

УДК 665.633.2

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИДЕТАНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА НА БЕНЗИН УЗК

Гилязов Е.Г., Изгалиев С.А.

*Атырауский университет нефти и газа, Атырау,
e-mail: gilazhov@mail.ru, izgalievsansyzbai@mail.ru*

Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов – применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов). Кислородсодержащие присадки, повышающие октановое число бензина представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, окисью-тированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки или оксигенаты: метанол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), и др. В то же время, до сих пор не исследованы антидетонационные свойства третичных циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они, как и все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Целью настоящей работы является исследование и разработка новых инновационных технологий получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов. Циклический третичный ацетиленовый спирт 1-этинилциклогексанол получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского. Результаты исследования показали, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина УЗК лучше, чем метил-трет-амиловый эфир.

Ключевые слова: оксигенат, октановое число бензина, кислородсодержащие добавки, третичный ацетиленовый спирт, антидетонатор, этинилциклогексанол

STUDY OF THE ANTI-RETARDATION PROPERTIES OF ETHYNYLCYCLOHEXANOL ON GASOLINE DELAYED COKING UNIT

Gilazhov E.G., Izgaliev S.A.

Atyrau University of Oil and Gas, Atyrau, e-mail: gilazhov@mail.ru, izgalievsansyzbai@mail.ru

One of the directions of expansion of production of high-octane unleaded gasolines is the use of oxygen-containing components (oxygenates). Oxygen-containing additives increasing the octane number of gasoline are represented by complex and simple esters of monocarboxylic acids, higher alcohols, oxidized fractions of hydrocarbons containing mixtures of acids, alcohols and ethers, oxyethylated compounds. The most promising among them, as the experience of their use has shown, were oxygen-containing additives, or oxygenates: methanol, methyl-t-butyl (MTBE), methyl-tertiary amyl ethers, (MTAE), etc. At the same time, the antiknock properties of tertiary cyclic acetylenic alcohols have not yet been studied. Tertiary acetylenic alcohols are interesting in that they contain tertiary alkyls, a hydroxyl radical and an acetylenic unsaturated group in the molecule, like all known antiknock detergents. The purpose of this work is to study and develop new innovative technologies for the production of oxygen-containing additives that increase the octane number of gasoline based on tertiary acetylenic alcohols. The cyclic tertiary acetylenic alcohols 1-ethynylcyclohexanol was obtained by condensing cyclohexanone with acetylene under the modified Favorsky reaction. The results of a study on the effectiveness of methyl-t-amyl ether and ethynylcyclohexanol showed that ethynylcyclohexanol in all cases raises the octane number of gasoline with delayed coking unit better than methyl-t-amyl ether.

Keywords: oxygenate, octane number of gasoline, oxygen-containing additives, tertiary acetylenic alcohol, antiknocker, ethynylcyclohexanol

Проблема повышения октанового числа бензинов до требуемого уровня во всем мире решается комбинированно: с одной стороны, совершенствованием технологий традиционных процессов переработки нефти – каталитического крекинга, алкилирования, изомеризации, обеспечивающих получение высокооктановых компонентов топлив, с другой, применением октаноповышающих добавок и присадок.

Одной из основных задач в улучшении экологических характеристик автомобильных бензинов является сокращение применения бензинов, содержащих тетраэтилсвинец

(ТЭС) в качестве антидетонатора. Эта задача пока решена в Японии, США и Канаде. В некоторых странах: Голландии, Австрии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Швеции, Финляндии, Норвегии и Германии разрешено вводить этиловую жидкость только в специальные высокооктановые сорта.

Переход на неэтилированные топлива не только предотвращает эмиссию свинца с продуктами сгорания, но и сокращает на 60–90 % другие вредные выбросы путем использования каталитических нейтрализаторов, для которых свинец является ядом.

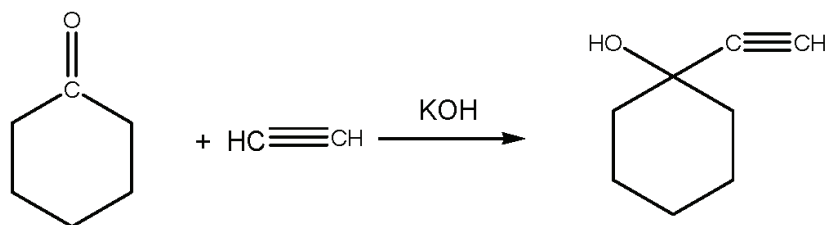
Но отказ от этилирования влечет за собой проблемы, связанные с обеспечением требуемого октанового числа бензина.

Одно из направлений расширения производства высокооктановых неэтилированных бензинов – применение кислородсодержащих компонентов (оксигенатов). Кислородсодержащие присадки повышающие октановое число бензина представлены сложными и простыми эфирами монокарбоновых кислот, высшими спиртами, окисленными фракциями углеводородов, содержащими смеси кислот, спиртов и эфиров, оксиэтилированными соединениями. Наиболее перспективными среди них, как показал опыт их использования, оказались кислородсодержащие добавки, или оксигенаты: метанол метил-трет-бутиловый (МТБЭ), метил-трет-амиловый эфиры, (МТАЭ), и др. [1–4].

В то же время, до сих пор не исследованы антидетонационные свойства третичных циклических ацетиленовых спиртов. Третичные ацетиленовые спирты интересны тем, что они, как и все известные антидетонаторы в составе молекулы имеют третичные алкильные радикалы, гидроксильный радикал и ацетиленовую неопределенную группу..

Целью настоящей работы является исследование и разработка новых инновационных технологий получения кислородсодержащих присадок, повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов.

Методы исследования. Циклический ацетиленовый спирт нами получен конденсацией циклогексанола с ацетиленом в условиях модифицированной реакции Фаворского, под давлением в присутствии порошкообразного едкого калия в среде диэтилового, петролейного эфира по следующей схеме:



Константы синтезированного спирта, приведена в табл. 1, соответствуют литературным данным [5.6]. Строение синтезированного ацетиленового спирта подтверждается ИК- и ПМР-спектрами (табл. 2).

Определение октанового числа бензиновых композиций, содержащих предлагаемые добавки, проводили экспресс методом на измерителе детонационной стойкости бензинов на Октанометре SHATOX SX-100K (Фирма изготовитель НПО «SHATOX», ИХН СО РАН). При этом в качестве эталонов сравнения использованы параметры, которые соответствует ГОСТ Р 51866–2002(ЕН 228–99), ТУ 4215–002–60283547–2006.

Результаты и дискуссия. Влияние этинилциклогексанола на повышение октанового числа бензина нами определялось по приросту октанового числа бензина УЗК (установки замедленного коксование) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В табл. 3 и 4 представлены результаты добавки этинилциклогексанола и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ) на бензин с установки замедленного коксование (УЗК) производства ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

Из рис. 1 и 2 видно, что этинилциклогексанол повышает октановое число бензина УЗК лучше, чем метил-трет-амиловый эфир.

Таким образом, нами показано, что третичный ацетиленовый спирт – этинилциклогексанол можно использовать как кислородсодержащую добавку, который позволит увеличить выпуск высококачественного товарного бензина для автомобильных двигателей и обеспечит чистоту топливной системы и экономию топлива.

Таблица 1

Физико-химические свойства 1-этинилцикло-гексанола-1

Наименование	Выход	Брутто формула	Найдено, %		Вычислено, %		$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
			С	Н	С	Н	
1-этинилцикло-гексанол-1	80	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$	77,30	9,60	77,41	9,67	29–30

Таблица 2

Частота валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР 1 этинилцикло гексанола-1

Наименование	ИК-спектр, см-1				ПМР-спектр, δ м.д.		
	-ОН	$^\circ\text{CH}$	- $^\circ\text{C}$ -	- CH_3	- CH_2 -	$^\circ\text{CH}$	-ОН
1-этинилцикло-гексанол-1	3330	3210	2118	-	1,58	2,56	4,34

Таблица 3

Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении МТАЭ

Бензин	МТБЭ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добав-ки	с добавкой	прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	прирост ОЧМ
УЗК	3	65,2	68,0	+2,8	61,0	63,5	+2,5
	5	—	68,4	+3,2	—	63,6	+2,6
	7	—	69,0	+3,8	—	63,7	+2,7
	11	—	70,5	+5,3	—	65,2	+4,2
	15	—	73,4	+8,1	—	68,0	+7,0

Таблица 4

Изменение октанового числа бензина УЗК, при добавлении этинилциклогексанола

Бензин	ЭЦГ кол-во, %	Октановое число, ИМ			Октановое число, ММ		
		без добав-ки	с добавкой	прирост ОЧИ	без добавки	с добавкой	прирост ОЧМ
УЗК $\rho=0.7106 \text{ г/см}^3$	3	65,2	68,4	+3,2	61,0	63,6	+2,6
	5	—	70,2	+4,2	—	64,1	+3,1
	7	—	70,5	+5,3	—	65,2	+4,2
	11	—	73,5	+8,3	—	68,2	+7,2
	15	—	75,0	9,8	—	69,9	+8,9

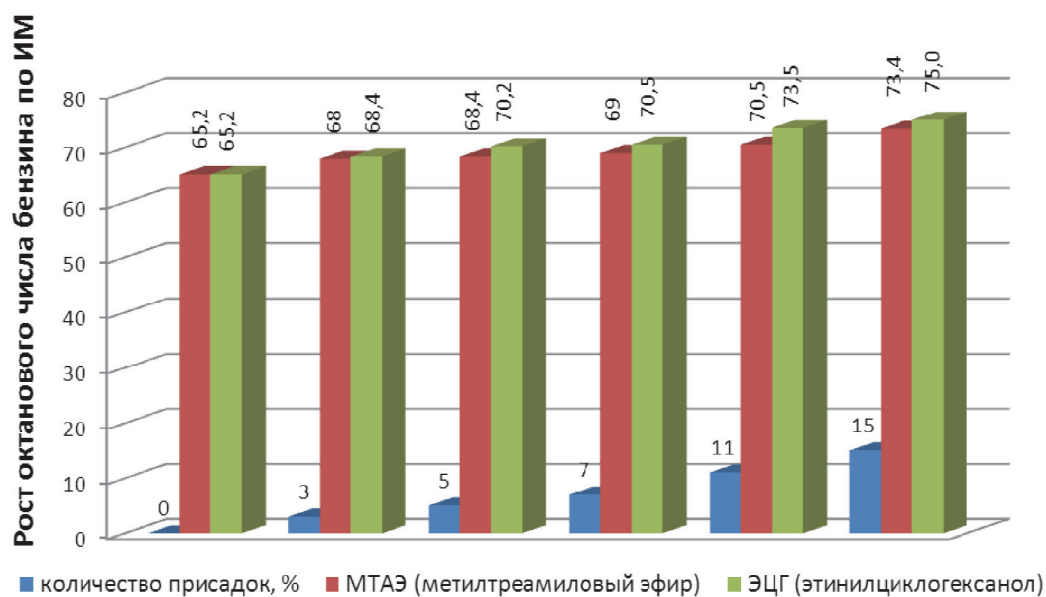


Рис. 1. Изменение октанового числа бензина УЗК при добавлении этинилциклогексанола и МТАЭ по ИМ

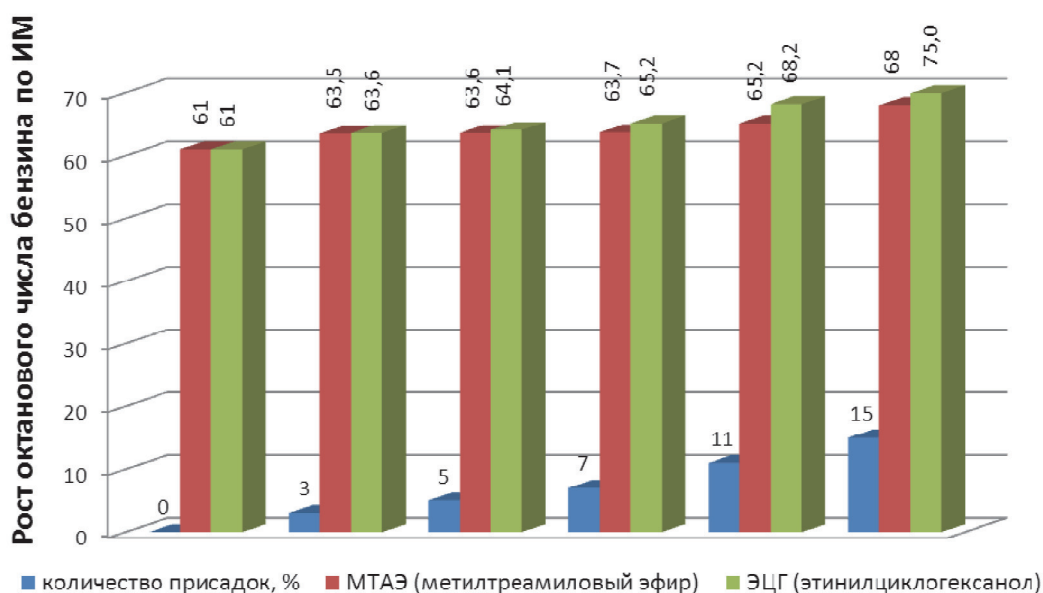


Рис. 2. Изменение октанового числа прямогонного бензина при добавлении этинилциклогексанола и МТАЭ по ММ

Выводы. Впервые исследована антидетонационные свойства третичного циклического ацетиленового спирта. Третичный ацетиленовый спирт этинилциклогексано́л интересен тем, что он как все известные антидетонаторы в составе молекулы имеет третичный алкильный радикал, гидроксильный радикал и ацетиленовую непредельную группу. Поэтому исследование и разработка новых кислородсодержащих присадок повышающих октановое число бензина на основе третичных ацетиленовых спиртов является актуальным в плане инноваций.

Результаты исследования об эффективности метил-трет-амилового эфира и этинилциклогексано́ла показало, что этинилциклогексано́л во всех случаях повышает октановое число бензина УЗК лучше, чем метил-трет-амиловый эфир.

Список литературы

1. Емельянов В.У. Проблемы производства автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. – 2010. – №3. – С. 10–13.
2. Данилов А.М.. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия, 1996. – С. 102–108.
3. Simultaneous enhancement of ethanol supplement 3n gasoline and its quality improvement/ Kiatkittipong Worapon, Thipsunet Piaporn, Goto Shigeo And others // Fuel Process. Technol. – 2009. – 89, № 2. – P.1365–1370.
4. Oxygenated gasoline additives: saturated heat capacities between (227 and 355) K / R. Paramo, M. Zouine, F. Sobron, C. Casanova // J. Chem. And Eng. Date. – 2004. – 49, № 1. – P.58–61.
5. Назаров И.Н. Избранные труды. – М.: Наука, 1961. – 690 с.
6. Ги́лажов Е.Г. Синтез и превращение метакриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов: Дисс. ... канд. хим. наук. – Алматы, 1988. – 147 с.