробування їх впливу на несучу здатність рідин. Динамічну міцність (несучу здатність) обраних середовищ оцінювали за методикою ASTM D2783 (ГОСТ 9490-75) на чотирьохкульковій машині тертя за показником критичного навантаження. Цей показник являє собою максимальну величину навантаження, при якому ще не виникає металевих контактів (задиру) при терті у досліджуваній рідині стандартизованих металевих кульок, виготовлених зі сталі ШХ15 (мікротвердість 64-66 HRC, параметр шорсткості R_a < 0,25 мкм). Умови експерименту – частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерушливих нижніх кульок – 1500 хв^{-1} , температура розчину – 20 °C, час випробувань при кожному навантаженні – 10 с. Результати випробувань протизадирних властивостей вуглецевих наноприсадок наведені в табл. 2.

Протизносні властивості оцінювали по впливу запропонованої присадки у складі палива на ресурс паливних насосів марки WEBER FP 464-038 з електричним приводом занурювального типу. Оцінку швидкості зносу паливних насосів визначали за зміною робочого тиску на виході паливного насоса у залежності від часу випробувань.

Таблиця 2

Вплив модифікованих нанокластерів на несучу здатність різних середовищ

№	Дисперсійне середовище	Несуча здатність середовища, $P_{кз}$, Н	Несуча здатність середовища з присадкою, $P_{кз}$, Н	Коэф. збільшення несучої здатності
1	Етанол	50	120	2,4
2	Е-85	80	100	1,25

Протизносні властивості було досліджено для трьох типів палив: I – високооктановий нафтовий бензин Аі-95, II – біопаливо Е-85, III – біопаливо Е-85, що містить присадку нанорозмірних сферичних кластерів CNOs.

Випробування паливних насосів проводили в спеціально створеному термостатованому стенді протягом 80 год, що еквівалентно пробігу автомобіля 8000 км зі швидкістю 100 км/год. Було встановлено, що при роботі з оксигенатним паливом, що містило присадку, знос паливного насоса менший, ніж при роботі з високооктановим якісним нафтовим бензи-

ном Аі-95, а також із оксигенатним паливом без додавання присадки (рис. 2).

Результати випробувань протизносних властивостей різних зразків палив показали суттєву перевагу сумішевого палива Е-85 з нанорозмірними присадками. Установлений (рис. 3) ряд зниження протизносних властивостей за показником зношування у часі ($E-85+CNOs-Br>E-85>Ai-95$), а також за показником критичного осьового навантаження до задиру ($E-85+CNOs-Br>Ai-95>E-85$) підтверджує високі протизносні властивості розроблених сумішевих палив у порівнянні з нафтовим паливом Аі-95.

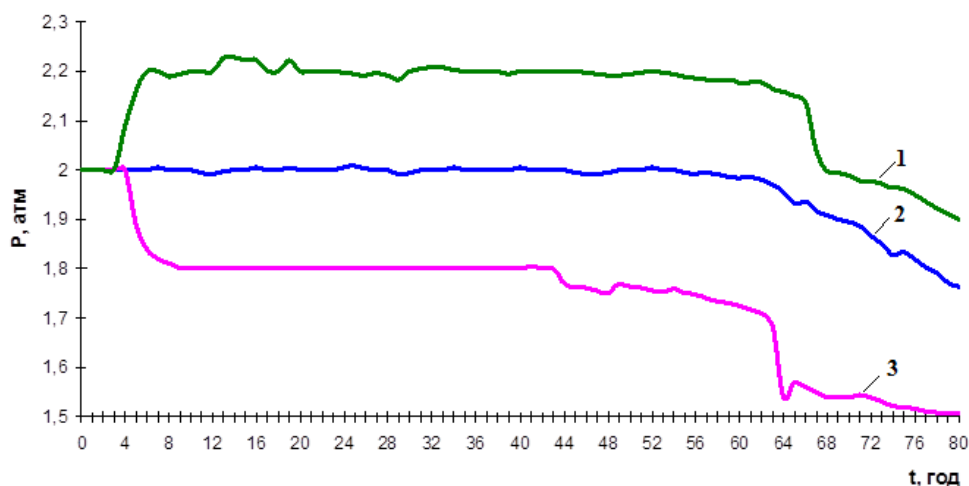


Рис. 2. Динаміка зміни робочого тиску паливного насоса при роботі на різних паливах: 1 – E-85+CNOs; 2 – Ai-95; 3 – E-85

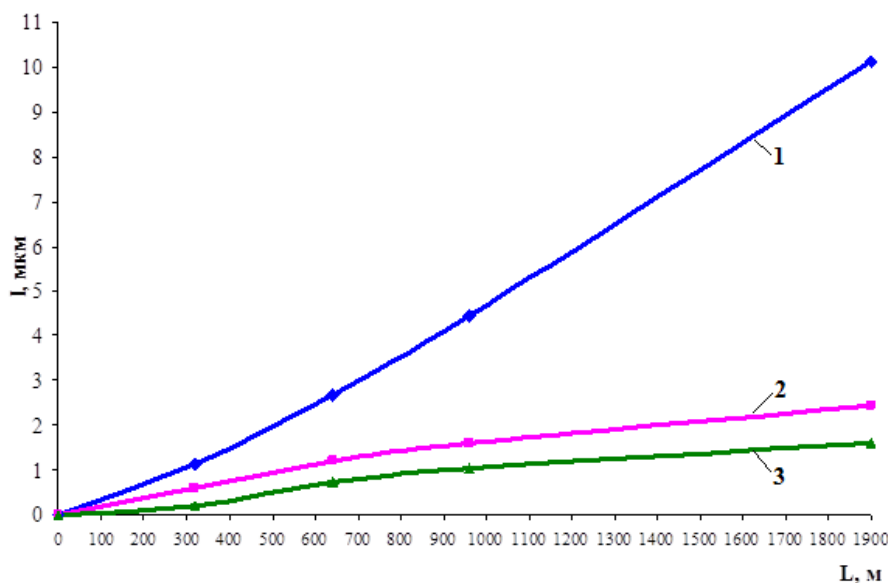


Рис. 3. Залежність інтенсивності зношування зразків у часі під час тертя ковзання в мастильному середовищі: 1 – Ai-95; 2 – E-85; 3 – E-85+CNOs

Таким чином, введення до складу палив присадки, створеної на основі сферичних нанокластерів, дозволяє значно поліпшити трибологічні характеристики моторних палив і в значній мірі зменшити знос паливної апаратури.

4. 5. Визначення повноти згоряння палив та дальності пробігу автомобілів

Відомо, що теплотворна здатність етанолу на 37 % нижча, ніж у вуглеводнів. Тому при використанні палив з високим вмістом оксигенатів постає проблема надлишкової витрати палива.

Для визначення повноти згоряння палив та дальності пробігу автомобіля на різних видах палива нами були проведені порівняльні випробування трьох видів палива: товарний автомобільний бензин Аі-92;

біопаливо Е85 (базова рецептура); біопаливо Е-85, що містить нанокарбонову присадку. Випробування палив проводилися в однакових умовах з виміром кілометражу, пройденого автомобілем ЗАЗ Forza на 1 літрі випробуваного палива. Дані порівняльних випробувань наведені в табл. 3.

З наведених в табл. 3 даних видно, що дальність пробігу автомобіля та витрати палива запропонованої рецептури з високим вмістом оксигенату і низькою концентрацією нанорозмірної присадки практично не відрізняються від відповідних результатів, отриманих на автомобільному бензині Аі-92. Отримані результати можна пояснити збільшенням повноти згоряння вуглеводневих компонентів палива за рахунок додавання до його складу нанокарбонової присадки.

Таблиця 3

Результати порівняльних експлуатаційних випробувань палив

Зразок палива	M _к , Н·м (3000 об/хв.)	N _{к.с.} (4800 об/хв.)	Пробіг на 1л палива	Витрати палива, л/100 км	Надлишкові витрати палива	
					л	%
Аі-92	92	62	17 км	5,9		
Е-85	93	63	14 км	7,1	1,2	20,3
Е-85+СНОs (0,001 %, мас.)	95	64	16 км	6,2	0,3	5,1

5. Обговорення результатів дослідження

До цього часу нез'ясованим експериментальним фактом є одночасний вплив нанорозмірних кластерних присадок як на протизношувальні, так і на енергетичні властивості палив та паливних сумішей.

Здебільшого вплив таких присадок на протизношувальні властивості пояснюють зміною механічних властивостей твердих контактуючих поверхонь у результаті хімічної взаємодії молекул присадок з металевими поверхнями зі створенням так званої проміжної (третьої) фази [14].

Запропонована нами концепція [15] дозволяє пояснити симбатність зміни хімотологічних властивостей рідких паливно-мастильних матеріалів під дією кластерних нанорозмірних полярних сполук з єдиних позицій впливу таких частинок на стан рідкої фази.

Сучасні уявлення про структуру речовин у рідкому стані виходять з твердження про існування у рідині різних ієрархічних структур, не характерних для газоподібного та твердого станів речовин. Багатогранність властивостей рідин при подібній хімічній структурі їх молекул обумовлена здатністю молекул цих речовин до взаємодії зі створенням асоціатів різних рівней. Такі угруповання молекул у полярних рідинах (зокрема - воді, спиртах) виникають спонтанно, а у неполярних – вимушено під дією різних сполук (присадок).

До таких просторово упорядкованих об'єктів у рідинах належать суцільний або локалізований у де-

яких об'ємах каркас водневих зв'язків, стабільні асоціати молекул та короткочасно існуючі угруповання молекул, які порушуються під дією теплових коливань [16].

Згідно з розвинутими П. Дебаєм [17] уявленнями, у реальних неполярних або низькополярних рідинах будь який елементарний заряд (іон) формує навколо себе екрануючу сольватну оболонку з полярних молекул середовища.

Метастабільні угруповання молекул у полярних та неполярних рідинах – *домени* – можуть виникати також під дією некомпенсованих дипольних моментів нанорозмірних частинок, зокрема похідних фулерену або інших нанокарбонових кластерів. Такі різномасштабні об'єднання молекул мають різну енергію зв'язків, різні часи існування та проявляються у різних динамічних явищах. Зокрема, вимушене структуроутворення під дією іонів або полярних молекул виявляється у вигляді концентраційних максимумів залежності окремих фізико-хімічних властивостей від вмісту таких часток у розчині.

При внесенні додаткового структуруючого агента з електрофільними властивостями в середовище, основним компонентом якого є етиловий спирт, відбувається локальне впорядкування молекул етанолу з утворенням домену, в центрі якого розташований модифікований нанорозмірний кластер (рис. 4).

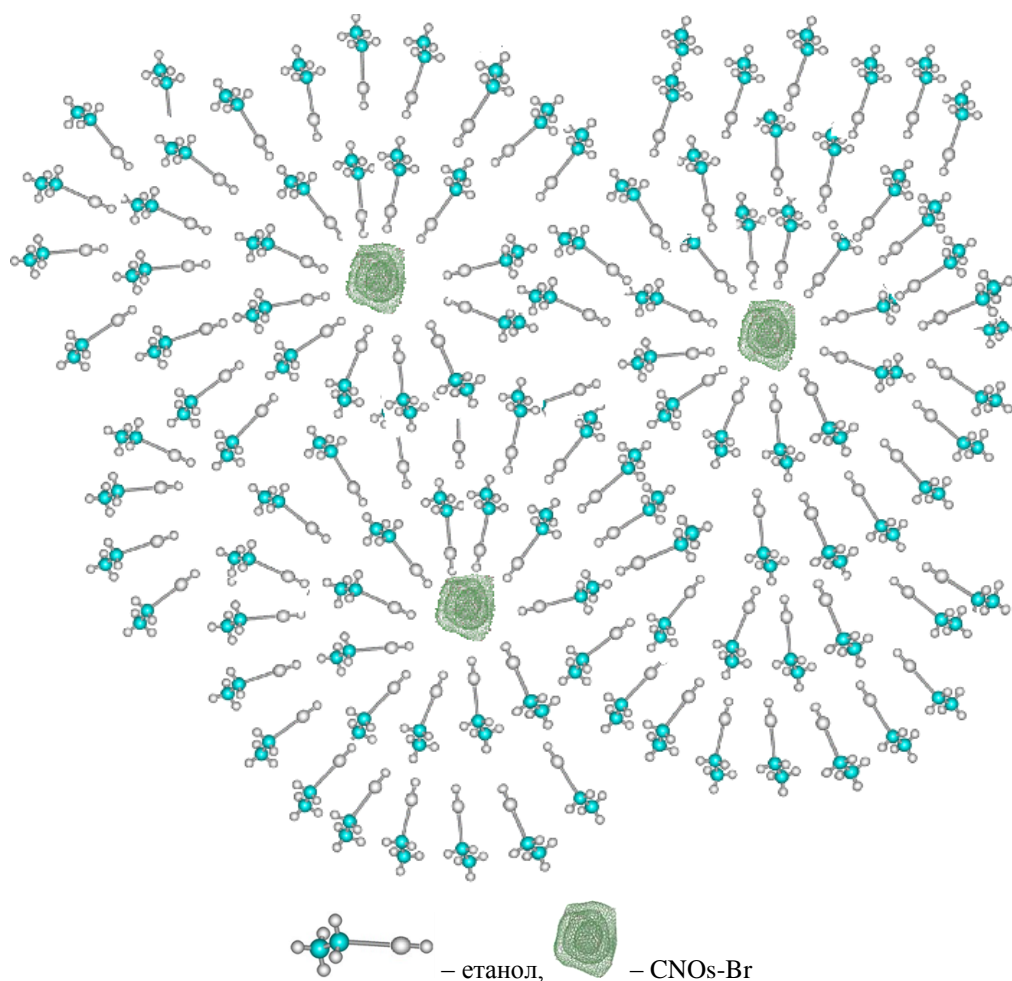


Рис. 4. Уявлення про структурування палива карбоновими нанокластерами

Очевидно, така структура домена з орієнтацією вуглеводневих радикалів назовні, а гідроксильних груп всередину, перешкоджає хімічній взаємодії структурованого палива з реакційноактивними компонентами розчину (зокрема, вільними радикалами) та металевими поверхнями в процесі тертя. Саме через це утворені структури впливають на хімотологічні характеристики рідких палив. Утворені супрамолекулярні угруповання молекул етанолу з частками нанокластеру забезпечують кращу розпилваність вуглеводневої фракції за рахунок кращої повноти згоряння сумішевого етанольного палива.

6. Висновки

В роботі пропонується метод синтезу аліфатичних спиртів як компонентів альтернативних палив конверсією синтез-газу на механоактивованому мідь-цинк-алюмооксидному каталізаторі за атмосферного тиску.

Показано, що введення до складу сумішевого етанольного палива нанокарбонової присадки оніонів CNOs призводить до структуроутворення, а зміна мікрогетерогенної структури палива проявляється у зміні хімотологічних характеристик та екологічних властивостей палива.

Проведено порівняльні дослідження експлуатаційних показників товарного вуглеводневого бензину та сумішевого етанольного палива Е-85 з приса-

дкою CNOs. Показано суттєві переваги альтернативних палив за такими параметрами як протизадірні та протизносні властивості, екологічні характеристики, а також встановлено можливість зменшення витрати сумішевого етанольного палива при застосуванні мікрокількостей оніонів в якості присадки.

Література

1. Platt, S. M. Two-stroke scooters are a dominant source of air pollution in many cities [Text] / S. M. Platt, I. E. Haddad, S. M. Pieber, R.-J. Huang, A. A. Zardini, M. Clairotte et. al // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. doi: 10.1038/ncomms4749
2. Карпов, С. А. Современные аспекты применения антидетонаторов в автомобильных бензинах [Текст] / С. А. Карпов // *Нефтепереработка и нефтехими*. – 2006. – № 10. – С. 26–33.
3. Subramani, V. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol [Text] / V. Subramani, S. K. Gangwal // *Energy & Fuels*. – 2008. – Vol. 22, Issue 2. – P. 814–839. doi: 10.1021/ef700411x
4. Zuo, Z.-J. The effect of CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas [Text] / Z.-J. Zuo, L. Wang, Y.-J. Liu, W. Huang // *Catalysis Communications*. – 2013. – Vol. 34. – P. 69–72. doi: 10.1016/j.catcom.2013.01.008
5. Yue, H. An Alternative Synthetic Approach for Efficient Catalytic Conversion of Syngas to Ethanol [Text] / H. Yue, X. Ma, J. Gong // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – Vol. 47, Issue 5. – P. 1483–1492. doi: 10.1021/ar4002697

6. Гайдай, О. О. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів [Текст] / О. О. Гайдай, В. С. Пилявський, С. В. Полункін // Наукоємні технології. – 2016. – № 1. – С. 3–8.

7. Li, H., Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design [Text] / H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu et al // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49, Issue 26. – P. 4430–4434. doi: 10.1002/anie.200906154

8. Pat. N 06.24720. JP. Manufacture of fluorinated fullerenes [Text] / Higashihara H., Shigematsu K. – 06.07.92. – Japane.

9. Гинзбург, Б. М. Влияние фуллерена C60, фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения металлов [Текст] / Б. М. Гинзбург, М. В. Байдакова, О. Ф. Киреев // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, Вып. 12. – С. 87–97.

10. Хімач, Н. Ю. Механохімічна модифікація мідь-цинк-алюмооксидного каталізатора синтезу метанолу [Текст] / Н. Ю. Хімач, С. В. Полункін, О. Ф. Коломис, С. Л. Мельникова // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 1. – С. 78–82.

11. Хімач, Н. Ю. Активізація каталізатора синтезу метанолу шляхом механічної дії [Текст] / Н. Ю. Хімач, С. В. Полункін, М. М. Філоненко, М. М. Мельникова // Доповіді Національної академії наук України. – 2016. – № 3. – С. 86–92.

12. Buyanov, R. A. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity [Text] / R. A. Buyanov, V. V. Molchanov, V. V. Boldyrev // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 144, Issue 3-4. – P. 212–218. doi: 10.1016/j.cattod.2009.02.042

13. Капустин, В. М. Оксигенаты в автомобильных бензинах [Текст] / В. М. Капустин, С. А. Карпов, А. В. Царев. – М.: КолосС, 2011. – 336 с.

14. Фролов, К. В. Современная трибология: итоги и перспективы [Текст] / К. В. Фролов. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 480 с.

15. Piljavsky, V. S. The tribological properties of modified fullerenes in different disperses mediums [Text]: conference / V. S. Piljavsky, G. A. Kovtun, E. V. Polunkin et al // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. – Yalta, 2009. – P. 478.

16. Гончарук, В. В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды [Текст] / В. В. Гончарук, В. Н. Смирнов, А. В. Сыроешкин, В. В. Маляренко // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 1. – С. 3–16.

17. Дебай, П. Избранные труды. Статьи 1909–1965 [Текст] / П. Дебай, И. Е. Дзялошинский. – Л.: Наука, 1987. – 526 с.

References

1. Platt, S. M., Haddad, I. E., Pieber, S. M., Huang, R.-J., Zardini, A. A., Clairrotte, M. et al (2014). Two-stroke scooters are a dominant source of air pollution in many cities. Nature Communications, 5. doi: 10.1038/ncomms4749

2. Karpov, S. A. (2006). Sovremennyye aspekty primeneniya antidetektorov v avtomobil'nyh benzinah. Neftepererabotka i neftekhimiya, 10, 26–33.

3. Subramani, V., Gangwal, S. K. (2008). A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. Energy Fuels, 22 (2), 814–839. doi: 10.1021/ef700411x

4. Zuo, Z.-J., Wang, L., Liu, Y.-J., Huang, W. (2013). The effect of CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas. Catalysis Communications, 34, 69–72. doi: 10.1016/j.catcom.2013.01.008

5. Yue, H., Ma, X., Gong, J. (2014). An Alternative Synthetic Approach for Efficient Catalytic Conversion of Syngas to Ethanol. Accounts of Chemical Research, 47 (5), 1483–1492. doi: 10.1021/ar4002697

6. Gajdaj, O. O., Pyljavs'kyj, V. S., Polunkin, Je. V. (2016). Polipshennja ekspluatacijnyh vlastyvostryj etanol'nyh motornyh palyv mikrodozamy karbonovyh sferoidal'nyh nanoklasteriv. Naukojemni tehnologii, 1, 3–8.

7. Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J. et al (2010). Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. Angewandte Chemie International Edition, 49 (26), 4430–4434. doi: 10.1002/anie.200906154

8. Higashihara, H., Shigematsu, K. (1992). Pat. N 06.24720. JP. Manufacture of fluorinated fullerenes. 06.07.92. Japane.

9. Ginzburg, B. M., Bajdakova, M. V., Kireev, O. F. (2000). Vlijanie fullerena S60, fullerennyh sazh i drugih uglerodnyh materialov na granichnoe trenie skol'zhenija metallov. Zhurnal tehnicheckoj fiziki, 70 (12), 87–97.

10. Himach, N. Ju., Polunkin, Je. V., Kolomys, O. F., Mel'nykova, S. L. (2006). Mehanohimichna modyfikacija mid'-cynk-aljumooksydnogo katalizatora syntezy metanolu. Voprosy humyy u humycheskoj tehnologyy, 1, 78–82.

11. Himach, N. Ju., Polunkin, Je. V., Filonenko, M. M., Mel'nykova, S. L. (2016). Aktyvacija katalizatora syntezy metanolu shljahom mehanichnoi' dii'. Dopovidi Nacional'noi' akademii' nauk Ukrainy, 3, 86–92.

12. Buyanov, R. A., Molchanov, V. V., Boldyrev, V. V. (2009). Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. Catalysis Today, 144 (3-4), 212–218. doi: 10.1016/j.cattod.2009.02.042

13. Kapustin, V. M., Karpov, S. A., Carev, A. V. (2011). Oksigenaty v avtomobil'nyh benzinah. Moscow: KolosS, 336.

14. Frolov, K. V. (2008). Sovremennaja tribologija: itogi i perspektivy. Moscow: Izd-vo LKI, 480.

15. Piljavsky, V. S., Kovtun, G. A., Polunkin, E. V. et al. (2009). The tribological properties of modified fullerenes in different disperses mediums. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Yalta, 478.

16. Goncharuk, V. V., Smirnov, V. N., Syroeshkin, A. V., Maljarenko, V. V. (2007). Klasteri i gigantskie geterofaznye klasteri vody. Himija i tehnologija vody, 29 (1), 3–16.

17. Debaj, P., Dzialoshinskij, I. E. (1987). Izbrannyye trudy. Stat'i 1909–1965. Leningrad: Nauka, 526.

Рекомендовано до публікації д-р техн. наук, професор Шкаранута Л. М.

Дата надходження рукопису 17.05.2016

Гайдай Ольга Олександрівна, молодший науковий співробітник, Відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії, Національна академія наук України, Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02660

E-mail: Gaidaj@ukr.net

Хімач Наталія Юрївна, молодший науковий співробітник, Відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії, Національна академія наук України, Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02660

E-mail: himyla@mail.ru

Пилявський Володимир Степанович, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, Відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії, Національна академія наук України, Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02660
E-mail: pilvs@yandex.ua

Полункін Євген Васильович, кандидат хімічних наук, завідувач відділу, Відділ гомогенного каталізу та присадок до нафтопродуктів, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії, Національна академія наук України, Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02660
E-mail: polunkin@i.ua

УДК 504.5

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.72168

НИЖНІЙ РІВЕНЬ СИСТЕМИ ПОДАЧІ ВОЛОГИ ГРУНТОВО-РОСЛИННОМУ ПОКРИВУ

© О. Л. Заміховська, О. І. Клапоушак

У роботі розроблено нижній рівень системи подачі вологи ґрунтового-рослинного покриття з використанням новітнього програмного продукту Step 7. Принцип роботи системи включає у себе три режими подачі вологи для ґрунтового-рослинного покриття. Вибір режимів подачі вологи зумовлений водно-фізичними властивостями ґрунтів та типами рослин.

Моделі нижнього рівня системи водопостачання рослинного покриття будуть служити в якості вихідних даних для системи моніторингу (верхній рівень)

Ключові слова: *нижній рівень, ґрунтового-рослинний покрив, волога, ґрунти, типи рослин*

The lower level of water supply system for land cover using the latest software product Step-7 was developed in the article. Principle of operation of system includes three modes of water supply for land cover. The choice of water supply mode depends on water-physical properties of soil and types of plants.

The models of lower level of water supply system for land cover will serve as baseline data to develop monitoring system (upper level)

Keywords: *lower level, land cover, water, soil, types of plants*

1. Вступ

Одним з найважливіших господарських завдань в країні є підвищення врожайності сільськогосподарських культур, економного використання природних ресурсів, а також скорочення витрат на експлуатацію виробничих об'єктів, а також впровадження екологічно безпечних, водозберігаючих технологій поливу сільськогосподарських культур.

У галузі меліорації і зрошувального землеробства ці завдання полягають у знаходженні шляхів найефективнішого використання водних ресурсів джерел зрошення на зрошувальних системах, а для автоматизованих зрошувальних систем додатково вирішується завдання мінімізації витрат на експлуатацію технічних засобів управління і розробку систем моніторингу подачі води.

Тому актуальною є задача розробки комп'ютеризованої системи подачі вологи ґрунтового-рослинного покриття з метою постійного забезпечення його водою.

2. Літературний огляд

Сьогодні відома значна кількість апаратних засобів та технічного забезпечення подачі вологи ґрунтового-рослинного покриття:

– системи крапельного поливу, які призначені для безпосередньої подачі вологи до коренів рослин. Рідина, що потрапила в коріння подібним чином, засвоюється рослинами практично повністю. Крім того, така система поливу значно знижує витрату води, що є ще однією незаперечною перевагою для багатьох давачі [1];

– автоматична система зрошення теплиць [2], що дозволяє поливати культури в точно заданий час суворо відміреною кількістю води, при цьому температура її знаходиться на належному рівні. В систему входить спеціальний контролер, який запам'ятовує дату і час подачі вологи, є давачі, що визначають температуру води, при необхідності подають сигнал про її нагріванні;

– краплинне зрошення – спосіб поливу рослин, при якому волога подається тривалий час в обмежених кількостях прямо в прикореневу зону рослин. Спосіб краплинного зрошення використовують в промислових масштабах з початку 60-х років минулого століття. Позитивні результати, отримані за короткий час, сприяли швидкому поширенню краплинного зрошення в багатьох країнах світу [3];

– капілярний полив у теплиці, при якому волога подається безпосередньо в зону розміщення кореневої