

УДК 656.1

## АНАЛИЗ ПРИМЕНЯЕМЫХ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ АНТИДЕТОНАТОРОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ И СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

М. А. РАЖАНЕЦ, Д. А. ШИПИЛО

(Представлено: канд. техн. наук, доц. А. Л. ЛИСОВСКИЙ)

Цель научной работы – провести анализ методов снижения влияния применяемых в Республике Беларусь антидетонаторов для увеличения долговечности и снижения токсичности двигателей внутреннего сгорания.

Поиски способов устранения детонации в двигателях внутреннего сгорания при помощи присадок начались около 50 лет назад, и сразу же была обнаружена высокая эффективность тетраэтилсвинца (ТЭС). Однако весьма существенный недостаток ТЭС — его токсичность — заставлял все эти 50 лет продолжать поиски других антидетонаторов, менее токсичных, чем ТЭС. Было испытано несколько тысяч самых разнообразных соединений различных классов наиболее эффективными оказались металлоорганические соединения.

Моторное топливо – это многокомпонентная смесь бензиновых фракций и присадок, сбалансированных по составу. По эксплуатационным характеристикам конечный продукт должен отвечать требованиям Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» ТР ТС 013/2011 и ГОСТов. А кроме того – основываться на компонентах оптимальной стоимости.

**Антидетонаторы** применяемые в промышленном производстве.

Антидетонаторы (антидетонационные присадки, англ. antiknock agents) — вещества, добавляемые в небольших количествах к моторным топливам для повышения их октанового числа и снижения вероятности стука в двигателе. Список веществ, позволяющих повысить антидетонационные свойства топлив, достаточно обширен, однако не все из них могут использоваться ввиду технологических ограничений или по причинам экологического характера.

Метил-трет-бутиловый эфир

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в настоящее время считается самым перспективным антидетонатором. В России его разрешено добавлять в автомобильные топлива в количестве до 15%. Ограничения вызваны особенностями эксплуатационных характеристик - относительно низкой теплотой сгорания и высокой агрессивностью по отношению к резинам. Согласно результатам дорожных испытаний, неэтилированные бензины, содержащие 7-8% МТБЭ, превосходят этилированные бензины при всех скоростях движения. МТБЭ представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с резким запахом. Температура кипения составляет 54-55°C, плотность 0,74 г/см<sup>3</sup>. Октановое число по исследовательскому методу составляет 115-135 пунктов. Мировое производство МТБЭ исчисляется десятками миллионов тонн в год.

В качестве потенциальных антидетонаторов возможно применение этил-трет-бутилового эфира, трет-амилметилового эфира, а также простых метиловых эфиров, полученных из олефинов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>. Кроме того рассматриваются спирты: метиловый, этиловый, втор-бутиловый и трет-бутиловый.

Таблица 1. – Свойства некоторых эфиров<sup>[1]</sup>

Эфир	Формула	ОЧИМ	ОЧММ	ОЧ <sub>ср</sub>	T <sub>кип</sub> , °C
МТБЭ	CH <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	118	110	114	55
ЭТБЭ	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	118	102	110	70
МТАЭ	CH <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	111	98	104,5	87
ДИПЭ	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	110	99	104,5	69

Для получения бензинов АИ-95 и АИ-98 обычно используют добавки МТБЭ или его смесь с трет-бутиловым спиртом, которая называется Фэтэрол - торговое название Октан-115. Недостатком таких кислородсодержащих компонентов является улетучивание эфиров в жаркую погоду, что ведёт к понижению октанового числа.

**Соединения свинца**

Наиболее эффективными и дешёвыми антидетонационными (октаноповышающими) присадками являются органические соединения свинца — тетраэтилсвинец (ТЭС) и тетраметилсвинец, причём пер-

вый получил большее распространение. ТЭС представляет собой густую бесцветную и ядовитую жидкость с температурой кипения 200°C. ТЭС хорошо растворяется в углеводородах и плохо в воде. Он ингибирует образование перекисных соединений в топливе, понижая вероятность детонации. Способность ТЭС повышать антидетонационные свойства топлив была открыта в 1921 году, а уже два года спустя ТЭС стали интенсивно производить в промышленности.

ТЭС не применяют в чистом виде, поскольку образующийся металлический свинец осаждается на стенках цилиндров двигателя, что приводит к отказу последнего. По этой причине в смеси с ТЭС вводят так называемые выносители, которые образуют с металлическим свинцом летучие соединения. Выносители обычно представляют собой хлор- или бромсодержащие соединения. Смесь ТЭС и выносителя называют этиловой жидкостью, а бензин, содержащий добавки этиловой жидкости, — этилированным.

Этиловая жидкость очень эффективна в повышении антидетонационных свойств топлив. Добавка долей процента этиловой жидкости в бензин позволяет увеличить его октановое число на 5—10 пунктов. Самая эффективная концентрация ТЭС составляет 0,5—0,8 г на 1 кг бензина. Более высокие концентрации ведут к повышению токсичности топлива, тогда как детонационная стойкость возрастает незначительно. С ростом содержания ТЭС также может снижаться надёжность работы двигателя из-за накопления свинца в камере сгорания. Если в топливе содержится сера, то эффективность ТЭС резко снижается, поскольку образующийся сернистый свинец препятствует разложению перекисей. При хранении этилированных бензинов их детонационная стойкость уменьшается в результате разложения ТЭС. Этот процесс ускоряется при наличии в топливе воды, осадков, смол, хранения при повышенной температуре и др.

Однако ТЭС очень ядовит и является канцерогенным веществом. Он может проникать в кровь человека через поры кожи и постепенно накапливаться в ней. Также возможно попадание в организм через дыхательные пути, что может вызвать тяжёлые заболевания. В пище даже небольшие дозы ТЭС вызывают смертельные отравления. Свинцовые соединения, удаляющиеся из двигателя с выхлопными газами, оседают в почве и откладываются в листьях придорожной растительности. Обнаружено повышенное содержание свинца даже в шерсти городских собак.

Антидетонаторы на основе ТЭС в Российской Федерации запрещены ГОСТ Р 51105-97, который регламентирует производство только неэтилированных бензинов. В Европе и других развитых стран от ТЭС также отказались с введением норм Евро-2.

#### **Соединения марганца**

В качестве антидетонационных присадок эффективны два соединения на основе марганца: циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (ЦТМ)  $C_5H_5Mn(CO)_3$  и метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец (МЦТМ)  $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ . Первый представляет собой кристаллический порошок жёлтого цвета, второй — прозрачную маловязкую жидкость янтарного цвета с травянистым запахом, температурой кипения 233°C, плотностью 1,3884 г/см<sup>3</sup> и температурой застывания 1,5°C. МЦТМ хорошо растворим в бензине и практически нерастворим в воде.

Оба эти соединения мало отличаются по эксплуатационным свойствам и имеют примерно одинаковую эффективность. В пересчёте на общее количество присадок марганцевые соединения не отличаются по эффективности от ТЭС, однако в пересчёте на содержание металла они эффективнее. При этом токсичность марганцевых присадок в 300 раз ниже. Их недостатком, однако, является разложение на свету, что ведёт к потере антидетонационных свойств. Несмотря на высокую эффективность их применение ограничено требованиями экологичности.

#### **Соединения железа**

В качестве антидетонаторов представляют интерес пентакарбонил железа, диизобутиленовый комплекс пентакарбонила железа и ферроцен. Эффективность пентакарбонила железа  $Fe(CO)_5$  была обнаружена в 1924 году. Он представляет собой светло-жёлтую жидкость с характерным запахом (плотность 1,457 г/см<sup>3</sup>, температура кипения 102,2°C, температура плавления 20°C). Его применяли в 1930-е годы в Германии в концентрации 2-2,5 мл/кг. Затем, однако, его использование было прекращено ввиду того, что при его сгорании образовывались оксиды железа, нарушавшие работу свечей зажигания. При этом увеличивался износ стенок цилиндра двигателя. Прирост октанового числа в случае  $Fe(CO)_5$  на 15-20% ниже, чем при использовании этиловой жидкости. Его недостатком также является склонность к быстрому разложению на свету до нерастворимого карбонила  $Fe(CO)_9$ .

Диизобутиленовый комплекс пентакарбонила железа  $[Fe(CO)_5]_3[C_8H_{16}]_5$  представляет собой жидкость с плотностью 0,955 г/см<sup>3</sup> и температурой кипения 27-32°C, хорошо растворимую в бензине. По антидетонационной стойкости он близок пентакарбонилу железа.

Ферроцен  $(C_5H_5)_2Fe$  — это легковоспламеняющийся кристаллический порошок оранжевого цвета (температура плавления 174°C, кипения 249°C, разложения 474°C). Он полностью растворим в бензине и обладает большей антидетонационной стойкостью, чем другие соединения железа. Ферроцен и его производные можно использовать в составе бензинов всех марок при концентрации железа не более 37 мг/мл. Концентрацию ферроцена ограничивают по двум причинам. Во-первых, из-за образования окис-

лов железа, которые остаются в виде нагара на частях двигателя, а также накапливаются в масле. Вторых, из-за повышения склонности бензина к смолообразованию.

#### Аминные соединения

Анилин  $C_6H_5NH_2$  представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения  $184^\circ C$  и температурой плавления  $-6^\circ C$ . Анилин является ядовитым соединением и обладает ограниченной растворимостью в бензине. На воздухе он окисляется и темнеет. При низких температурах смеси анилина с бензином подвержены расслоению, поэтому в чистом виде анилин как антидетонатор не применяется.

Ароматические амины обладают высоким антидетонационным эффектом, но к применению допущен только монометиланилин (N-метиланилин) -  $C_6H_5NHCH_3$ . Он представляет собой маслянистую жидкость жёлтого цвета с плотностью  $0,98 \text{ г/см}^3$ , растворимую в бензинах, спиртах и эфирах. Октановое число по исследовательскому методу 280. Однако ароматические амины обладают существенным недостатком - они склонны к смолообразованию и влекут увеличение износа деталей двигателя.

#### Сравнительные свойства антидетонаторов

Независимо от химической природы антидетонатора его концентрация в топливе по той или иной причине ограничена, что ведёт к ограниченному приросту октанового числа. Кроме того, прирост октанового числа нелинейно зависит от концентрации добавки и для каждого антидетонатора существует максимальная концентрация, выше которой он уже не проявляет дополнительного эффекта. [3]

Таблица 2. – Сравнительные свойства антидетонаторов<sup>[2]</sup>

Тип присадки	Макс. конц.	Причина ограничения	Макс. прирост ОЧ
Оксигенаты	15%	Относительно низкая теплота сгорания и высокая агрессивность по отношению к резинам	4-6
Pb-содержащие	0,17 г Pb/л	Высокий уровень токсичности и нагарообразования в камере сгорания	8
Mn-содержащие	50 мг Mn/л	Повышенный износ, нагарообразование на свечах зажигания и в камере сгорания	5-6
Fe-содержащие	38 мг Fe/л	Повышенный износ, нагарообразование на свечах зажигания и в камере сгорания	3-4
Ароматические амины	1-1,3%	Осмоление деталей двигателя и топливной системы. Увеличение износа деталей цилиндро-поршневой группы	6

**Толуол** представляет собой прозрачную, нерастворимую в воде жидкость с типичным для разбавителей красок запахом, напоминающим сладкий запах родственного соединения бензола. Это ароматический углеводород, который широко используется в качестве промышленного сырья и растворителя. Как и другие растворители, толуол также используется в качестве ингаляционного средства из-за его опьяняющих свойств.

Толуол и бензол использовались Королевскими ВВС во время Второй мировой войны в качестве ускорителей октанового числа авиационного топлива. Тетраэтилсвинец производился в США и был в дефиците, поэтому инженеры Rolls-Royce сконструировали Rolls-Royce Merlin для работы с топливом, обогащенным бензолом и толуолом. Оно называлось "ароматическое топливо". Двигатель Allison V-1710 не мог работать на топливе RAF, поскольку для смазки клапанного механизма требовался тетраэтилсвинец, в отличие от Merlins производства Packard. Вот почему в описании типа самолетов ВВС США P-51 "Мустанги" с двигателем "Мерлин" была надпись "Подходит для ароматических веществ".

Толуол может быть использован в качестве повышающего октановое число в бензиновом топливе, используемом в двигателях внутреннего сгорания. Толуол в количестве 86% по объему использовался во всех командах Формулы-1 с турбонаддувом в 1980-х годах, пионером которого стала команда Honda. Оставшиеся 14% были "наполнителем" н-гептана, предназначенным для снижения октанового числа в соответствии с топливными ограничениями Формулы-1. 100%-ный толуол может использоваться в качестве топлива как для двухтактных, так и для четырехтактных двигателей; однако из-за плотности топлива и других факторов топливо нелегко испаряется, если его предварительно не нагреть до  $70$  градусов Цельсия (Honda добилась этого на своих автомобилях Формулы-1, проведя топливопроводы через выхлопную систему для нагрева топлива). Толуол также создает те же проблемы, что и спиртовое топливо, поскольку он разъедает стандартные резиновые топливопроводы и не обладает смазывающими свойствами, как стандартный бензин, что может привести к поломке топливных насосов и износу верхнего отверстия цилиндра.[4]

Толуол также использовался в качестве хладагента из-за его хорошей теплопередачи в натриевых холодных ловушках, используемых в контурах систем ядерных реакторов.

Свойства ксилолов и этилбензола почти идентичны толуолу, причем последний рекламируется нефтеперерабатывающим заводом как "компонент высокоэффективных топлив".

**Триметилпентан (изооктан)**, также известный как изооктан, является октановым изомером, который определяет 100 баллов по октановой шкале (нулевой точкой является n-гептан). Это важный компонент бензина.

Изооктан производится в больших масштабах в нефтяной промышленности, обычно в виде смеси с родственными углеводородами. В процессе алкилирования алкилируется изобутан изобутиленом с использованием сильнокислотного катализатора. В неоктановом процессе изобутилен димеризуется в изооктен, а затем гидрируется до изооктана.

Во время Второй мировой войны **ксилидин** был важным антидетонационным средством в авиационных бензинах с очень высокими характеристиками. Его целью было обеспечить высокий уровень давления наддува в многоступенчатых турбокомпрессорах и, следовательно, высокую мощность на больших высотах, не вызывая детонации, которая разрушила бы двигатель. Высокое давление приводило к высокой температуре поступающего воздуха, что делало двигатели склонными к детонации. Эти методы использования и стабилизации при хранении были важными военными секретами.

Рассматривалась антидетонационная присадка, содержащая 2-5% ароматического амина, 3-5% антиоксиданта, 35-50% прямогонного нефтяного бензина, 1-2% хлорпарафина и остальное до 100 изопарафина. Описан также способ получения этой присадки путем обработки ее в парожидкой фазе металлическим марганцем.

первичной и вторичной переработки нефти с высокооктановыми добавками (спирты, простые и сложные эфиры, ароматические амины) и антидетонационными присадками на основе тетраэтилсвинца (ТЭС), циклопентадиенилтрикарбонилмарганца (ЦТМ), ферроцена. Высокооктановые добавки (компоненты) применяют при изготовлении автобензинов в пределах от 1,0 до 20 мас.%, антидетонационные присадки - в пределах от 0,001 до 0,5 мас.%.

Исходя из соотношения концентраций, наиболее экономически и технологически целесообразным способом повышения детонационной стойкости автобензинов является применение антидетонационных присадок.

Из всех известных антидетонационных присадок с точки зрения эксплуатационных показателей работы двигателя лучшими являются токсичные присадки на основе ТЭС. Эти присадки продолжают ограниченно применять для изготовления автомобильного бензина А-76 этилированного по ГОСТ 2084-77 и авиационных бензинов по ГОСТ 1012-72. Умеренно токсичные антидетонационные присадки и композиции на основе ЦТМ и бензины, их содержания, нестабильны, а присадки на основе ферроцена и/или его производных и бензины, их содержания, увеличивают износ двигателя. Известные присадки (добавки, композиции) состоят из органических производных одного или нескольких металлов и нескольких органических веществ (Лернер М.О. Химические регуляторы горения моторных топлив. - М.: Химия, 1979 г. - с.64-76 [1]). Эти присадки готовят смешением жидких и твердых растворимых компонентов в стандартных мешалках при температуре от 0 до 30°C.

Так, известна присадка к моторному топливу на основе ферроцена и его производных (см. описание к патенту РФ 2241023, МПК7 C10L 1/18, 1/22 публикация 27.11.2004 «Присадка к моторному топливу» [2]). Присадка содержит, мас. %:

Комплексное соединение железа	1,0-5,0
Амид	10-60
Магниева соль органической кислоты	0,5-0,2
Ароматический амин	Остальное.

Комплексное соединение железа представляет собой ферроцен, и/или ди-этилферроцен, и/или  $\alpha$ -гидроксиизопрропилферроцен.

Амид содержит по крайней мере одно вещество, выбранное из группы, включающей формамид, диметилформамид, диметилацетамид, капролактан.

Магниева соль органической кислоты содержит по крайней мере одно вещество, выбранное из группы, включающей олеат, нафтенат, таллат и октаоат магния.

Ароматический амин, содержит по крайней мере одно вещество, выбранное из группы, включающей анилин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин, ксилидин, толуидин. Присадка дополнительно содержит антиоксидант в количестве 1-2 мас. %.

Антиоксидант содержит по крайней мере одно вещество, выбранное из группы, включающей Агидол-1, Агидол-12, Агидол-3.

Присадку вводят в моторное топливо в концентрации 0,1-1,0 мас. %.

Известную присадку готовят путем последовательного смешения составляющих ее компонентов в стандартном смесителе при температуре от 0 до 30°C.[5]

Однако по данным информационно-аналитического издания «Argus», рост цен на кислородсодержащие компоненты МТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ и ЭТБЭ, позволяющие получать качественные товарные автомобильные бензины, опережает роста цен на сам бензин.

**Выводы.** Поиски антидетонационных присадок не носят стройного и систематического характера в связи с тем, что нет единого, достаточно обоснованного взгляда на механизм антидетонационного действия присадок.

Сравнительный анализ состава антидетонаторов применимых в бензиновые и дизельные двигатели показывает, что их составы в основном подобны составам и количеству применяемых в других странах для двигателей внутреннего сгорания, использующих углеводородное топливо. Отличия связаны с особенностями получения углеводородного топлива на нефтеперерабатывающих заводах. Поэтому требуются дополнительные исследования в этом направлении, чтобы в Республике Беларусь уменьшить затраты на приобретаемые антидетонационные добавки, а в связи с введенными санкциями они в основном импортного производства и довольно дорогие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.К.Мановян. Технология переработки природных энергоносителей. — Москва: Химия, КолосС, 2004. — 456 с. — [ISBN 5-98109-004-9](#), 5-9532-0219-97.
2. Е.В.Бойко. Химия нефти и топлив. Учебное пособие. — Ульяновск: УлГТУ, 2007. — 60 с. — [ISBN 978-5-89146-900-0](#).
3. Учебно методическое пособие БНТУ Кафедра «Двигатели внутреннего сгорания» [Электронный ресурс]: [https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/27308/Toksichnost\\_dvigatlej\\_vnutrennego\\_sgoraniya.pdf?sequence=7&isAllowed=y](https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/27308/Toksichnost_dvigatlej_vnutrennego_sgoraniya.pdf?sequence=7&isAllowed=y)
4. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение Справочник (1971) [Электронный ресурс]: <https://www.chem21.info/info/401516/>
5. StudBooks [Электронный ресурс]: [https://studbooks.net/2448097/tehnika/vliyanie\\_prisadok\\_dvigatel](https://studbooks.net/2448097/tehnika/vliyanie_prisadok_dvigatel)