

# ЕКОЛОГИЯ ECOLOGY

УДК 661.574

Н.Н.ПОТАПОВ, Е.М.ЛИМОННИК, Н.Б.СТЕПАНОВ, А.И.ВАСИЛЬКЕВИЧ, А.Е.КОФАНОВ

## СПЕЦИАЛЬНАЯ ПРИСАДКА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

N.POTAPOV, E.LIMONNYK, N.STEPANOV, A.VASYLKEVICH, A.KOFANOV

## SPECIAL ADDITIVE FOR THE IMPROVEMENT OF ECOLOGICAL AND ECONOMIC GASOLINE PROPERTIES

**Анотация.** У результате проведенных исследований было выделено принципиальную возможность использования органических соединений калия (фенолятов и оксалата) как эффективных добавок к автомобильному бензину с целью повышения его октанового числа. Соединения натрия, кальция и цинка при исследовании в равных условиях показали отрицательные результаты, тем самым продемонстрировали невозможность их применения в качестве антидетонаторных присадок.

**Ключевые слова:** автомобильные бензины, бензин, топливо, октановое число, присадки, антидетонаторы.

**Аннотация.** В результате проведенных исследований определена принципиальная возможность использования органических соединений калия (фенолятов и оксалата) в качестве высокоэффективных добавок к автомобильному бензину с целью повышения его октанового числа. Соединения натрия, кальция и цинка при исследовании в равных условиях показали отрицательные результаты, тем самым продемонстрировали невозможность их применения в качестве антидетонаторных присадок.

**Ключевые слова:** автомобильные бензины, бензин, топливо, октановое число, присадки, антидетонаторы.

**Annotation.** The article deals with the results of the research of principal possibility of potassium organic compounds use as the special effective additives to gasoline with the purpose of octane number increasing. Sodium, Calcium and Zinc organic compounds have demonstrated negative results at the same conditions so they couldn't be used as the antidetoneate additives.

**Key words:** gasoline, fuel, octane number, additives, antidetoneate additives.

### Вступление

В настоящее время количество автомобилей в мире превысило 600 млн. и продолжает непрерывно увеличиваться. Сокращение мировых запасов нефти и повышение цен на горючее требуют разработки новых способов снижения потребления нефтепродуктов, повышения их качества и эффективности использования. Быстрые темпы роста автопарка легковых автомобилей способствуют увеличению объемов потребления энергоресурсов и, как следствие, приводят к загрязнению атмосферы выбросами оксидов углерода (CO, CO<sub>2</sub>), азота (NO<sub>x</sub>), углеводородов (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) и др. Выбросы автотранспорта содержат до 200 различных химических соединений, причем некоторые из них являются чрезвычайно токсичными [1].

Автомобили являются основным источником загрязнения воздуха городов токсичными веществами (70...90% от общего загрязнения). В частности, автомобили с бензиновыми двигателями являются мощным источником выделения канцерогенов – бенз(а)пирена и его производных [1]. Осознание серьезной экологической опасности, создаваемой автотранспортом, привело к тому, что в развитых странах введены достаточно жесткие нормы на выбросы токсичных веществ автомобилями, а также на экологические и эксплуатационные характеристики моторных топлив.

Быстрый рост автомобильного парка в Украине за последние 15...20 лет привел к резкому ухудшению экологической обстановки в стране [1]. Это обусловлено тем, что экологические и эксплуатационные характеристики отечественных автомобилей и завозимых в страну иномарок значительно хуже, чем аналогичные показатели автомобилей в развитых странах. Ситуация резко обостряется еще и тем, что в нашей стране используются моторные топлива, не отвечающие современным требованиям к их качеству [2].

### Постановка проблемы

Повышение экологической безопасности, а также эффективности и надежности эксплуатации автотранспорта является важнейшей проблемой современности. В то же время, использование

опыта развитых стран по улучшению качества моторных топлив потребует крупномасштабной модернизации всей отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, что на данном этапе развития нашей страны является недостижимым. В отличие от развитых стран, промышленное производство высокоэффективных присадок, улучшающих качество топлив и повышающих эффективность, экологичность и надежность автомобилей, в Украине практически не развито. Существующее положение делает необходимым научное обоснование способов улучшения качества топлив с целью повышения экологичности и эффективности эксплуатации автомобильного транспорта.

#### **Анализ последних исследований по теме**

Работу транспортных двигателей можно оценить с помощью комплекса эксплуатационно-технических характеристик, таких как: удельная мощность и массогабаритные показатели, топливная экономичность, токсичность отработанных газов, динамические характеристики и т. д. [3]. По данным авторов работы [4] модификация углеводородного топлива с помощью присадок различного функционального действия (депрессорных, цетаноповышающих, противоизносных, антидымных, моющих, диспергирующих, антиокислительных, а также ингибиторов коррозии и др.) позволяет достичь улучшения эксплуатационных и экологических показателей работы автомобильного транспорта.

Введение специальных присадок в топливо особенно необходимо двигателям автомобилей со значительным пробегом. По данным Ассоциации дилеров автомобилей в Украине стремительно увеличивается доля автотранспортных средств старше 9 лет [5]: уже сегодня этот показатель составляет около 70%. Следовательно, проблема разработки присадок к топливам различного функционального назначения для нашей страны приобретает особое значение.

**Целью работы** является разработка (на основе анализа закономерностей детонационного горения, образования токсичных веществ в двигателях внутреннего сгорания, а так же данных о каталитических и физико-химических свойствах веществ) состава и обоснование действия эффективной присадки, обеспечивающей повышение октанового числа автомобильных бензинов.

**Основная часть.** Чтобы обеспечить стабильную работу двигателя, бензин должен иметь строго фиксированные параметры и, прежде всего, определенное октановое число. В то же время, физико-химические характеристики нефти, из которой получают бензин, могут варьироваться в достаточно широких пределах. Поэтому, чтобы не изменять технологию переработки для каждой партии нефти на нефтеперерабатывающих заводах, как правило, используют метод добавки специальных присадок. То есть автомобильные бензины, поступающие в продажу на отечественные АЗС, уже содержат различные присадки – антиокислительные, противоизносные, антиобледенительные, октаноповышающие (антидетонационные) [2].

Повышение экономических и мощностных показателей бензиновых двигателей в значительной мере связано с увеличением степени сжатия топливно-воздушной смеси в двигателе и с повышением требований к детонационной стойкости бензинов. Одним из наиболее простых и экономически целесообразных методов получения таких бензинов является использование антидетонационных присадок (добавок).

Без опасности ухудшения работы двигателя и состава отработавших газов к бензину можно добавлять алкилаты, метилтретбутиловый эфир, вторичный бутиловый спирт, технический изооктан и т. д. Некоторые из добавок имеют октановое число 100 и выше, например, ацетон и толуол – 100, бензол – 108. Однако, несмотря на хорошие антидетонационные свойства, использовать индивидуальные вещества в качестве добавок к бензину в количестве более 5% нецелесообразно, поскольку такая горючая смесь, как правило, не обеспечивает другие важные эксплуатационные требования, а именно: надлежащий состав горючей смеси (испаряемость), теплоту сгорания топливно-воздушной смеси, нагарообразование и др.

Некоторые ароматические углеводороды, имеющие высокое октановое число, добавляются в бензин на нефтеперерабатывающих заводах, поэтому их использование достаточно ограничено. Кроме того, при выборе добавок к бензину необходимо учитывать их растворимость в воде, гигроскопичность, среднюю температуру окружающего воздуха и т. п. Следует отметить, что производство автомобильных бензинов в соответствии с требованиями Европейских Стандартов без использования антидетонационных, антиокислительных и моющих присадок практически невозможно [2]. В течение длительного времени эта проблема решалась путем введения в состав бензинов тетраэтилсвинца (этиловой жидкости). Однако постепенное ужесточение

законодательств стран по охране окружающей среды привело к резкому снижению мирового производства этилированных бензинов.

В связи с полным запретом во многих странах мира использования в бензинах токсичных свинецсодержащих соединений (в том числе с 2004 г. – во всех странах Европы), предпринимался и предпринимается поиск альтернативных эффективных присадок. К сожалению, на сегодняшний день достойной альтернативы свинецсодержащим присадкам не найдено. В настоящее время используются в основном антидетонационные присадки трёх типов: металлоорганические, кислородсодержащие и азотсодержащие, а также их смеси – комбинированные присадки [6].

Металлоорганические присадки являются наиболее эффективными антидетонаторами, однако относятся к категории присадок, повышающих зольность бензинов. Наибольшее распространение среди присадок такого типа получили органические соединения железа и марганца, хотя, например, в Западной Европе и США применение в автомобильных бензинах зольных присадок, в том числе и соединений марганца, запрещено.

Железосодержащие органические соединения вводят в состав октаноповышающих и многофункциональных присадок, при этом максимально допустимая концентрация железа в бензине составляет 37 мг/л [6]. Следует отметить, что избыточное содержание железа приводит к отложению токопроводящего красного налета на свечах, распылительных отверстиях форсунок и других устройствах, что способствует выходу этих элементов из строя, поскольку его практически невозможно удалить. Наиболее распространенными активными компонентами железосодержащих металлоорганических присадок являются ферроцен или его производные.

При применении марганецсодержащих добавок максимально допустимая концентрация марганца в бензине составляет 49 мг/л [6], поскольку избыточное содержание марганца приводит к выходу из строя систем обезвреживания выбросов. Наиболее часто используемый активный компонент присадок такого типа – метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца.

Кислородсодержащие присадки (оксигенаты) обладают как антидетонационными, так и моющими свойствами. Их применение снижает выбросы оксида углерода (II), образование твердых частиц (сажи) и несгоревших углеводородов, уменьшает расход топлива и склонность к нагарообразованию, позволяет значительно улучшить режим работы двигателя [6]. В соответствии с Директивами ЕС использование кислородсодержащих соединений в составах неэтилированных бензинов является обязательным, однако предельное содержание их ограничено (не более 2,7% в пересчете на кислород) [6].

Превышение содержания оксигенатов в бензинах сверх допустимых количеств увеличивает выброс альдегидов и, в частности, формальдегида, который относится к канцерогенным веществам [1]. Существенным недостатком кислородсодержащих присадок является их способность растворять воду, что снижает стабильность бензинов при хранении. Наиболее распространенными кислородсодержащими присадками (добавками) являются метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), а также этиловый спирт (этанол), метиловый спирт (метанол) и другие спирто- и эфирсодержащие смеси. Например, бензины марок А-95 и А-98, как правило, получают добавлением МТБЭ. Его максимально допустимая концентрация в бензинах составляет 15% масс., в т. ч. из-за его относительно низкой теплоты сгорания и высокой агрессивности по отношению к резинам [6].

В настоящее время широкое применение получили также азотсодержащие присадки, в частности, ароматические амины (метиланилин, ксилидин, смесь анилина, метил- и диметиланилина и др.). При их использовании октановое число топлива повышается на 4...12 пунктов (при использовании их в концентрациях до 2% масс.) [6]. При более высоких концентрациях эти антидетонаторы становятся малоэффективными и ухудшают работу двигателя, поскольку способствуют образованию смол, органических осадков и отложений в верхней части поршня. Наибольший эффект дает совместное применение ароматических аминов и металлоорганических антидетонаторов, а наиболее распространенным активным компонентом таких добавок является монометиланилин [6].

К сожалению, ни один из вышеперечисленных типов октаноповышающих присадок не является идеальным; их использование является компромиссной мерой, поскольку по экологическим показателям все они гораздо предпочтительнее, чем тетраэтилсвинец. Следовательно, задача разработки эффективной антидетонационной добавки к автомобильным бензинам по-прежнему остается актуальной.

Наши многолетние исследования в области добавок различного функционального назначения к топливам [7, 8] позволили обнаружить ещё один класс эффективных антидетонаторов – на

основе соединений калия.

При детальном рассмотрении механизма действия антидетонаторов установлено, что антидетонационный эффект соединений разных химических элементов находится в функциональной зависимости от электронной структуры их атомов и от заряда ядра атома. Наличие такой закономерности определило принципы подбора состава новой октаноповышающей присадки к автомобильным бензинам. По нашим исследованиям весьма эффективными антидетонаторами оказались соединения калия – феноляты и оксалат калия.

В таблице 1 представлены результаты исследований влияния различных металлоорганических присадок на октановое число автомобильных бензинов.

Таблица 1

Влияние металлоорганических присадок на изменение октанового числа автомобильного бензина марки А-80

Топливо	Октановое число, м.м. (ед.)	Прирост октанового числа
Бензин А-80 (без присадки)	69,9	–
Бензин А-80 + (Na-содержащая присадка)	69,4	– 0,5
Бензин А-80 + (Ca-содержащая присадка)	67,4	– 2,5
Бензин А-80 + (Zn-содержащая присадка)	68,9	– 0,9
Бензин А-80 + (K-содержащая присадка)	71,8	+ 1,9

Из таблицы видно, что из всех исследуемых присадок только калийсодержащая соль дала значительное повышение октанового числа. Заметим, что все остальные исследуемые присадки (на основе солей натрия, кальция и цинка), введенные в такой же концентрации, дали отрицательные результаты.

Октановое число бензина определялось с помощью экспресс-октанометра ОКМ-1, принцип действия которого основан на методе холоднопламенного окисления пробы анализируемого бензина. Процесс окисления в таком приборе проходит при относительно низких температурах 260...350°C.

Смесь углеводородных паров с кислородом воздуха при анализе пробы бензина имеет состав, находящийся за пределами взрываемости; температура и давление такой смеси ниже нормальных условий поджига. Поэтому в смеси проходят реакции частичного окисления, которые, как правило, приводят к появлению побочных продуктов, например, альдегидов, оксидов углерода и других продуктов частичного окисления компонентов бензина. Эти вещества образуются в результате серии цепных реакций. При определённом давлении и температуре прохождение цепных реакций сопровождается появлением холодного пламени [9], которое представляет собой излучение света, сопровождающееся выделением небольшого количества тепла. Измеряя количество выделенного при таких реакциях тепла, можно судить об октановом числе бензина. В частности, низкооктановые бензины имеют малое время индукции (запаздывания) и интенсивнее окисляются в таких условиях, давая большую температуру и количество выделяющегося тепла, высокооктановые – наоборот – большее время запаздывания реакции и меньшую температуру.

На рис. 1 схематично показаны зависимости температуры холоднопламенного окисления (в относительных единицах) от продолжительности реакции для проб автомобильного бензина марки А-80 с добавками присадок, содержащими катионы натрия, кальция, цинка и калия. Из рисунка видно, именно калийсодержащая соль показала заметное запаздывание начальной стадии реакции окисления и снижение температуры реакции холоднопламенного окисления бензина А-80, что является свидетельством повышения октанового числа топлива.

**Выводы**

В результате проведенных исследований определена принципиальная возможность использования соединений калия (фенолятов и оксалата) в качестве высокоэффективных добавок к автомобильному бензину с целью повышения его октанового числа. Соединения натрия, кальция и цинка при исследовании в равных условиях показали отрицательные результаты, тем самым продемонстрировав невозможность их применения в качестве антидетонатора.

Последующие этапы исследования предусматривают, во-первых, разработку состава ("формулы", рецептуры) эффективной антидетонационной присадки к автомобильным бензинам на основе соединений калия, и, во-вторых, изучение эксплуатационных, экономических и экологических показателей двигателей, работающих на таком бензине.

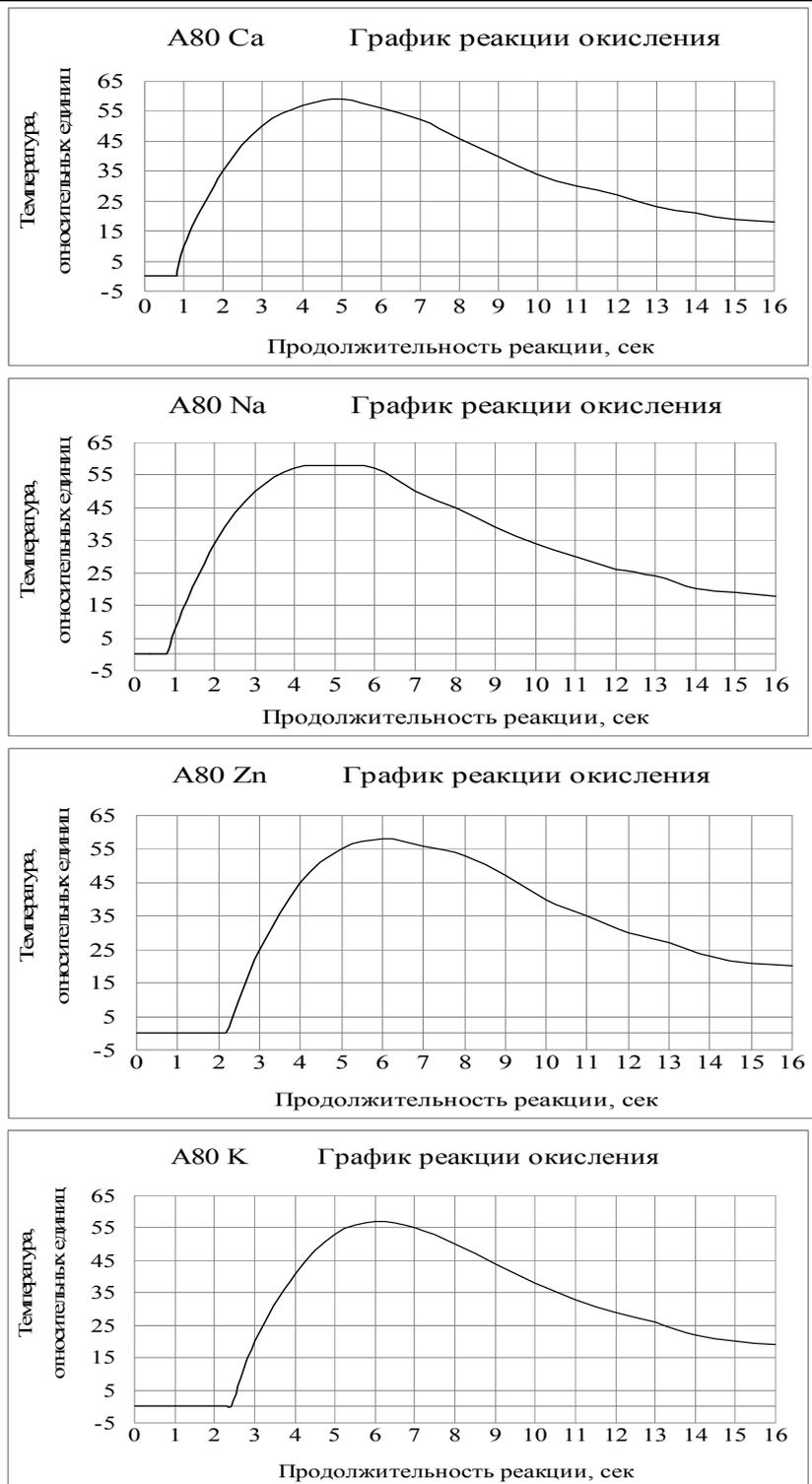


Рис. 1. Зависимость температуры холоднотламенного окисления от продолжительности реакции для бензина марки А-80 с добавками органических соединений натрия, кальция, цинка и калия

#### Литература

1. Магарил Е. Р. Автотранспорт, экология и качество моторных топлив [Текст] / Е. Р. Магарил // Нефть и газ. – 2003. – № 1. – С. 98–103.
2. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив [Текст] / А. М. Данилов // – М.: Химия, 1996. – 232 с.

3. Єдині технічні приписи щодо офіційного затвердження дорожніх транспортних засобів стосовно викидів забруднюючих речовин залежно від палива, необхідного для двигунів (Правила ЕЭК ООН № 83-02(03) ABC:1993, IDT) : ДСТУ UN/ECE R 83-02(03):2002. – [Чинний від 2002-12-25]. – К. Держспоживстандарт України, 2002. – IV, 236 с. – (Національний стандарт України).
4. Марченко А.И. Влияние молекулярной массы нефтяных сульфонатов на высокотемпературную диспергирующую способность полученных на их основе нейтральных и высокощелочных присадок [Текст] / А. И. Марченко, О. Л. Главати, В. Х. Премислов // Химия и технология топлив и масел. –1981. – № 2. – С. 28–32.
5. Міністерство палива та енергетики [Електронний ресурс] : [Сайт] –Режим доступу : <http://mre.kmu.gov.ua/> (28.09.11). – Назва з екрана. – Мова укр.
6. Бойченко С.В. Моторные топлива и масла для современной техники: монография [Текст] / С.В. Бойченко, С. В. Иванов, В. Г. Бурлака. – К.: НАУ, 2005. – 216 с.
7. Changing of Physico-chemical Properties of Petroleum for the Purpose of Primary Processing Intensification [Текст]/ Vasilkevich A. I., Kofanova E. V., Mishina O.Y. etc. // Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Серія "Гірництво": Збірн. наук. праць. – К.: НТУУ "КПІ": ЗАТ "Техновибух", 2010. – Вип. 19. – С. 101–107.
8. Застосування поліфункціональної миюче-диспергуючої присадки до палива як засіб зменшення негативного впливу на довкілля [Текст] / Василькевич О. І., Степанов М. Б., Роїк І. В. та ін. // Енергетика: економіка, технології, екологія: наук. журнал, № 2(27). – 2010. – С. 80–85.
9. Корреляция между октановым числом и некоторыми параметрами окисления бензинов [Текст]/ Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко, Г. С. Яблонский и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 8. – С.54–56.