

УДК 661.741.149

**МЕТИЛАЦЕТАТ КАК ОКТАНОПОВЫШАЮЩИЙ КОМПОНЕНТ
ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ**

**METHYL ACETATE AS A COMPONENT OCTANE COMMERCIAL
GASOLINE**

Амирханов К.Ш., Кислицын А.А.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа, Российская Федерация

K.Sh. Amirkhanov, A.A. Kislitsyn,
FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”,
Ufa, the Russian Federation
e-mail: chiba5211@gmail.com

Аннотация. Увеличение автопарка страны автомобилями, работающими на бензине, неумолимо ведет к росту его потребления. В свою очередь это ведет к увеличению вредных выбросов в атмосферу и ухудшению экологической обстановки в густонаселенных регионах. Наиболее вредными выбросами являются продукты неполного сгорания ароматических углеводородов, в особенности, бензола. Рекомендуется для улучшения ряда эксплуатационных свойств, в том числе экологических, вводить в бензины кислородсодержащие эфиры и этанол. Наиболее распространенными и широко применяемыми являются: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЕ), этил-трет-бутиловый эфир (ЕТБЕ), этанол, а также метил-трет-амиловый эфир (ТАМЕ).

В статье обсуждается проблема снижения содержания ароматических углеводородов в моторном топливе без снижения его октанового числа за счет включения в его состав высокооктанового кислородсодержащего компонента (метилового эфира уксусной кислоты).

Метилловый эфир уксусной кислоты (метилацетат) образуется в процессе получения терефталевоы кислоты. Это соединение, по сути, является отходом производственного процесса. Ежемесячно метилацетат нарабатывается в количестве около 46 т. Из-за отсутствия рынка сбыта, ежегодно сжигается более 500 т метилацетата, загрязняя окружающую среду продуктами сгорания. Этот факт и подтолкнул нас на исследование возможности использования метилового эфира уксусной кислоты в качестве октаноповышающего компонента товарных бензинов.

На основании проведенных исследований в статье приводятся результаты лабораторных анализов по определению ключевых показателей качества товарных бензинов, направленных на выявление оптимального состава топливной композиции с пониженным содержанием ароматических углеводородов, удовлетворяющей современным экологическим и техническим требованиям.

Abstract. Increase the country's fleet of vehicles fueled with gasoline, inexorably leads to increased consumption. This, in turn, leads to increase of harmful emissions and deterioration of the ecological situation in the densely-populated regions. The most harmful emissions are products of incomplete combustion of aromatic hydrocarbons and especially benzene. It is recommended to improve some performance characteristics, including environmental, administered in oxygenated gasoline and ethanol esters. The most common and widely used are: methyl tert-butyl ether (MTBE), ethyl-tert-butyl-ether (ETBE), ethanol and methyl-tert-amyl alcohol, ether (TAME).

The article discusses the problem of reducing the content of aromatic hydrocarbons in motor fuels without reducing its octane number by the inclusion of high-octane oxygen-containing component (methyl acetate).

Acetic acid methyl ester (methyl acetate) produced in the process for producing terephthalic acid. This compound is, in fact, is a waste of the production process. Monthly methyl acetate, produced at an amount of about 46 tons. Due to lack of market annually burned more than 500 tons of methyl

acetate, polluting the environment by combustion products. This fact prompted us to investigate the possibility of the use of methyl acetate as a component of commercial gasoline octane.

Based on the studies in the paper presents the results of laboratory tests to identify the key indicators of the quality of commercial gasoline, aimed at identifying the optimal composition of the fuel composition having a reduced content of aromatic hydrocarbons, satisfying modern environmental and technical requirements.

Ключевые слова: снижение содержания ароматических углеводородов, высокооктановые кислородсодержащие компоненты бензинов, метиловый эфир уксусной кислоты.

Key words: reduction of aromatic hydrocarbons, high-octane components of gasoline oxygenate, methyl acetate.

Ароматические углеводороды являются токсичными компонентами бензинов, особенно бензол. Образующиеся при их неполном сгорании полиядерные ароматические углеводороды способны накапливаться в организме человека и вызывать тяжелые заболевания. Снижение содержания ароматических углеводородов в моторном топливе одна из важнейших задач нефтеперерабатывающей промышленности России. Однако добиться этого достаточно сложно при одновременном сохранении высокой детонационной стойкости бензинов из-за недостатка мощностей по производству октаноповышающих компонентов бензинов, таких как алкилирование и изомеризация, способных послужить заменой высокооктановой «ароматике».

Со дня вступления в действие в 2008 г. технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [1], ужесточаются требования по содержанию серы (снижение в 50

раз), бензола (снижение в 5 раз), вводятся ограничения на содержание ароматических и олефиновых углеводородов при одновременном увеличении октанового числа бензинов до значений, превышающих 95 пунктов по исследовательскому методу. Этот же регламент допускает использование только антидетонаторов на основе ароматических аминов и кислородсодержащих добавок. На фоне этого большое внимание уделяется оксигенатам, использование которых в композиции товарных бензинов положительно сказывается на эксплуатационных свойствах последних и экологической эффективности работы двигателей внутреннего сгорания. Оксигенаты обладают рядом преимуществ перед остальными антидетонаторами: возможностью получения из возобновляемых источников сырья, низкой токсичностью, как самих топлив, так и продуктов сгорания, высокими антидетонационными свойствами. Бензины с оксигенатами характеризуются улучшенными моющими свойствами и характеристиками горения [2].

В соответствии с требованиями технического регламента [1], гармонизированного с европейской директивой по топливам [3] и европейским стандартом EN228 [4], согласно ГОСТ Р 51105-97 (с изм. 1-5), ГОСТ Р 51866-2002 в состав товарных автомобильных бензинов (наряду с этанолом, изопропанолом, эфирами (C₅ и выше), третбутиловым спиртом) допускается вовлечение до 10%об. бутилового и изобутилового спиртов и других моноспиртов и эфиров с температурой кипения не выше 210°C, при условии, что общее содержание кислорода в бензине не превышает 2,7% масс.

Отсюда следует, что выпуск бензинов с улучшенными экологическими свойствами потребует производства в достаточном количестве необходимых кислородсодержащих компонентов, а это в свою очередь потребует значительных финансовых вложений в нефтехимический комплекс России.

Проведя мониторинг нефтехимического производства республики Башкортостан, было установлено, что на ОАО «ПОЛИЭФ» в процессе получения терефталевой кислоты выделяется метилацетат, являющийся, по сути, отходом производственного процесса. Ежегодно он нарабатывается и сжигается в количестве более 550 т [5]. Образование метилацетата (МА) происходит в результате окисления уксусной кислоты в процессе производства ТФК:



Изучив физические свойства МА (таблица 1) было выявлено, что они схожи с физическими свойствами бензина. Данных по октановому числу МА во всех доступных источниках не было найдено, но мы предположили высокое значение по данному показателю. На основании этих данных было предложено исследование по применению МА в качестве октаноповышающей добавки к товарным бензинам.

Таблица 1. Физические свойства метилового эфира уксусной кислоты

Вещество	Показатель			
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_4^{20}, \text{кг/м}^3$	ДНП, кПА
Метилацетат	-98,1	57,1	930	63

Для исследований мы использовали товарный бензин Аи-92 с одного из уфимских НПЗ, так же он взят за эталон. Путем смешения были приготовлены пробы бензина содержащие 5, 10, 20, 30, 50% об. МА для выявления оптимального состава смеси с пониженным содержанием ароматических углеводородов, удовлетворяющей современным экологическим требованиям. Для приготовленных топливных композиций был проведен ряд лабораторных анализов, направленных на определение свойств товарного бензина Аи-92 и его смесей с МА, с целью изучения возможности включения МА в состав товарных бензинов.

В результате для бензина Аи-92, МА и их смесей мы определили следующие показатели качества:

1. Фракционный состав ГОСТ 2177-99;

2. Детонационная стойкость по моторному и исследовательскому методам ГОСТ Р 52947-2008;
3. Давление насыщенных паров ГОСТ 1756-52;
4. Содержание серы ГОСТ Р 51947-2002, ISO 8754;
5. Температура помутнения ГОСТ 5066 (метод Б);
6. Плотность ГОСТ 3900-85;
7. Определение общего содержания ароматических углеводородов и бензола в частности ГОСТ Р 52714-2007.

При приготовлении проб для анализов нами было замечено, что при смешении бензина с МА до 20%об., полученные смеси мутнеют. После выдержки полученных проб в течение некоторого времени (от 2 до 6 часов) они вновь светлели. Однако, при концентрации МА более 30%об. бензин, при полном вливании МА, начинал мутнеть и сразу же светлел, смешавшись полностью. По нашим предположениям это явление можно объяснить эффектом сольватации, когда молекулы углеводородов, входящих в состав бензина, окружают молекулы МА, находясь в большем количестве в смеси. При этом образуются сольват-молекулы, которые и дают временную опалесценцию. По истечении некоторого времени сольват-молекулы разлагаются на исходные компоненты и приготовленная проба вновь обретает прозрачность.

Проведя анализы по определению температур помутнения (таблица 2), мы выявили параболическую зависимость температуры помутнения от концентрации МА в смеси с товарным бензином (рисунок 1).

Таблица 2. Результаты определения температур помутнения

Показатель	Состав композиции						
	МА	Аи-92	5%МА+95%Аи-92	10%МА+90%Аи-92	20%МА+80%Аи-92	30%МА+70%Аи-92	50%МА+50%Аи-92
$T_{\text{помутнения}}, ^\circ\text{C}$	< -60	< -60	-25	+12	+13	-4	< -60

Данный результат так же объясняется образованием сольват-молекул при небольших концентрациях МА в смеси с бензином Аи-92. При введении до 5% об. МА температура помутнения смеси составила минус 25°C, что можно считать удовлетворительным результатом, соответствующим норме КМКО [6]. При увеличении концентрации МА в смеси с бензином АИ-92 от 10% об. до 20% об. данный показатель существенно повышается, начиная свое снижение только при концентрации МА в смеси более 30% об. и, достигая показателей исходных компонентов (МА и бензин Аи-92) при концентрации МА 50% об.

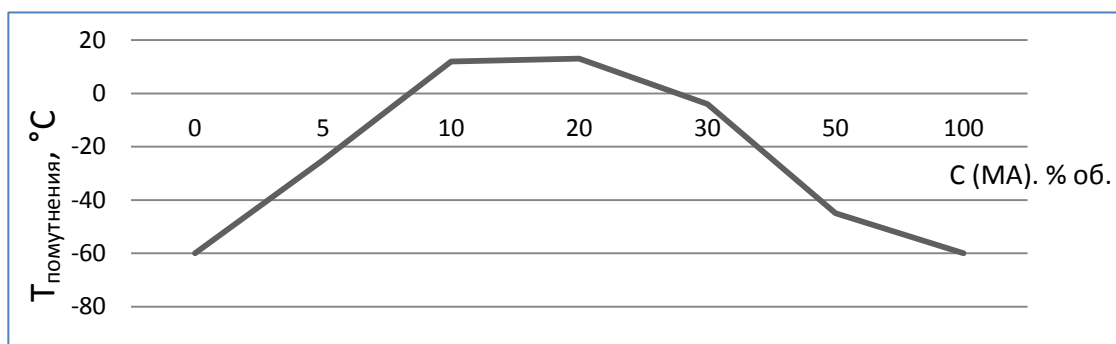


Рисунок 1. Зависимость температуры помутнения от концентрации метилацетата в смеси с товарным бензином, С(МА), % об.

Фракционный состав топлива связан с такими характеристиками двигателя, как его пуск, образование паровых пробок в системе питания, прогрев и приемистость, экономичность и долговечность работы. Результаты определения фракционного состава, исследуемых нами проб приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения фракционного состава

Состав топливной композиции	Фракционный состав, °C					
	НК	10	50	90	95	КК
Аи-92	41	58	108	167	185	219
5%МА + 95%Аи-92	44	61	113	169	185	217
10%МА + 90%Аи-92	33	59	108	170	190	219
20%МА + 80%Аи-92	30	58	100	167	184	218
30%МА + 70%Аи-92	40	58	94	165	185	219
50%МА + 50%Аи-92	40	62	84	160	177	217

В нашем случае включение МА в топливные композиции не вносит серьезные изменения в данный показатель качества топлива (рисунок 2), что более всего заметно на примере топливной композиции, содержащей 5 % об. МА. Лишь для проб содержащих 10 и 20 % об. МА наблюдается существенное снижение температур начала кипения до 33 °С и 30 °С соответственно.

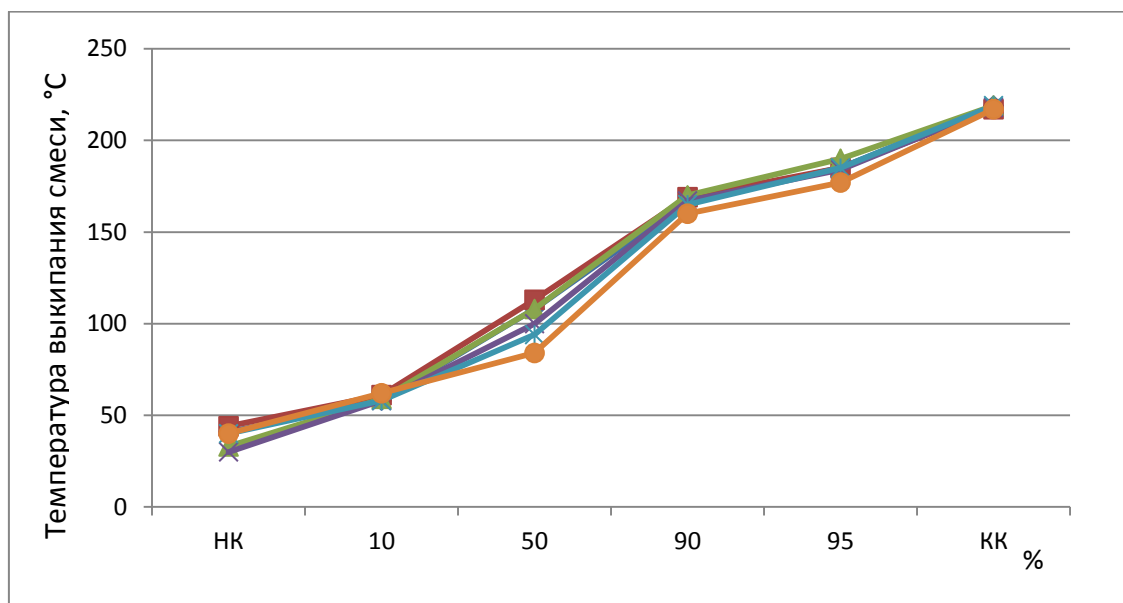


Рисунок 2. Характеристики фракционный разгонки исследуемых проб, где — Аи-92, — 5% об.МА, — 10% об.МА, — 20% об.МА, — 30% об.МА, — 50% об. МА

Добавление МА в топливную композицию бензина так же практически не изменяет давления насыщенных паров исследуемых проб, тем самым не ухудшая стабильность топливоотдачи, не увеличивая потери при хранении и эксплуатации.

Одной из важнейших характеристик топлив для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с принудительным зажиганием является их детонационная стойкость, которую наиболее точно характеризует октановое число. Определение ОЧ исследуемых топливных композиций проводилось на установке УИТ – 65. Как и предполагалось, включение МА в состав топливных композиций бензина дало существенный прирост ОЧ (таблица 4), однако при увеличении концентрации МА в смеси их

чувствительность (разность между ОЧИМ и ОЧММ) увеличивалась (рисунок 3). С повышением детонационной стойкости бензиновой фракции эффективность МА, как антидетонатора, снижается.

Таблица 4. Результаты определения детонационной стойкости исследуемых проб

Показатель	Состав композиции						
	МА	Аи-92	5%МА+ 95%Аи- 92	10%МА+ 90%Аи-92	20%МА+ 80%Аи-92	30%МА+ 70%Аи-92	50%МА+ 50%Аи-92
ОЧИМ	123,0	92,1	94,0	95,2	99,0	102,0	109,0
ОЧММ	92,0	86,2	86,5	86,8	88,4	89,1	94,0

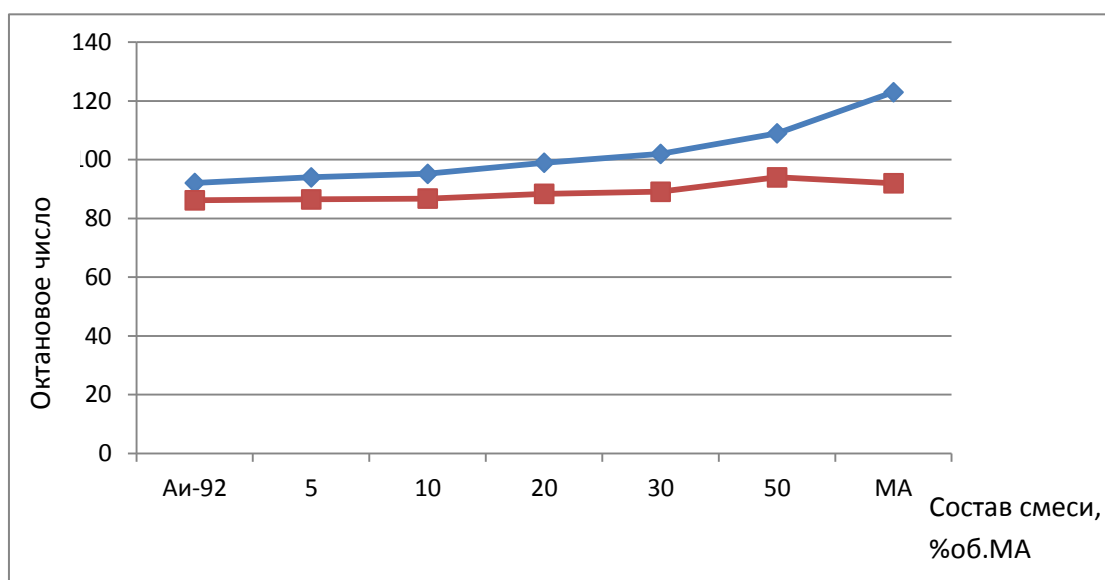


Рисунок 3. Детонационная стойкость исследуемых проб, где — ромб — ОЧИМ, — квадрат — ОЧММ

Определение общего содержания ароматических углеводородов и бензола в частности в исследуемых пробах проводилось путем проведения хроматографического анализа на газовом хроматографе «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000». Как и ожидалось, мы наблюдаем снижение содержания ароматических углеводородов, а в особенности бензола (рисунок 4).

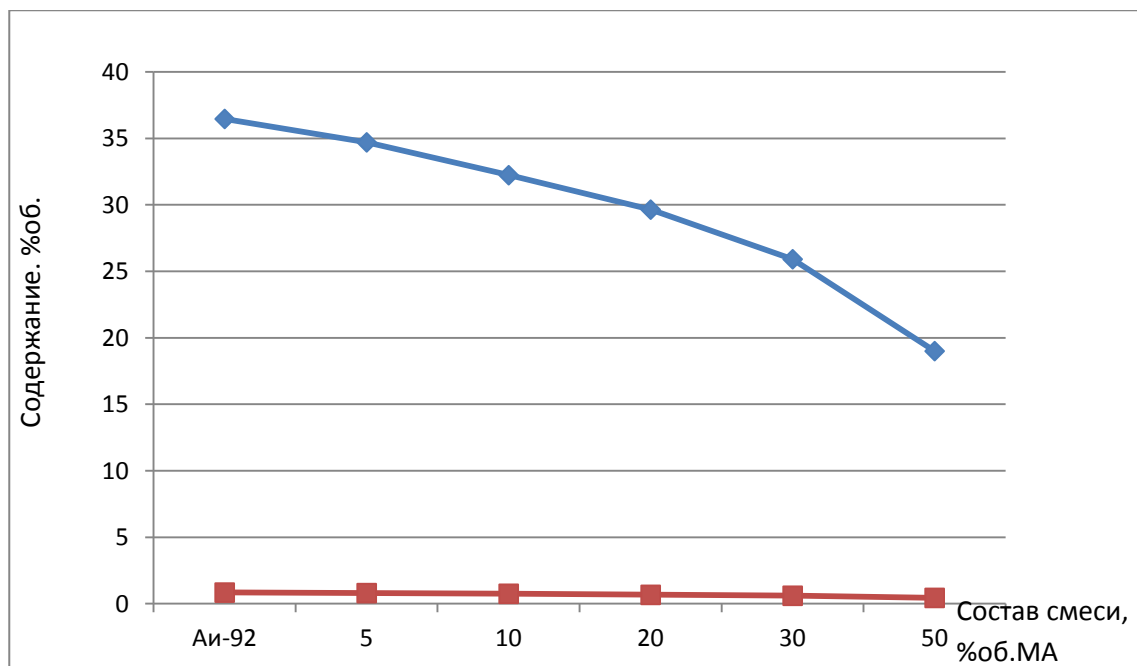


Рисунок 4. Зависимость содержания ароматических углеводородов и бензола от содержания МА в топливной композиции бензина, где
 ◆ - ArУВ, ■ - С6Н6

Для удобства оценки результатов исследований, полученные данные были сведены в сводную таблицу 5.

Таким образом, авторами была исследована возможность применения МА в качестве октаноповышающего компонента с одновременным снижением доли ароматических углеводородов в топливной композиции бензина. Полученные результаты показывают, что применение МА существенно снижает содержание ароматических углеводородов с одновременным увеличением октановых чисел в приготовленных композициях бензина, которое достигает 109 пунктов, по исследовательскому методу, пробы, содержащей 50% об. МА.

Таблица 5. Результаты анализов

№ П/П	Исследуемое вещество	Вид анализа													
		Т _{помутнения} , °С	Фракционный состав, °С						ρ_4^{20} , кг/м ³	ДНП, кПа	Детонационная стойкость		S ₂ , % масс	Хром-кий анализ, % об,	
			НК	10	50	90	95	КК			ИМ	ММ		Ar	УВ
1	2	3						4	5	6	7	8	9		
1	Метилацетат	< -60	Т кип=57,1						930	62,76	123,0	92,0	<0,02	-	
2	Бензин Аи-92	< -60	41	58	108	167	185	219	753	59,80	92,1	86,2		36,47	0,85
3	5%МА+95%Аи-92	-25	44	61	113	169	185	217	760	59,97	94,0	86,5		34,71	0,81
4	10%МА+90%Аи-92	+12	33	59	108	170	190	219	763	60,10	95,2	86,8		32,24	0,76
5	20%МА+80%Аи-92	+13	30	58	100	167	184	218	765	60,51	99,0	88,4		29,65	0,68
6	30%МА+70%Аи-92	-4	40	58	94	165	185	219	768	60,83	102,0	89,1		25,92	0,61
7	50%МА+50%Аи-92	<-60	40	62	84	160	177	217	775	61,50	109,0	94,0		19,01	0,45

По полученным результатам основных характеристик товарных топлив можно заключить, что использование МА в качестве октаноповышающего компонента товарных бензинов возможно. Однако зона от 10 до 30% об. является «неудобной» для компаундирования МА с товарными бензинами из-за высоких температур помутнения, не удовлетворяющих нормам КМКО [6]. Решением этой проблемы может послужить применение депрессорных присадок и дальнейшие исследования в этой области. На данном этапе исследований можно сказать, что наиболее удачной композицией бензина, удовлетворяющей современным требованиям, является проба содержащая 95% об. Аи-92 и 5% об. МА.

Выводы

В целом, проведя данное исследование, мы имеем в большей части положительные результаты, однако для использования вовлечения МА в состав товарных бензинов возможно при проведении полномасштабных сертификационных исследований. Дальнейшие исследования по данному вопросу будут направлены на определение агрессивных свойств МА и исследуемых топливных композиций.

Применение МА при производстве товарных бензинов позволит внести определенный вклад в производство оксигенатов к топливам, тем самым снизить затраты на введение новых мощностей по синтезу кислородсодержащих компонентов товарных топлив. В данной статье также решается вопрос реализации метилацетата, являющегося по факту отходом производства терефталевой кислоты на ОАО «Полиэф».

Список используемых источников

1 О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту: об утверждении технического регламента: постановление Правительства РФ от 25.02.2008 № 118//Российская газета. 2008.№ 4604.С.3.

2 Богданов С.Н., Лаврик А.Т., Терехов А.С. Влияние добавок оксигенатов на антидетонационные свойства топлив для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием // Вестник ЮУрГУ, 2008. №23 С. 86-89.

3 Директива 2003/17/ЕС Европейского Парламента и Совета от 3 марта 2003 г., вносящая поправки в директиву 98/70/ЕС, касающуюся качества бензина и дизельного топлива, и вносящая поправку в Директиву Совета 93/12ЕЕС от 03.03.2003. М.: Нефть и Газ, 2003.С.8-9.

4 EN 228-2008. Автомобильные топлива. Неэтилированный бензин. Технические требования и методы испытаний. М.: Нефть и Газ, 2003.С.13-16.

5 Бадретдинова Ю.Р., Амирханов К.Ш., Малышев Ю.М. Повышение эффективности природоохранных мероприятий полиэфирного комплекса «ПОЛИЭФ»// Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2010. № 2. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Badretdinova/Badretdinova_2.pdf (дата обращения: 23.11.10).

6 Гуреев А.А., Азеев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение: учеб. пособие для вузов. М.: Нефть и газ. 1996. 444 с.

References

1 O trebovaniyah k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu isudovomutoplivu, toplivu dlya reaktivnyh dvigatelei i topochnomu mazutu: ob utverzhenii tehniceskogo reglamenta: postanovlenie Pravitel'stva RF ot 25.02.2008 №118//Rossiiskaya gazeta. 2008.№ 4604.S.3. [in Russian].

2 Bogdanov S.N., Lavrik A.T., Terebov A.S. Vliyanie dobavok oksigenatov na antidektonacionnye svoistva topliv dlya avtomobil'nyh dvigatelei s prinuditel'nym zazhiganiem // Vestnik YuUrGU, 2008. №23 S. 86-89.[in Russian].

3 Direktiva 2003/17/ES Evropeiskogo Parlamenta i Soveta ot 3 marta 2003 g., vnosyashaya popravki v direktivu 98/70/ES, kasayushuyusya kachestva benzina i dizel'nogo topliva, i vnosyashaya popravku v Direktivu Soveta 93/12EES ot 03.03.2003. M.: Neft' i Gaz, 2003.S.8-9. [in Russian].

4 EN 228-2008. Avtomobil'nye topliva. Neetilirovannyi benzin. Tehnicheskie trebovaniya i metody ispytaniy. M.: Neft' i Gaz, 2003.S.13-16. [in Russian].

5 Badretdinova Yu.R., Amirhanov K.Sh., Malyshev Yu.M. Povyshenie effektivnosti prirodoohrannyh meropriyatii poliefirnogo kompleksa «POLIEF»// Neftegazovoe delo: elektron. nauch. zhurn. 2010. № 2. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Badretdinova/Badretdinova_2.pdf (data obrasheniya: 23.11.10). [in Russian].

6 Gureev A.A., Azeev V.S. Avtomobil'nye benziny. Svoistva i primeneniye: ucheb. posobie dlya vuzov. M.: Neft' i gaz. 1996. 444 s. [in Russian].

Сведения об авторах**About the authors**

Амирханов К. Ш., канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

K.Sh. Amirkhanov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Oil and Gas Technology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: tng@mail.ru

Кислицын А. А., магистрант, группа МТП 21-11-01, кафедра «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.A. Kislitsyn, Master Student of MTP 21-11-01 Group of the Chair «Oil and Gas Technology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: chiba5211@gmail.ru