

Введение Современные товарные автобензины представляют собой многокомпонентные смеси, состоящие как из углеводов, так и иных органических и неорганических веществ [1-2]. Прежде всего, в состав автобензинов вовлекаются оксигенаты (спирты и эфиры), обладающие высокой детонационной стойкостью и улучшенными экологическими свойствами. И их доля в составе автобензинов все более увеличивается. Если раньше в составе автобензинов доля оксигенатов не превышала 3-5 % об., то сейчас доля оксигенатов может превышать 50 % об.. Прежде всего, речь идет о спиртах, эфирах и аминах [3-4]. Например автобензин марки Е-85 содержит не менее 85 % об. этилового спирта, остальные бензиновые фракции. Однако не совсем ясно влияние оксигенатов и аминов на процессы осмоления автобензинов различного группового состава, сформированных из различных компонентов (прямогонных бензиновых фракций, бензиновых фракций вторичных процессов «каталитического крекинга, риформинга, изомеризации»), содержащих различное количество смолообразующих компонентов [5-7]. Экспериментальная часть В данной работе проведена оценка осмоляемости смесевых составов бензиновых фракций содержащих спирты различной молекулярной массы, эфиры и амины. Эти вещества чаще всего применяются в качестве добавок к товарным бензинам. Оценка осмоляемости осуществлялась по показателю – содержание фактических смол (по Бударову). Изучались товарные компоненты автобензинов с различным содержанием фактических смол с разными сроками хранения. Физико-химические свойства используемых в исследованиях бензинов приведены в таблице 1. Таблица 1 – Физико-химические свойства используемых бензинов

Вид бензина	Факт. смолы, мг/100см ³	Плотность, г/см ³	Содержание, % масс.	аром углеводородов	непред. углеводородов	Риформат (РБ)
1447,00	0,7917	77,72	7,27	Изомеризат (ИБ)	13,75	0,7144
4,96	0,34	Прямогонный (ПБ)	11,50	0,7917	1,16	0,46
Катализат каткрекинга (КБ)	1225,20	0,7885	30,16	5,19		

Результаты анализа показывают, что осмоляемость смесевых составов бензинов, сформированных из различных товарных компонентов носит неаддитивный характер (рис.1). Проявляется положительный синергетический эффект уменьшения содержания фактических смол в смесевых составах бензинов. При этом смешение высокосмолистых бензинов дает меньшее отклонение от аддитивной величины (рис.2) по фактическим смолам, чем смешение бензинов с исходным низким содержанием смол и высокосмолистыми бензинами (рис.2). Получается, что при достаточно высоком содержании смол в бензине, избыточно содержащиеся смолы тормозят процесс последующего осмоления. Для оценки влияния оксигенатов и аминов в состав бензинов вводились спирты, различной молекулярной массы, амины и сложные эфиры в количестве 10 % мас.: спирты: этанол (ЭС), изопропиловый спирт (ИПС) этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ); эфиры: метил-третбутиловый эфир (МТБЭ). амины: моноэтаноламин (МЭА). Рис. 1 Содержание фактических смол в смесях,

состоящих из бензинов различной природы: 1 процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ); 2 процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ) с 10 % добавкой этилового спирта Рис. 2 Содержание фактических смол в смесях бензинов различной природы: 1 -Бензин каталитического крекинга (КБ) и бензина процесса изомеризации (ИБ); 2 -Бензин каталитического крекинга (КБ) и прямогонного бензина (ПБ) Результаты анализа экспериментов показывают, что введение спиртов, эфиров и аминов в количестве 10 % об. приводит к снижению содержания фактических смол относительно чистых смесевых составов (см. рис.1). Наблюдается положительный синергетический эффект [8-9]. Для оценки влияния оксигенатов на содержания фактических смол в смесевых составах определены концентрационные зависимости для составов РБ+ПБ, содержащих 10 % оксигенатов и амина. Смесь бензинов РБ+ПБ выбрана для исследований, так как в ней отклонения от аддитивной величины максимально. Для оценки осмоляемости в присутствии оксигенатов использовались максимальные отклонения по фактическим смолам от значений смесевых составов (см.рис.1). Анализ данных показывает (см.рис.3), что с уменьшением молекулярной массы спиртов степень отклонения от аддитивности увеличивается (наблюдается положительный синергетический эффект), соответственно уменьшается фактическое содержание смол. Отсюда следует, что низкомолекулярные спирты и амины в большей степени тормозят процесс осмоления в смесевых составах, чем высокомолекулярные спирты. Для МТБЭ и МЭА также наблюдается высокий положительный синергетический эффект снижения содержания фактических смол в смесевых составах бензинов процесса риформинга (РБ) и прямогонного бензина (ПБ) (рис.3). Рис. 3 Зависимость максимального отклонения содержания фактических смол в смесевых составах РБ+ПБ, не содержащих и содержащих 10%об. оксигенатов и аминов от их молекулярной массы Для подтверждения эффективности антиокислительных свойств низкомолекулярных спиртов была изучена кинетика осмоления смесевых составов в течении 45 суток (см. рис.4а.), содержащих 5 % ЭС (рис.3). Анализ показывает, что введение в состав бензинов этилового спирта приводит к снижению их осмоляемости. Хотя для бензина с более высоким содержанием ароматических и непредельных углеводородов (РБ) наблюдается большая скорость осмоления, «тормозящий»-антиокислительный эффект от введения этилового спирта для него более выражен, чем для бензина с более низким исходным содержанием фактических смол, ароматических и непредельных углеводородов (КК). Это можно оценить, определив скорость осмоления. Скорость осмоления рассчитывали по формуле 1. (1) где v -скорость осмоления, мг/100см³ смол за t суток хранения; F_0 -концентрация фактических смол в начале эксперимента, мг/100см³; F_1 -концентрация фактических смол через t суток хранения, мг/100см³. а б Рис. 4 а) Скорость осмоления бензина каталитического риформинга (1) и каталитического крекинга (2): 1,2 не

содержащего, 1а, 2а – содержащего 5 % этилового спирта. б) Кинетика осмоления бензинов процесса риформата (РБ) и каталитического крекинга (КБ), содержащих: 1, 2 – РБ и КБ; 1а, 2а – РБ и КБ, содержащие 5 % этилового спирта (ЭС) Анализ рисунка 4б показывает, что скорость осмоления бензина с более высоким содержанием смол, ароматических и непредельных углеводородов выше. При этом ~в течении 10 суток скорость осмоления бензинов, содержащих и не содержащих этиловый спирт примерно одинаковая. С дальнейшим увеличением времени хранения скорость осмоления начинают существенно отличаться. Скорость осмоления бензинов, не содержащих этиловый спирт начинает расти и в конце 45 суток хранения превышает исходную ~ в 1.3-1.5 раза. Для подтверждения полученных закономерностей был определен индукционный период для бензинов, содержащих оксигенаты. Результаты приведены в таблице 2. Результаты показывают, что в присутствии оксигенатов индукционный период больше. Таблица 2 – Индукционный период Вид бензина Индукционный период, мин Риформат (БР) 22 БР+5 % этил. спирта 24 Кат. крекинг. (КБ) 27 КБ+5 % этил. спирта 30 КБ+5 % ИПС 32 Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы: 1. Осмоляемость смесевых составов, сформированных из бензинов различной природы с различным содержанием смол, носит неаддитивный характер в сторону уменьшения фактических смол. При этом смешение высокосмолистых бензинов дает меньшее отклонение от аддитивной величины, чем смешение бензинов с исходным низким содержанием смол и высокосмолистыми бензинами. 2. Введение оксигенатов в состав бензинов, различной природы приводит к снижению содержания фактических смол. Большой положительный синергетический эффект проявляют низкомолекулярные спирты, амины, а так же сложные эфиры типа МТБЭ. 3. «Тормозящий»-антиокислительный эффект от введения этилового спирта более выражен для бензинов, содержащих большее количество ароматических и непредельных углеводородов.