

Е.Г. Гидажов, Д.К. Кулбатыров, А.Ж. Жолдаскалиева, А.Г. Тогайбаева

*НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау, Казахстан
(e-mail: gilazhov@mail.ru, dkkd@mail.ru, assem.zh01@mail.ru, ainagul_99@mail.ru)
автор для корреспонденции e-mail: dkkd@mail.ru*

Эффективность метил-трет-бутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензиновых композиций (бензина с установки замедленного коксования + риформинг)

Аннотация. Современным автомобилям требуется высокооктановое топливо с антидетонационными свойствами, характеризующееся октановыми числами двигателя 92, 95 и 98. Высокие антидетонационные характеристики достигаются либо путем глубокой модификации бензинов с использованием процессов каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, либо путем введения в топливо специальных высокооктановых присадок.

Основной мировой тенденцией в улучшении экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является использование многофункциональных присадок, в основном оксигенатов - кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, эфиров и др.). Присутствие кислорода в молекуле оксигенатного топлива позволяет снизить вредные выбросы монооксида углерода на 30%, а несгоревших углеводородов - на 15%. В представленной работе было исследовано влияние двух таких компонентов - этинилциклогексанола (ЭЦГ) и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) - на повышение октанового числа бензиновых смесей в соотношениях 40:60 и 20:80 бензина установки замедленного коксования (УЗК) и бензина риформинга. Показано, что использование ЭЦГ как присадки эффективнее, чем МТБЭ, для увеличения октанового числа бензиновых композиций.

Ключевые слова: бензин УЗК, бензин риформинга, оксигенат, октановое число, этинилциклогексанол, метил-трет-бутиловый эфир.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-143-2-36-44>

Введение

Повышение октанового числа бензина по всему миру достигается путем улучшения технологий переработки нефти, таких, как каталитический крекинг, алкилирование и изомеризация, которые обеспечивают получение высокооктановых компонентов топлива. Однако еще один метод улучшения качества бензина - это использование октаноповышающих добавок и присадок [1-4]. К числу наиболее серьезных изменений в композиционном составе экологически чистого бензина относится высокая доля кислородсодержащих соединений. Применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов) является действенным способом получения высококачественного бензина. В основном из оксигенатов применяются спирты: метанол, этанол, изопропанол, изобутанол и эфиры: метил-трет-бутиловый (МТБЭ), этил-трет-бутиловый (ЭТБЭ), трет-амил-метиловый (ТАМЭ). Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) является наиболее распространенной присадкой благодаря доступности и низкой стоимости сырья для его производства. Оксигенаты добавляются с целью достижения концентрации в диапазоне от 3 до 15%, но содержание кислорода не должно превышать 2,7%, так как его избыток

может отрицательно повлиять на мощность автомобиля. Оксигенаты, помимо увеличения октанового числа бензина, также повышают содержание детонационной стойкости топлива, уменьшают выброс углекислого газа и несгоревшего углерода в атмосферу. Эти соединения менее фотохимически активные, чем углеводороды, что делает их менее способными на образование смога [5-8].

Как известно, мало изучены антидетонационные свойства третичных ацетиленовых спиртов. Интересным фактом является то, что они содержат в своей молекуле третичные алкильные радикалы, гидроксильные радикалы и ацетиленовую непредельную группу, которая способна разрывать фронт детонации. Исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок на основе третичных ацетиленовых спиртов, которые могут повысить октановое число бензина, является важной и актуальной задачей.

Цель статьи заключается в исследовании влияния таких присадок, как этинилциклогексанол и метил-трет-бутиловый эфир на повышение октанового числа бензиновых композиций, основанных на УЗК и риформинге.

Методы исследования

Циклический ацетиленовый спирт этинилциклогексанол получали конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского под давлением в присутствии порошкообразного гидроксида калия в тетрагидрофуране [9-10]. В качестве образцов для проведения экспериментов были выбраны бензины, полученные от УЗК и каталитического риформинга, который производится на заводе ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод». Октановое число каждого компонента было определено с использованием экспресс-метода на измерителе детонационной стойкости бензина на октанометре SHATOX SX-100K, выпущенном фирмой-изготовителем НПО «SHATOX», ИХН СО РАН. При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866-2002(ЕН 228-99), ТУ 4215-002-60283547-2006.

Результаты и дискуссия

Исследование влияния ЭЦГ и МТБЭ на повышение октанового числа бензиновых композиций проводилось путем определения прироста октанового числа смеси бензина с УЗК и бензина риформинга в соотношениях 40:60 и 20:80 (таблица 1). Для оценки эффективности кислородсодержащих присадок (оксигенатов) в качестве высокооктановых компонентов, ЭЦГ и МТБЭ добавлялись в бензиновые композиции в концентрации от 3 до 15 % (масс.). Результаты исследования представлены в таблицах 2-5, которые демонстрируют влияние присадок ЭЦГ и МТБЭ на октановое число смесей бензина с УЗК и бензина риформинга в соотношениях 40:60 и 20:80.

Таблица 1
Состав бензиновых композиций

Смеси бензинов	МТБЭ		ЭЦГ	
	№1	№2	№3	№4
Бензин с УЗК, %	40	20	40	20
Бензин с установки каталитического риформинга, %	60	80	60	80

При использовании комбинации различных видов бензина существуют ограничения на содержание добавляемых присадок. Такие ограничения зависят от нескольких факторов, включая наибольшее возможное повышение октанового числа. Чтобы повысить антидетонационную эффективность добавляемых компонентов с высоким октановым числом, необходимо учитывать множество факторов, включая приемистость базового бензина или углеводородной группы.

Для бензиновой композиции, состоящей из бензинов УЗК и риформинга в пропорции 40:60, на рисунке 1 и в таблице 2 приводится зависимость изменения октанового числа от

содержания присадок. В данном случае МТБЭ используется в количестве 3%, 5%, 7%, 11% и 15% по массе. Как показывают данные на диаграммах, увеличение концентрации МТБЭ приводит к постепенному увеличению октанового числа. Для исследовательского метода (ОЧИ) прирост составляет от 1,7 до 7,2, а для моторного метода (ОЧМ) - от 1,7 до 6,2.

Таблица 2
Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 40:60), при добавлении МТБЭ

Бензиновая композиция	МТБЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добавки	с добавкой	Прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	Прирост ОЧМ
УЗК+ риформинг 40:60	3	81,8	83,5	+1,7	74,2	75,9	+1,7
	5	81,8	84,2	+2,4	74,2	76,6	+2,4
	7	81,8	85,7	+3,9	74,2	77,8	+3,6
	11	81,8	87,8	+6,0	74,2	79,3	+5,1

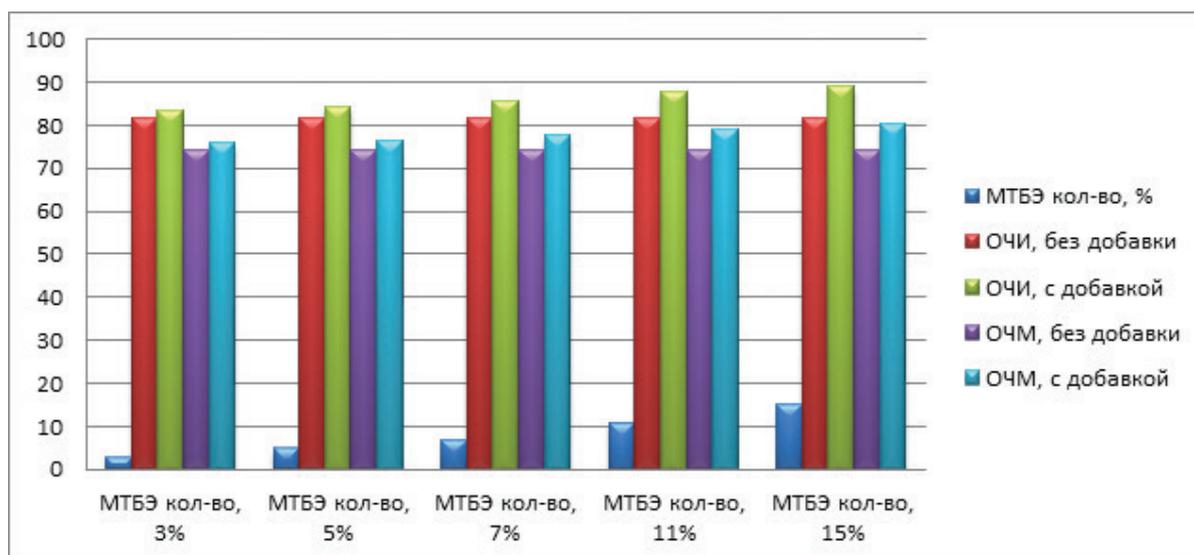


Рисунок 1. Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 40:60), при добавлении МТБЭ

При добавлении МТБЭ к бензиновой композиции №2 (УЗК: риформинг=20:80) увеличение концентрации МТБЭ повысило октановое число при исследовательском методе на 1,6-7,0 и при моторном методе на 1,3-6,0 единиц. Эти результаты представлены в таблице 3 и на рисунке 2.

Таблица 3
Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 20:80), при добавлении МТБЭ

Бензиновая композиция	МТБЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добавки	с добавкой	Прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	Прирост ОЧМ
УЗК+ риформинг 20:80	3	87,3	88,9	+1,6	78,6	79,9	+1,3
	5	87,3	89,6	+2,2	78,6	80,7	+2,1
	7	87,3	90,9	+3,5	78,6	81,8	+3,2
	11	87,3	93,1	+5,7	78,6	83,5	+4,9
	15	87,3	94,3	+7,0	78,6	84,6	+6,0

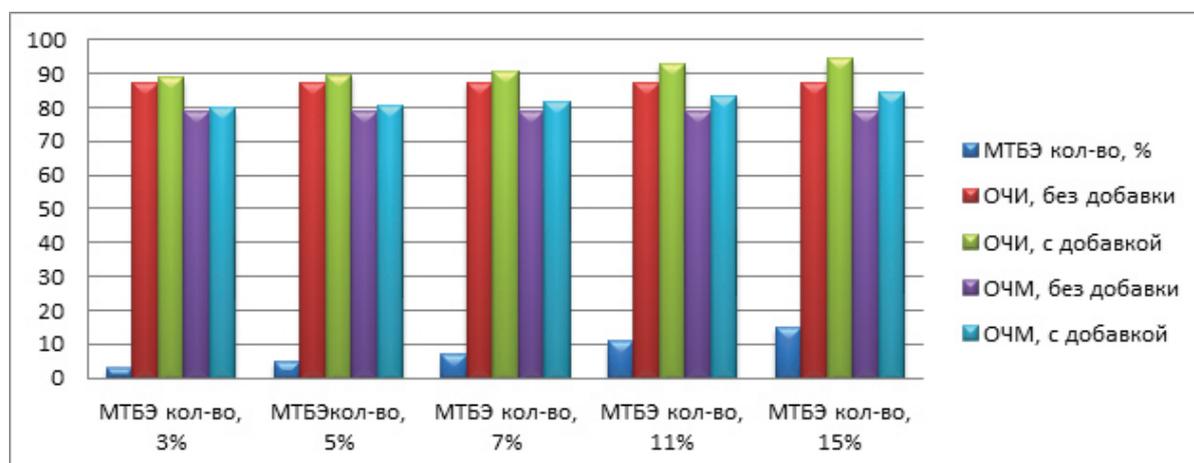


Рисунок 2. Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 20:80), при добавлении МТБЭ

В таблице 4 и на рисунке 3 показана зависимость изменения октанового числа бензиновой композиции №3 от содержания присадки ЭЦГ, состоящей из бензинов с УЗК и риформинга в соотношении 40:60. ЭЦГ была добавлена в количестве 3, 5, 7, 11 и 15% масс. Увеличение концентрации ЭЦГ привело к увеличению октанового числа ОЧИ на 2,6-8,3 единиц и октанового числа по ОЧМ на 2,4-8,5 единиц, как показано на диаграммах (рисунок 3).

Таблица 4
Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 40:60), при добавлении ЭЦГ

Бензиновая композиция	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добавки	с добавкой	Прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	Прирост ОЧМ
УЗК+ риформинг 40:60	3	81,8	84,4	+2,6	74,2	76,5	+2,3
	5	81,8	85,3	+3,4	74,2	77,3	+3,1
	7	81,8	86,2	+4,4	74,2	78,3	+4,1
	11	81,8	88,4	+6,6	74,2	80,6	+6,4

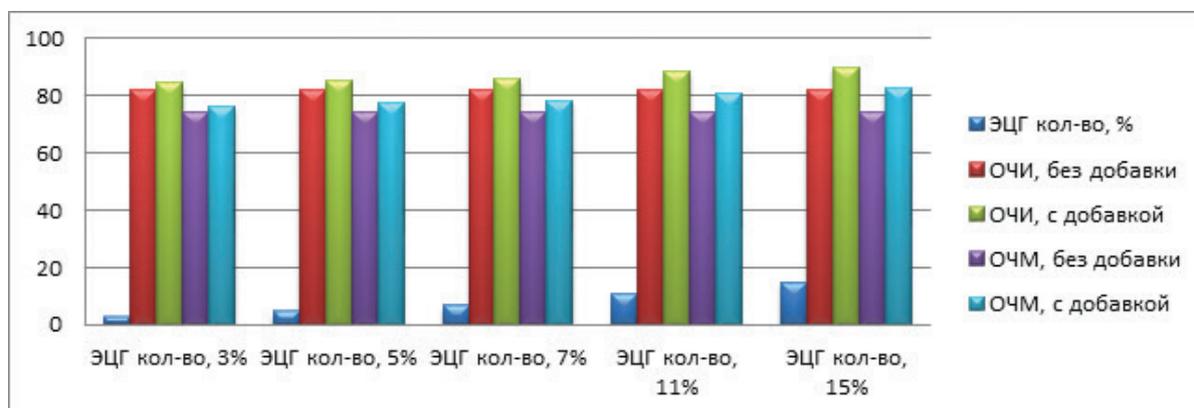


Рисунок 3. Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 50:50), при добавлении ЭЦГ

При добавлении ЭЦГ в бензиновую композицию №4 (УЗК:риформинг = 20:80) и увеличении ее концентрации наблюдается незначительный прирост октанового числа. В исследовательском методе значение его колеблется от 2,4 до 7,8, а в моторном методе от 2,3 до 8,4. Данные исследований сведены в таблице 5 и на рисунке 4.

Таблица 5
Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК+ риформинг при 20:80), при добавлении ЭЦГ

Бензиновая композиция	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добавки	с добавкой	Прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	Прирост ОЧМ
УЗК+ риформинг 20:80	3	87,3	89,7	+2,4	78,6	80,8	+2,3
	5	87,3	90,6	+3,2	78,6	81,7	+3,1
	7	87,3	91,5	+4,1	78,6	82,7	+4,1
	11	87,3	93,4	+6,0	78,6	84,8	+6,2
	15	87,3	95,1	+7,8	78,6	86,8	+8,4

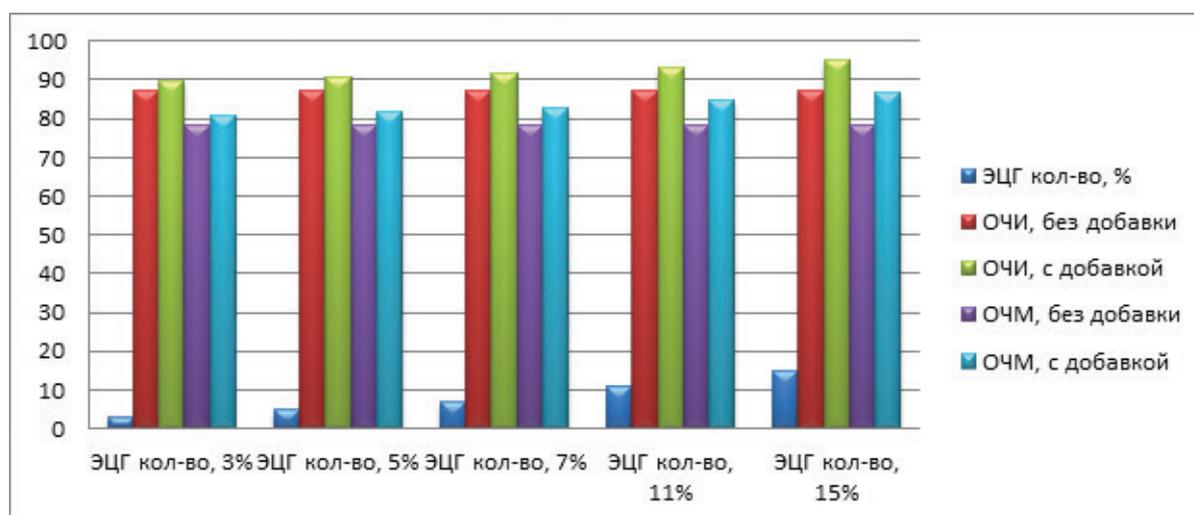


Рисунок 4. Изменение октанового числа бензиновой композиции (смеси бензинов УЗК + риформинг при 20:80), при добавлении ЭЦГ

Таким образом, результаты исследования указывают на эффективность ЭЦГ в качестве кислородсодержащей присадки (оксигената) для повышения октанового числа бензиновых композиций УЗК и риформинга в соотношениях 40:60 и 20:80 по сравнению с МТБЭ.

Выводы

Проведена оценка влияния углеродных оксигенатов, таких, как ЭЦГ и МТБЭ на улучшение октанового числа бензиновых композиций, включающих смеси УЗК и бензина риформинга в пропорциях 40:60 и 20:80. Исследование показало, что в сравнении с МТБЭ применение ЭЦГ как кислородсодержащей присадки оказало более значительное положительное влияние на повышение октанового числа исследованных бензиновых композиций.

Список литературы

1. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные автомобильные бензины. ХТТМ. – 2003. - №6. – С. 3.
2. Бойко Ю. А. Производство экологически чистой высокооктановой добавки к бензину / Ю.А. Бойко, К. В. Баклашов. – М., 2002. -57 с.
3. Cakmak A., Ozcan H. Oxygenated Fuel Additives to Gasoline // Journal of polytechnic-politeknik dergisi. – 2018.- Volume 21.- Issue4.- P.831-840.
4. Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends / Sharudin H., Abdullah N.R., Najafi G., Mamat R., Masjuki H.H. // Applied thermal engineering. -2017. -Volume 114.- P.593-600.
5. Карташевич А. Н. и др. Альтернативные виды топлива для двигателей. - Горки: БГСХА, 2012. - 376 с.
6. Плотников С.А. Создание новых альтернативных топлив // Концепт. – 2014. – Спецвыпуск № 10. – ART 14621.
7. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. М.: Издательство «Мир». 2005. 288 с.
8. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве автомобильных бензинов. -М.: ООО Тума Групп. 2003.- 64 с.
9. Гиладжов Е.Г., А.А. Аронова, С.А.Изгалиев, А.А. Байшаханова. Сравнение эффективности метил-трет-бутилового эфира и этинилциклогексанола на повышение октанового числа прямогонного бензина // East European Scientific Journal. - Warsaw, Poland. - 2019. - №2(42). - С.54-59.
10. Назаров И.Н. Избранные труды. М.: Наука, 1961.- 690 с.

Е.Г. Гиладжов, Д.К. Кулбатыров, Ә.Ж. Жолдасқалиева, А.Г. Тоғайбаева
С. Өтебаев атындағы Атырау мұнай және газ университеті, Атырау, Қазақстан

Метил-терт-бутил эфирі мен этинилциклогексаноладың бензин композицияларының октан санын арттыру тиімділігі (баяу кокстеу қондырғысы + риформинг бензині)

Аңдатпа. Қазіргі заманғы автомобильдерге 92, 95 және 98 қозғалтқыштарының октандық сандарымен сипатталатын детонацияға қарсы қасиеттері бар жоғары октанды отын қажет. Детонацияға қарсы жоғары өнімділікке каталитикалық крекинг, изомерлеу, алкилдеу процестерін қолдана отырып, бензиндерді терең өзгерту арқылы немесе отынға арнайы жоғары октанды қоспаларды енгізу арқылы қол жеткізіледі.

Автомобиль бензиндерінің экологиялық және пайдалану қасиеттерін жақсартудағы негізгі әлемдік үрдіс көпфункционалды қоспаларды, негізінен оксигенаттарды – құрамында оттегі бар заттарды (спирттер, кетондар, эфирлер және т.б.) пайдалану болып табылады. Оксигенатты отынының молекуласында оттегінің болуы көміртегі тотығының зиянды шығарындыларын 30%, ал жанбаған көмірсутектерді 15% азайтуға мүмкіндік береді. Ұсынылған жұмыста осындай екі компоненттің – этинилциклогексаноладың (ЭЦГ) және метил-терт-бутил эфирінің (МТБЭ) - бензин қоспаларының октандық санының 40:60 және 20:80 арақатынасында жоғарылауына әсері зерттелді. Бензин композицияларының октан санын көбейту үшін ЭЦГ қоспалар ретінде пайдалану МТБЭ қарағанда тиімдірек екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: баяу кокстеу қондырғысы БКҚ бензині, риформинг бензині, оксигенат, октан саны, этинилциклогексанола, метил-терт-бутил эфирі.

Ye.G. Gilazhov, D.K.Kulbatyrov, A.Z. Zholdaskalieva, A.G. Togaybayeva
Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev, Atyrau, Kazakhstan

Effectiveness of methyl tret-butyl ether and ethynylcyclohexanol for increasing the octane number of gasoline compositions (gasoline from delayed coking unit + reforming)

Abstract. Modern cars require high-octane fuel with anti-detonation properties, characterized by engine octane numbers 92, 95 and 98. High anti-detonation characteristics are achieved either by deep modification of gasoline using catalytic cracking, isomerization, alkylation processes, or by introducing special high-octane additives into fuel.

Main global trend in improving environmental and performance properties of automotive gasoline is the use of multifunctional additives, mainly oxygenates – oxygen-containing substances (alcohols, ketones, esters, etc.). The presence of oxygen in the oxygenate fuel molecule makes it possible to reduce harmful emissions of carbon monoxide by 30% and unburned hydrocarbons by 15%. In presented work influence of two such components – ethynylcyclohexanol (ECH) and methyl tret-butyl ether (MTBE) – on increase of octane number of gasoline blends in ratios 40:60 and 20:80 of delayed coking unit (DCU) gasoline and reforming gasoline has been studied. It is shown that the use of ECH as an additive is more effective than MTBE for increasing the octane number of gasoline compositions.

Keywords: DCU gasoline, reforming gasoline, oxygenate, octane number, ethynylcyclohexanol, methyl tert-butyl ether.

References

1. Onoychenko S.N., Yemel'yanov V.Ye., Krylov I.F. Sovremennyye i perspektivnyye avtomobil'nyye benziny [Modern and prospective automobile gasolines]. KHTTM. 6. 3(2003).
2. Boyko YU. A. Proizvodstvo ekologicheski chistoy vysokooktanovoy dobavki k benzinu [Production of environmentally friendly high-octane additive to gasoline] (M., 2002, 57p.)
3. Cakmak A., Ozcan H. Oxygenated Fuel Additives to Gasoline. Journal of polytechnic-politeknik dergisi., 21(4), 831-840(2018).
4. Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends / Sharudin H., Abdullah N.R., Najafi G., Mamat R., Masjuki H.H. Applied thermal engineering. 114, 593-600(2017)
5. Kartashevich A. N. i dr. Al'ternativnyye vidy topliva dlya dvigateley [Alternative fuels for engines]. (Gorki, BGSKHA, 2012, 376p.)
6. Plotnikov S.A. Sozdaniye novykh al'ternativnykh topliv [Creation of new alternative fuels]. Kontsept. Spetsvypusk, 10 (2014)
7. Danilov A.M. Primeneniye prisadok v toplivakh [Application of additives in fuels]. (M., Izdatel'stvo «Mir», 2005, 288p.)
8. Onoychenko S.N. Primeneniye oksigenatov pri proizvodstve avtomobil'nykh benzinov [Application of oxygenates in the production of motor gasolines]. (M., OOO Tuma Gr upp. 2003, 64p.)
9. Gilazhov Ye.G., A.A. Aronova, S.A. Izgaliyev, A.A. Bayshakhanova. Sravneniye effektivnosti metil-tret-butilovogo efira i etinilsiklogeksanola na povysheniye oktanovogo chisla pryamogonnogo benzina [Comparison of the effectiveness of methyl tret-butyl ether and ethynylcyclohexanol to increase the octane number of straight gasoline], East European Scientific Journal. - Warsaw, Poland, 2(42), 54-59(2019).
10. Nazarov I.N. Izbrannyye trudy [Selected works]. (M., Nauka, 1961, 690p.)

Сведения об авторах:

Есенгали Гилажович Гилажов – доктор технических наук, профессор Института нефтехимической инженерии и экологии; НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау, Казахстан

Даурен Камысбаевич Кулбатыров – магистр, заведующий лабораторией Института нефтехимической инженерии и экологии; НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау, Казахстан

Асем Жолдаскалиқызы Жолдаскалиева – магистрант, Институт нефтехимической инженерии и экологии; НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау, Казахстан

Айнагул Галымжанқызы Тогайбаева – магистрант, Институт нефтехимической инженерии и экологии; НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева», Атырау, Казахстан

Yessengali Gilazhovich Gilazhov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology; Non-Profit JSC Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev, Atyrau, Kazakhstan

Dauren Kamysbayevich Kulbatyrov – Master's degree, Head of the Laboratory of the Institute of Petrochemical Engineering and Ecology; Non-Profit JSC Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev, Atyrau, Kazakhstan

Assem Zholdaskalikyzy Zholdaskaliyeva – Master's student, Institute of Petrochemical Engineering and Ecology; Non-Profit JSC Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev, Atyrau, Kazakhstan

Ainagul Galymzhankyzy Togaibayeva – Master's student, Institute of Petrochemical Engineering and Ecology; Non-Profit JSC Atyrau Oil and Gas University named after Safi Utebayev, Atyrau, Kazakhstan