

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

К. А. КАДИРБЕКОВ, А. У. АЙТУРЕЕВ, Г. АБДИЮСУПОВ, М. М. МОЛДАБАЕВ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭТБЭ И ИБТБЭ НА АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗИНОВ

Аннотация. Исследовано влияние композиционных добавок серии БИЭ, ИЭ, ЭЭ и ИБТБЭ-К на изменение октанового числа товарного бензина. Показано, что бензин, содержащий 5 и 10% композиции с ЭТБЭ и ИБТБЭ, по детонационной стойкости и другим физико-химическим характеристикам полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам более высоких марок.

Ключевые слова: присадки, ЭТБЭ, ИБТБЭ, биоэтанол, октановое число, бензин.

Введение. Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) требуют использования разнообразных присадок к моторному топливу. В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент антидетонационных, цетанповышающих, противоизносных, моющих, антиагарных присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Присадки являются неперенным элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. Их мировой ассортимент включает более 40 типов, различающихся по назначению, и десятки тысяч товарных марок [1, 2]. Присадки 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 присадок связано с проблемой загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей. Для снижения токсичности выбросов автомобильных транспортных средств проводится работа по усовершенствованию конструкции двигателей, применение новых видов топлив и др. Кроме высокой функциональной эффективности, присадки должны удовлетворять требованиям, определяющим возможность их введения в бензин в условиях эксплуатации. Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина, быть полностью совместимой с другими присадками. Добавки на основе ароматических аминов являются хорошими октаноповышающими компонентами автомобильных бензинов. Однако, из-за склонности к образованию смол, органических осадков и отложений в системе подачи топлива, они могут быть введены в состав бензина в ограниченном количестве. В качестве

октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов широко используются оксигенаты - кислородсодержащие соединения, например, низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси [2]. Оксигенаты стали обязательными компонентами автомобильных бензинов с конца XX-го века. Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформулированные» бензины - простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) (таблица 1) [3-8]. Это связано с рядом причин: высокое октановое число (дорожное ОЧ 102 - 110), хорошая растворимость в бензине и низкая в воде (1-4 масс.%), умеренные значения температуры кипения и упругости паров, а также уменьшение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1 – Свойства оксигенатов- простых эфиров C₅-C₆

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Моторное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м ³	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

В настоящее время многие нефтеперерабатывающие фирмы выпускают в качестве высокооктановых добавок (или оксигенатов), в основном, метил-трет-бутиловый (МТБЭ) и метил-трет-амиловый эфиры (МТАЭ) [2-4]. В Казахстане таких внедренных отечественных технологий не существует кроме производства МТБЭ в ТОО «Нефтехимия» (Павлодар), даже использование таких оксигенатов пока не нашло должного применения, поэтому разработка и внедрение технологий производства простых алкил-трет-алкиловых эфиров (АТАЭ) является приоритетным направлением.

Анализ имеющихся литературных данных по синтезу АТАЭ показывает, что они затрагивают в основном закономерности и технологические особенности получения МТБЭ в жидкой фазе [2, 9-11]. Однако его производство усложняется тем, что в качестве одного из реагентов используется метанол, являющийся сильным ядом. Сведения о технических решениях для более тяжелых представителей ряда АТАЭ весьма ограничены и противоречивы. Кроме того, получение чистых образцов известных АТАЭ сопровождается образованием побочных продуктов, в основном димеров и тримеров изоолефинов в присутствии протодонорных катализаторов, а также образованием азетропных смесей спирт – эфир – олефин. Кроме того известно, что стоимость выделения МТБЭ из реакционной смеси составляет 50-90% от стоимости моторных топлив на его основе. В этой связи, в течение ряда лет, в Институте химических наук им. А.Б.Бектурова, проводятся

системные исследования по синтезу высокооктановых присадок: изучаются условия синтеза и выделение ряда перспективных третичных эфиров с числом атомов углерода в молекуле 6-8 - этил-трет-бутилового (ЭТБЭ) и изобутил-трет-бутилового (ИБТБЭ), создаются на их основе октаноповышающие композиции, а также разрабатываются новые гетерогенные катализаторы для синтеза АТАЭ с высокими выходами и малыми количествами побочных продуктов [12].

Выбор объектов обусловлен следующими факторами, благоприятствующими использованию АТАЭ в качестве компонентов бензинов: высокими величинами октанового числа >100 , низкой токсичностью эфиров и отсутствием эффекта выслаивания воды; числом атомов углерода в молекуле 6-8, так как нормальные температуры кипения этих эфиров находятся в интервале $90-150^{\circ}\text{C}$, благоприятном для работы бензиновых двигателей внутреннего сгорания; доступностью относительно дешевого сырья спиртов C_2-C_5 и изоолефинов C_4-C_5 . Следует отметить, что в синтезах эфиров можно использовать промышленную изобутан-изобутиленовую фракцию нефтепереработки, а также дешевый биоэтанол отечественного производства. Утилизация побочных продуктов НПЗ и сельского хозяйства позволит увеличить экономический эффект производства спиртов и олефинов и, одновременно с этим, в будущем, увеличить объем производства АТБЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение октанового числа проводилось по моторному и исследовательскому методам по стандартной методике на октанометре УИТ-85. В качестве кислородсодержащих компонентов композиционных добавок к бензинам использовали: технический ректифицированный этанол (ГОСТ 18300-87), и промышленный изобутанол, синтезированные в лаборатории ЭТБЭ и ИБТБЭ.

Спирты (этанол и изобутанол) ректифицировали и затем кипятили с обратным холодильником над металлическим кальцием в течение 3-4 ч 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%.

Изобутилен получили дегидратацией изобутилового спирта. Для этой цели специально собрана установка для дегидратации спиртов. Процесс дегидратации изобутилового спирта проводили в интервале температур $360-380^{\circ}\text{C}$ в присутствии катализатора, в качестве которого использовался оксид алюминия.

Для создания композиций октаноповышающих добавок в лабораторных условиях наработаны определенные количества ЭТБЭ и ИБТБЭ. В качестве базового бензина использовали товарные бензины марки А-92 с $\text{OЧ} = 83,6$ (по ММ) и $\text{OЧ} = 92,6$ (по ИМ) из ТОО «ПКОП» (г.Шымкент).

Анализ исходных компонентов и композиций на их основе выполняли методом ГЖХ на хроматографе фирмы Хьюлед-Паккард на капиллярной колонке ДВ-1 длиной 100 м, а также на хроматографе «Хром-5» (с программной приставкой «Экохром») с набивной колонкой с неподвижной фазой 15% Карбоваксом -1500.

В качестве базового бензина использовали товарный бензин марки А-92 с ОЧ = 83,6 (по ММ) и ОЧ = 92,6 (по ИМ) из ТОО «ПКОП» (г.Шымкент).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами созданы новые октаноповышающие композиционные добавки серии БИЭ, ЭЭ, ИЭ и ИБТБЭ-К (таблица 2).

Таблица 2 – Октаноповышающие композиционные добавки

Композиционная добавка	Этанол	ЭТБЭ	Изобутанол	ИБТБЭ
БИЭ	+	-	+	
ИЭ	+		+	+
ЭЭ	+	+	-	-
ИБТБЭ-1	-	-	+	+

На рисунках 1 и 2 приведены антидетанационные свойства бензина АИ-92 в присутствии композиционной добавки - БИЭ, приготовленной на основе изобутанола и этанола. Как видно, она способствует повышению октанового числа бензина АИ-92. Исследуемые октанповышающие композиции добавляли в базовый бензин АИ-92 с ОЧ = 83,6 (по ММ) и ОЧ = 92,6 (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 (рисунки 1 и 2).

Следует отметить, что при добавлении изобутил-трет-бутилового эфира в количестве 1% в бензин АИ-92, прирост ОЧ бензина составляет 7-8 пунктов.

Октановое число базового бензина АИ-92 увеличивается еще больше при добавлении композиции серии ИЭ, где дополнительными компонентами (кроме этанола и изобутанола) являются ИБТБЭ и некоторые сопутствующие продукты его синтеза. На рисунке 3 приведены результаты изменения ОЧ базового бензина АИ-92 при добавлении данных добавок.

Как видно из рисунка 3 (диаграмма), прирост ОЧ составляет больше 20 пунктов.

ИБТБЭ существенно повышает фазовую стабильность антидетанационной композиции на основе этанола. При концентрации ИБТБЭ даже не

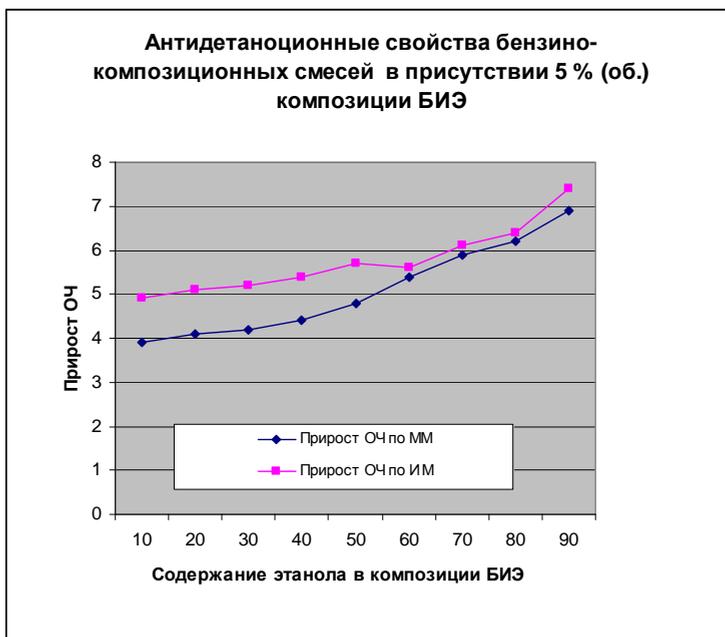


Рисунок 1 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 5 об. % композиции БИЭ

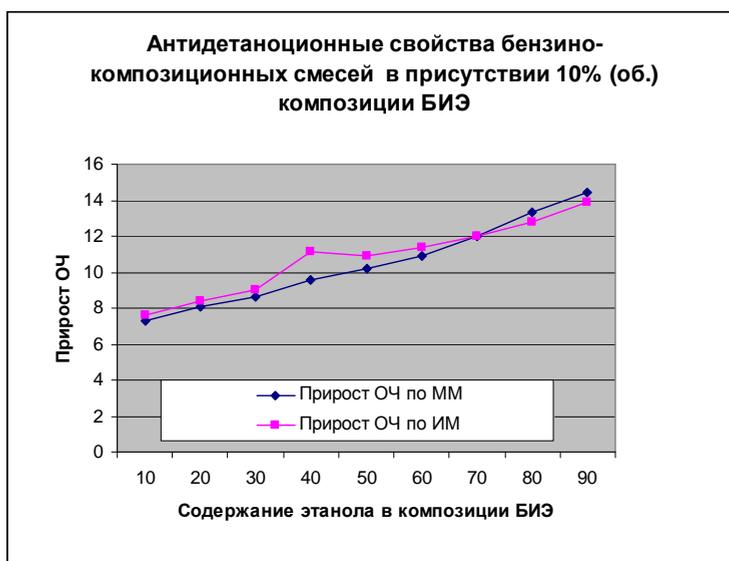


Рисунок 2 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 10 об. % композиции БИЭ

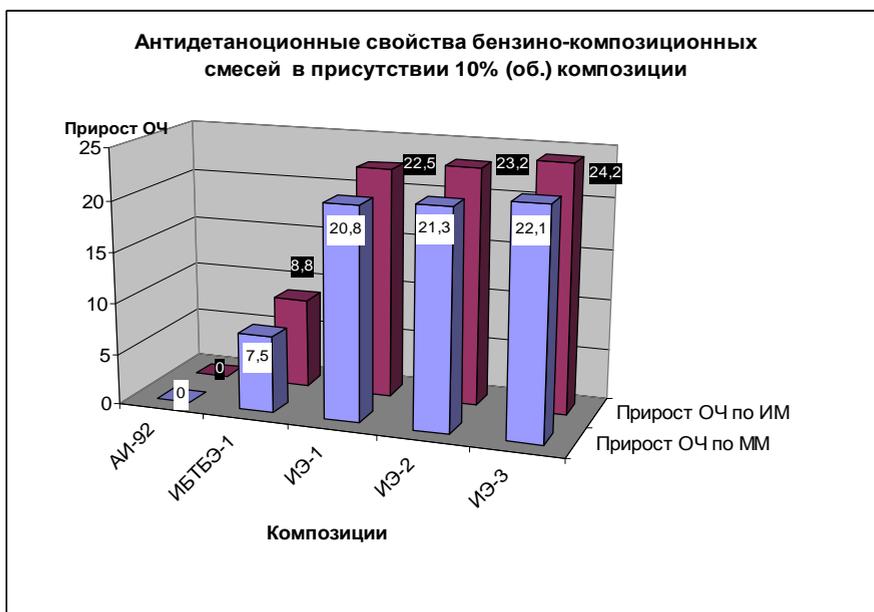


Рисунок 3 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 10 об.% композиции ИЭ

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.

На рисунках 4 и 5 приведены антидетанационные свойства бензина Аи-92 в присутствии композиционной добавки - ИЭ-5 и ИЭ-7, где концентрация ИБТБ доведены до 6%.

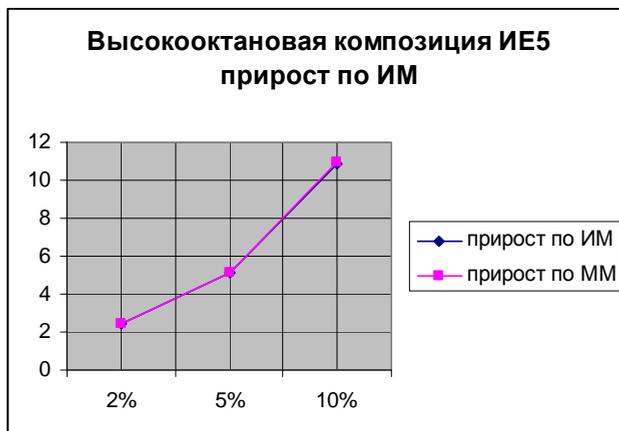


Рисунок 4 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 2, 5 и 10 об.% композиции ИЭ-5

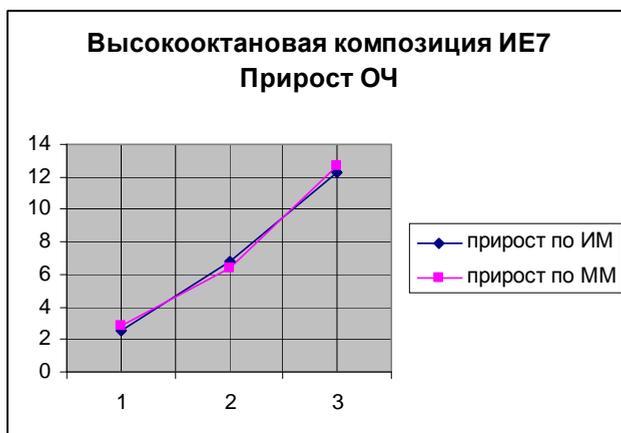


Рисунок 5 – Антидетаноционные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 2, 5 и 10об.% композиции ИЭ-7

Как видно из рисунков, увеличение количества ИБТБЭ в композиции от 2 до 10% приводит к росту ОЧ бензина АИ-92 от 2,8 до 12,7 пунктов. В таблице 3 приведены антидетаноционные свойства бензина АИ-92 в присутствии композиционной добавки - ЭЭ-9, в составе которой ИБТБ заменена на ЭТБЭ.

Таблица 3 – Антидетаноционные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии различных количеств (об.%) композиции ЭЭ-9

Добавка, об. %	ОЧ по ИМ	Прирост по ИМ	ОЧ по ММ	Прирост по ММ
2	96,0	3,2	86,0	2,3
5	99,6	6,8	89,6	5,9
10	105,7	13,1	96	12,3

Прирост ОЧ бензина АИ-92 по ММ и ИМ присутствию ЭТБЭ не превышает показателей композиции с ИБТБЭ. Приготовленные октанповышающие композиций серии ИЭ испытаны на октанометре УИП-85 в ТОО «ПКОП» с использованием модельной смеси и стабильного катализата. Результаты определения октанового числа модельной смеси, состоящей из 70% изооктана и 30% н-гептана моторным методом, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты определения октанового числа моторным методом

№	Состав исследуемой пробы, масс. %	Октановое число
1	70 Изооктан + 30 н-Гептан	70
2	70 Изооктан + 30 н-Гептан + 10ИЭ-7	77,3
3	70 Изооктан + 30 н-Гептан + 10 ЭЭ-9	77,2

Из таблицы 4 видно, что прирост октанового числа при добавлении октанповышающих добавок серии ЭЭ и ИЭ составляет более 7 пунктов. Результаты другого анализа, полученные на октаномере УИТ-85 исследовательским методом, при добавлении 3%-10% композиции ЭЭ-9 и ИЭ-7 к стабильному катализату с октановым числом по исследовательскому методу равным 89,0 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – ОЧ при добавлении 3%-10% присадок к стабильному катализату

№	Наименование	О.Ч.И.М.	
		3%	10%
1	Стабильный катализат	89,0	–
2	Стабильный катализат+проба ЭЭ-9	89,9	91,7
3	Стабильный катализат+проба ИЭ-7	90,0	94,5

Заключение. В процессе исследования выявлено, что наибольший прирост октанового числа (7,3) получен при добавлении 10% присадки ИЭ-7.

При добавлении композиции ЭЭ-9 и ИЭ-7 в количестве 3масс.% к стабильному катализату октановое число составляет 90. Увеличение концентрации композиции ЭЭ-9 с 3 до 10 масс.% к стабильному катализату приводит к росту октанового числа до 91,78. Введение 10% композиции ИЭ-7 привело к росту октанового числа до 94,5.

Таким образом, полученные данные показывают удовлетворительную приемистость исследуемых базовых бензинов к компонентам созданных композиционных добавок. Используя композиционные добавки, можно производить бензин, отвечающий требованиям нормативных документов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Красных Е.Л. Особенности синтеза некоторых алкил-*трет*-алкиловых эфиров и их термодинамические свойства / Е. Л. Красных, С. В. Леванова, С. Я. Карасева, И. Н. Киргизова, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, Л. Л. Пашенко // Нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 111-114.
- [2] Голованов А.А. Этерификация *трет*-бутанола спиртами C₂-C₅ в присутствии сульфокатионитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Тольяти, 2010. – 23 с.
- [3] Yadav G.D. Etherification of *tert*-Amyl Alcohol with Methanol over Ion-Exchange Resin / G. D. Yadav, A. V. Joshi // Organic Process Research & Development. – 2001. – N 4. – P. 408-414.
- [4] Коваль Л.М. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащего катализаторов в процессе получения метил-*трет*-бутилового эфира / Коваль Л. М., Бажина А. М., Сафронова С. С., Перевезенцев С. А., Косухин В. В., Ерофеев В. И., Рябов Ю. В. // ЖПХ. – 2001. – Вып. 1. – С. 69-71.
- [5] Ozbau N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl *tert*- Butyl Ether Using *tert*-Butyl Alcohol and Ethanol / N. Ozbau, N. Oktar // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – N 10. – P. 2011-2016.
- [6] Umar M. Kinetic Studies of Liquid Phase Ethyl *tert*-Butyl (ETBE) Synthesis Using Macroporous and Geluar Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, D. Patel, B. Sha // Chemical Engineering Science. – 2009. – Issue 21. – P. 4424-4432.

[7] Aiouache F. Sorption Effect on Kinetics of Etherification of tert-Amyl Alcohol and Ethanol / F. Aiouache, S. Goto // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – N 10. – P. 2065-2077.

[8] Umar M. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether with tert-Butyl Alcohol on Various Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, A. R. Saleemi, S. Quaise // *Catalysis Communication*. – 2008. – Issue. 9. – P. 721-727.

[9] Пат. 98106629/04 Российская Федерация, МКИ⁷ C07C41/09, C07C43/04. Способ получения простых эфиров из спиртов / Р. Патрини, М. Маркьона – № 2182900. Заявлено 01.04.1998. Опубликовано 27.05.2002.

[10] Zhang Q. Gas-Phase Catalytic Synthesis of MTBE from MeOH and Bu^tOH over Various Microporous H-Zeolites / Q. Zhang, Q-H. Xia, X-H. Lu, X-T. Ma, K-X. Su // *Indian Journal of Chemistry*. – 2009. – P. 788.

[11] Bu-Lun Yang. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Ethanol on Strong Acid Cation-Exchange Resins / Bu-Lun Yang, San-Ba Yang, Rui-qing Yao // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – Issue 2. – P. 167-175.

[12] Кадирбеков К.А., Абдиюсупов Г.Г., Акимов А.А., Айтуреев А.У. Разработка и испытание октанповышающих композиций для бензинов // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 181-185.

REFERENCES

[1] Krasnyh E.L. Osobennosti sinteza nekotoryh alkil-tret-alkilovyh jefirov i ih termodinamicheskie svoystva / E. L. Krasnyh, S. V. Levanova, S. Ja. Karaseva, I. N. Kirgizova, R. M. Varushenko, A. I. Druzhinina, L. L. Pashhenko // *Neftehimija*. 2005. N 2. P. 111-114.

[2] Golovanov A.A. Jeterifikacija tret-butanola spirtami S2-S5 v prisutstvii sul'fokationitov: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. Tol'jati, 2010. 23 p.

[3] Yadav G.D. Etherification of tert-Amyl Alcohol with Methanol over Ion-Exchange Resin / G. D. Yadav, A. V. Joshi // *Organic Process Research & Development*. 2001. N 4. P. 408-414.

[4] Koval' L.M. Kataliticheskaja aktivnost' polimernyh i ceolitsoderzhashhego katalizatorov v processe poluchenija metil-tret.-butilovogo jefira / Koval' L. M., Bazhina A. M., Safronova S. S., Perezeencev S. A., Kosuhin V. V., Erofeev V. I., Rjabov Ju. V. // *ZhPH*. 2001. Vyp. 1. P. 69-71.

[5] Ozbau N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert- Butyl Ether Using tert-Butyl Alcohol and Ethanol / N. Ozbau, N. Oktar // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. N 10. P. 2011-2016

[6] Umar M. Kinetic Studies of Liquid Phase Ethyl tert-Butyl (ETBE) Synthesis Using Macroporous and Geluar Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, D. Patel, B. Sha // *Chemical Engineering Science*. 2009. Issue 21. P. 4424-4432.

[7] Aiouache F. Sorption Effect on Kinetics of Etherification of tert-Amyl Alcohol and Ethanol / F. Aiouache, S. Goto // *Chemical Engineering Science*. 2003. N 10. P. 2065-2077.

[8] Umar M. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether with tert-Butyl Alcohol on Various Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, A. R. Saleemi, S. Quaise // *Catalysis Communication*. 2008. Issue. 9. P. 721-727.

[9] Пат. 98106629/04 Rossijskaja Federacija, МКИ⁷ C07C41/09, C07C43/04. Sposob poluchenija prostyh jefirov iz spirtov / R. Patrini, M. Mark'ona – N 2182900. Zajavleno 01.04.1998. Opublikovano 27.05.2002.

[10] Zhang Q. Gas-Phase Catalytic Synthesis of MTBE from MeOH and ButOH over Various Microporous H-Zeolites / Q. Zhang, Q-H. Xia, X-H. Lu, X-T. Ma, K-X. Su // *Indian Journal of Chemistry*. 2009. P. 788.

[11] Bu-Lun Yang. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Ethanol on Strong Acid Cation-Exchange Resins / Bu-Lun Yang, San-Ba Yang, Rui-qing Yao // *Reactive and Functional Polymers*. 2000. Issue 2. P. 167-175.

[12] Кадирбеков К.А., Абдиюсупов Г.Г., Акимов А.А., Айтуреев А.У. Razrabotka i ispytanie oktanpovyshajushhih kompozicij dlja benzinov // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2015. N 3. P. 181-185.

Резюме

Қ. А. Қадырбеков, А. У. Айтуреев, Ғ. Абдиюсупов, М. М. Молдабаев

ЭТБЭ ЖӘНЕ ИБТБЭ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ БЕНЗИННІҢ АНТИДЕТОНАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ

БИЭ, ИЭ, ЭЭ және ИБТБЭ тұрғысындағы октан санын жоғарылататын қоспалардың тауарлы бензиннің октан санының өзгеруіне әсері зерттелді. Құрамы ЭТБЭ және ИБТБЭ тұратын 5 және 10%-дық композициялық қоспалары бар бензидер детонациялық тұрақтылығы және басқа да физикалық химиялық көрсеткіштері бойынша сапасы жоғары бензиндерге қойылатын талаптарды қанағаттандыратыны анықталды.

Түйін сөздер: қоспа, ЭТБЭ, ИБТБЭ, биоэтанол, октан саны, бензин.

Summary

K. Kadirbekov, A. Ayturееv, G. Abdiyusupov, M. Moldabaev

STUDYING THE EFFECT OF COMPOSITIONS BASED ON ETBE AND IBTBE ON ANTI-KNOTATION PROPERTIES OF PETROL

The effect of changing the octane number of commercial gasoline consisting composite additives such as BE, IE, EE and IBTBE-K series were studied. It was shown that gasoline containing 5 and 10% mixture of ETBE and IBTBE by detonation resistance and other physicochemical characteristics fully correspondent to the requirements for higher-grade motor gasoline.

Key words: additives, ETBE, IBTBE, bioethanol, octane number, petrol.