

УДК 543.381:547.412.721.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ В БЕНЗИНАХ, РЕАЛИЗУЕМЫХ В КУЗБАССКОМ РЕГИОНЕ

О.П. Аникина, магистрант гр. ХОмоз-151

Научный руководитель: А.Л. Перкель, д.х.н., профессор
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

Оксигенаты - общее название низших спиртов и простых эфиров, применяемых в качестве добавок к высокооктановым моторным топливам [1,2], Бензины с добавками оксигенатов характеризуются улучшенными моющими свойствами, при сгорании образуют меньше оксида углерода и углеводородов.

Наиболее известные представители оксигенатов - метанол, этанол, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и метил-*трет*-амиловый эфир (ТАМЭ) [2].

Однако, их применение в моторных топливах имеет и отрицательные стороны. В 2 - 4 раза возрастают выбросы альдегидов и наблюдается тенденция к увеличению эмиссии оксидов азота [3]. Общим для всех оксигенатов является то, что у них теплота сгорания ниже, чем у углеводородов. Поэтому количество оксигенатов в топливе ограничивается возможностью работы двигателя без дополнительной регулировки [1]. Наиболее перспективными среди оксигенатов являются эфиры. Обладая высокими октановыми характеристиками, не уступающими спиртам, они хорошо смешиваются с бензином, значительно хуже растворяют воду и практически не вызывают коррозии. Кроме того, эфиры имеют меньшую плотность, более высокую теплоту сгорания и соизмеримую с углеводородами скрытую теплоту испарения [2].

Перечисленные выше обстоятельства приводят к законодательным требованиям к ограничению содержания в бензинах кислородсодержащих добавок. Согласно ГОСТ 32513-2013 массовая доля кислорода для экологических классов K_3 , K_4 , K_5 не должна превышать 2,7 % [4]. При этом объёмные доли индивидуальных оксигенатов для бензинов этих экологических классов должны быть не более (%): метанола – 1,0; этанола – 5,0; изопропилового спирта – 10,0; *трет*-бутилового спирта – 7,0; изобутилового спирта – 10,0; эфиров C_5 и выше – 15,0; других оксигенатов (с температурой кипения не выше 210 °С – 10,0 [4]. Возникла необходимость ужесточать контроль за поставляемыми на рынки нефтепродуктами, в том числе и в Кузбасском регионе.

Для количественного определения индивидуальных оксигенатов необходимо применять чувствительные газохроматографические (ГЖХ) методы. Однако и в этих случаях трудно достигнуть полного разделения и определения всех компонентов бензинов даже с использованием капиллярных колонок. Поэтому в настоящей работе был использован метод переключающихся колонок

[5]. В результате разделения на первой капиллярной колонке фракция оксигенатов 1 может быть отделена от основного количества углеводородных соединений (рис. 1),

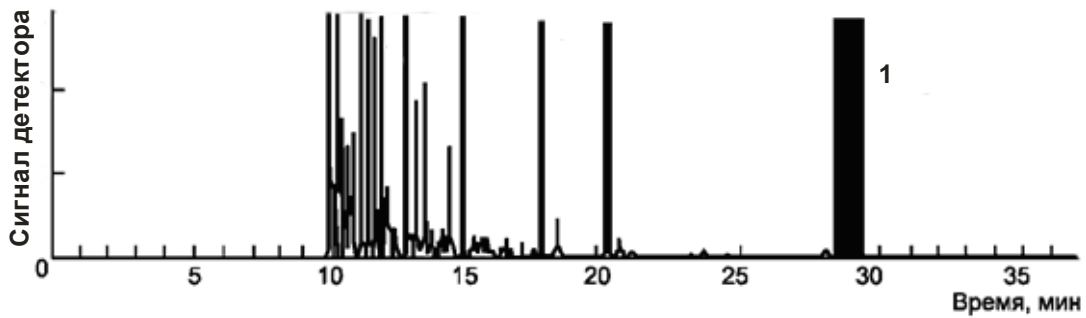


Рис.1. Хроматограмма бензина Аи-98-К5, на колонке ТСЕР 50м×0,25мм×0,4мкм (детектор ионизации пламени)

а затем разделена на индивидуальные компоненты на второй капиллярной колонке (рис.2).

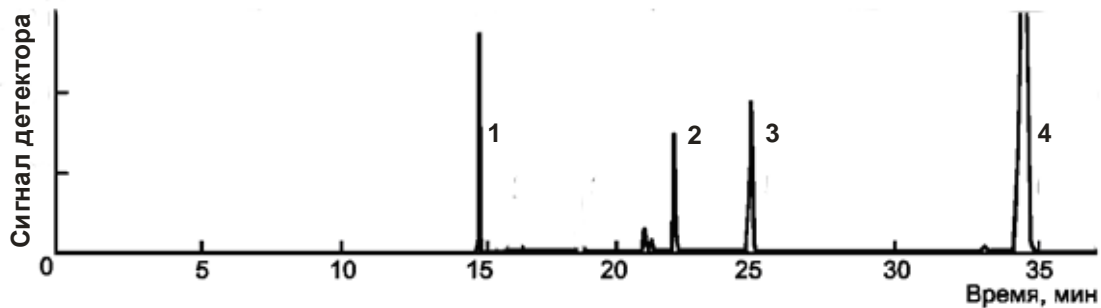


Рис.2 Хроматограмма органических кислородсодержащих соединений в фракции 1 бензина Аи-98-К5 на колонке CP-Sil 5CB 50м ×0,25мм×0,4мкм 1 – метил-трет-бутиловыйэфир; 2 - бензол; 3 – бутилацетат (внутренний стандарт); 4 - толуол

Определение оксигенатов осуществляли на хроматографе «Кристалл-5000», газ носитель – гелий.

В настоящей работе проанализированы оксигенаты в 30 образцах бензина марок Аи-92-К5, Аи-95-К5 и Аи-98-К5 (по 10 образцов каждой марки).

Из 10 проанализированных образцов бензина марки Аи-92-К5 оксигенаты ни в одном из них не были обнаружены. В составе образцов бензина марки АИ-95-К5 найдены МТБЭ или ТАМЭ (табл.1). МТЭБ и ТАМЭ имеют собственные октановые числа (по исследовательскому методу): 110 и 112, соответственно [2]. Поэтому их добавки, в приведенных в табл.1 концентрациях, не могут, заметно, сказаться на октановом числе исследованных образцов Аи-95-К5. Можно предположить, что эти соединения были введены в Аи-95-К5 главным образом для улучшения его моющих свойств.

В каждом из образцов бензина Аи-98-К5, так же, как и в Аи-95-К5 обнаружен только один индивидуальный оксигенат. Помимо МТБЭ или ТАМЭ в

одном из образцов (№10) обнаружен 2-бутанол (табл.2).

Таблица №1. Содержание оксигенатов в образцах
бензина марки АИ-95-К5

Оксигенат	Образец									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
МТБЭ, об. %	0,8	0,6	1,6	0,8	0,3	0,6	-	-	-	-
ТАМЭ, об. %	-	-	-	-	-	-	0,3	0,2	0,6	0,1
Массовая доля кислорода, %	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Таблица №2. Содержание оксигенатов в образцах
бензина марки АИ-98-К5

Оксигенат	Образец									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
МТБЭ, об. %	3,7	4,4	19,1	3,0	5,1	8,0	-	-	-	-
ТАМЭ, об. %	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	0,2	-
2-Бутанол	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Массовая доля кислорода, %	0,7	0,8	3,5	0,6	0,9	1,7	0,1	0,1	0,1	0,1

Рассмотрение табл.2 показывает, что оксигенаты, присутствующие в образцах №7-№10 бензина марки АИ-98-К5, обеспечивают улучшение его мощных свойств. В то же время содержание МТБЭ в образцах №1-№6 способно заметно повысить их октановое число. Содержание МТБЭ в образце №3 заметно превышает предельно допустимое значение по концентрации оксигената в этой марке бензина. Существенно, что преобладающая часть реализуемых в Кузбассе бензинов марок АИ-92-К5, АИ-95-К5 и АИ-98-К5 соответствует требованиям ГОСТ 32513-2013 по содержанию в них оксигенатов.

Список литературы

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: Справочник. – 3-е изд., доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
3. Карпов С.А. Автомобильные бензины с улучшенными экологическими свойствами. // Экология и промышленность России. – 2006. – Январь. – С. 30-32.

4. **ГОСТ 32513-2013.** Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. [Текст]. – Введ. 2015-01.-01. – М.: Стандартиформ. 15с.
5. **ГОСТ EN 1601—2012.** Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора по кислороду (O-FID). [Текст]. – Введ. 2014-01.-07. – М.: Стандартиформ. 16 с.