

УДК 661:665.7

ОЦІНКА ВПЛИВУ БАГАТО- ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПРИСАДОК НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНО- ТЕХНІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПАЛИВА

І. В. Роїк

Аспірант

Кафедра інженерної екології*

E-mail: irina_roik@i.ua

О. І. Василькевич

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра органічної хімії і технології органічних речовин*

E-mail: vasyklevych@ukr.net

С. Г. Бондаренко

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів*

E-mail: sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

М. Б. Степанов

Завідувач ГНДЛ «Реактор» ОКБ «Шторм»

ул. Политехническая, 16, Киев, Украина, 03056

E-mail: nikola.step54@yandex.ua

*Національний технічний університет України «Київський

політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

В роботі обґрунтовано перспективність застосування поліфункціональних присадок до автомобільних бензинів з метою покращення еколого-експлуатаційних характеристик роботи двигуна. Розроблено ряд присадок на основі поверхнево-активних речовин і антиоксидантів. Вибір антиоксидантів проводили на основі визначення їх термостабільності. Вивчено вплив присадок на процес холодногопалум'яного окиснення вуглеводневого палива. Виявлено найбільший ефект від застосування антиоксиданта 4,4'-Диоктилдифеніламіну

Ключові слова: бензини автомобільні, присадки, антиоксиданти, поверхнево-активні речовини, детонаційна стійкість, холодногопалум'яне окиснення

В работе обоснована перспективность применения полифункциональных присадок к автомобильным бензинам с целью улучшения эколого-эксплуатационных характеристик работы двигателей. Разработан ряд присадок на основе поверхностно-активных веществ и антиоксидантов. Выбор антиоксидантов проводился на основе определения их термостабильности. Изучено влияние присадок на процесс холодногопламенного окисления углеводородного топлива. Выявлено наибольший эффект от применения антиоксиданта 4,4'-Диоктилдифениламина

Ключевые слова: бензины автомобильные, присадки, антиоксиданты, поверхностно-активные вещества, детонационная стойкость, холодногопламенное окисление

1. Вступ

Бензин являє собою досить складну комбінацію з вуглеводнів ароматичної, парафінової, нафтової та інших груп. У бензинах, залежно від вуглеводневого складу сировини і технології отримання, може міститися більше 200 індивідуальних вуглеводнів різної будови [1], вміст яких, а також їх взаємодія між собою і визначає властивості бензину.

Груповий склад бензину (відсотковий вміст вуглеводнів різних видів) визначає теплотворну здатність бензину, від якої залежить потужність двигуна автомобіля. Відомо, що середня вагова теплотворність зростає в ряду: ароматичні вуглеводні – нафтової – парафінової. Найбільшу теплотворну здатність має паливо, в якому більша кількість вуглеводнів парафінової групи. Найменшу буде мати паливо з більшою кількістю ароматичних вуглеводнів.

При отриманні бензинів на нафтопереробних підприємствах не завжди вдається забезпечити необхідний рівень експлуатаційних властивостей чи-

сто технологічними прийомами. У ряді випадків, в основному при використанні процесів для збільшення виходу бензинів із сировини, що переробляється, відбувається значне погіршення окремих показників якості. Наприклад, в результаті каталітичного і термічного крекінгу важкої сировини отримують бензини, які значно поступаються бензинам прямої перегонки і каталітичного риформінгу за хімічною стабільністю. При підвищенні детонаційної стійкості за допомогою продуктів каталітичного риформінгу значно збільшується вміст ароматичних вуглеводнів, які негативно впливають на екологічні властивості і збільшують схильність бензинів до нагаровідкладення в двигуні. Зважаючи на незначну в'язкість і малий вміст природних поверхнево-активних гетероорганічних сполучень (сірчистих, азотистих, кисневих) бензини, що отримані прямою перегонкою нафти, каталітичним крекінгом і каталітичним риформінгом, мають низькі захисні і протизносні властивості, і мають недостатню миючу здатність.

При цьому, життєвий цикл будь-якого бензину завершується в точках роздрібної реалізації. І навіть, якщо немає сумнівів в тому, що продукт був вироблений на найсучаснішому нафтопереробному заводі і відповідає ДСТУ, не завжди продукція такої ж якості доходить до кінцевого споживача.

Важливою проблемою для України є невідповідність якості бензину європейським стандартам (табл. 1), що не забезпечує нормативний склад відпрацьованих газів. Ряд експертів вважає, що бензини, отримані на нафтопереробних заводах України, в більшості своїй не відповідають навіть нормам Євро-3. Окрім того, відповідно до даних моніторингу якості нафтопродуктів [2] на українських АЗС, який був проведений органами захисту прав споживачів Держспоживстандарту, обсяг реалізації неякісного палива складає близько 30% від загального обсягу нафтового ринку України.

Таблиця 1

Євро норми викидів шкідливих речовин для бензинових двигунів [3]

Питомі викиди шкідливих речовин	Назва стандартів					
	Євро-0	Євро-1	Євро-2	Євро-3	Євро-4	Євро-5
	1988 р.	1993 р.	1996 р.	1999 р.	2005 р.	2008 р.
Нітроген оксиди NO _x , г/кВт-год	15,8	9,0	7,0	5,0	3,5	2,0
Карбон (II) оксид CO, г/кВт-год	12,3	4,9	4,0	2,1	1,5	1,5
Вуглеводні C _x H _y , г/кВт-год	2,60	1,23	1,10	0,66	0,46	–
Тверді частинки, г/кВт-год	–	0,4	0,15	0,10	0,02	0,02

Використання неякісного пального збільшує екологічний тиск на навколишнє середовище. Згідно науковим дослідженням, автомобільний транспорт є одним з основних чинників погіршення екологічної обстановки в великих містах. Концентрація токсичних речовин в атмосфері безпосередньо залежить і від якості палива, на якому працює автотранспорт. Об'єм викидів забруднюючих речовин в атмосферу від автотранспорту в великих містах становить 20-80%, в залежності від категорії і рівня промислового потенціалу міста, та більше 90% викидів від усіх пересувних засобів [4]. Використання застарілого автотранспорту та збільшення кількості машин для особистого користування лише загострює проблему.

Погіршення здоров'я населення (респіраторні, серцево-судинні, онкологічні хвороби), витрати на лікування, недоотримання суспільством продуктів діяльності людини, передчасні втрати працездатності та смерть – як наслідок техногенного тиску транспорту на довкілля мають суттєвий економічний контекст, що у грошовому еквіваленті в Україні становить, за експертними оцінками, щонайменше 20-30 млрд. грн. щороку [2].

До цих витрат слід додати витрати на ремонт паливної системи автомобіля та двигуна, бо використання палив низької якості призводить до порушення процесу підготовки паливо-повітряної суміші та погіршення режиму її згорання, що в свою чергу спричиняє: змен-

шення об'єму камери згорання за рахунок утворення відкладів на поршнях, стінках циліндрів і клапанах двигуна; забруднення і засмічення паливної апаратури (карбюратора, інжектора, форсунок дизельного двигуна і т.д.); зниження повноти згорання, підвищення токсичності викидів і надмірної витрати палива тощо [5].

Для отримання автомобільних бензинів з максимальними виходами з сировини, що переробляється, які відповідають встановленим вимогам до якості, широко використовуються різні присадки для поліпшення окремих експлуатаційних властивостей.

Розробка нових присадок і їх впровадження стрімко зростають. Якщо у 1991 році на теренах СНД число найменувань бензинових присадок складало лише п'ять, то на теперішній час – понад 150.

Тому розробка композиційного складу нових присадок і дослідження їх впливу на експлуатаційні та екологічні властивості палива представляє актуальну науково-практичну задачу.

2. Аналіз останніх досліджень та публікацій

На сьогодні для покращення еколого-експлуатаційних показників бензинів застосовують ряд присадок різного функціонального призначення. Всі сучасні бензини містять у своєму складі пакет (набір) присадок, вміст яких коливається в межах 0.01–1.0%. Найбільшими виробниками присадок є: BASF, Lubrizol, Infineum (контролюється Shell / Exxon), Oronite (контролюється Chevron) і Ethyl (нині Afton). У загальній складності їм належить більше 90% світового ринку присадок [6].

На сьогоднішній день в паливах зазвичай використовують кілька типів присадок [7]:

- антидетонаційні присадки;
- миючі присадки (детергенти);
- диспергуючі присадки (дисперсанти);
- протизносні присадки;
- інгібітори окиснення (антиокиснювальні присадки);
- інгібітори корозії;
- модифікатори процесів горіння;
- поліфункціональні присадки.

Відомо, що моторні оливи при роботі двигуна внутрішнього згорання піддаються дії високих температур і тиску, контакту з киснем повітря та з різними металами; в результаті чого вуглеводні палива зазнають процесів окиснення, конденсації і розкладання. При цьому утворюються карбонатні відклади, асфальто-смолянисті речовини, карбени та карбоїди, кислоти та інше. Осідаючи на деталях двигуна у вигляді нагару, лаку і шламу, вони призводять до зміни початкових характеристик палива і погіршують умови роботи двигуна. Основне призначення диспергуючих присадок полягає в запобіганні відкладення цих речовин, у забезпеченні рухливості поршневих кілець і нормальної роботи двигуна [8].

Проведений аналіз літературних джерел показав доцільність розробки поліфункціональної присадки до вуглеводневих палив, застосування якої не погіршувало б їх фізико-хімічні характеристики, а також позитивно вплинуло на екологічність транспортних засобів (зниження емісії CO, CO₂, C_xH_y та NO_x).

3. Мета роботи

Проведення досліджень впливу поліфункціональних присадок на основі композиції антиоксидантів та поверхнево-активних речовин (ПАР) на експлуатаційні характеристики бензинів.

4. Матеріали та результати дослідження

В ході проведення досліджень було розроблено ряд присадок на основі антиоксидантів та ПАР (табл. 2). На першому етапі було проведено аналіз термостабільності використаних антиоксидантів. Результати аналізу наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Порівняльні дані термостабільності антиоксидантів різних хімічних класів

№	Назва сполуки	Клас сполуки	Температури при яких відбувається відносна втрата маси, °С	
			Втрата 10%	Втрата 50%
1	Іонол	Просторово-екранований фенол	110	140
2	N-Метил-N,N-біс-(3,5-ди-третбутил-4-гідроксибензил) амін	Просторово-екранований алкілфенол	195	230
3	2,2'-Метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол)	Просторофо-екранований бісфенол	215	254
4	Борін	Алкілфенольна основа Манніха	203	287
5	4,4'-Диоктил дифеніламін	Ароматичний амін	205	290

Як видно з даних, що наведені в табл. 2, найбільшу термостабільність мають N-Метил-N,N-біс-(3,5-ди-третбутил-4-гідроксибензил)амін, 2,2'-Метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол) та 4,4'-Диоктил дифеніламін, які є стійкими при температурах понад 200°C. При цьому 2,2'-Метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол) та 4,4'-Диоктил дифеніламін зберігають 50% маси при температурах близько 300°C, тобто за умов, в яких відбуваються реакції холоднополум'яного окиснення. Є підстави очікувати, що саме заповільнення радикальних процесів на цій стадії найбільшою мірою впливає на характер окислювальних процесів та склад кінцевих продуктів горіння.

Для визначення експлуатаційних показників бензину модифікованого присадкою дослідження проводили наступним чином: до проби аналізованого бензину додавали присадку (n% від об'єму проби); отриману суміш вводили в октанометр і визначали октанове число бензину модифікованого присадкою.

Для вимірювання октанового числа проби застосовували октанометр, в основу роботи якого покладений спосіб, що розроблений авторами і наведений в роботі [9]. Принцип дії даного приладу оснований на методи холоднополум'яного окиснення проби аналізованого

бензину, де окиснення проходить за відносно низьких температур (260...350°C). Проба бензину вводиться в октанометр через інжектор, випаровується у порожній випарника, поступає до порожньої реактора, де змішується з потоком повітря, утвореним у системі формування повітряного потоку, нагрівається до температури реактора, що ініціює реакцію холоднополум'яного окиснення, а потім у реакторі в присутності каталізатора здійснюється процес окиснення бензину. Суміш вуглеводневих парів з киснем повітря при аналізі проби бензину має склад, що знаходиться за межами вибуховості; температура і тиск такої суміші нижче нормальних умов підпалу. Тому в суміші проходять реакції часткового окиснення, які, як правило, приводять до появи альдегідів, оксидів вуглецю та інших продуктів часткового окиснення компонентів бензину. Ці речовини утворюються внаслідок серії ланцюгових реакцій. Реакції екзотермічні. За певного тиску і температури проходження цих реакцій супроводжується появою холодного полум'я [10], випромінювання світла та виділенням тепла. Октанометр, вимірюючи параметри теплового ефекту реакції холодно-полум'яного окиснення бензину в струмені повітря, встановлює однозначний взаємозв'язок цих параметрів з октановим числом з відтворюваністю, еквівалентною стандартним тестовим методам. Використання каталізатору надає можливість здійснення цього процесу при температурах, які забезпечують відсутність побічних термохімічних перетворень (напр. крекінгу). Таким чином октанове число бензинів визначається виключно за характером та величиною теплових ефектів, пов'язаних з протіканням тільки реакцій холоднополум'яного окиснення. Далі сигнал поступає в персональний комп'ютер. Розроблена програма дозволяє безпосередньо перетворювати значення кількості тепла, виділеного при окисненні, в значення октанового числа.

Такі вимірювання були проведені для бензину без додавання присадок, та для бензину, модифікованого кожною з п'яти присадок. Також були проведені серії досліджень при різних значеннях об'ємного вмісту присадки. Об'ємний вміст присадок змінювали в межах 0,01% об. до 0,5 % об.

На рис. 1 показані залежності зміни температури в реакторі в часі при проведенні реакції холоднополум'яного окиснення для проб: автомобільного бензину марки А-80 без домішок; бензину марки А-80 з почерговими домішками всіх розроблених п'яти присадок при концентрації домішок 0,01% від об'єму проби. Криві відображають хід реакції холоднополум'яного окиснення для всіх аналізованих проб.

Як видно з наведених залежностей, всі вони мають приблизно однаковий характер зміни температури з часом. Значення максимальної температури, час протікання реакції і час індукції (час затримки реакції, який визначається часом від введення проби, що аналізується, до початку екзотермічної реакції холоднополум'яного окиснення), які корелюють з октановим числом досліджуваного бензину [11], теж візуально приблизно однакові, що свідчить про те що введення даних присадок не погіршує експлуатаційні показники бензину, модифікованого присадкою. Відомо, що низькооктанові бензини мають малий час затримки реакції і інтенсивніше окиснюються в таких

умовах, даючи високу температуру і кількість тепла, а високооктанові – навпаки – більший час затримки реакції і меншу температуру. Але застосування присадок 4 та 5 (відповідно Борін та 4,4'-Диоктил дифеніл амін), як видно з наведених графіків 5 та 6, незначно підвищує октанове число бензину, про що свідчать збільшення часу затримки реакції холоднополум'яного окиснення і зменшення максимальної температури реакції. Числова оцінка цих параметрів наведена в табл. 3.

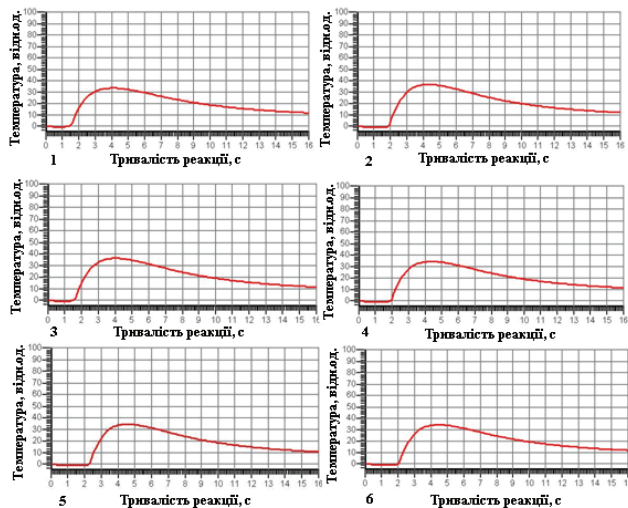


Рис. 1. Залежності зміни температури холоднополум'яного окиснення (у відносних одиницях) в часі для проб автомобільного бензину марки А-80 з домішками розроблених присадок (0,01% об.): 1 – бензин без присадки; 2 – з присадкою Іюнол; 3 – з присадкою N-Метил-N,N-біс-(3,5-ди-третбутил-4-гідроксibenзил) амін; 4 – з присадкою 2,2'-Метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол); 5 – з присадкою Борін; 6 – з присадкою 4

Таблиця 3

Показники реакції окиснення палива

Зразки палива	Індукційний період, с	Максимальна температура, відн. од.	Октанове число, о.о.
Без присадки	1,45	34,0	77,3
З присадкою 1	1,85	37,0	77,2
З присадкою 2	1,6	37,0	77,3
З присадкою 3	1,9	34,4	77,8
З присадкою 4	2,0	34,5	77,9
З присадкою 5	2,25	34,0	77,8

З наведених даних видно, що присадки: 3 – 2,2'-Метилен-біс-(4-метил-6-третбутилфенол), 4 – Борін, - 5 – 4'-Диоктил дифеніламін мають суттєві переваги перед іншими присадками.

При цьому, дані досліджень показують, що додавання присадок не викликає зменшення октанового числа бензинів, що дозволяє застосовувати їх у товарних бензинах. Одночасно результати випробувань показують, що додавання присадок впливає на характер окиснювальних процесів. Це відображається в першу чергу на тривалості індукційного періоду, в ході якого у системі гальмуються ланцюгові радикальні процеси. З даних

табл. 3 також видно, що існує зв'язок між періодом індукції та термостабільністю використаного антиоксиданту. Найбільшого періоду індукції і зменшення температури реакції холоднополум'яного окиснення (і зменшення кількості тепла, виділеного при окисненні) вдалося досягти при застосуванні в якості антиоксиданту 4,4'-Диоктил дифеніламіну, який є поширеним промисловим продуктом і з успіхом використовується, зокрема, для покращення властивостей моторних олив.

5. Висновки

Результати проведених теоретичних та експериментальних досліджень підтверджують доцільність розробки та застосування багатофункціональних присадок до автомобільних бензинів на основі ПАР та антиоксидантів. У ході роботи досліджено вплив 5 різних інгібіторів окиснення у складі присадок до палив та виявлено максимальний позитивний ефект на експлуатаційні показники палива при застосуванні 4,4'-Диоктил дифеніламіну в якості антиоксиданту. Висловлено гіпотезу про те, що вплив антиоксиданту на процес горіння бензину залежить від його термостабільності та встановлено, що більш ефективними є антиоксиданти, які залишаються стабільними при температурах вище 250 °С.

Література

- Гуреев, А. А. Автомобильные бензины. Свойства и применение [Текст] / А. А. Гуреев, В. С. Азев – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
- Громадська організація «Екологічно чисте майбутнє». [Електронний ресурс]: [сайт]. – Режим доступу: <http://www.ekomaybutne.com/ua/>. – Заголовок з екрану. – Мова укр.
- Охрана навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів – 2011 [Текст] / Матеріали XXI Всеукраїнська наукова конференція аспірантів і студентів. – Донецьк, ДонНТУ – 2011.
- Викиди окремих забруднюючих речовин та діоксиду вуглецю в атмосферне повітря [Електронний ресурс] / Державний комітет статистики України. – Режим доступу : <http://www.ukrstat.gov.ua/> – Заголовок з екрану. – Мова укр.
- Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення [Текст] / [упоряд. В. Я. Чабанний та ін.]. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. – 353 с.
- Ярмолюк, Б. М. Тенденції застосування додатків до бензинів [Текст] / Б. М. Ярмолюк, Н. П. Короткова, Л. І. Береза // Каталіз и нефтехимия. – 2006. – № 14. – С. 53-70.
- Данилов, А. М. Применение присадок в топливах для автомобилей [Текст] : Справ. изд. / А. М. Данилов – М. : Химия, 2000. – 232 с.
- Никитина, Е. А. Моющие присадки для автомобильных бензинов – шаг за шагом. История развития [Текст] /

- Е. А. Никитина, Д. С. Павлов // Научно-технический журнал «Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний». – 2010. – № 1. – С. 3–9.
9. Спосіб оперативного визначення октанового числа бензинів [Текст]: патент на корисну модель № 61644 Україна: МПК G 01 N 25/20 (2006/01) / Степанов М. Б., Василькевич О. І., Ледовських В. М., Ющенко О. В., Бондаренко С. Г., Попова Л. М., Лесик Т. В.; патентовласник: НТУУ «КПІ» – № u 2010 15901; заявл. 29.10.2010; опубл. 25.07.2011, Бюл. №14. – 6 с.
10. Степанский, Я. Ю. Корреляция между октановым числом и некоторыми параметрами окисления бензинов [Текст] / Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко, Г. С. Яблонский [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 8. – С. 54–56.
11. Киселев, В. П. Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов [Текст] / В. П. Киселев, Ю. В. Киселев // Катализ и нефтехимия. – 2001. – №9-10. – С. 77–79.

Розроблена імітаційна комп'ютерна модель стаціонарного процесу безперервного адиабатичного нітрування ароматичних сполук, що супроводжується відгонкою частини реакційної маси.

Досліджено властивості моделі, встановлена швидкість збіжності. На прикладі нітрування бензолу показано, що температура процесу, передвіщена за моделлю, близька до літературних даних

Ключові слова: адиабатичне нітрування, ароматичні сполуки, бензол, стаціонарний процес, відходи, комп'ютерне моделювання

Разработана имитационная компьютерная модель стационарного процесса непрерывного адиабатического нитрования ароматических соединений, сопровождающегося отгонкой части реакционной массы.

Исследованы свойства модели, установлена скорость сходимости. На примере нитрования бензола показано, что температура процесса, предсказанная по модели, близка к литературным данным

Ключевые слова: адиабатическое нитрование, ароматические соединения, бензол, стационарный процесс, отходы, компьютерное моделирование

УДК 547.532:66.011

МОДЕЛЬ АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. А. Кондратов

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра высшей математики и компьютерной технологии*

E-mail: kondratovsa@gmail.com

А. А. Красильникова

Аспирант*

E-mail: krasina@list.ru

*Институт химических технологий

Восточноукраинского национального университета
имени Владимира Даля (г. Рубежное)
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская область,
Украина, 93010

1. Введение

Технология нитрования ароматических соединений интенсивно развивается, что связано с возрастанием спроса на ароматические нитросоединения и расширение областей их применения. Среди появившихся за последние годы новых методов (парофазное и жидкофазное нитрование на гетерогенных катализаторах [1], ректификационное нитрование азотной кислотой [2], нитрование системами оксид азота-озон («киодай» – нитрование) [3]) наибольший практический интерес представляет адиабатическое нитрование в смеси серной и азотной кислот, позволяющее использовать тепло реакции нитрования для регенерации серной кислоты [4]. Об этом может свидетельствовать значительная патентная активность: с 1974 по 2013 г. только в США выдано 9 патентов на этот способ. Это связано с тем, что технология адиабатического нитрования позволяет уменьшить энергоемкость про-

цессов и сократить количество отходов. Вместе с тем, на сегодняшний день методы расчета и математического моделирования процессов адиабатического нитрования не разработаны. Это сдерживает использование современных методов компьютерного моделирования для анализа поиска оптимальных вариантов организации промышленного процесса.

Целью настоящей работы является разработка математической модели процессов адиабатического нитрования ароматических соединений в стационарном режиме, исследование свойств модели и ее компьютерной реализации на примере непрерывного нитрования бензола.

2. Описание модели

При разработке модели непрерывного стационарного процесса адиабатического нитрования использовали следующие допущения: