

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-3-16-23

УДК 621.434: 665.7.038.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И КОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВ

RESEARCH THE EFFECTS OF PROPYLENE OXIDE ON CHEMICAL RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE TO AUTOMOTIVE FUELS

Мирошников Александр Михайлович¹,
д.т.н., профессор, e-mail: alexandr_mirosh@mail.ru
Alexandr M. Miroshnikov², Dr.Sc. in Engineering,
Цыганков Дмитрий Владимирович²,
к.х.н., доцент, e-mail: cygankov.d@inbox.ru
Dmitriy V. Tsygankov², C. Sc. in Chemistry,
Полозова Алена Владимировна²,
магистрант, e-mail: avbashtanova96@mail.ru
Alena V. Polozova², graduate student

¹Обществ с ограниченной ответственностью «Химпром», 650021, Россия, г. Кемерово, ул. 1я Стахановская, 35

¹Company with limited liability «Khimprom», 35 street 1st Stakhanovskaya, Kemerovo, 650021, Russian Federation

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Рассмотрены основные нормативные документы, регламентирующие использование оксигенатных соединений в автомобильных топливах. В качестве эффективного оксигенатного соединения для автомобильного бензина и дизельного топлива предлагается использовать оксид пропилена. По классификации нормативных документов оксид пропилена относится к категории «другие оксигенаты». Для автомобильного бензина можно использовать другие оксигенаты в количестве не более 10%, а для дизельного топлива использование оксигенатов не предусмотрено, но и запрета на их использование тоже нет. Отмечается положительное влияние оксида пропилена на токсичность бензиновых двигателей и дымность дизелей, а также снижение расхода топлива и увеличение мощности. Исследовано влияние оксигенатного соединения – оксида пропилена на химическую стабильность бензина и дизельного топлива, а также на коррозионную активность бензина. Приводятся данные по изменению Рн, оптической плотности и количества оксида пропилена в процессе хранения в бензине и дизельном топливе, которые говорят о том, что оксид пропилена способствует сохранению первоначальных свойств бензина и дизельного топлива, тем самым увеличивая гарантийный срок хранения топлив. Экспериментально установлено, что оксид пропилена снижает коррозионную активность автомобильных бензинов, а этанол, напротив, ее увеличивает.

Ключевые слова: оксигенаты, оксид пропилена, химическая стабильность, коррозионная активность.

Abstract:

The main regulatory documents governing the use of oxygenate compounds in automotive fuels are considered. It is proposed to use propylene oxide as an effective oxygenate compound for motor gasoline and diesel fuel. According to the classification of regulatory documents, propylene oxide falls into the category of “other oxygenates”. For gasoline, you can use other oxygenates in an amount of not more than 10%, and for diesel fuel the use

of oxygenates is not provided, but there is no ban on their use either. There is a positive effect of propylene oxide on the toxicity of gasoline engines and the smoke of diesel engines, as well as a reduction in fuel consumption and an increase in power. The effect of an oxygenate compound, propylene oxide, on the chemical stability of gasoline and diesel fuel, as well as on the corrosivity of gasoline, was studied. The data on the change in P_n , optical density and the amount of propylene oxide during storage in gasoline and diesel fuel, which suggest that propylene oxide helps preserve the original properties of gasoline and diesel fuel, and thereby increases the warranty period of storage of fuels. It was established experimentally that propylene oxide reduces the corrosiveness of motor gasoline, and ethanol, on the contrary, increases it.

Key words: *oxygenates, propylene oxide, chemical stability, corrosivity.*

В настоящее время возрастает интерес к использованию кислородсодержащих (оксигенатных) присадок и добавок к автомобильному бензину. Это обусловлено тем, что эти соединения способствуют повышению октановых чисел и в то же время снижают токсичность отработавших газов автомобильных двигателей по СО и СН. Впервые в России законодательно закрепили введение оксигенатов принятием ГОСТ Р 51866 – 2002 «Бензин неэтилированный» [1,2], соответствующий европейской нормам ЕН 228 – 99, который впервые предусматривает 2,7%-ую в пересчете на кислород добавку оксигенатов ограниченного перечня, но с дополнением «другие оксигенаты». Впоследствии появился «Технический регламент РФ 2008 г.» [3] и «Технический регламент таможенного союза 2011 г.» [4]. Эти документы декларируют использование тех же оксигенатов, что и ГОСТ Р 51866 – 2002, за исключением использования метанола и практически полностью запрещают использование всех других октаноповышающих присадок. Все это дало толчок к поиску других оксигенатов.

В качестве другого оксигената можно использовать оксид пропилена. Оксид пропилена (ОП) – это простой циклический эфир с температурой кипения 34,2С° и плотностью 831,3 кг/м³ при 20С°. ОП является сырьем для широкого спектра химической продукции. Так, из него получают пропиленгликоль, который используется при производстве антифризов и антиобледенителей для самолетов и автомобилей, олигомеры, которые используют при производстве лапоров и полиуретанов, а также полимеры и сополимеры, которые идут для изготовления ПАВ для различных шампуней и моющих средств. Мы использовали ОП в составе спиртовой добавки к автомобильному бензину. Данная композиция обеспечивает рост октанового числа и значительное снижение токсичности отработавших газов по СО и СН [5].

Один из недостатков традиционных оксигенатов – это их ограниченное растворение в углеводородах. Так, если эти соединения в автомобильном бензине растворяются удовлетворительно, то в дизельном топливе практически не растворяются. В этом плане ОП оказался исключением, поскольку он в любых соотношениях растворяется в дизельном топливе. Этот факт позволил испытать ОП в качестве присадки к дизельному топливу. В результате было установлено значительное снижение

дымности дизеля, увеличение мощности и снижение расхода топлива [6, 7]. При этом как для бензина, так и для дизельного топлива изменение физико-химических показателей оказалось незначительным.

ОП обладает очень хорошим моющим эффектом и способен смывать отложения в системе питания и двигателе. Снижение токсичности и дымности на фоне снижения расхода топлива ряд авторов как раз и объясняют моющим эффектом присадок [8, 9], мы же считаем, что причины снижения токсичности и дымности объясняются не только с позиции моющего эффекта присадки.

Сохранение первоначальных качеств топлива на возможно более длительный срок в процессе транспортирования, хранения и использования зависит от физической и химической стабильности. Первоначальные качества автомобильных топлив, а особенно бензина постепенно ухудшаются вследствие происходящих в них физико-химических процессов. В эксплуатационных условиях автомобильное топливо подвергается воздействию внешних факторов, таких как кислород воздуха, нестабильная температура, частое перемешивание при перекачивании и транспортировании, загрязнение влагой и механическими примесями, что приводит к ухудшению его фракционного и химического состава. Физическую стабильность топлива оценивают и контролируют периодически, проверяя плотность, давление насыщенных паров и фракционный состав. Под физической стабильностью понимается способность топлива сохранять свой фракционный состав и однородность. Наиболее глубокие изменения свойств топлива могут произойти от испарения легких фракций и выпадения кристаллов высокоплавких фракций.

Под химической стабильностью топлива понимают его способность длительное время сохранять без изменений свой химический состав. В условиях длительного хранения сернистые, кислородные, азотные соединения могут вступать в реакции окисления и полимеризации, вызывая изменение эксплуатационных свойств топлив. Химическая стабильность зависит от состава и строения углеводородов. Процесс окисления углеводородов топлива автокаталитический, т. к. продукты окисления сами являются катализаторами. Объясняется это тем, что наряду с конечными продуктами

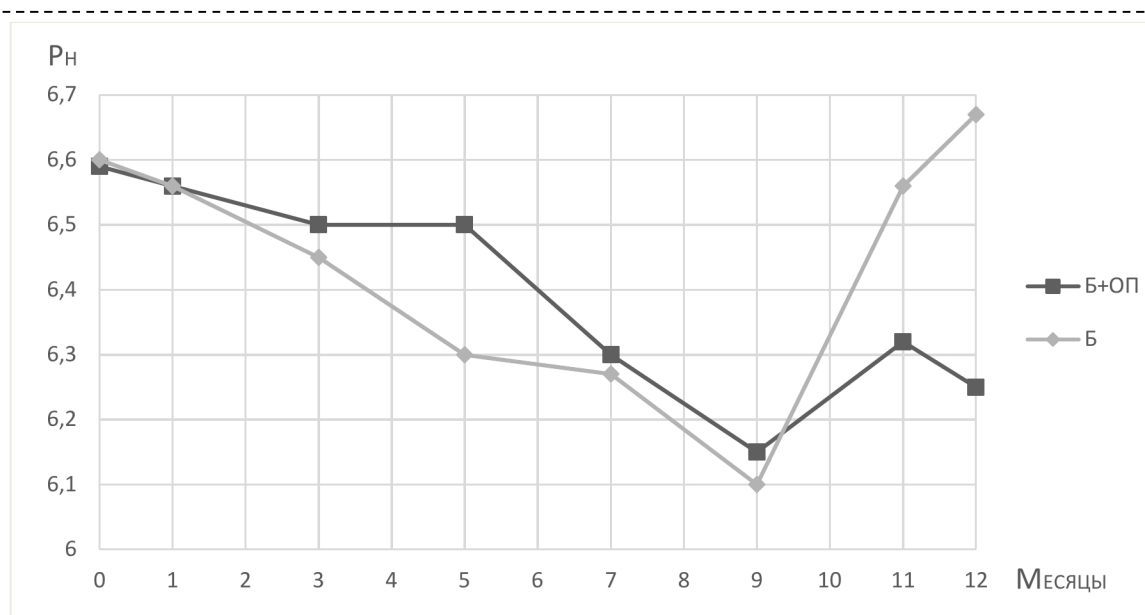


Рис. 1. P_n водной вытяжки бензина в процессе хранения
Fig. 1. P_n water extract gasoline during storage

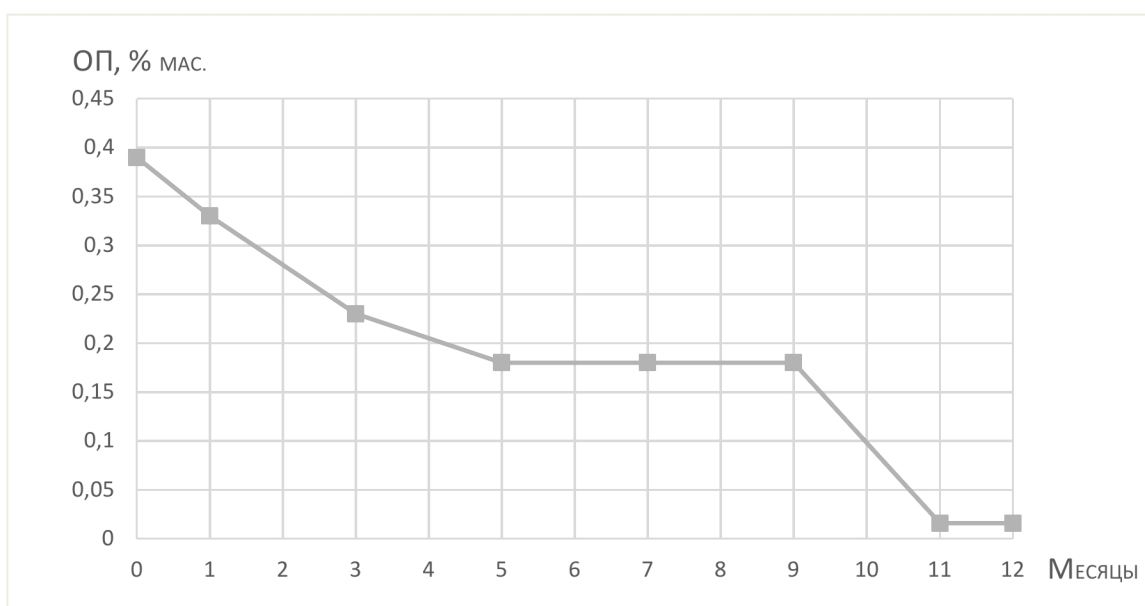


Рис. 2. Процентное содержание оксида пропилена в бензине в процессе хранения
Fig. 2. The percentage of propylene oxide in gasoline during storage

происходит образование промежуточных нестойких соединений, разлагающихся с выделением энергии, достаточной для продолжения реакции окисления. С увеличением молекулярной массы углеводородов склонность их к окислению падает, а к полимеризации возрастает. Для химической стабилизации топлива добавляют присадки-ингибиторы, которые замедляют окислительные процессы [10]. Широко используемые в доперестроечный период отечественные разработки антиоксидантов в связи с более строгими требованиями советских стандартов по времени индукции бензинов в

настоящее время свелись к преимущественному применению марок Агидол-1 и Агидол 12 [11]. Поскольку ОП является органическим основанием, то мы предположили, что он может замедлять окислительные процессы в топливе, обеспечивая тем самым химическую стабилизацию.

Для подтверждения этого было проведено исследование, в результате которого прямогонный бензин хранили в присутствии ОП и без него в течение двух лет и при этом раз в год контролировали содержание ОП, кислотность среды и цвет.

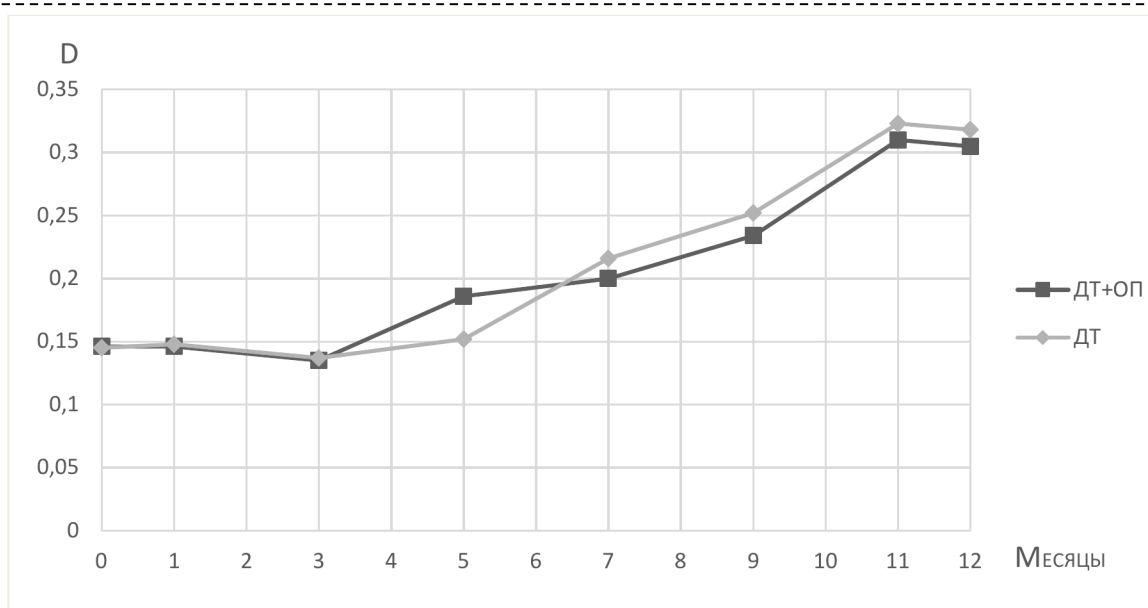


Рис. 3. Изменение оптической плотности при хранении дизельного топлива
 Fig. 3. The change in optical density during storage of diesel fuel

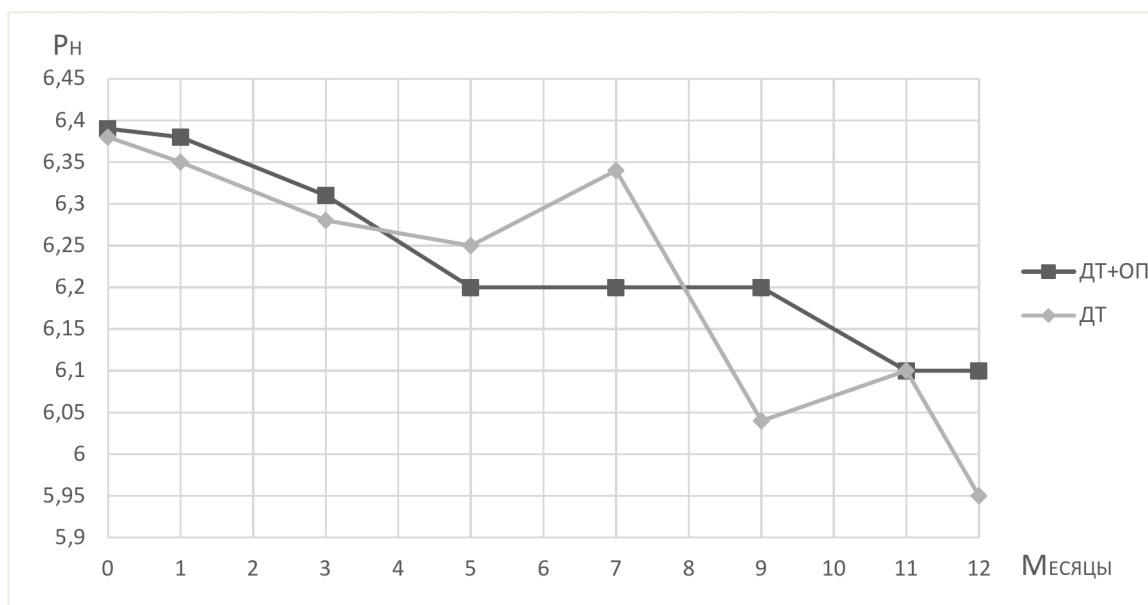


Рис. 4. PH водной вытяжки дизельного топлива в процессе хранения
 Fig. 4. P_n aqueous extract of diesel fuel during storage

Хранение происходило при комнатной температуре и рассеянном освещении в стекле. В результате был выявлен стабилизирующий эффект ОП, который заключается в том, что, во-первых, в присутствии ОП кислотность среды ниже; во-вторых, показатели цвета с течением времени меняются, причем в присутствии ОП эти изменения меньше; в третьих, ОП с течением времени расходуется (за два года примерно на 0,1%) [5]. Аналогичные результаты были получены по дизельному топливу [6].

Для того чтобы отследить динамику изменения

кислотности и концентрации ОП в топливе, было проведено еще одно исследование, в ходе которого в течение года хранения каждый месяц или раз в два месяца измерялись уровень PH и концентрация ОП в бензине и дизельном топливе. Результаты представлены на рисунках 1–5.

Таким образом, можно сделать вывод, что оксид пропилена улучшает химическую стабильность как бензина, так и дизельного топлива.

Основной оксигенат – это этиловый спирт. Он обладает одним существенным недостатком – это

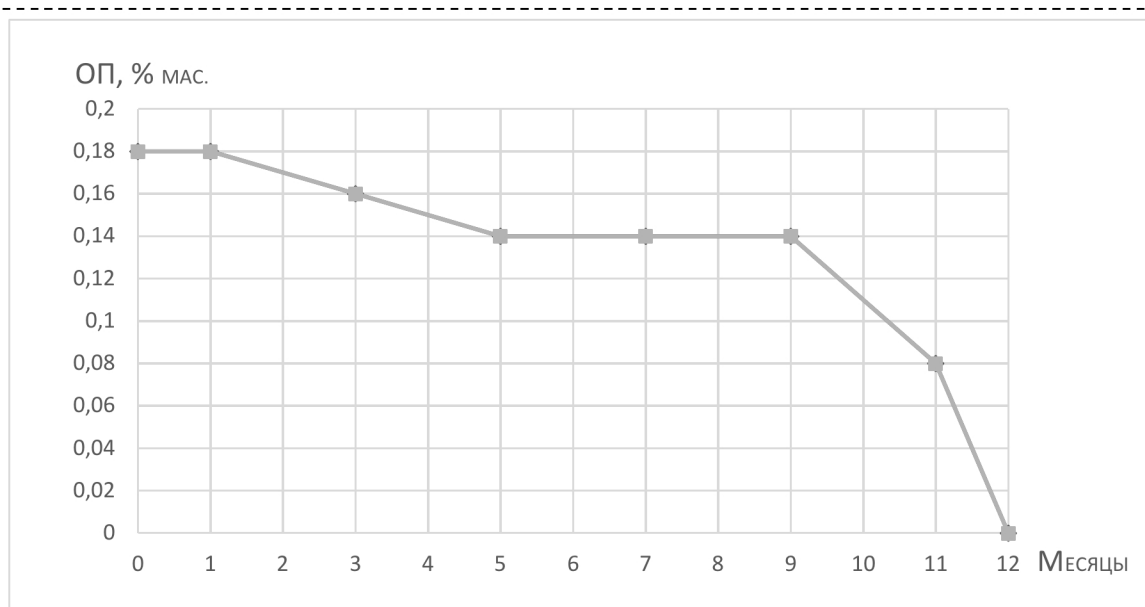
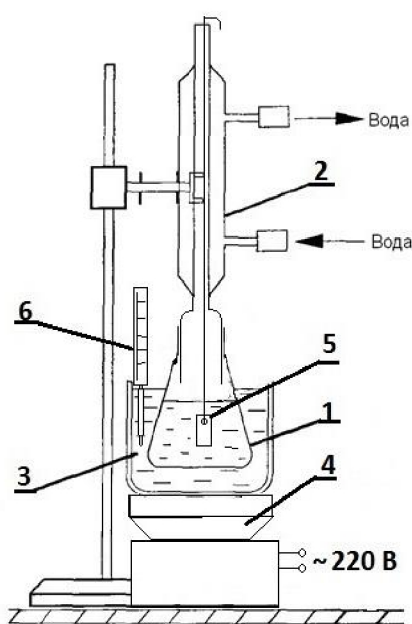


Рис. 5. Процентное содержания оксида пропилена в дизельном в процессе хранения
Fig. 5. Percentage of propylene oxide in diesel during storage



1 – коническая колба с испытуемым топливом; 2 – обратный холодильник;
3 – водяная баня; 4 – электрическая плитка; 5 – стальная пластинка;
6 – термометр.

Рис. 6. Установка для определения наличия активной серы.
Fig. 6. Installation to determine the presence of active sulfur.

его коррозионная активность. Наличие в спирте полярной гидроксильной группы обуславливает его более высокую химическую активность по сравнению с эфирами и традиционными топливами. Этанол в присутствии воды обладает высокой электропроводностью и поэтому способствует электрохимической коррозии металлов [12, 13, 14]. Другой

широко используемый оксигенат – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), по мнению ряда авторов, тоже оказывает коррозионное действие на металлические емкости при хранении [15].

Предполагается, что если ОП улучшает химическую стабильность топлива, то он будет также влиять и на коррозионную активность топлива. Было проведено исследование влияния оксида пропилена на коррозионную активность автомобильных бензинов. Для проведения исследования использовался товарный бензин АИ-92. Поскольку товарный бензин мог содержать присадки, вступающие в реакцию с ОП, то для надежности испытания повторили на прямогонном бензине. Для более объективной характеристики коррозионных процессов испытания провели также и для этилового спирта (С2).

Исходя из того, что в рамках исследований проводились сравнительные испытания (бензина без присадки и бензина с присадкой), главным фактором являлись одинаковые условия проведения испытания. За основу был взят метод определения коррозионной активности в условиях конденсации воды (ГОСТ 18597-73) и установка, предназначенная для определения коррозионного воздействия на медную пластинку (ГОСТ 32329-2013).

Сущность метода заключается в том, что подготовленная (отшлифованная и промытая в спиртобензольном растворе) перед испытанием стальная

Таблица 1. Результаты испытаний на коррозионную активность товарного бензина АИ-92 без присадки и с присадками оксида пропилена и этилового спирта

Table. 1. The test results on the corrosivity of commercial gasoline AI-92 without additives and with additives propylene oxide and ethyl alcohol

	Без присадки	С присадкой ОП 5%	С присадкой С2 5%
Масса перед испытанием (m_1), г	12,1785	12,1412	11,9729
Масса после испытания (m_2), г	12,1778	12,1410	11,9720
Потеря массы (Δm), г	0,0007	0,0002	0,0009
Площадь пластинки, m^2	0,00182265		
Потеря массы на площадь ($\Delta m/S$), г/ m^2	0,3841	0,1097	0,4938

Таблица 2. Результаты испытаний на коррозионную активность прямогонного бензина без присадки и с присадкой оксида пропилена

Table. 2. The test results on the corrosivity of straight-run gasoline without additives and with the additive propylene oxide

	Без присадки	С присадкой ОП 5%
Масса перед испытанием (m_1), г	12,0882	12,1077
Масса после испытания (m_2), г	12,0872	12,1071
Потеря массы (Δm), г	0,0010	0,0006
Площадь пластинки, m^2	0,00182265	
Потеря массы на площадь ($\Delta m/S$), г/ m^2	0,5487	0,3292

(Ст3) пластинка 5 взвешивается на весах с точностью измерения в четвертом знаке и погрешностью измерения 0,0002 г. Сразу после взвешивания пластинка помещается в колбу 1 с испытуемым топливом в объеме 100 мл и добавленными к нему 20 мл воды так, чтобы пластинка была полностью погружена в топливо, но не касалась воды, осевшей на дне колбы. Сразу после погружения пластинка начинает нагреваться на водяной бане 3 до 60°C. Контроль температуры осуществляется при помощи термометра 6, помещенного в водяную баню. Испаряющееся топливо конденсируется в обратном водяном холодильнике 2 и возвращается в

колбу 1. В таком режиме испытание проводится в течении 4-х часов, после чего пластинка вынимается из колбы, остужается до комнатной температуры, промывается в спиртобензольной смеси и взвешивается. Далее высчитывается потеря массы пластинки, отнесенная к площади поверхности пластинки.

Площадь пластинки согласно вычислениям составила 0,00182265 m^2 . Взвешивания производились на весах OHAUS Pioneer PA214C. Результаты представлены в таблице 1 и 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 51866 – 2002 (ЕН 228-99) Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. Дата введения 2002-07-01.
2. Капустин В.Н. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. –М.: КолосС, 2008. – 232.: ил.
3. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденный постановлением Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. N 118 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2008, N 9, ст. 854).
4. Технический регламент таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту (с изменениями на 2 декабря 2015 года)», утвержденный Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года №826.

5. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину, патент РФ №2349629 МПК C10L1/18/ А.М. Мирошников, Д.В. Цыганков, А.Р. Часовщиков; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет». – 2007111098/04; заявл. 26.03.2007; опубл.20.03.2009, бюлл. 8.
6. Многофункциональная присадка к дизельному топливу, патент РФ №2461605 МПК C10L1/18/ А.М. Мирошников, Д.В. Цыганков, И. Б. Текутьев; заявитель и патентообладатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева». – 2011114173/04; заявл. 11.04.2011; опубл.20.09.2012, бюлл. №2.
7. Цыганков Д.В. Исследование оксигенатной присадки к дизельному топливу / Д.В. Цыганков, Н.А. Андреева, Д.В. Зиневич, В.А. Исаев // Сборник материалов V Всероссийской, 58 научно-практической конференции молодых ученых «Россия молодая», 16-19 апреля 2013 г. В 2 т. Т. 1; КузГТУ. – Кемерово 2013. – с. 214–217.
8. Нигматуллина Л.А. Уменьшение загрязнения окружающей среды в России и за рубежом с применением присадок к топливам / Л. А. Нигматуллина, А. А. Подгорнов, С. В. Селезнев // Научный вестник УВАУ ГА(И). 2016. Т. 8. С. 24–27.
9. Джамалов А.А. Улучшение эколого-эксплуатационных свойств автомобильных топлив / А.А. Джамалов, К. Хусейнов, А.Ш. Хаитов, А.Л. Бердиев, М.Г. Холов // Вестник Таджикского технического университета. 2011. Т. 2. № -2. С. 44–50.
10. Groysman A. Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. Springer, 2014. – XIX. – 297 p.
11. Буза А.О. Обзор Российских и зарубежных антиокислительных присадок для моторных топлив / Сборник: WORLD SCIENCE: PROBLEMS AND INNOVATIONS // Сборник статей XV Международной научно-практической конференции: в 4 частях. 2017. С. 48–51.
12. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник. – 3-е изд., доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.: ил.
13. Химмотология горюче – смазочных материалов. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Гришин В.В. НПИКЦ, 2007 – 488 л.
14. Данилов А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) / А. М. Данилов // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179.
15. Oil&Gas J. 2003. V. 101. №24. P. 40–41.

REFERENCES

1. GOST R 51866 – 2002 (EN 228-99) Topliva motornye. Benzin nejetilirovannyj. Tehnicheskie uslovija. Data vvedenija 2002-07-01.
2. Kapustin V.N. Neftjanye i al'ternativnye topliva s prisadkami i dobavkami. –М.: KolosS, 2008. – 232.: ил.
3. Tehniceskij reglament «O trebovanijah k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlja reaktivnyh dvigatelej i topochnomu mazutu», utverzhdenyj postanovleniem Pravitel'stva Rossijskoj Federacii ot 27 fevralja 2008 g. N 118 (Sobranie zakonodatel'stva Rossijskoj Federacii, 2008, N 9, st. 854).
4. Tehniceskij reglament tamozhennogo sojuza «O trebovanijah k avtomobil'nomu i aviacionnomu benzinu, dizel'nomu i sudovomu toplivu, toplivu dlja reaktivnyh dvigatelej i mazutu (s izmenenijami na 2 dekabnja 2015 goda)», utverzhdenyj Resheniem Komissii Tamozhennogo sojuza ot 18 oktjabnja 2011 goda №826.
5. Mnogofunkcional'naja dobavka k avtomobil'nomu benzinu, patent RF №2349629 MPK S10L1/18/ А.М. Мирошников, Д.В. Цыганков, А.Р. Часовщиков; заявитель и патентообладатель Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija «Kuzbasskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet». – 2007111098/04; zajavl. 26.03.2007; opubl.20.03.2009, bjull. 8.
6. Mnogofunkcional'naja prisadka k dizel'nomu toplivu, patent RF №2461605 MPK S10L1/18/ А.М. Мирошников, Д.В. Цыганков, И.Б. Текутьев; заявитель и патентообладатель Federal'noe gosudarstvennoe bju-dzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija «Kuzbasskij gosudarstvennyj

tehnicheskij universitet im. T. F. Gorbacheva». – 2011114173/04; zayavl. 11.04.2011; opubl.20.09.2012, bjull. №2

7. Cygankov D.V. Issledovanie oksigenatnoj prisadki k dizel'nomu toplivu / D. V. Cygankov, N.A. Andreeva, D.V. Zinevich, V.A. Isaev // Sbornik materialov V Vserossijskoj, 58 nauchno-prakticheskoj konferencii molodyh uchenyh «Rossija molodaja», 16-19 aprelja 2013 g. V 2 t. T. 1; KuzGTU. – Kemerovo 2013. – s. 21 –217.

8. Nigmatullina L. A. Umen'shenie zagryaznenija okruzhajushhej sredy v Rossii i za rubezhom s primeneniem prisadok k toplivam / L.A. Nigmatullina, A.A. Podgornov, S.V. Seleznev // Nauchnyj vestnik UVAU GA(I). 2016. T. 8. S. 24–27.

9. Dzhamalov A.A. Uluchshenie jekologo-jekspluacionnyh svojstv avtomobil'nyh topliv / A.A. Dzhamalov, K. Husejnov, A.Sh. Haitov, A.L. Berdiev, M.G. Holov // Vestnik Tadzhijskogo tehničeskogo universiteta. 2011. T. 2. № -2. S. 44–50.

10. Groysman A. Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. Springer, 2014. – XIX. – 297 p.

11. Buza A.O. Obzor Rossijskih i zarubezhnyh antiokislitel'nyh prisadok dlja motornyh topliv / Sbornik: WORLD SCIENCE: PROBLEMS AND INNOVATIONS // Sbornik statej XV Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii: v 4 chastjah. 2017. S. 48–51.

12. Danilov A.M. Primenenie prisadok v toplivah: Spravochnik. – 3-e izd., dop. – SPb.: HIMIZDAT, 2010. – 368 s.: il.

13. Himmotologija gorjuče – smazočnyh materialov. Safonov A.S., Ushakov A.I., Grishin V.V. NPIKC, 2007 – 488 l.

14. Danilov A.M. Razvitie issledovanij v oblasti prisadok k toplivam (obzor) / A.M. Danilov // Neftehimija. 2015. T. 55. № 3. S. 179.

15. Oil&Gas J. 2003. V. 101. №24. R. 40–41.

Поступило в редакцию 22.03.2019

Received 22 March 2019