

А. В. Шарифуллин, С. Г. Смердова, А. Р. Хакимова,
Шараф Фарух

ПРОЦЕССЫ ОСМОЛЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ АВТОБЕНЗИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНАТОВ И АМИНОВ

Ключевые слова: автомобильный бензин, смолы, оксигенаты, аддитивность, синергетический эффект, смешение, индукционный период.

Изучена осмоляемость смесей бензинов различной природы, а также закономерности влияния структурно-группового состава смесевых бензинов на содержание фактических смол. Результаты практической деятельности показывают, что осмоляемость смесей бензинов носит неаддитивный характер, однако, до настоящего времени не выявлены закономерности по этому показателю. Доказано, что введение оксигенатов в состав бензинов различной природы приводит к снижению их осмоляемости. Больший положительный синергетический эффект проявляют низкомолекулярные спирты и амины, а также сложные эфиры типа метил-третбутиловый эфир (МТБЭ).

Keywords: gasoline, resin, oxygenate, additivity, synergetic effect, the mixing, the induction period.

The oxidability of gasoline mixtures of different nature and the laws of the influence of structural--group composition of mixed gasoline on gum content was studied. The results of practical activity show that oxidability of gasoline blends has a non-additive nature, however, has not yet identified the regularities of this indicator. It is proved that the introduction of oxygenates in the different nature gasoline leads to a decrease in their oxidability. A greater positive synergetic effect has low molecular weight alcohols, amines and esters methyl-tret-butyl ether (MTBE) type.

Современные бензины представляют собой смесевые составы, состоящие из прямогонного бензина (не более 15%), бензина вторичных процессов (60%), присадок различного назначения и оксигенатов. Оксигенаты (спирты и эфиры) обладают высокой детонационной стойкостью и улучшенными экологическими свойствами, 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 составлять более 50 % об. [1-4].

Однако, влияние оксигенатов и аминов не до конца изучено 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].

Восстановление качества автобензинов на нефтебазах и складах, как правило, осуществляют методом смешения с бензином, имеющим запас качества, или добавлением различных компонентов и присадок. Качество автомобильных бензинов восстанавливают по октановому числу, фракционному составу, содержанию фактических смол и коксуемости. Содержание фактических смол – основной показатель качества, характеризующий склонность бензина к образованию отложений в двигателях, ухудшающий полноту сгорания бензина и снижающий его детонационную стойкость.

При восстановлении качества бензинов по показателям плотность, давление насыщенных паров, содержание фактических смол руководствуются положением об аддитивной величине. Однако результаты показывают, что смесевые составы по фактическим смолам не подчиняются правилу адди-

тивности и до настоящего времени не выявлены четкие закономерности по этому показателю.

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	Фактические смолы, мг/100см ³	Плотность, г/см ³	Содержание, % масс.	
			ароматических углеводородов	непредельных 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 кат-крекинга (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.

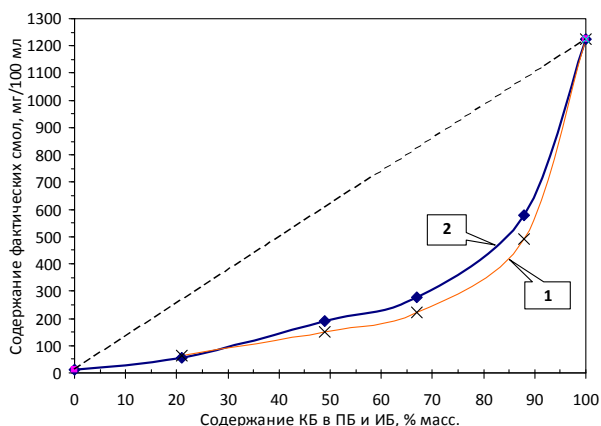


Рис. 1 - Содержание фактических смол в смесях бензинов различной природы: 1 - бензин каталитического крекинга (КБ) и бензина процесса изомеризации (ИБ); 2 - бензин каталитического крекинга (КБ) и прямогонного бензина (ПБ)

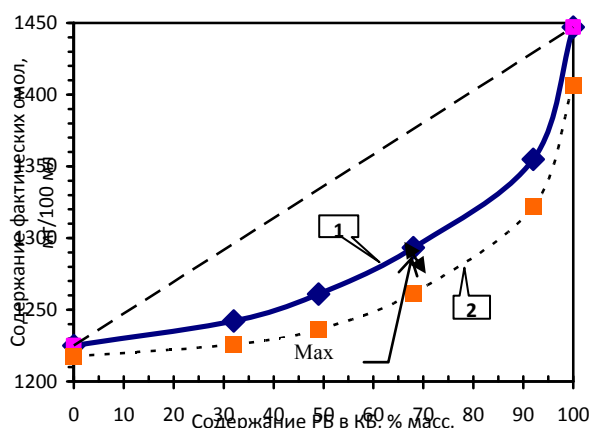


Рис. 2 - Содержание фактических смол в смесях, состоящих из бензинов различной природы: 1 - процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ); 2 - процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ) с добавкой этилового спирта 10%

При смешении бензинов с исходным низким содержанием смол и высокосмолистым бензином (рис.1) наблюдается значительное отклонение от аддитивной величины по фактическим смолам. 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: этиловый спирт (ЭС), изопропиловый спирт (ИПС), этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ);

- эфиры: метил-третбутиловый эфир (МТБЭ);
- амины: моноэтаноламин (МЭА).

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.1).

Анализ результатов эксперимента показывает, что введение как спиртов, так и эфиров, и аминов в смесевые составы бензинов в количестве 10 % об. приводит к снижению содержания фактических смол относительно чистых смесевых составов. Наблюдается положительный синергетический эффект [8-9].

Для оценки влияния оксигенатов на содержание фактических смол в смесевых составах определены концентрационные зависимости для составов РБ+ПБ, содержащих 10 % оксигенатов и аминов (рис.3) Смесь бензинов РБ+ПБ выбрана для исследований, так как в ней отклонение от аддитивной величины максимально. Для оценки осмолемости в присутствии оксигенатов использовались максимальные отклонения по фактическим смолам от значений смесевых составов.

Анализ данных показывает (рис.3), что с уменьшением молекулярной массы спиртов степень отклонения от аддитивности увеличивается (в сторону уменьшения 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).

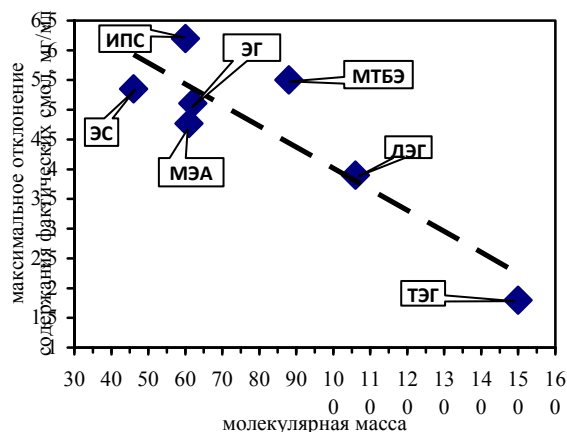


Рис. 3 - Зависимость максимального отклонения содержания фактических смол (в сторону уменьшения) в смесевых составах РБ+ПБ, содержащих 10%об. оксигенатов (аминов) от их молекулярной массы

Для подтверждения эффективности антиокислительных свойств низкомолекулярных спиртов была изучена кинетика осмоления смесевых составов в течении 45 суток (рис.4), содержащих 5% этилового спирта.

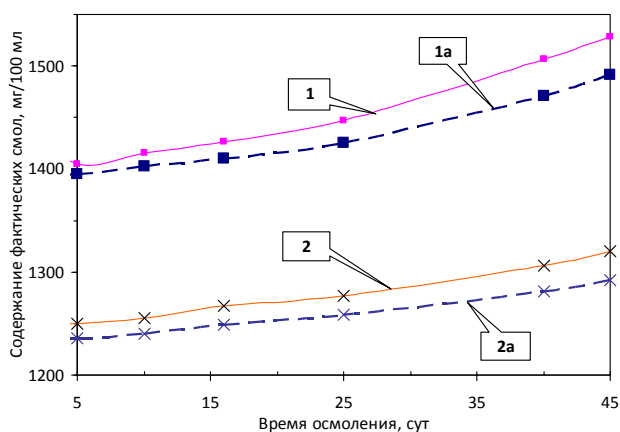


Рис. 4 - Кинетика осмоления бензинов процесса риформата (1) и каталитического крекинга (2): 1, 2 – не содержащих; 1а, 2а – РБ и КБ, содержащих 5 % этилового спирта (ЭС)

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 (КБ). Это можно оценить, определив скорость осмоления, которую рассчитывали по формуле 1.

$$v = \frac{F_1 - F_0}{t} \quad (1)$$

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.

Графически скорость осмоления бензинов представлена на рис.5.

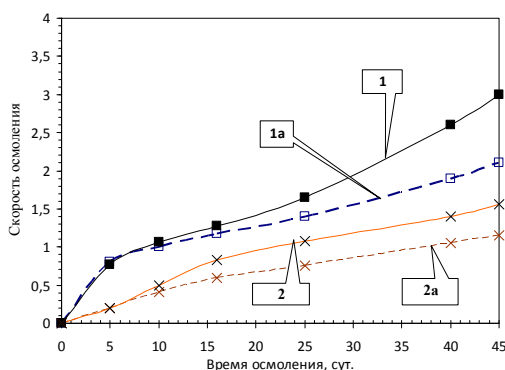


Рис. 5 - Скорость осмоления бензина каталитического риформинга (1) и каталитического крекинга (2): 1,2 - не содержащих, 1а, 2а – содержащих 5 % этилового спирта

Анализ рисунка 5 показывает, что скорость осмоления бензина с более высоким содержанием смол, ароматических и непредельных углеводородов выше. При этом в течении 10 суток скорость осмо-

ления бензинов, содержащих и не содержащих этиловый спирт примерно одинаковая. С дальнейшим увеличением времени хранения скорости осмоления бензинов 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 (РБ)	22
РБ+5 % этилового спирта	24
Кат. крекинг. (КБ)	27
КБ+5 % этилового 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.

Литература

1. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент.: А.С.Сафонов, А.И. Ушаков, И.В.Чечкенов.-СПб.:НППКЦ, 2002, 264с.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г.Анисимов, К.М.Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под ред. В.М.Школьников. Изд.2-е перераб. И доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999, 596с.
3. Биоэтанольное топливо. Мир нефтепродуктов/научно-технический журнал.: Москва., №5, 2008, С.34-36.
4. Обзор зарубежной печати. // Мир нефтепродуктов. 2006. №1. С.40-43.
5. Материалы VI Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» (ICATS2011), Казань.: Из-во ЗАО «Мир без границ», 2011, С.215-216.
6. Состояние и перспективы производства и применения спиртов и МТБЭ в качестве компонента смешения бензина // Мир нефтепродуктов. 2000. №4. С.28-29.

- 7.Шарифуллин А.В., Синеглазова Т.Н., Шарифуллин В.Н.. Очистка бензина от смол и воды. Электронный журнал "Исследовано в России", 5, 10-14, 2004. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/005.pdf>.
- 8.Шарифуллин А.В., Сулейманов А.Т., Шарифуллин В.Н., Байбекова Л.Р. Расчет функции синергизма при

использование композиционных ингибиторов. / Вестник КГТУ, -2008. -№ 2, -С.45-47.

- 9.Шарифуллин А.В. Нефтяные отложения. Монография
Издатель: LAP LAMBER Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, 2011. Право: Saarbrücken, 279 С

© **А. В. Шарифуллин** – д-р техн. наук, проф. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ; **С. Г. Смердова** – канд. хим. наук, доц. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, sgsm2003@rambler.ru; **А. Р. Хакимова** – магистр КНИТУ; **Шараф Фарух** – студ. КНИТУ.