

## **ПРИМЕНЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В КАЧЕСТВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДОБАВОК В АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ**

Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Капустин В.М.  
*РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН*

Ужесточение экологических требований к автомобильным двигателям вынуждает автомобилестроительные компании всего мира искать все новые и новые технические решения, чтобы уложиться в утверждаемые нормативы. Так как современные машины становятся все сложнее, а их выходная мощность увеличивается, то состав отработавших газов (ОГ) регламентируется более строго. При этом важной целью становится экономия горючего. Движущей же силой этого прогресса являются рынок и охрана окружающей среды.

Из многих идей наиболее реальной и эффективной мерой снижения токсичности ОГ стала разработка систем их нейтрализации. Оборудование автомобилей каталитической системой нейтрализации ОГ позволяет «обезвредить» до 90 % токсичных веществ. Однако для эффективной работы каталитического нейтрализатора автомобиль должен быть оснащен принудительной системой впрыска топлива, так как обычный карбюратор не обеспечивает стабильного оптимального состава смеси. Замена карбюраторов на инжекторную систему подачи и распределения топлива в бензиновых двигателях явилась безусловным достижением автомобилестроения и позволила за счет улучшения процесса сгорания топлива увеличить мощность машины при одновременном снижении расхода топлива и токсичности ОГ. Начало производства автомобилей, оснащенных принудительным впрыском бензина, относится к 1980 году, а с 1990 года более 70 % двигателей современных зарубежных автомобилей стали оснащаться инжекторами для впрыска топлива.

Принятие норм по токсичности выбросов Евро-3 и Евро-4 потребовало от производителей техники дальнейшего совершенствования конструкций автомобильных двигателей. Среди прочих технических новаций следует отметить появление подогреваемого нейтрализатора, системы рециркуляции отработавших газов и др. Следующим шагом, начиная с 2000 года, стало обязательное применение бортовых систем диагностики бензиновых двигателей. Они способны контролировать эмиссию выбросов транспортного средства в течение всего срока

его службы. Прогресс в области конструкции автомобильных двигателей постоянно диктует и новые требования к качеству топлив. Во всем мире законы о защите окружающей среды предусматривают переход на экологически чистые автотранспортные средства, для эксплуатации которых необходимы соответствующие топлива.

Обеспечение экологических характеристик автомобиля и их сохранение в процессе эксплуатации напрямую зависят от применения высококачественных моторных топлив. Поэтому изготовители автомобилей непосредственно обращаются к производителям топлив и принимают совместные программы, направленные на решение экологических проблем.

Обычно для получения стандартного бензина применяют базовый бензин (компонент), состоящий из равных частей бензинов прямой перегонки и каталитического риформинга или крекинга, к которому добавляется тот или другой высокооктановый компонент. Антидетонационная эффективность применяемых высокооктановых компонентов зависит от множества факторов. Способность базового бензина или углеводородной группы повышать детонационную стойкость при добавлении антидетонаторов называется приемистостью. Бензины прямой перегонки обычно обладают наибольшей приемистостью, а с увеличением октанового числа базового бензина т.е. с добавлением к нему высокооктановых компонентов их приемистость уменьшается. В этой связи, приемистости бензинов к разрабатываемым типам антидетонаторов придается особое значение. Именно из-за несоответствия этому требованию многие антидетонаторы не были приняты к использованию.

Известно, что введение в автомобильные бензины оксигенатов повышает их детонационную стойкость, т.к. увеличение концентрации кислорода в топливе способствует более полному сгоранию углеводородов, снижает теплоту сгорания топливовоздушной смеси, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате снижается максимальная температура горения. К оксигенатам относятся алифатические спирты  $C_1-C_4$  и диалкиловые эфиры, обладающие антидетонационными свойствами. Преимуществами использования оксигенатов является повышение октанового числа бензина без увеличения содержания в нем аренов, снижение токсичности отработавших газов.

Допускается содержание в бензине оксигенатов не более 2,7 % мас. (по кислороду), т.к. при большей концентрации в продуктах сгорания недопустимо возрастает содержание токсичных альдегидов.

Европейская нормаль EN 228-2000 устанавливает следующее максимально допустимое содержание оксигенатов в бензине (%): метанола – 3, этанола – 5, изопропанола, изобутанола – 10, третбуанола – 7, эфиров (C<sub>5+</sub>) – 15, др. моноспиртов и эфиров с температурой конца кипения не выше 210°C - 10. В России предполагается увеличить допустимое содержание этанола в бензине до 10 % об.

В соответствии с одобренной Правительством РФ концепцией развития отечественного автомобилестроения автозаводы приступили в 2004 году к выпуску автомобилей, отвечающих требованиям Евро-2 и Евро-3. Однако благодаря постоянным «исключениям из правил» предприятия продолжают производить в основном устаревшую продукцию (Евро-0) даже после вступления в силу новых экологических требований. Например, в настоящее время только парк российских легковых автомобилей насчитывает 24 млн единиц, и их количество ежегодно увеличивается на 0,9 - 1 млн штук. Несмотря на высокие темпы роста автопарка, 50% машин имеют «возраст» выше 10 лет, 31% - 5-10 лет и до 5 лет -19%. При этом по экологическим характеристикам доля легковых автомобилей, соответствующих Евро-0, составляет 90%, Евро-1-5%, Евро-2-4% и Евро-3 - только 1%.

Новые требования к качеству топлив, определенные Европейской Директивой, вводятся в два этапа - с 2000 года и с 2005 года. К основным показателям, обуславливающим токсические свойства бензинов, относят содержание свинца, ароматических углеводородов, в том числе бензола, концентрацию олефиновых углеводородов, серы и испаряемость. Главное требование к качеству бензинов заключается в отсутствии в их составе алкилсвинцовых антидетонаторов, так как каталитические системы нейтрализации отработавших газов, без которых невозможно выполнение требований по экологии, несовместимы с этилированными бензинами. С 2000 года в странах - членах ЕС бензины, содержащие свинец, не используются.

В 1997 году в России введен в действие ГОСТ Р 51105-97, позволяющий обеспечить выработку автомобильных бензинов для применения в двигателях, удовлетворяющих нормам Евро-2. В настоящее время практически все нефтеперерабатывающие предприятия выпускают автобензины в соответствии с требованиями этого стандарта. С 1 июля 2002 года на территории России введен в действие ГОСТ Р 51866-2002, представляющий собой аутентичный перевод EN 228:1999 и соответствующий нормам Евро-3. В прошлом году налажено производство бензинов по ГОСТ Р 51866-2002 на Ново-Уфимском и Московском НПЗ, Сургутском ЗСК, в Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез. Планируется организация их изготовления на Рязанском, Новокуйбышевском и др. НПЗ. В 2002 году в России полностью прекращен выпуск этилированных автомобильных бензинов, что можно считать безусловным достижением нефтепереработки. С 1 июля 2003 года вступил в силу Федеральный закон «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в Российской Федерации». Изготовление и применение неэтилированных бензинов создает предпосылки надежной эксплуатации автомобилей, оснащенных системами каталитической нейтрализации отработавших газов.

Таким образом, в России создана необходимая нормативно-техническая и технологическая база, позволяющая выпускать товарные бензины, соответствующие современным европейским требованиям. Необходимо отметить, что производство автомобильных бензинов, удовлетворяющих нормам Евро-3 и Евро-4, предполагает существенное изменение технологии и сопряжено со значительными затратами, а их применение оправданно только на современных автомобилях соответствующего класса.

До настоящего времени в России около 45% от общего объема производства составляет низкооктановый автомобильный бензин А-76 (АИ-80), который не имеет аналогов в мире. Он используется на морально устаревшей технике. Значительное снижение уровня токсичности выбросов может быть достигнуто при переводе этих транспортных средств на газовое топливо. Уже имеется опыт перевода карбюраторных двигателей на газовое топливо. Начиная с 1984 года осваивается выпуск газового топливного оборудования для транспортных средств. Основное преимущество газового топлива -

экологическое. По сравнению с автомобилем, работающим на бензине, выбросы СО «газовым» двигателем ниже в 5 раз, а СН - в 2 раза. Целесообразно также рассмотреть вопрос перевода на газовое топливо легковых карбюраторных автомобилей, которые не могут быть оснащены нейтрализаторами отработавших газов.

Реальный экологический эффект может быть получен за счет широкого применения кислородсодержащих добавок в составе автомобильных бензинов. Машины, эксплуатируемые на бензине, содержащем оксигенаты, выбрасывают значительно меньше токсичных продуктов. Более полное сгорание топлив с кислородсодержащими добавками позволяет снизить эмиссию оксида углерода на 32,5% и углеводородов - на 14,5%. Наиболее перспективной октаноповышающей добавкой является этиловый спирт. Высокая детонационная стойкость, низкая токсичность, возможность производства из возобновляемых источников сырья, имеющиеся в России свободные мощности для производства - все это делает этанол более привлекательным по сравнению с другими оксигенатами. С 1 июля 2004 года введен в действие государственный стандарт (ГОСТ Р 52204-2004 г.) на этанольное моторное топливо «Бензолы».

Основным недостатком бензиново-спиртовых топлив является их фазовая нестабильность, обусловленная наличием в них небольших количеств воды и, как следствие, ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Введением в спиртовые топлива соответствующих модификаторов и стабилизаторов удастся преодолеть возникающие трудности. Наибольшее влияние на расслаиваемость спиртовых бензинов оказывает содержание воды. Для обеспечения стабильности бензинов со спиртами при производстве, хранении и применении необходимо: предотвращать попадание в них воды; использовать стабилизирующие добавки или, иначе говоря, соразтворители, гомогенизирующие систему бензин-вода-спирт. Также рекомендуется вводить спирт в бензин непосредственно перед заправкой автомобиля.

В качестве стабилизаторов бензино-спиртовых смесей предлагается использовать: алифатические спирты C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> нормального и разветвленного строения, фенолы, алкилацетаты, простые и сложные эфиры и их металлоорганические производные, кетоны, амины, ПАВ, а также гликоли и их

эфир, альдегиды, кетали, ацетали, алкилкарбонаты, карбоновые кислоты и смеси указанных соединений. Добавка стабилизаторов препятствует расслоению спиртосодержащего бензина до температуры  $-40 - -23^{\circ}\text{C}$ . Хорошим и при этом дешёвым стабилизатором являются сивушные масла, обеспечивающие однородность топлива при температуре выше  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Способность бензино-спиртовых смесей к расслаиванию зависит от состава бензина, содержания спирта и содержания воды в композиции. С увеличением концентрации ароматических соединений в бензине и увеличением содержания в топливе спирта температура помутнения понижается. Однако количество воды в системе является значительно более важным фактором.

Технический специалист может провести простой тест на определение доли спирта в бензине. Он выполняется методом обезвоживания. Для теста вам потребуется мерный стеклянный цилиндр обычно в 100 миллилитров. Поместите в цилиндр 100 мл пробного бензина. Добавьте 10 мл воды, закройте пробкой и тщательно перемешайте в течение одной минуты. Отставьте на 2 минуты. В случае отсутствия спирта, 10 мл воды осядет на дне цилиндра. В случае присутствия спирта, спирт опустится на дно вместе с водой, выходя за 10 миллилитровый предел по нижнему уровню. Вычтите число 10 из нижнего уровня, и остаток укажет на процентное содержание спирта в бензине.

Высокое содержание спирта в бензине было изучено в начале 1970-х годов путем применения ряда методов, направленных на получение продуктов и их выделение. В настоящий момент бензин и спирт находятся на трубопроводном терминале и тщательно изучаются для надлежащего смешивания.

Высокие антидетонационные качества определяют преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. При этом основные мероприятия по переводу автомобилей на работу на чистых спиртах сводятся к увеличению вместимости топливного бака (в случае необходимости сохранения беззаправочного пробега), увеличению степени сжатия двигателя до 12—14 с целью полного использования детонационной стойкости топлива и перерегулировки карбюратора на более высокие его расходы (в соответствии со стехиометрическим коэффициентом) и большую степень обеднения смеси. Низкое давление насыщенных паров и

высокая теплота испарения спиртов делают практически невозможным запуск карбюраторных двигателей уже при температурах ниже  $+10^{\circ}\text{C}$ . Для улучшения пусковых качеств в спирты добавляют 4—6% изопентана или 6—8% диметилового эфира, что обеспечивает нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха от  $-20$  до  $-25^{\circ}\text{C}$ . Для этой же цели спиртовые двигатели оборудуются специальными пусковыми подогревателями. При неустойчивой работе двигателя на повышенных нагрузках из-за плохого испарения спиртов требуется дополнительный подогрев топливной смеси с помощью, например, отработавших газов.

С энергетической точки зрения преимущества спиртов заключаются главным образом в высоком КПД рабочего процесса и высокой детонационной стойкости. Величина КПД спиртового двигателя выше бензинового во всем диапазоне рабочих смесей, благодаря чему удельный расход энергии на единицу мощности снижается.

При использовании спиртовых топлив снижается содержание контролируемых вредных компонентов отработавших газов автомобиля. Благодаря низким температурам горения спиртов на единицу расходуемой энергии и топлива выделяется значительно меньше, чем у бензина оксидов азота. Одновременно вследствие улучшения полноты сгорания спиртовых смесей выбросы CO и CH также уменьшаются. Выбросы канцерогенных ароматических углеводородов также на порядок ниже, чем при работе двигателя на бензине.

Наряду с положительной экологической эффективностью использования спиртовых топлив следует отметить и такие негативные явления, как повышенные выбросы альдегидов и испарения углеводородных соединений. Содержание альдегидов растет с увеличением концентрации спиртов в топливной смеси. Для метанола характерны выбросы формальдегида, в то время как при сгорании этанола образуется преимущественно ацетальдегид. Минимальные выбросы альдегидов соответствуют стехиометрическому составу топливной смеси и возрастают при ее обеднении или обогащении. В среднем выбросы альдегидов при работе на спиртах примерно в 2—4 раза выше, чем при работе двигателя на бензине. Их снижения добиваются при добавке к спиртам воды (до

5%) и присадок к топливу до 0,8% анилина, подогреве воздуха на входе в двигатель.

Эксплуатационные свойства метанольного топлива, и в первую очередь энергетические показатели и пусковые качества, улучшаются при дополнительном вводе высших спиртов и эфиров. Такие топлива получили название смесевых спиртовых топлив. Испытания одной из композиций смесевоего топлива показали увеличение мощности двигателя на 4—7% и улучшение топливной экономичности (в сравнении с чистым спиртом)—на 10—15%, при этом содержание в отработавших газах оксидов азота снижается на 25—30% в сравнении с работой на бензине.

Главным преимуществом топлив с нефтяными добавками является сопоставимость их моторных свойств со свойствами традиционных топлив. Добавками могут быть различные соединения, в частности рассмотренные выше спирты.

Высокие антидетонационные свойства метанола в сочетании с возможностью его производства из нефтяного сырья позволяют рассматривать этот продукт в качестве перспективного высокооктанового компонента автомобильных бензинов, получивших название бензино-метанольных смесей. Оптимальная добавка метанола — от 5 до 20%; при таких концентрациях бензино-спиртовая смесь характеризуется удовлетворительными эксплуатационными свойствами и дает заметный экономический эффект. Добавка метанола к бензину снижает теплоту сгорания топлива и стехиометрический коэффициент при незначительных изменениях теплоты сгорания топливовоздушной смеси. Вследствие изменения стехиометрических характеристик использование 15%-й добавки метанола (смесь М15) в стандартной системе питания ведет к обеднению топливовоздушной смеси примерно на 7%. В то же время при введении метанола повышается октановое число топлива (в среднем на 3—8 единиц для 15%-й добавки), что позволяет компенсировать ухудшение энергетических показателей за счет повышения степени сжатия. Одновременно метанол улучшает процесс сгорания топлива благодаря образованию радикалов, активизирующих цепные реакции окисления. Исследования горения бензино-метанольных смесей в одноцилиндровых



двигателях со стандартной и послойной системами смесеобразования показали, что добавка метанола сокращает период задержки воспламенения и продолжительность сгорания топлива. При этом теплоотвод из зоны реакции снижается, а предел обеднения смеси расширяется и становится максимальным для чистого метанола.

Особенности эксплуатационных свойств метанола проявляются и при его использовании в смеси с бензином. Возрастают, например, эффективный КПД двигателя и его мощность, однако топливная экономичность при этом ухудшается. По данным, полученным на одноцилиндровой установке, при  $\epsilon=8,6$  и  $n=2000$  мин<sup>-1</sup> для смеси М20 (20% метанола) в области  $k = 1, 0—1, 3$  эффективный КПД повышается примерно на 3%, мощность — на 3—4%, а расход топлива увеличивается на 8—10%.

Для холодного запуска двигателя при высоком содержании метанола в топливной смеси или пониженных температурах используют электроподогрев воздуха или топливовоздушной смеси, частичную рециркуляцию горячих отработавших газов, добавки к топливу летучих компонентов и другие меры.

Добавки метанола к бензину в целом способствуют улучшению токсических характеристик автомобиля. Например, в исследованиях, выполненных на группе из 14 автомобилей с пробегом от 5 до 120 тыс. км, добавка 10% метанола сократила выбросы CO и NO<sub>x</sub> в среднем соответственно на 38 и 8% для всей группы автомобилей.

Одной из наиболее серьезных проблем, затрудняющих применение добавок метанола, является низкая стабильность бензино-метанольных смесей и особенно чувствительность их к воде. Различие плотности бензина и метанола и высокая растворимость последнего в воде приводят к тому, что попадание даже небольших количеств воды в смесь ведет к ее немедленному расслоению и осаждению водно-метанольной фазы. Склонность к расслоению усиливается с понижением температуры, увеличением концентрации воды и уменьшением содержания ароматических соединений в бензине. Например, при содержании от 0,2 до 1,0% (об.) воды в топливной смеси температура расслаивания повышается от —20 до +10°С, т. е. такая смесь практически непригодна для эксплуатации.

Ниже приведены предельные концентрации воды  $C_{кр}$  в различных бензино-метанольных смесях.

**Таблица 1**

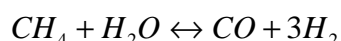
Предельные концентрации воды в бензино-метанольных смесях

Содержание метанола, % (об.)	5	10	15	20	25
$C_{кр}$ , % (об.):					
при 0°C	0,054	0,75	0,11	0,13	0,16
при 10°C	0,063	0,12	0,18	0,23	0,29
при 18°C	0,072	0,16	0,24	0,32	0,41

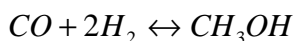
Для стабилизации бензино-метанольных смесей используют присадки — пропанол, изопропанол, изобутанол и другие спирты. При содержании воды 600 ppm помутнение обычной смеси М15 начинается уже при  $-9^{\circ}\text{C}$ , при  $-17^{\circ}\text{C}$  — смесь расслаивается, а при  $-20^{\circ}\text{C}$  наступает практически полная дестабилизация. Добавка 1% изопропанола снижает температуру расслоения почти на  $10^{\circ}\text{C}$ , а добавка 25% — сохраняет стабильность смесей М15 даже с низким содержанием ароматических соединений в бензине практически до  $-40^{\circ}\text{C}$  в широком диапазоне содержания воды.

В связи с высокой стоимостью и ограниченностью производства стабилизаторов бензино-метанольных смесей предложено использовать смесь спиртов, главным образом изобутанола, пропанола и этанола. Такая стабилизирующая присадка может быть получена в едином технологическом цикле совместного производства метанола и высших спиртов. Добавка даже небольших количеств метанола изменяет фракционный состав топлива. В результате усиливается склонность к образованию паровых пробок в топливоподающих магистралях, хотя при чистом метаноле это практически исключается из-за его высокой теплоты парообразования. Согласно расчетам, для 10%-й смеси метанола с бензином образование паровых пробок возможно при температурах окружающего воздуха на  $8-11^{\circ}\text{C}$  ниже, чем для базового топлива. Корректировка фракционного состава базового топлива возможна путем снижения содержания легких компонентов с учетом последующей добавки

метанола. На ряде производств налажено производство синтез-газа из природного газа по схеме:



Пропускание синтез-газа через катализатор содержащий медь-цинк-хром при давлении 300-320 атм приводит к образованию метанола:



Были проведены исследования и разработана оригинальная технология получения смеси спиртов  $C_1-C_4$  путем замены катализатора в процессе синтеза метанола из синтез-газа. При замене медь-цинк-хромового катализатора на калийсодержащий катализатор в процессе синтеза метанола из синтез-газа получается катализат содержащий смесь спиртов метанола, этанола, пропанола, изобутанола и др. Результаты синтеза представлены в таблице 2. Смесь спиртов можно использовать как высокооктановые экологически чистые добавки к бензину.

**Таблица 2**

Смесь спиртов, полученная из синтез-газа при применении медь-цинк-хромового и калийсодержащего катализаторов

Спирты, полученные в ходе синтеза	Содержание в смеси, % об.	
	Калийсодержащий катализатор	Медь-цинк-хромовый катализатор
Метанол	44-48%	98-99%
Этанол	26-30%	до 1,5%
Изопропанол	14-16%	менее 0,6%
Изобутанол	19-22%	
Выше C4	менее 1%	-

При применении смеси спиртов – метилового, этилового, пропилового и бутиловых расслоение фаз в бензине не наблюдается. Смесь спиртов при этом служит как добавка к бензину и как эмульгатор. Благодаря улучшению экологических свойств автомобильных бензинов путем введения алифатических спиртов существенно сокращается содержание токсичных веществ в отработавших газах, однако полностью решить данную проблему без установки нейтрализаторов отработавших газов нельзя. Это подтверждает опыт перевода автомобильного транспорта Москвы на моторные топлива, отвечающие

европейским требованиям Евро-2, без оборудования автомобилей каталитическими нейтрализаторами. Одним из условий обеспечения оптимальной и эффективной работы нейтрализаторов является улучшение экологических свойств автомобильных бензинов, в первую очередь путем использования спиртовых добавок.

### Литература

1. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. – М.: Издательство «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 64 с.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. М., Мир, 2005. – 288 с.
3. Коханов С.И. Разработка и исследование антидетонационных добавок для автомобильных бензинов. Дисс. на соискание уч. степени к.т.н. М., РГУНГ им. И.М. Губкина, 2006. – 116 с.
4. Карпов С.А. Автомобильные бензины с улучшенными экологическими свойствами. // Экология и промышленность России, январь 2006 г., с. 30-32.
5. Сайдахмедов С.И., Карпов С.А., Коханов С.И., Капустин В.М. Повышение фазовой стабильности бензино-спиртовых смесей. Сб. материалов 6-го Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России». С.-Петербург, 11-13 апреля 2006 г., с. 160-161.