РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ

Чжан Дали, Шарифуллин А.В., Харитонов Е.В.

Влияние оксигенатов на детонационную стойкость и осмоляемость бензина

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
(Россия, Казань)*

doi10.18411/scc-05-2018-01

idsp000001:scc-05-2018-01

Аннотация

Проведены исследования по изучению эффективности применения спиртов и неароматических аминов индивидуально, а так же в смеси в качестве антидетонационных присадок. Изучена осмоляемость этих присадок и установлено, что с увеличением детонационной стойкости наблюдается увеличение осмоляемости от действия бинарных присадок. Для бинарных присадок на основе трет-бутилового спирта и неароматических аминов установлен существенный синергетический эффект детонационной стойкости.

Ключевые слова: прямогонный бензин, октановое число, осмоляемость, фактические смолы, спирты, неароматические амины, антидетонационные присадки.

Abstract

Studies were done on the effectiveness of alcohols and non-aromatic amines individually as well as in mixtures as anti-knock additives. The tarvalue of these additives was studied. It was found out that with increasing detonation stability, there is an increase in the tarvalue from the action of binary additives. There was a significant synergistic effect of detonation stability for tert-butyl alcohol based binary additives.

Keywords: straight run gasoline, octane number, tarvalue, actual resins, alcohols, non-aromatic amines, anti-knock additives.

Одной из основных причин загрязнения окружающей среды в крупных городах является увеличение вредных выбросов, создаваемых автомобильным транспортом. В настоящее время эта проблема решается путем снижения в составе топлив наиболее токсичных и агрессивных компонентов. Для автобензинов - это снижение содержания индивидуальных ароматических и непредельных углеводородов, а так же металлосодержащих антидетонаторов на основе свинца, марганца, железа, в меньшей степени лития, кобальта, рения и т.д. [1-3]. Данные требования соответствуют стандартам Евро-4 и Евро-5 на автобензины, допущенным к применению на территории Таможенного союза [4]. Однако простое снижение содержания таких компонентов приводит к резкому ухудшению антидетонационных свойств. С экологической точки зрения в качестве антидетонационных присадок более перспективным можно считать использование смесей спиртов и неароматических аминов вследствие проявления их синергетического эффекта.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований оценки детонационной стойкости факультативным методом (не стандартным) на анализаторе «ОКТАНОМЕТР» типа SHATOX модель SX-100M по исследовательскому методу (RON).

В качестве бензиновой основы был использован прямогонный бензин, так как применение товарного автобензина неправильно, вследствие взаимного влияния на результаты исследований (окисляемость и детонационная стойкость) ароматических,

непредельных углеводородов и смеси оксигенатов. В применяемом прямогонном бензине содержание ароматических углеводородов не более 1.2 % масс.

Использование спиртов имеет ряд преимуществ: они доступны, легко синтезируемы, относительно малотоксичны и обладают высокими антидетонационными свойствами. Поэтому в работе в качестве антидетонационных присадок использованы и изучены: трет-бутиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилкарбонат. Амины неароматического характера: этилендиамин, гексаметилендиамин и диэтиламин, а так же их смеси. Эти компоненты относительно давно используются в качестве антидетонационных присадок, однако их влияния на осмоляемость бензинов как индивидуально, так и в виде смесей не до конца изучены. В некоторых случаях наблюдается эффект снижения осмоляемости, а в других они наоборот повышают осмоляемость автобензинов, что является важным критерием при их хранении и транспортировке [5-6].

На первом этапе были изучена эффективность применения индивидуальных присадок. Результаты оценки RON (исследовательский метод) показали (рисунок 1), что введение октановое число прямогонного бензина.

Рисунок 1. Концентрационные зависимости октанового числа (RON) прямогонного бензина при добавлении присадок

Однако характер изменения октанового числа не прямо пропорционален изменению концентрации. Наибольшая скорость нарастания антидетонационного эффекта наблюдается при концентрациях до ~3-5 % масс. С дальнейшим увеличением концентрации присадок скорость нарастания антидетонационного эффекта резко снижается. Из ряда исследованных веществ наибольшей эффективностью обладают трет-бутиловый и изопропиловый спирты, при концентрации их в бензине ~ 3 % масс. RON соответственно 77 и 75. Из неароматических аминов наибольший эффект достигается от использования диэтиламина RON-74. Наименьший эффект достигается от действия диметилкарбоната RON-59.1.

Результаты по осмоляемости показывают (рисунок 2), что при концентрации этих присадок в бензине 1 % масс., для трет-бутилового спирта, изопропилового спирта и диэтиламина наблюдается эффект снижения осмоляемости. Содержание фактических смол соответственно 5.5, 7.3 и 8.7 мг/100 см³, а содержание фактических смол в исходном бензине 8.8 мг/100 см³.

Рисунок 2. Содержание фактических смол в прямогонном бензине, содержащий 1 %масс.присадки

Остальные присадки показали существенно меньшие результаты эффективности, кроме того диметилкарбонат обладает слабым антидетонационным эффектом.

Как уже отмечалось ранее, больший антидетонационный эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта[7]. Поэтому на втором этапе исследований была оценена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из производных амина и трет-бутилового спирта при массовом соотношении 1:1. Результаты приведены на рисунке 3.

Результаты показывают (рисунок 3), что бинарные присадки обладают синергетическим эффектом увеличения октанового числа (RON) по сравнению индивидуальными соединениями. Наибольший синергетический эффект достигается от действия бинарной присадки трет-бутиловый спирт + диэтиламин. В среднем увеличение октанового числа составляет ~ 20 пунктов. Естественно используемый метод определения октанового числа позволяет лишь оценить тенденции изменения, а не получить точные (практические) данные (для этого нужен стандартизованный моторный метод – ГОСТ 8226).

Рисунок 3. Концентрационные зависимости октанового числа (RON) прямогонного бензина, содержащего бинарные присадки, где

- 1 – синергетический эффект трет-бутилового спирта и гексаметилендиамина,
- 2 – синергетический эффект трет-бутилового спирта и этилендиамина,
- 3 – синергетический эффект трет-бутилового спирта и диэтиламина.

Однако определение содержания фактических смол показывает, что бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и алкил замещенных аминов обладают большими показателями по осмоляемости (см. рисунок 4). При этом максимальный эффект осмоляемости наблюдается для композиции трет-бутиловый спирт+диэтиламин, у которой наблюдается максимальный синергетический эффект по октановому числу.

Таким образом, изучены индивидуальные присадки. Большей детонационной стойкостью обладают спирты и амины (трет-бутиловый спирт и диэтиламин). Оптимальная их концентрация в прямогонном бензине ~3-5 % масс. Бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и неароматических аминов в составе прямогонного бензина обладают существенным положительным синергетическим эффектом повышения октанового числа. При этом из ряда исследованных составов, максимальным синергетическим эффектом обладает композиция трет-бутиловый спирт-диэтиламин.

Рис. 4 – Концентрационные зависимости содержания фактических смол в прямогонном бензине, содержащем бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и алкил замещенных аминов

Однако введение в состав прямогонного бензина бинарных присадок на основе трет-бутилового спирта и неароматических аминов приводит к росту осмоляемости. При этом с ростом концентрации этих бинарных присадок в прямогонном бензине осмоляемость растет прямо пропорционально. Поэтому для практических целей использования присадки в состав бензина должны вовлекаться антиокислительные присадки типа «Ионол».

1. Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение // Academia, Москва, 2002, 261 с.
2. Брагинский О. Б. // Нефтегазовый комплекс мира. Нефть и газ, Москва: 2006, -590 с.
3. Лихолобов В.А., Лавренов А.В., Доронин В.П., Дуплякин В.К., Белый А.С. // Мир нефтепродуктов, 2009, № 2, -С.8-13
4. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту. Утвержден решением комиссии таможенного союза № 826 от 18.10.2011, 22С.
5. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Шарифуллин В.Н., Юнысов А.Г., Смердова С.Г. // Вестник казанского технологического университета, 2015, № 18, -С. 181-183
6. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Шарифуллин В.Н. // Вестник казанского технологического университета, 2014, Т17, №16, -С. -194-196
7. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Шаронова К.О., Шарифуллин В.Н. // Вестник казанского технологического университета, 2013, Т16, № 17, -С. 224-226