



Блишков Н. А.

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ НА ПРОЦЕСС ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЭТАНОЛА

Статья содержит анализ процесса образования кристаллогидратов, в результате образования которых безводная соль обезвоживает этанол. Показана зависимость скорости образования кристаллогидратов от количества свободной воды в смеси ее с этанолом. Предлагается для обезвоживания этанола использовать такие соли, которые практически не подвергаются гидролизу.

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

1. Введение

В связи с обострением экологической обстановки на Земле активно ведутся работы в части замены чисто углеродного топлива на оксигенатные, то есть топлива, которые наряду с углеводородами содержат и спирты, чаще всего этанол [1].

Однако этанол, даже ректификат, содержит воду с объемной долей до 4 %. В связи с этим такой этанол не образует истинных растворов с углеводородной составляющей топлива. Поэтому, как показывает анализ литературных данных, в настоящее время проводится широкий спектр работ, связанных с обезвоживанием этанола [2–4].

Одним из способов решения указанной проблемы является применение твердофазных адсорбентов, способных химически связывать воду. Однако помимо реакции взаимодействия реагентов с водой с образованием кристаллогидратов или иного вида с ней взаимодействия также имеет место гидролиза, в результате которого может образоваться щелочь или кислота, которые хорошо растворимы в спирту и могут перейти в него, и вызвать коррозию двигателя.

Кристаллогидраты же представляют собой кристаллическую решетку, в которой содержатся, помимо исходного вещества, также другие молекулы (чаще всего — воды) [5].

При контакте безводной соли с молекулами вещества, связь с которым у катиона сильнее, чем с анионом, образуется новая кристаллическая решетка, в которую уже включены кристаллизационные молекулы. При этом выделяется энергия, равная разнице образования новых связей в кристалле минус разница разрыва связи между катионом и анионом [6].

Скорость образования кристаллогидрата в идеальных условиях равна скорости образования центров кристаллизации, которая эквивалентна скорости диффузии ионов вещества, входящего в состав образующегося кристаллогидрата, то есть фактически скорости самой химической реакции [7].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно, что многие кристаллические вещества, в частности, натриевых солей ортофосфорной кислоты способны образовывать несколько кристаллогидратов

различных составов. Натрий гидрофосфат, который был выбран, дает кристаллогидраты с двумя, семью или двенадцатью молекулами воды [8].

Термическое разложение кристаллогидратов также всегда происходит последовательно — отщепляются при нагревании наибольшее число молей воды, затем меньшее число молей, и затем самое наименьшее с образованием безводной соли [9].

Анализ литературных данных, в частности, исследования кристаллизации натрия ортофосфатов разного уровня замещения ионов натрия, показывает, что образованию кристаллогидратов всегда предшествует образование их перенасыщенного раствора [10].

Дальнейшее же обезвоживание твердыми адсорбентами может дать различные результаты, в зависимости от того, какой адсорбент используется, и кристаллогидраты какого состава образуются [11].

3. Цели и задачи исследования

В связи с указанными выше проблемами, целью данной работы являлся подбор оптимальных условий для обезвоживания этилового спирта — как временного интервала, так и минимально необходимого избытка безводной соли. Так как в разных условиях возможно образование кристаллогидратов различных составов, то постепенно возможно образование как кристаллогидратов одного состава, так затем и нескольких других составов, так как образование кристаллогидратов является всегда последовательным процессом.

4. Экспериментальные данные и их обработка

В качестве широко известных твердых адсорбентов для обезвоживания этилового спирта, как указано ранее, известны такие вещества как кальций оксид или калий карбонат [12, 13]

Однако поэтому при эксперименте был осуществлен поиск адсорбента, способного поэтапно образовывать несколько кристаллогидратов с достаточно большой разницей присоединенных молекул воды. Среди вариантов рассматривался кальций оксид и калий карбонат, но в связи с их очевидными недостатками был выбран другой адсорбент — натрий гидрофосфат, способный образовывать дигидрат, гентагидрат и додекагидрат последовательно [14]. Для обезвоживания использовали

этиловый спирт-ректификат (азеотропный) с объемной долей этанола 80 %.

Для определения полученной объемной доли этанола применяли метод кулонометрического титрования, с помощью которого осуществляли точную оценку оставшейся объемной доли воды.

Проводили обезвоживание спирта с $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 80\%$ с помощью безводного натрий гидрофосфата.

Для каждого измерения брали 50 см^3 этилового спирта-ректификата, и 7 г обезвоженного натрий гидрофосфата. При этом исходили из того, что в 50 см^3 спирта с объемной долей 80 % содержалось 10 см^3 воды. Так, при образовании додекагидрата взятого количества достаточно для полного обезвоживания этилового спирта. Образование же двух или семиводного натрий гидрофосфата дает не полное обезвоживание этанола.

Так как натрий гидрофосфат в этаноле нерастворим, и не способен с ним взаимодействовать, то весь натрий гидрофосфат образует с водой пересыщенный раствор, а затем и кристаллогидрат.

В итоге было установлено, что сперва образовывался быстро, но только дигидрат, затем с умеренной скоростью гептагидрат и наиболее медленно происходило образование додекагидрата.

Измерение объемной доли этилового спирта проводили путем вычитания объемной доли воды, которую, в свою очередь, измеряли с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера [15].

5. Выводы

С помощью проведенных экспериментов установлено, что в процессе обезвоживания этанола идет последовательное образование кристаллогидратов разной степени насыщенности водой, поэтому при обезвоживании этанола наблюдалось три «волны», в течение которых степень обезвоживания увеличивалась, что соответствовало образованию кристаллогидратов более высокой насыщенности водой.

Литература

1. Поконова, Ю. В. Альтернативные топлива (заменители нефтяных топлив, биогаз) [Текст] / Ю. В. Поконова. — 3-е изд., испр. и допол. — СПб, 2011. — 32 с.
2. Стабников, В. Н. Перегонка и ректификация этилового спирта [Текст] / В. Н. Стабников. — М.: Пищевая промышленность, 1969. — 116 с.
3. Яровенко, В. Л. Технология спирта [Текст] / В. Л. Яровенко, В. А. Маринченко, В. А. Смирнов и др.; под ред. проф. В. Л. Яровенко. — 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 [Text] / Y. A. Wang, J. W. Zheng, H. G. Zhu, W. M. Ye, Y. He, Z. Y. Zhang // *Phlebology* 2010. — № 25. — pp. 138–144.
5. Гидраты [Электронный ресурс] / ХиМиК. — Режим доступа: \www/ URL: <http://www.ximuk.ru/encyklopedia/1022.html>
6. Золотов, Ю. А. Золотой Фонд. Школьная энциклопедия. Химия [Текст] / Ю. А. Золотов. — М.: Дрофа, 2003. — 175 с.
7. Яблонский, Г. С. Кинетические модели каталитических реакций [Текст] / Г. С. Яблонский, В. И. Быков, А. Н. Горбань. — Новосибирск: Наука (сиб. Отделение), 1983. — 255 с.
8. Трифонов, Д. Н. Энциклопедический словарь юного химика [Текст] / Д. Н. Трифонов. — М.: Педагогика-Пресс, 1999. — 76 с.
9. Никандров, М. И. Исследование кристаллизации одно- двух- и трехзамещенных фосфатов натрия [Текст] / М. И. Никандров, И. С. Никандров, Ю. В. Краснов // Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. — Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, 2010. — С. 249–254.
10. Птицина, О. А. Лабораторные работы по органическому синтезу [Текст] / О. А. Птицина, Н. В. Куплетская, В. К. Тимофеева, Н. В. Васильева, Т. А. Смолина. — М.: Просвещение, 1979. — 256 с.
11. Вольнский, Н. П. Абсолютное этилового спирта [Текст] / Н. П. Вольнский, С. Е. Шевченко, А. И. Нехаев // Журнал общей химии. — 2009. — Т. 79, Вып. 2. — С. 336–337.
12. Медный купорос [Электронный ресурс] / Академик. — Режим доступа: \www/ URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc1p/29306>
13. Цветков, Л. А. Получение абсолютного спирта [Электронный ресурс] / Л. А. Цветков // Химический каталог. — Режим доступа: \www/ URL: <http://www.ximicat.com/info.php?id=157>
14. Горонковский, И. Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И. Т. Горонковский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 132 с.
15. Определение воды по К. Фишеру [Электронный ресурс] / Органическая химия взгляд из лаборатории. — Режим доступа: \www/ URL: <http://orgchemlab.com/index.php/drying/fischer-titration.html>

ВЛИВ ЧАСУ ОБРОБКИ НА ПРОЦЕС ЗНЕВОДНЕННЯ ЕТАНОЛУ

Стаття містить аналіз процесу утворення кристалогідратів, у результаті утворення яких безводна сіль зневоджує етанол. Доведена залежність швидкості утворення кристалогідратів від кількості води у суміші її з етанолом. Пропонується для зневоднення етанолу використовувати такі солі, які практично не піддаються гідролізу.

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

Блинков Николай Андреевич, аспирант, кафедра общей и неорганической химии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический университет», Украина, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Блінков Микола Андрійович, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Blinkov Nikolay, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com