

ХІМІЯ ПАЛИВО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 547.661.662

В.С. Рібун, С.В. Федорченко, С.А. Курта

Властивості моторного палива з активаторами згоряння

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті наведено аналіз літературних джерел інформації, які стосуються проблеми використання спеціальних присадок до бензини, та результати експериментальних випробувань активаторів згоряння палива. Доведено можливість регулювання густини та ефективності згоряння бензини і бензиново-етанольних сумішей з використанням абсолютизованого етилового спирту відповідними присадками – параацетальдегідом, кумол гідропероксидом.

Ключові слова: бензина, присадки, оксигенати, етиловий спирт, кумол гідропероксид, параацетальдегід, абсолютизація, детонація.

V.S. Ribun, S.V. Fedorchenko, S.A. Kurta

The Properties of the Motor Fuel with Combustion Activators

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article presents the analysis of literary sources, problems relating to the use of special additives to the gasoline, and the results of experimental tests activators combustion. The possibility of adjusting the density and efficiency of the combustion of gasoline and ethanol-gasoline blends with ethanol Absolutized using appropriate additives – paraacetaldehyde, cumene hydroperoxide.

Key words: gasoline, additives, oxygenates, ethanol, cumene hydroperoxide, paraacetaldehyde, absolute, detonation.

Стаття поступила до редакції 31.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Отримання високоякісного палива без застосування складних технологій та затрати великої кількості коштів є нагальною потребою у наш час. Удосконалення конструкцій двигунів внутрішнього згоряння висувають все більш високі вимоги до моторних палив (МП), які неможливо задовільнити за рахунок покращення методів очистки палива [1].

У першій половині ХХ століття почали розроблювати спеціальні присадки до моторних палив, які покращують їх експлуатаційні властивості. На початку 50-х років ХХ століття вдалося вирішити проблему сезонності палива [2-5]. З часом компанії-виробники об'єднали їх у пакет присадок до моторних палив. Присадки повинні добре розчинятись у МП, не затримуватись фільтрами і не погіршувати інші експлуатаційні властивості.

Сьогодні на ринку України пропонується широкий спектр нових марок МП і різноманітних присадок до них, які виробляють як вітчизняні, так і закордонні підприємства. Всім відома бензина А-95 виробляється вітчизняними нафтопереробними заводами. Фракційний склад, кількість бензену, ароматичних вуглеводнів і смол повністю відповідає нормам 2001 року. Паралельно, з 2007 року в Україні діє новий стандарт на бензину – ДСТУ4839:2007, який відповідає європейському EN228:2004, що відомий як Євро-4. Цей стандарт вказує, що паливо має більш високі екологічні норми. Але вітчизняні заводи не можуть виробляти бензину, що відповідала би таким вимогам – потрібна коштовна реконструкція. Тому доводиться або купувати дешеву бензину середньої якості, або завозити дорожу імпортовану. Сьогодні паливо в Україну імпортують з Польщі, Румунії та Литви. Як відомо, в імпорте або вітчизняне паливо, що

відповідає ДСТУ 2007 або 2001 року додають присадки в певних пропорціях (приблизно 0,85 % від об'єму палива) [1-3, 6-9].

Застосування новітніх технологій під час розробки палив з ефективними присадками призводить до суттєвого зменшення зношування паливної системи, навіть за зростання контактних напружень [10-13]. Проте існуючі технології виробництва мають низку недоліків. Якість оцінки головних експлуатаційних властивостей новітніх МП і вивчення ефективних присадок до них – актуальна науково-прикладна проблема.

Перспективним науково-технічним завданням є розробка поліфункціональних модифікаторів та стабілізаторів МП [5, 14, 15].

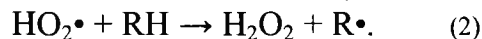
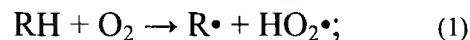
Широке застосування знайшли так звані оксигенати – генератори Оксигену (загальна назва спиртів та їх етерів) у якості високооктанових компонентів моторних палив. Термін «генератор Оксигену» використовується у хімічній технології. Спектр оксигенатів, що застосовують, великий: **1) етери** – метил-трет-бутиловий, метил-трет-аміловий, етил-трет-бутиловий, діізопропіловий тощо; **2) спирти** – метанол, етанол тощо. Їх виробляють з альтернативної сировини: метанолу, етанолу, фракцій бутіленів та аміленів. Оксигенвмісні сполуки мають як антидетонаційні, так і миючі властивості. Застосування оксигенатів дозволяє також знизити нерівномірність розподілу детонаційної стійкості бензинів за фракціями, зменшити їх схильність до нагароутворення і значно поліпшити режим роботи двигуна. Також оксигенати використовуються для зменшення негативних якостей фероцементних антидетонаторів, оскільки створюють синергетичний ефект, наприклад, ароматичні аміни, карбонові кислоти, етери, кетони та інші оксиген- та нітрогенвмісні сполуки [16, 17]. Ці добавки до МП мають високе октанове число змішування, низьку леткість, мінімальне нагароутворення та понижено фотохімічну активність. Для України, яка володіє високими сировинними можливостями та низкою підприємств з достатніми потужностями для одержання, зокрема, етилового спирту, вони мають стратегічне значення [16-18].

Відомо, що здійснити повне спалювання палива майже неможливо, бо для найбільш повного згоряння моторного палива потрібен надлишок повітря [1, 8, 9]. Саме застосування оксигенатів, наприклад, спиртів, знижує емісію карбон(ІІ) оксиду, утворення згури та незгорілих вуглеводнів, що, у свою чергу, свідчить про більш повне згоряння палива і, відповідно, про зменшення його витрат.

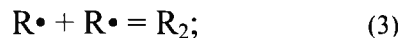
Ішим способом повного окиснення палива може бути використання, як його компонента, речовин, які містять у своїй структурі пероксидний місток, і можуть виступати так званими активаторами горіння, ініціюючи процес окиснення.

Типовим прикладом вільнородневої ланцюгової реакції горіння є реакція окиснення вуглеводнів. Вона починається з того, що молекула кисню

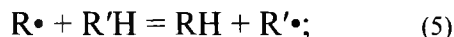
відриває від молекули органічних сполук атом Гідрогену, а гідропероксидний родень, утворений на стадії ініціювання у результаті реакції, перетворюється у родень $R\cdot$ з неспареним електроном на атомі Карбону, так, що родень $HO_2\cdot$ далі у реакції не бере участі, що демонструється схемою процесу:



Родень $R\cdot$, по-перше, може рекомбінувати з іншими роднями у нейтральні речовини, у тому числі зі схожими на нього:



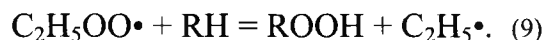
по-друге, може відривати атом Гідрогену від молекули вихідної речовини з утворенням вільних роднів:



і, накінець, він може приєднуватися за подвійним зв'язком молекули кисню з утворенням пероксидних роднів:



Реакцію (3) можна не брати до уваги, оскільки ймовірність зустрічі двох активних роднів дуже мала, так як їх концентрація незначна. П'ята реакція призводить тільки до обміну атомом Гідрогену. А ось у результаті реакції (7) утворюється пероксидний родень $ROO\cdot$, який разом з роднем $R\cdot$ веде ланцюг реакції окиснення (згоряння палива), оскільки саме вони постійно народжуються у ході реакції. Продуктів рекомбінації буде небагато, а основним продуктом ланцюгової реакції стане гідропероксид $ROOH$, який іноді вдається отримати з високим виходом за реакцією:



Зв'язок $O-O$ у гідропероксиду відносно слабкий (більше, ніж вдвічі слабший за зв'язок $C-O$ у спиртах). Під час його розриву утворюються відразу два родня – $RO\cdot$ і $OH\cdot$, які ініціюють нові ланцюги. Отже, продукти реакції окиснення (горіння) – гідропероксиди одночасно прискорюють її, дозволяючи тим самим проводити більш повне згоряння палива.

Тому метою роботи є пошук активаторів згоряння моторних палив (бензинів), введення їх у паливні суміші та вивчення властивостей утворених сумішей.

I. Експериментальна частина

До моторних палив висуваються такі вимоги:

- 1) максимально повне згоряння паливо-повітряної суміші (ППС) без виникнення детонації на всіх експлуатаційних режимах роботи двигуна;
- 2) відсутність або мінімальне нагароутворення;

3) відсутність корозії деталей під час контакту з бензиною і ППС;

4) певна густина;

5) збереження якості палива під час транспортування, збереження;

6) низька температура загустіння;

7) здатність до фільтрації і відстоювання;

8) екологічна безпека.

В якості методів вивчення та дослідження властивостей сумішей моторних палив з активаторами були використані: рефрактометричний і фотоелектроколориметричний методи для визначення показника заломлення і оптичної густини відповідно; ареометричний і пікнометричний методи визначення густини, визначення часу і гравіметричної повноти згоряння палива.

II. Результати та обговорення

1. Активатори для моторних палив можна використовувати у кристалічному та рідкому агрегатному стані, або у вигляді розчинів у спиртах, кетонах та етерах або вуглеводнях. Їхня концентрація у бензинах була вибрана не більше 5%. Було досліджено розчинність трьох активних присадок у бензині марки А-92, що є найпоширенішим моторним паливом без високооктанових добавок для автотехніки. На рис. 1 представлена гістограма розчинності трьох активних присадок у бензині.

Як видно з рис. 1, найкраще (на 100%) розчиняється в бензинах рідкий кумол гідропероксид та 100%-вий етиловий спирт, за ним йде параацетальдегід, розчинність якого 58%, а суміш бензини з 90%-вим та 96%-вим етиловим спиртом через деякий час розшарується і осідає. Очевидно, для того, щоб етиловий спирт змішувався з бензиною, його необхідно абсолютувати. На рис. 2 наведено гістограму залежності концентрації абсолютованого спирту від природи осушувача. Як видно з рис. 2, найбільш ефективними осушувачами виявилися тетрабутоксититан та прожарений кальцій оксид.

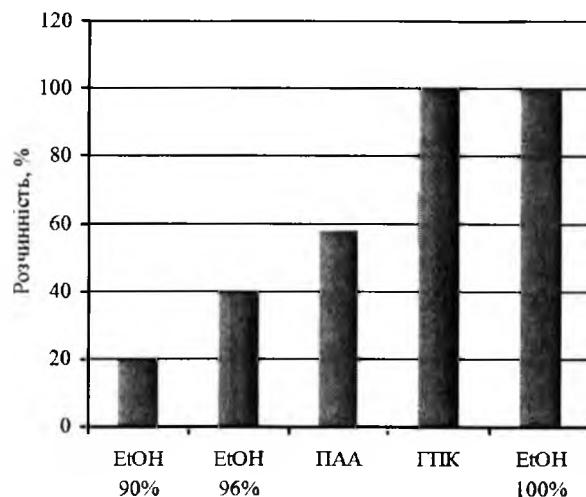


Рис. 1. Гістограма розчинності (%) етилового спирту різної концентрації (EtOH), параацетальдегіду (ПАА) та кумол гідропероксиду (ГПК) у бензині марки А-92.

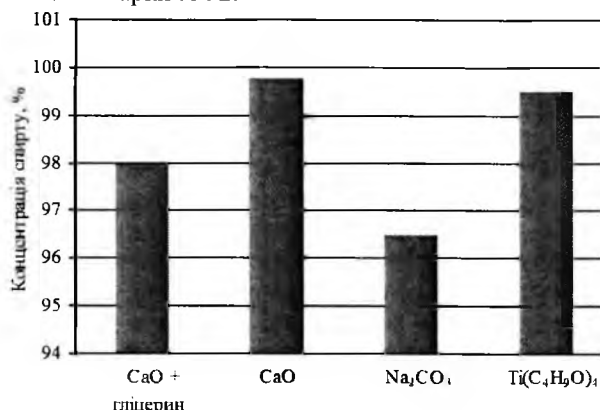
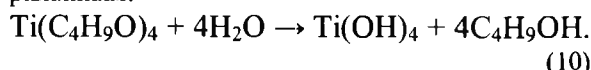


Рис. 2. Залежність концентрації абсолютованого спирту (% мас.) від природи осушувача.

Тому абсолютизацію етилового спирту проводили за допомогою тетрабутоксититану та прожареного кальцій оксиду (табл. 1 і 2).

Гідроліз тетрабутоксититану відбувається за рівнянням:



Таблиця 1

Результати дослідження абсолютизації етилового спирту за допомогою водовіднімаючого реагенту (тетрабутоксититану)

№	Кількість вихідного етанолу, 96 % об. (92,5 % мас.)		Кількість отриманого етанолу після абсолютизації		Вихід етанолу після абсолютизації % мас.	Кількість Ti(OC ₄ H ₉) ₄		Густина етанолу після абсолютизації г/см ³	Концентрація етанолу після абсолютизації % мас.
	мл	г	мл	г		г	%		
1	100	82,15	85	69,07	84,08	26,65	32,44	0,8126	92
2	100	82,16	85,1	70,72	86,08	27,55	33,53	0,8065	93,5
3	100	82,10	77,59	62,1	75,14	29,15	35,51	0,8014	96
4	100	82,10	77,59	62,1	75,14	29,15	35,51	0,8014	96

Таблиця 2

Результати абсолютизації спирту з використанням прожареного CaO

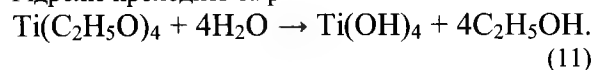
№	Кількість вихідного етанолу, 96 % об. (92,5 % мас.)		Кількість отриманого етанолу після абсолютизації		Вихід етанолу після абсолютизації	Кількість CaO		Густина етанолу після абсолютизації	Концентрація етанолу після абсолютизації
	мл	г	мл	г	% мас.	г	%	г/см ³	% мас.
1	100	82,15	96	75,77	92,23	18	21,91	0,7893	100
2	100	82,16	93	73,42	89,36	17,8	21,66	0,7895	99,9
3	100	82,10	93	73,42	89,43	17,5	21,32	0,7895	99,9
4	100	82,10	90	71,69	87,32	17	20,71	0,7899	99,8

Як бачимо, в результаті гідролізу утворюється нерозчинний титан гідроксид та бутиловий спирт, який в даному випадку є побічним продуктом. Бутиловий спирт можна застосовувати як стабілізатор бензиново-етанольної суміші [10, 11].

Оскільки тетрабутоксититан є досить дорогим зневоднювачем, то абсолютизація етилового спирту була проведена за допомогою прожареного CaO.

Незважаючи на досить великі затрати прожареного CaO ($\geq 25\%$ за масою), його перевага полягає в тому, що він легко регенерується прожарюванням, і може бути знову використаним. Дослід з абсолютизації спирту на удосконаленій установі триває довше, але ефективніше. Як видно з табл. 2, уже з першого разу отримано майже абсолютний 100 % етанол.

Виглядає перспективним осушення спирту тетраетилтитанатом, у результаті гідролізу якого додатково утворюватиметься етиловий спирт, що у свою чергу, підвищуватиме його концентрацію. Гідроліз проходить за рівнянням:



2. Для дослідження розчинності спирту в бензині скористалися фотоелектроколориметрією. Коефіцієнт пропускання визначено для сумішей, приготованих з бензини та етилового спирту різних концентрацій (90 %-го, 96 %-го, 100 %-го) у різних співвідношеннях, після відстоювання.

Як видно з рис. 3 і рис. 4, ідеальні розчини з бензиною А-92 в усьому діапазоні співвідношень утворює тільки 100 %-вий спирт, у той же час 90 %-вий і 96 %-вий етанол змішуються тільки за вмісту в суміші вище 20%.

За результатами, приведеними на рис. 5 і 6, найменше змінює густину паливної суміші додавання 100 %-го етилового спирту, так як він зовсім не містить води.

Як вже було сказано, густина паливної суміші є важливою характеристикою. Суміші бензини А-92 з добавками етилового спирту, парацетальдегіду та кумол гідропероксиду достатньо відрізняються густиною.



Рис. 3. Залежність коефіцієнта пропускання (Т) паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.



Рис. 4. Залежність оптичної густини паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.

Як видно з рис. 7, найбільше змінює густину суміші додавання кумол гідропероксиду, а найменше – етилового спирту.

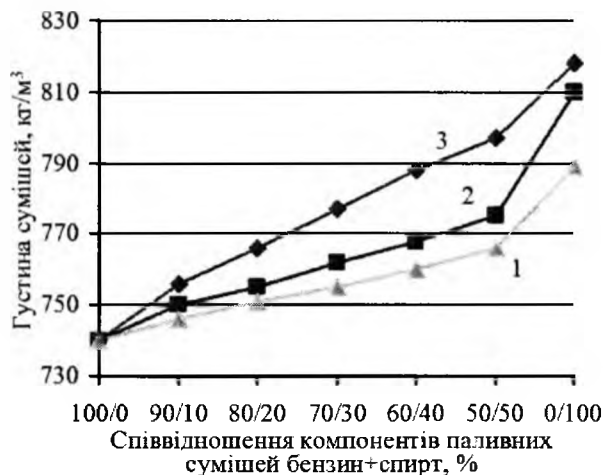


Рис. 5. Залежність густини паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.



Рис. 6. Залежність показника заломлення паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.

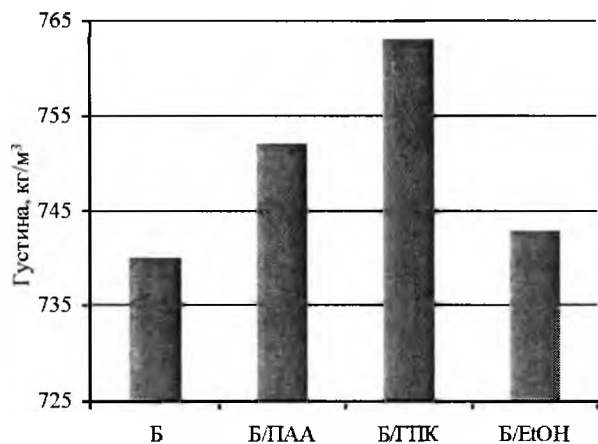


Рис. 7. Залежність густини бензини марки А-92 від природи активатора згоряння (5% мас.): Б – бензина А-92; Б/ПАА – суміш бензини та парацетальдегіду; Б/ГПК – суміш бензини та кумол гідропероксиду; Б/ЕтОН – суміш бензини та етилового спирту.

3. Для вивчення часу згоряння після введення активних присадок у бензини було досліджено час згоряння цих модифікованих видів моторного палива у відкритому тиглі в лабораторних умовах. Як видно з рис. 8, найбільший вплив на збільшення часу згоряння моторного палива – з 27 с до 55 с – відбувається під час додавання парацетальдегіду, а найменший – абсолютного етилового спирту. Можна зробити висновок, що добавкою вказаних присадок можна відрегулювати час згоряння моторного палива.

Горіння етанолвмісного палива починається раніше, ніж самої бензини. При цьому обертальний момент на валу двигуна знижується. Іншими словами, введення етилового спирту в моторне паливо погіршує потужність двигуна на 7-10%. Однак, при цьому поліпшуються екологічні показники роботи мотора, покращується повнота згоряння та октанове число, що в результаті нівелює вказані недоліки [5].

Кожні 3 % етанолу в суміші з бензиною забезпечують підвищення октанового числа пального в середньому на 1 одиницю. Тобто, спирт може бути використаний в якості високооктанової добавки до палива. Він підвищує і детонаційну стійкість пального, так як температура самозаймання чистої бензини становить 563 К, а його суміші з етанолом – 698 К. Процес випаровування починається у впускному трубогоні і закінчується у циліндрі при ході стискання, забезпечуючи охолодження деталей двигуна – поршнів і клапанів – і більш повне наповнення циліндрів свіжим зарядом (компресорний ефект з 5 %-вим збільшенням потужності). Термодинамічні розрахунки і експерименти показують, що оксигенвмісні компоненти палива повинні бути присутні у концентраціях, що забезпечують наявність в автомобільній бензині оптимальної кількості зв'язаного кисню, а саме, цей показник повинен бути на рівні 2-5 %. У цьому ви-

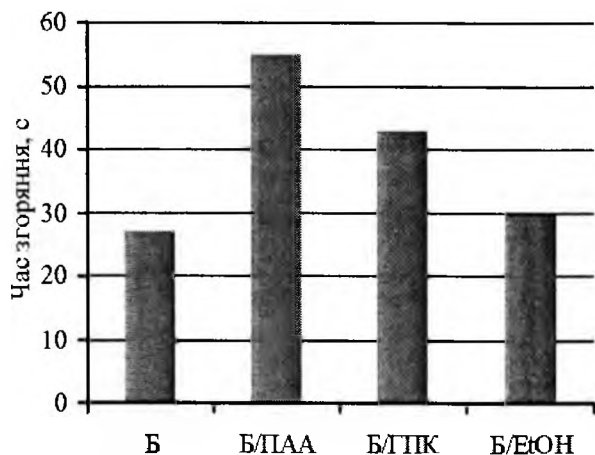


Рис. 8. Залежність часу згоряння від природи доданого активатора згоряння (5% мас.): Б – бензина А-92; Б/ПАА – суміш бензини та парацетальдегіду; Б/ГПК – суміш бензини та кумол гідропероксиду; Б/ЕтОН – суміш бензини та етилового спирту.

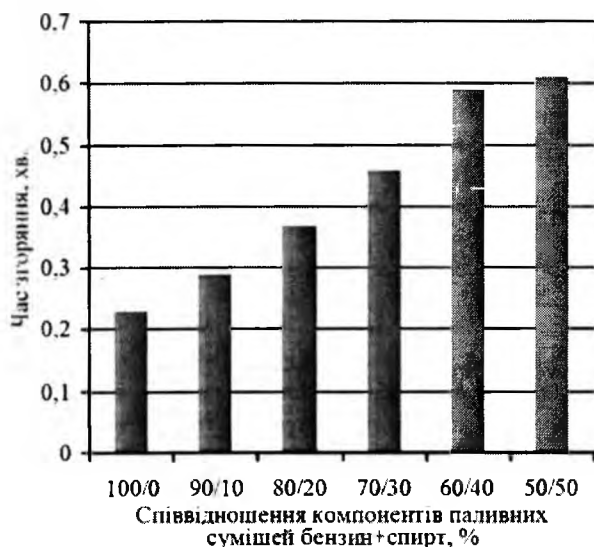


Рис. 9. Залежність часу згорання бензиново-етанольної суміші (хв.) у залежності від частки абсолютного етанолу.

падку досягається зниження вмісту у відпрацьованих газах двигуна внутрішнього згорання карбон оксиду на 15-30 %, вуглеводнів – на 7-8 %, і не спостерігається збільшення викидів оксидів Нітрогену.

За даними, наведеними на рис. 9, можемо спостерігати позитивний ефект регулювання часу згорання, який зростає прямопропорційно збільшенню частки етилового спирту у суміші з бензином. Таким чином, введення абсолютного спирту дозволяє у широкому діапазоні концентрацій регулю-

вати необхідні властивості бензини та ефективність її згорання.

Висновки

1. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження у пошуку активаторів горіння та речовин, генеруючих вільні родні, у складі палива авто.

2. Вивчено розчинність етилового спирту різних концентрацій, параацетальдегіду та кумол гідропероксиду в бензині. Бензиново-етанольні суміші виявилися нестабільними. Лише абсолютизований (100%-вий) спирт змішується з бензином в будь-яких співвідношеннях.

3. Проведено абсолютизацію етилового спирту різними реагентами. Досить ефективним осушувачем виявився прожарений кальцій оксид. Перспективним є абсолютизація етилового спирту за допомогою тетрабутоксититану, в результаті гідролізу якого утворюється бутиловий спирт, який може бути використаний як стабілізатор бензиново-етанольної суміші.

4. Одержані результати підтверджують можливість регулювання присадками параацетальдегідом, кумол гідропероксидом та етиловим спиртом густини, часу згорання та хімічної стабільності палива.

5. Етиловий спирт як присадка до МП має стратегічне значення для України, яка володіє високими можливостями вирощування сировини для його одержання.

Література

1. И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина, Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле (Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 2004).
2. Е.Ш. Абдуллаев, А.Г. Исмаилов, А.Ш. Гаджиев, Р.Д. Балаян, Химия и технология топлив и масел, (2), 18 (1987).
3. С.Л. Андреев, Л.Э. Круглова, С.Н. Хаджиев, В.В. Черемин, Химия и технология топлив и масел, (12), 25 (1991).
4. А.А. Гуреев, В.С. Азеев, Автомобильные бензины. Свойства и применение (Нефть и газ, Москва 1996).
5. А.М. Данилов, Применение присадок в топливах для автомобилей (Химия, Москва, 2000).
6. Ф.С. Биктимиров, Ю.С. Горелов, Шестая Республиканская научно-техническая конференция «Проблемы углубления переработки нефти» (Уфа, 1985), с. 11.
7. Н.Ф. Богданов, А.Н. Переверзев, Депарафинизация нефтяных продуктов (Гостоптехиздат, Москва, 1961).
8. А.М. Марченко, І.В. Парсаданов, Л.Л. Товажнянський, А.Ф. Шеховцов, Двигуни внутрішнього згорання (Наука, Київ, 2008).
9. В.Я. Чабаний, Паливно-мастильні та інші експлуатаційні матеріали (Центрально-Українське видавництво, Кіровоград, 2008).
10. Н.С. Шайхисламов, В.Е. Емельянов, С.Н. Онойченко и др., Пат. 2230775 Россия МПК7 С 10L 1/18, 1/22. Топливная композиция; заявник та патентовласник ООО «Шанс-М», № 2003105561/04; заявл. 28.02.03; опубл. 20.06.04, РЖХим 2004, 19П144П.
11. Schieler Leroy, Пат. 4668245 USA МКИ С 10 L 1/02. Fuel additive for use in alcohol fuels; заявник та патентовласник Техасо Inc., № 921860; заявл. 22.10.86; опубл. 26.05.87, РЖХим 1988, 4П361П.
12. W.M. Sweeney, Пат. 4395267 USA МКИ С 10 L 1/18. Novel method of extending a hydrocarbon fuel heavier than gasoline; заявник та патентовласник Техасо Inc., № 134036; заявл. 26.03.80; опубл. 26.07.83, РЖХим 1984, 10П296П.

13. H.A. Swith, Пат. 4394133 USA МКИ С 10 L 1/18. Alkyl acetates as phase separation in hydrocarbon fuel and ethanol mixtures; заявник та патентовласник The Chemical Co., № 353135; заявл. 01.03.82; опубл. 19.07.83, РЖХим 1984, 5П233П.
14. Ю.А. Бойко, Производство экологически чистой высокооктановой добавки к бензину, Химия и технология топлив и масел, (3), 15 (2002).
15. В.М. Капустин, Возникновение и развитие производства топливного этанола, Нефтепереработка и нефтехимия, (10), 48 (2010).
16. С.А. Карпов, Использование алифатических спиртов в качестве компонентов автомобильных бензинов, Нефтепереработка и нефтехимия, (12), 40 (2006).
17. С.Н. Онойченко, Вторая Международная научно-практическая конференция «Новые топлива с присадками» (Санкт-Петербург, 2002), с. 85.
18. О.Б. Шевченко, Застосування етанолу як компонента моторного палива, Вопросы химии и технологии, (6), 133 (2011).

Рібун Вікторія Степанівна – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

Федорченко Софія Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.

Курта Сергій Андрійович – доктор технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хімії.