

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ
ЭФИРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ К ТОВАРНОМУ БЕНЗИНУ А-80»

по образовательной программе 5В012000 – «Профессиональное обучение»

Выполнил выпускник:

Кабылбек К.Н.

Научный руководитель:

к.х.н., ассоц. проф. Мухамедова Р.Ф.

Нормоконтролер:

тьютор Мырзабекова Ш.У.

РЕФЕРАТ

Данная дипломная работа содержит 23 страницы, 6 иллюстраций, 6 таблиц и 38 использованных литературных источников.

Целью работы является изучение действия высокооктановых эфирсодержащих композиций на детонационную стойкость низкооктанового бензина АИ-80.

Ключевые слова: октановое число бензинов, высокооктановые композиции, детонационная стойкость.

В настоящей дипломной работе изучено влияние добавок октаноповышающих композиций на октановое число бензина АИ-80.

В результате проведенных экспериментов показана возможность применения высокооктановых композиций.

Найдено, что добавление 8,97 % синтезированной композиции к бензину АИ-80 приводит к росту октанового числа с 72,3 до 86,1.

ABSTRACT

This thesis contains 23 pages, 6 illustrations, 6 tables and 38 references used. The aim of the work is to study the effect of high-octane ether-containing compositions on the detonation resistance of low-octane AI-80 gasoline.

Keywords: octane number of gasoline, high-octane composite positions, detonation resistance.

In this thesis, we studied the effect of octane additives on the octane number of AI-80 gasoline.

As a result of the experiments, the possibility of using high-octane compositions was shown.

It was found that the addition of 8.97% of the synthesized composition to AI-80 gasoline leads to an increase in the octane number from 72.3 to 86.1.

РЕФЕРАТ

Бұл тезисті 23 бет, 6 иллюстрациялар, 6 кесте және 38 қолданылған әдебиет бар.

Жұмыстың мақсаты жоғары октанды эфирлік композициялардың төмен октанды АИ-80 бензинінің детонацияға төзімділігіне әсерін зерттеу болып табылады.

Түйінді сөздер: бензиннің октан саны, жоғары октанды композиттік позициялар, детонацияға төзімділік.

Осы диссертациялық жұмыста біз октандық қоспалар қоспаларын АИ-80 бензинінің октандық саны бойынша зерттедік.

Эксперименттер нәтижесінде жоғары октанды композицияларды қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

АИ-80 бензиніне синтезделген құрамның 8,97% қосылуы октан санының 72,3-ден 86,1-ге дейін ұлғаюына әкелді.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МТБЭ - метил-трет-бутиловый эфир.

ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир.

БЭ - биоэтанол.

RON - Research Octane Number (исследовательский метод).

MON - Motor Octane Number (моторный метод).

AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент).

ОЧ – октановое число.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Свойства автомобильных бензинов:	
детонационная стойкость и октановое число бензинов	6
1.2 Классификация эфирсодержащих композиция товарному бензину.	7
1.3 Антидетонационные свойства бензино-композиционных смесей	8
1.4 Преимущества этил-трет-бутилового эфира	9
2 Экспериментальная часть	10
2.1 Устройство, установка и методики получения изобутилена	10
2.2 Установка и методика приготовления высокооктановой композиции	10
2.3 Методика определения октанового числа автомобильных бензинов	14
3 Обсуждение результатов	15
3.1 Результаты исследований свойств полученной добавки	15
Заключение	20
Список использованной литературы	21

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бензин с более высоким октановым числом может выдержать более высокую степень сжатия в цилиндрах двигателя без досрочного самовоспламенения (стука в двигателе, «детонации») и потому может применяться в двигателях с большими удельной мощностью и коэффициентом полезного действия. Для повышения октанового числа в состав вводятся кислородосодержащие соединения (оксигенаты). Более приоритетные спирты и эфиры: МТБЭ, ЭТБЭ. Изменение состава с помощью введения оксигенатов помогает улучшить экологические свойства и понижает концентрацию токсичных веществ в отработанных газах [1].

Октановое число — показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива, применяемого в карбюраторных двигателях внутреннего сгорания.

Самым важным показателем качества бензина является детонационная стойкость. Бензин с низким октановым числом является причиной нестабильной работы двигателя. Если неотработанная часть топлива будет обладать недостаточной стойкостью, то будут накапливаться перекисные соединения, что в дальнейшем может привести к взрывному распаду [2].

Для того, что бы избежать взрывного распада, целесообразно повышать октановое число бензинов с применением многофункциональных добавок, к ним относятся, кислородсодержащие соединения, иначе называемые оксигенатами, к которым относятся кетоны, спирты, эфиры [3].

Более распространенными из высокооктановых композиций являются простые эфиры, такие как метил-трет-бутиловый, этил-трет-бутиловый эфиры. Характерной чертой в получении ЭТБЭ является применение биотоплива, достоинство этого топлива в том, что это практически неисчерпаемая сырьевая база для их производства. К таким биотопливам относится биоэтанол.

Целью дипломной работы является изучение действия высокооктановых эфирсодержащих композиций на детонационную стойкость низкооктанового бензина АИ-80.

Для достижения поставленной цели были составлены и решены следующие **задачи**:

- Ознакомиться с литературой по теме исследования.
- Подготовить эфирсодержащие композиции различного состава.
- Изучить действие полученных композиций на октановое число бензина АИ-80.

Практическая ценность: композиции, содержащие этил-трет-бутиловый эфир, полученные в процессе выполнения дипломной работы будут использованы в качестве дешевого и легкодоступного сырья для увеличения октанового числа бензина АИ-80.

1 Литературный обзор

1.1 Свойства автомобильных бензинов: детонационная стойкость и октановое число бензинов

Основным показателем качества бензина является детонационная стойкость. Высокая детонационная стойкость позволяет нормально работать двигателю на всех стадиях эксплуатации. Если неотработанная часть топлива будет обладать недостаточной стойкостью, то будут накапливаться перекисные соединения, что в дальнейшем может привести к взрывному распаду [4]. Для того, что бы избежать взрывного распада, целесообразно повышать октановое число бензинов с применением многофункциональных добавок, к ним относятся, кислородсодержащие соединения, иначе называемые оксигенатами, к которым относятся кетоны, спирты, эфиры [5]. При высокой концентрации перекисных соединений, происходит тепловой взрыв, который вызывает самовоспламенение топлива.

Самовоспламенение части рабочей смеси перед фронтом пламени приводит к взрывному горению оставшейся части топлива — к так называемому «детонационному сгоранию», «детонации». Детонация вызывает перегрев, повышенный износ, или даже местные разрушения двигателя, и сопровождается резким характерным звуком, падением мощности, увеличением дымности выхлопа. На возникновение детонации оказывают влияние состав применяемого бензина и конструктивные особенности двигателя.

Наиболее широкое распространение среди высокооктановых композиций получили простые эфиры, такие как метил-трет-бутиловый, этил-трет-бутиловый эфиры. Характерной чертой в получении ЭТБЭ является применение биотоплива, привлекательность этого топлива в том, что это практически неисчерпаемая сырьевая база для их производства. К таким биотоптивам относится биоэтанол. Несмотря на это, синтез кислородсодержащей композиции с использованием биоэтанола исследована недостаточно

Октановое число — показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива, применяемого в карбюраторных двигателях внутреннего сгорания (обычно бензина, не используется при характеристике дизельного топлива и авиационного керосина[6-8]).

Известно, что для увеличения октанового числа (ОЧ) топлив применяют как зольные, так и беззольные антидетонационные добавки.

Известными, но мало применяемыми в настоящее время зольными антидетонационными добавками являются органические соединения марганца, железа, хрома, меди, кобальта, никеля, свинца и т.д.

Однако все они обладают высокой токсичностью, особенно органические соединения свинца как сами, так и продукты их сгорания и отрицательно воздействуют на экологию. Во многих странах применяют биоэтанол в количестве 5-15% об. для повышения ОЧ, уменьшения токсичных выбросов и экономии нефти. Интенсивное развитие производства биоэтанола, благодаря наличию больших возобновляемых источников сможет обеспечить добав-

ление его в бензин в количестве 20-40% об. Разработка методов их создания и строительство новых технологических установок для получения высокооктановых топлив требует огромных капитальных затрат, что неприемлемо для многих стран. Поэтому самым технологически и экономически выгодным является использование для получения высокооктановых топлив антидетонационных добавок. В этом случае представляется весьма интересным подход изготовления эффективных экологических композиций на основе алкоксизамещенных анилинов или их смеси с оксигенатами, а также композиции на основе комбинации спирта с продуктами карбонильных соединений.

1.2 Классификация многофункциональных добавок к товарному бензину.

Температура перегонки бензина определяет длительность прогрева двигателя и его приемистость. Для современных бензинов она составляет 9-120 °С.

Наряду с определением температуры перегонки при заданном объёме предусмотрено и определение объёма испарившегося бензина при заданной температуре[9,10]. Введён также показатель «индекс испаряемости» (ИИ). ИИ бензина характеризует испаряемость бензина и его склонность к образованию паровых пробок при определённом сочетании давления насыщенных паров и объёма испарившегося бензина при температуре 70 °С. ИИ рассчитывают по формуле:

$$ИИ = 10 * ДНП + 7 * V_{70},$$

где ДНП – давление насыщенных паров, кПа; V_{70} – объём испарившегося бензина при температуре 70 °С, %.

Классификация бензинов по фракционному составу

В зависимости от фракционного состава автомобильные бензины разделяют на зимние и летние: для зимнего все температуры выкипания ниже, чем для летнего. Это значительно облегчает запуск двигателей при низких температурах в случае зимних и снижает риск возникновения паровых пробок в тёплое время года в случае летних.

Классификация бензинов по октановому числу

В зависимости от октанового числа по исследовательскому методу[11-14] устанавливают четыре марки бензинов: «Нормаль-80», «Регуляр-92», «Премиум-95» и «Супер-98». Бензин «Нормаль-80» предназначен для грузовых автомобилей наряду с бензином АИ-80. Бензин «Регуляр-92» предназначен для эксплуатации автомобилей вместо этилированного А-93. Автомобильные бензины «Премиум-95» и «Супер-98» полностью отвечают европейским требованиям[15,16] и конкурентоспособны на нефтяном рынке и предназначены в основном для зарубежных автомобилей.

Сегодня в качестве жидкого топлива применяются нефтепродукты, а проблема их качества и соответствия условиям эксплуатации решается главным образом путем широкого использования разнообразных добавок [17-21].

Присадки делятся на группы:

Антидетонаторы – добавки, повышающие детонационную стойкость моторных топлив.

Добавки, улучшающие сгорание дизельных и реактивных топлив. К этой группе добавок относятся вещества, понижающие период задержки воспламенения топлива.

Антиокислители – добавки, улучшающие химическую стабильность топлив при хранении и нефтяных масел - при эксплуатации.

Дезактиваторы металлов – каталитическое влияние металлов на окисление компонентов топлива при хранении.

Антикоррозионные добавки.

Диспергенты-стабилизаторы – добавки, предотвращающие накопление осадков в топливах при хранении.

Антинагарные присадки к топливам – снижающие нагарообразование в двигателях.

Депрессаторы – добавки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив и масел.

Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в авиатопливах и антиобледенительные – предотвращающие обледенение карбюраторов автомобильных двигателей.

Добавки против скопления статического электричества в топливах.

Добавки, улучшающие вязкостные свойства масел.

Противоизносные добавки – улучшающие смазывающие свойства масел при граничной смазке.

Моющие добавки к маслам – предотвращающие накопление нагаров на поршневой группе двигателей.

Антипенные добавки к маслам.

Многофункциональные добавки – способные улучшать одновременно различные эксплуатационные свойства нефтепродуктов [22].

1.3 Антидетонационные свойства бензино-композиционных смесей

В последние годы в зарубежных странах на рынок выпущен огромный ассортимент антидетонационных, цетаноповышающих, противоизносных, моющих, антинагарных присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Добавки являются неременным элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. Их мировой ассортимент включает более 40 типов, различающихся по назначению, и десятки тысяч товарных марок [23,24]. Композиции используют в двух основных случаях:

1. При изготовлении топлива - для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов;

2. При использовании стандартного топлива - для улучшения его эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик. Широкое

распространение композиций связано с проблемой загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей.

Антидетонационные свойства бензинов обуславливаются в основном их химическим составом. Как известно, нефтяные бензиновые фракции состоят из трех основных групп углеводородов: парафиновых и изопарафиновых, нафтеновых и ароматических. Наименьшим октановым числом обладают парафиновые углеводороды нормального строения, наибольшим - изопарафиновые и ароматические, а нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение[25-29].

1.4 Преимущества этил-трет-бутилового эфира

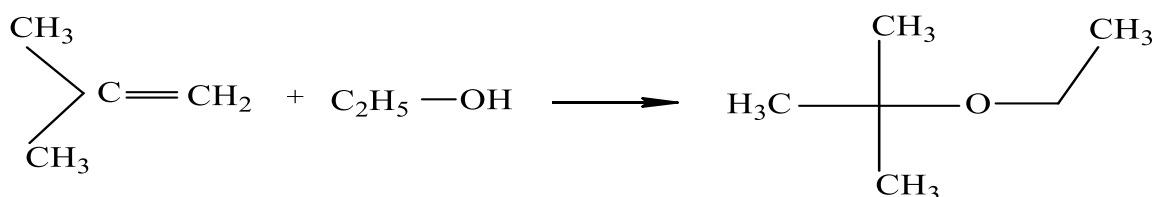
Среди высокооктановых композиций наиболее распространенной является ЭТБЭ.

ЭТБЭ обладает превосходными качествами как усилитель октанового числа по сравнению с МТБЭ; этил-трет-бутиловый эфир может быть произведен из возобновляемых источников, например, таких как биоэтанол, целлюлоза, биомасса или других продуктов сельского хозяйства [30–31]. Следовательно, его производство создает дополнительные рынки сбыта зерновых и сельскохозяйственных отходов, потому что биоэтанол, который используется в качестве сырья при производстве ЭТБЭ, может быть получен из сельскохозяйственного сырья [32]. Этил-трет-бутиловый эфир обладает более высоким октановым числом, более высокой температурой кипения, более низкой температурой вспышки, более низким давлением паров, достаточно высоким содержанием кислорода [33]. Он также имеет более низкую летучесть и растворимость в воде [34,35] по сравнению с метил-трет-бутиловым эфиром. Благодаря выгодным свойствам ЭТБЭ, это соединение способствует меньшему загрязнению окружающей среды, чем любая другая топливная добавка. Таким образом, он показывает более низкий уровень выбросов оксидов азота и других находящихся в воздухе загрязняющих веществ, таких как формальдегид и окись углерода, по сравнению с МТБЭ [36].

2 Экспериментальная часть

2.1 Устройство, установка и методики получения изобутилена.

Изобутилен получили дегидратацией изобутилового спирта. Для этой цели специально собрана установка для дегидратации спиртов. Процесс дегидратации изобутилового спирта проводили в интервале температур 360-380 °С в присутствии катализатора, в качестве которого использовался оксид алюминия.

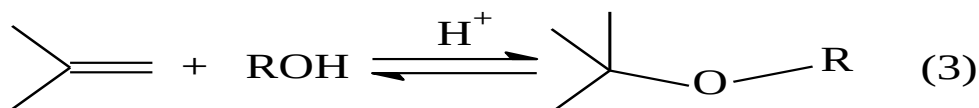


Спирты (этанол и изобутанол) ректифицировали и затем кипятили с обратным холодильником над металлическим кальцием в течение 3-4 часов для удаления воды. Затем подвергали перегонке и направляли на синтез. Хранение осуществляли над прокаленными синтетическими цеолитами. Чистота используемого в синтезе спирта составляет не менее 99,7-99,8%.

2.2 Установка и методика синтеза этил-трет-бутилового эфира.

В основе синтеза ЭТБЭ лежит реакция взаимодействия изобутилена (i-C₄H₈) со спиртом, в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов.

В исследуемой системе протекает следующая основная реакция

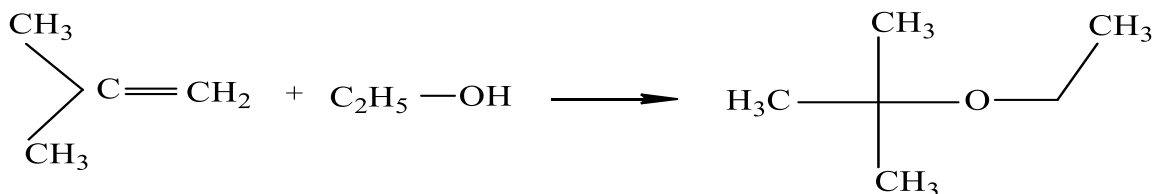


Сам синтез ЭТБЭ состоит из следующих стадий: подготовка реагентов, подготовка катализатора, синтез эфиров, очистка эфиров. За отчетный период согласно календарному плану, подготовлены и протестированы на чистоту сырье и химические реактивы, необходимые для синтеза ряда ЭТБЭ, используемых в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам.

Для синтеза ЭТБЭ были собраны три варианта установки алкилирования (рисунки 1 и 3), где в одном варианте, реакций протекают в термостатированной колонке, через которого пропускаются реакционная смесь. Реакционная смесь находится в трехгорловой колбе, для ускорения реакции его вели

при нагревании и перемешивании. В другом варианте, где необходимо продукт реакции отделять от непрореагировавших исходных веществ, а последние – снова возвращать на реакцию, применяли установку циркуляционного типа.

Этил-трет-бутиловый эфир является кислородсодержащей композицией на основе биоэтанола к автомобильным бензинам. Образование ЭТБЭ происходит в результате взаимодействия этилового спирта с изобутиленом. Уравнение реакции показано на следующей схеме:



Реакцию проводили при варьировании температуры от 50 до 90 °С.

В предварительных опытах, с целью выявления оптимальных технических параметров процесса: температуры, соотношения реагентов и равновесной конверсии и т.др., мы в качестве катализаторов использовали известные макропористые катиониты КУ-23 и КУ-2. Подготовку катионита вели известным способом: его загружали в делительную воронку и в течение 6-8 часов обрабатывали 10% раствором соляной кислоты. После этого катионит отмывали дистиллированной водой до нейтрализации реакции и сушили под вакуумом при температуре не более 100 °С.

Опыты по синтезу ЭТБЭ проведены в интервале 50-90 °С, соотношения реагентов спирт : изобутилен составил 1- 2 : 2-1, продолжительность 2-4 часов.



Рисунок 1. Установка 1 для синтеза ЭТБЭ



Рисунок 2 Установка 2 для синтеза ЭТБЭ



Рисунок 3 Установка 3 для синтеза ЭТБЭ

В качестве катализаторов были испытаны стандартные гелевые сульфокатиониты марок КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74) и КУ-23П (ТУ 2227-025-39659962-2003), а также созданные в лаборатории катализаторы на основе систем гетерополикислота-оксид алюминия и гетерополикислота – природ-

ный цеолит. С использованием выше перечисленных катализаторов синтезированы метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и изобутил-трет-бутиловый эфир (ИБТБЭ). Изучены влияния структуры спирта RОН, типа катализатора и условия проведения процесса (температура, соотношения реагентов и способы подачи исходных веществ) на степень превращения исходных веществ и селективность образования ЭТБЭ. Так, на промышленных сульфокатионитах КУ-2-8 и КУ-23П достигается наибольшая селективность образования ЭТБЭ (75-90%), по сравнению с ним на РМо12 – ГПК/Al₂O₃ PW12 – ГПК/Al₂O₃, а также на РМо12 – ГПК/клиноптилолит и PW12 – ГПК/клиноптилолит в изученных условиях менее селективны (75-80% и 50-60% соответственно). В то же время обнаружены, что селективность синтеза ЭТБЭ на катализаторах с ГПК увеличивается с ростом числа атомов углерода в спирте. Максимальная селективность достигается при подаче изобутилового спирта, при загрузке катализатора РМо12 – ГПК/Al₂O₃ выход ИБТБЭ составляет 19%. Отмечено также, что ГПК/Al₂O₃ имеет большую стабильность по времени работы.

При использовании катализаторов, особенно катионитов КУ-23 и КУ-2, образование побочных продуктов были значительным. Поэтому решали проблему выделения эфира и очистку его от непрореагировавших спирта и олефина. Для этого на первой стадии выделения из реакционной массы отгоняли фракцию, кипящую ниже температуры кипения спирта. Которая представляла собой азеотропную смесь спирта и эфира. Во второй стадии отмывали спирт дистиллированной водой, поскольку все легкие спирты в различной степени растворяются в воде гораздо лучше, чем соответствующие им эфиры. На третьей стадии проводили очистку эфира от не прореагировавшего олефина, продувая его инертным газом под вакуумом с последующим ректификацией эфира. Чистота эфира после удаления олефинов составляет не менее 99,0%.

Таблица 1 Влияние структуры спирта RОН на селективность синтеза эфира.

R	Селективность (%) этерификации спиртами RОН	
	КУ-2-8	КУ-23П
Pr	89.1	89.1
i-Pr	37.3	28.2
s-Bu	20.6	37.5
Bu	90.4	86.2
i-Et	-	67.9

В указанных выше условиях опыта наработаны определенные количества ЭТБЭ и ИЭ для создания композиций октаноповышающих добавок.

В качестве кислородсодержащих компонентов композиционных добавок к бензинам использовали: технический ректифицированный этанол (ГОСТ 18300-87), промышленный изобутанол, синтезированные в лаборатории ЭТБЭ и ИЭ.

В качестве базового бензина использовали товарный бензин марки Аи-80.

2.3 Методика определения октанового числа автомобильных бензинов.

Для изучения определения октанового числа автомобильных бензинов был использован следующий анализатор (рисунок 4).



Рисунок 4 Анализатор качества нефтепродуктов SHATOX SX-300

1- имитатор; 2- панель управления.

1. Включение, ввод необходимых данных.
2. С помощью стакана объемом 75-100 мл, заливаем в датчик анализатора образец исследуемого бензина. Производим запись показания октанового числа бензина.
3. Сливаем данный образец в стакан, протираем датчик чистой бумагой для удаления остатков бензина.
4. Добавляем полученный при проведении опыта этил-трет-бутиловый эфир к бензину. Заливаем данный бензин в датчик анализатора и измеряем октановое число бензина вместе с ЭТБЭ. Полученный результат записываем для сравнения.
5. После определения октанового числа содержимое сливаем в стакан, датчик анализатора промываем чистым бензином.

3 Результаты эксперимента и их обсуждения

3.1 Результаты исследований свойств полученной добавки

Нами созданы новые октаноповышающие композиционные добавки серии ЭТБЭ и ИЭ.

В таблице 2 и рисунке 5 представлены антидетонационные свойства базового бензина АИ-80 в присутствии композиционной добавки серии ЭТБЭ на основе изобутанола. Состав композиционной добавки ЭТБЭ приведен в таблице 3.

Таблица 2 Антидетонационные свойства бензинов (АИ-80) - композиционных смесей (ЭТБЭ) (определенные по стандартной методике на октанометре)

Количество добавки, % (об.)	ОЧ по ММ	Прирост ОЧ	ОЧ по ИМ	Прирост ОЧ
Исходный бензин АИ-80 (из НПЗ)	73,6	-	72,6	-
АИ-80 с композиционной добавкой:				
ЭТБЭ -1	74,1	0,5	84,0	1,4
ЭТБЭ -2	74,8	1,2	84,8	2,2
ЭТБЭ -3	75,3	1,7	85,3	2,7
ЭТБЭ -4	76,2	2,6	86,2	3,6
ЭТБЭ -5	77,2	3,6	86,9	4,3
ЭТБЭ -6	77,5	3,9	87,5	4,9
ЭТБЭ -7	78,4	4,8	88,3	5,7
ЭТБЭ -8	79,1	5,5	89,1	6,5
ЭТБЭ -9	79,7	6,1	89,7	7,1
ЭТБЭ -10	80,5	6,9	90,7	8,1
ЭТБЭ -11	81,6	8,0	91,9	9,3
ЭТБЭ -12	82,6	9,0	93,0	10,4

На рисунке 5 приведены антидетонационные свойства бензина АИ-80 в присутствии композиционной добавки - ЭТБЭ, приготовленной на основе изобутанола и этанола. Как видно, она способствует повышению октанового числа бензина АИ-80. Исследуемые октанаовышающие композиции добавляли в базовый бензин АИ-80 с ОЧ = 73,6 (по ММ) и ОЧ = 82,6 (по ИМ) в количестве 5-10 масс. %. Прирост ОЧ зависит как от количества добавок, так и от соотношения в ней компонентов. Причем с увеличением доли этанола ОЧ растет пропорционально. Большую эффективность проявляют композиции, в которых доля этанола выше доли изобутанола и других компонентов. Следует отметить, что при добавлении изобутил-трет-бутилового эфира в количестве 1% в бензин АИ-80, прирост ОЧ бензина составляет 7-8 пунктов. Окта-

новое число базового бензина АИ-80 увеличивается еще больше при добавлении композиции серии ИЭ, где дополнительными компонентами (кроме этанола и изобутанола) являются ИБТБЭ и некоторые сопутствующие продукты его синтеза. ИБТБЭ существенно повышает фазовую стабильность антидетанационной композиции на основе этанола.

Таблица 3 Октаноповышающая композиционная добавка ЭТБЭ (на основе изобутанола)

Композиционная добавка	Изобутанол, % (об.)	Этанол, % (об.)
ЭТБЭ + ИБ	95	5

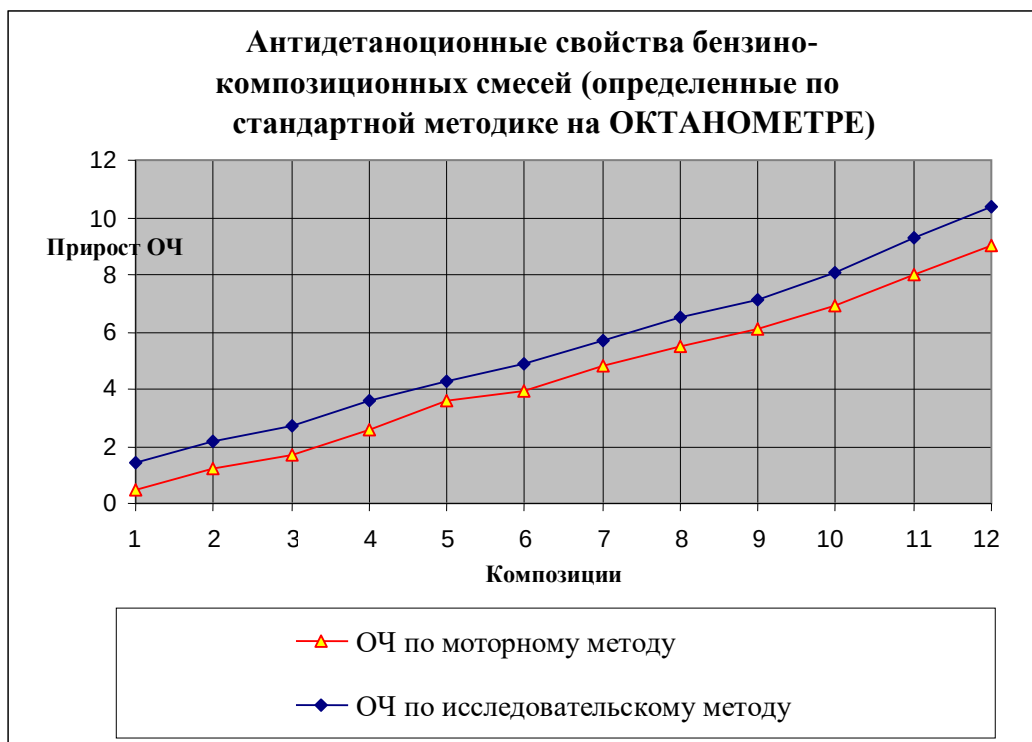


Рисунок 5 Антидетонационные свойства бензино-композиционных смесей с добавкой ЭТБЭ.

Как видно, прирост октанового числа увеличивается, причем рост октанового числа изменяется пропорционально в зависимости от количества добавки. Количество добавки изменяли от 1 до 12%. Например, бензин, содержащий 10% добавки ЭТБЭ, показывает прирост ОЧ равным 6.9 и 8.1 по ММ и ИМ соответственно.

Октановое число базового бензина АИ-80 увеличивается еще больше при добавлении композиции серии ИЭ (таблица 4), где дополнительными компонентами (кроме этанола и изобутанола) являются ИБТБЭ и некоторые сопутствующие продукты его синтеза. В таблице 5 приведены результаты изменения ОЧ базового бензина Аи-80 при добавлении данных добавок.

Таблица 4 Октаноповыщающая композиционная добавка ИЭ и ИБТБЭ (на основе изобутанола, этанола и ИБТБЭ)

Композиционная добавка	Состав, % (об.)		
	Этанол	Изобутанол	ИБТБЭ
ИЭ-1	70	29	1
ИЭ-2	80	19	1

Таблица 5 Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 10% (об.) композиции ИЭ (определенные по стандартной методике на октанометре)

Композици- онная добавка	Состав, % (об.)				
	10				
	ОЧ по ММ	При- рост ОЧ	ОЧ по ИМ	Прирост ОЧ	ОЧ АКІ
Исходный бензин АИ-80 (из ТОО ПКОП)	73,6		82,6		78,9
АИ-80 с композиционной добавкой ИЭ: t = 21,9 °С					
ИЭ-1	84,4	20,8	95,1	22,5	89,7
ИЭ-2	84,9	21,3	95,8	23,2	90,3

Рисунок 4 Антидетонационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии композиций ИЭ

Как видно из таблицы 5, прирост ОЧ составляет больше 20 пунктов.

ИБТБЭ существенно повышает фазовую стабильность антидетонационной композиции на основе этанола. При концентрации ИБТБЭ даже не более 1% (об.) становится возможным увеличение концентрации наиболее доступного компонента – этанола и снижение концентрации изобутанола. Дальнейшее снижение концентрации изобутанола в композиции проводили исключительно за счет увеличения концентрации ИБТБЭ.

Бензины, содержащие добавки ЭТБЭ и ИЕ, были подвергнуты полному анализу в соответствии с ГОСТ. Выявлено, что они по детонационной стойкости и другим физико-химическим характеристикам полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к автомобильному бензину АИ-80.

Было исследовано влияние этил-трет-бутилового эфира на октановое число бензина. Первоначально были сделаны искусственные смеси бензина марки АИ-80 и кислородсодержащей композиции (1,89 %). Кислородсодержащая композиция состояла из этилового спирта и ЭТБЭ. Результаты представлены в таблице 6, где:

RON - Research Octane Number (исследовательский метод)

MON - Motor Octane Number (моторный метод)

AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент)

Таблица 6 Октановые числа смеси бензин-композиционной смеси АИ-80, полученные при различных температурах.

Температура	RON	MON	AKI
АИ-80	74,8	69,9	72,3
50 °С	86,3	76,3	81,3
60 °С	86,4	76,5	81,4
70 °С	86,6	76,7	81,6
80 °С	86,4	76,5	81,4
90 °С	86,2	76,2	81,3

Из таблицы 6 видно, что полученная композиция повышает октановое число бензина во всех исследованных температурных интервалах. Наибольшее октановое число 91,6 наблюдается при температуре 70 °С, так как именно при этой температуре наблюдался максимальный выход ЭТБЭ, а именно 73%.

Далее было изучено влияние концентрации кислородсодержащей композиции на октановое число бензина АИ-80.

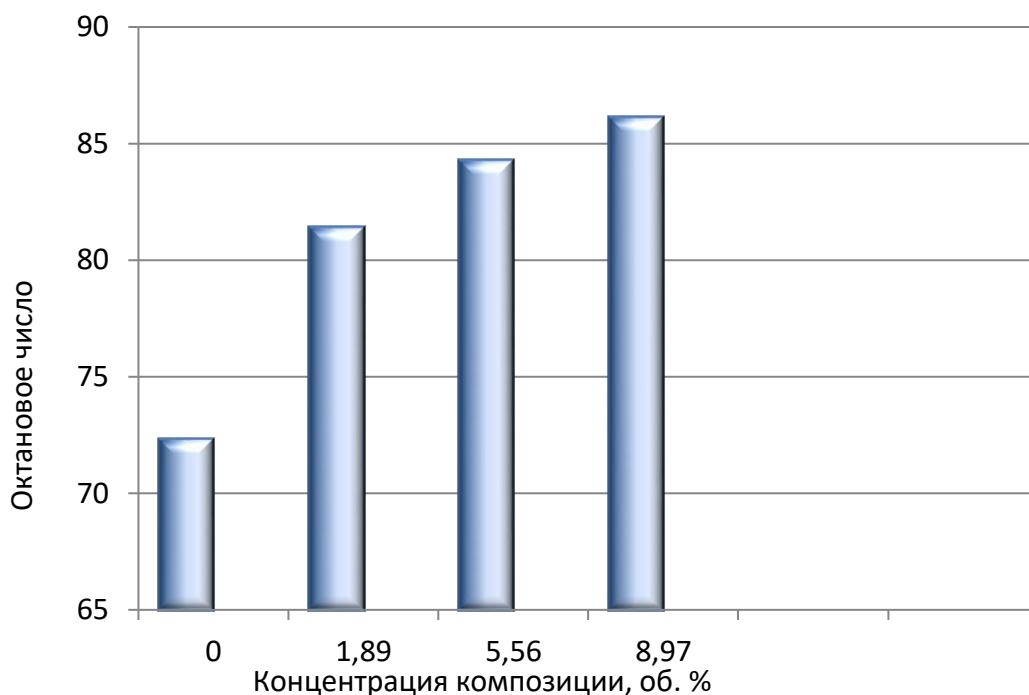


Рисунок 6 Влияние концентрации кислородсодержащей композиции на октановое число бензина АИ-80.

На первом столбце показано октановое число чистого бензина АИ-80, и далее видно, что даже небольшое количество кислородсодержащей композиции (1,89 %) в бензине достаточно сильно влияет на октановое число, способствуя увеличению его значения с 72,3 до 86,1. Добавление к бензину 8,97 % кислородсодержащей композиции приводит к росту октанового числа до 86,1. Отсюда следует, что чем больше концентрация кислородсодержащей

композиции в бензине, тем выше октановое число. А чем выше октановое число, тем эффективнее и стабильнее работа двигателя. Это способствует минимизации токсичности выхлопных газов.

Приведены результаты исследования реакции синтеза этил-трет-бутиловых эфиров (таблица 6), используемых в качестве высокооктановых присадок к бензинам, на основе трет.-бутанола и спиртов C₂—C₅ в присутствии сульфокатионитов КУ-2-8, КУ-23П. Реакция сопровождается побочным процессом внутримолекулярной дегидратации трет-бутанола, приводящим к образованию изобутилена. Изучено влияние структуры спиртов, соотношения реагентов, типа и количества катализатора, температуры и продолжительности синтеза на селективность целевой реакции. Подобраны условия, обеспечивающие наибольшую селективность процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения экспериментов в рамках настоящей дипломной работы были получены следующие результаты:

1. Собраны три варианта установки алкилирования изобутилена ($i\text{-C}_4\text{H}_8$) спиртом, в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов.

2. Изучено влияние температуры реакции на выход ЭТБЭ, установлена оптимальная температура для получения этил-трет-бутилового эфира.

3. Нарботаны определенные количества МТБЭ, ЭТБЭ и ИБТБЭ для создания композиций октаноповышающих добавок.

4. Изучено влияние добавок октаноповышающих композиций на октановое число бензина АИ – 80. Найдено, что добавление 8,97 % синтезированной композиции к бензину АИ-80 приводит к росту октанового числа с 72,3 до 86,1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Учебники и монографии:

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справ. изд. – М.: Химия, 2000 г. – 232 с.: ил.
2. Свиридова Е.В., Киргина М.В.. Исследование влияния присадок и добавок на октановое число бензина// Проблемы геологии и освоения недр. - Т., 2013. С. 144-146.
3. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС, 2008 г. – 232 с.: ил.
4. Ситдикова А. В., Ковин А. С., Рахимов М. Н. Современные тенденции в развитии каталитического крекинга и его роль в нефтепереработке России //Нефтеперераб. и нефтехимия. - 2009. - № 6. - С. 3-6, 46.
5. Chen Jun-wu. Перспективы развития процесса каталитического крекинга // Shiyou хuebao. Shiyou jiagong = Acta petrol. sin. Petrol. Process. Sec. - 2004. - 20, № 5. - С. 1-5.
6. Мехдиев К. А. Современное состояние и пути дальнейшего развития процесса каталитического крекинга / // Ж. хим. пробл. - 2007. - № 2. - С. 324-327.
7. Zhang Yuanzheng. Достижения в каталитическом крекинге высших олефинов // Shiyou huagong = Petrochem. Technol. - 2008. - 37, № 8. - С. 852-857.
8. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах – Москва.: Мир, 1980. – Т. 1. – 410 с.; Т. 2. – 422 с.
9. Li R.X., Wong N.B., Tin K.C., Chem. J.R., Lix J. The effect of lanthanum in dehydrogenation of propane on Pt–Sn– bimetallic catalysts // Catal. Lett. –1998. –Vol.50, № 3–4. –P.219–223.
10. Кулиев А. М.. Химия и технология присадок к маслам и топливам. - М.: Химия, 1985 - 312.
11. Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлив и смазочных материалов. – М.: Недра, 1968. – 488 с.
12. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977. 256 с. 10. Чертков Я.Б. Моторные топлива. Новосибирск: Наука, 1987. 208 с. 11. Гуреев А.А., Лебедев СР., Кузьмина И.А., Назаров А.В. Улучшение низкотемпера турных свойств дизельных топлив. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 54 с.
13. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник/И.Г.Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под редакцией В.М. Школьников. – Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.
14. Т.Н. Веретенникова, Т.Н. Митусова, Б.А. Энглин, Н.М.Прибыткова. Седиментационная устойчивость среднедистиллятных топлив с депрессорными присадками// Химия и технология топлив и масел. – 1988. - № 9. С. 29 – 31. 18. Дерюгина О.П. Фазовые переходы в углеводоро-

дах нефти и механизм застывания нефтяных масел//Автореф. дис. канд. техн. наук. – Тюмень:

15. Миначев Х.М., Исаков Я.И. Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, –1971. –С.858

16. Липин П. В., Доронин В. П. Разработка катализатора глубокого каталитического крекинга // Ползунов. альм. - 2008. - № 4. - С. 206-

17.Сваровская Н.А., Винокуров В.А., Колесников И.М. Представление о структуре нефтяных систем. – М.: «Нефть и газ», 2006. – 71 с.

18. Бобров Н.Н., Воропай П.И. Применение топлив и смазочных материалов. – М.: Недра, 1968. – 488 с.

19. Лосикова Б.В.. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение. – М.: Химия , 1966 - 776с.

20. Махмудов М. Ж., Хайитов Р. Р., Нарметова Г. Р. Современные требования к моторным топливам // Молодой ученый. — 2014. — №21. — С. 179-181.

21. Тертерян Р.А.. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с. 5. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. – М.Химия, 1994 – 256 с.

22. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМАГРУПП», 2001. – 384 с.

Плетнёв, М. Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества (обзор) [Текст] / М. Ю. Плетнёв // Химическая промышленность. — М., 2000. — С. 44—55

23.Плетнёв, М. Ю. Неионогенные поверхностно-активные вещества (обзор) [Текст] / М. Ю. Плетнёв // Химическая промышленность. — М., 2000. — С. 44—55.

24.Кадирбеков К.А. Разработка и испытание октанповышающих и моющих присадок для нефтепродуктов/ отчет// НИИ химических наук. -2011 г. – 26 с.

25.Гуреев А.А.. Применение автомобильных бензинов. – М.: Химия, 1972. - С. 361.

26.Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Оксигенаты – высокооктановые компоненты автомобильных бензинов: Лекция 4 // Мир нефтепродуктов. – 2005. – № 1. – С. 46–47

27. Карпунина А.О., Столоногова Т.И., Самойлов В.О., Чернышева Е.А., Капустин В.М. Исследование влияния кислородсодержащих добавок различного состава на физико-химические свойства бензиновых фракций. РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, ИНХС РАН. С. 246.

28.Гусаков С.В. Перспективы применения в дизелях альтернативных топлив из возобновляемых источников: Учебное пособие для ВУЗов. М.: РУДН, 2008. 318 с.

29. Забрянский Е.И., Зарубин А.П. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974. С.189-192.

30. Ozbay N, Oktar N. Thermodynamic study of liquid phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether using tert-butyl alcohol and ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009;54:3208–14.
31. Thiel C, Sundmacher K, Hoffmann U. Synthesis of ETBE: residue curve maps for the heterogeneously catalysed reactive distillation process. *Chemical Engineering Journal* 1997;66:181–91.
32. Yang BL, Yang SB, Yao RQ. Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* 2000;44:167–75.
33. Assabumrungrat S, Kiatkittipong W, Sevitoon N, Praserttham P, Goto S. Kinetics of liquid phase synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol catalyzed by b-zeolite supported on monolith. *International Journal of Chemical Kinetics* 2002;34:292–9.
34. Fite C, Iborra M, Tejero J, Izquierdo JF, Cunill F. Kinetics of the liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl ether (ETBE). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1994;33:581–91.
35. Streicher C, Asselineau L, Forestiere A. Separation of alcohol/ether/hydrocarbon mixtures in industrial etherification processes for gasoline production. *Pure and Applied Chemistry* 1995;67:985–92.
36. Westphal GA, Krahl J, Bruning T, Hallier E, Böhlinger J. Ether oxygenate additives in gasoline reduce toxicity of exhausts. *Toxicology* 2010;268:198–203.
37. Domingues, L, Pinheiro, CIC, Oliveira, NMC, Fernandes, J, Vilelas, A. Model development and validation of ethyl tert-butyl ether production reactors using industrial plant data. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012.
38. Kaiser EW, Andino JM, Siegl WO, Hammerle RH, Butler JW. Hydrocarbon and aldehyde emissions from an engine fueled with ethyl-t-butyl ether. *Journal of the Air and Waste Management Association* 1991;41:195–7.