

***трет*-БУТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ДИОЛОВ КАК ОКСИГЕНАТНЫЕ ДОБАВКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ. ЧАСТЬ I: ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ**

© 2023 г. В. О. Самойлов¹, Т. И. Столоногова², Д. Н. Рамазанов¹, Е. В. Тюрина²,
В. А. Лаврентьев^{1*}, Ю. И. Порукова¹, Е. А. Чернышева², В. М. Капустин²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: lavrentev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 8 декабря 2022 г.

После доработки 9 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Исследование посвящено рассмотрению применения соединений класса (*трет*-бутокси) алканолов (неполных простых *трет*-бутиловых эфиров многоатомных спиртов), в молекулярной структуре которых присутствуют вицинальные *трет*-бутокси- и гидроксильная группы, в качестве оксигенатных добавок к автомобильным бензинам. Простые моно-*трет*-бутиловые эфиры пропиленгликоля (ТБЭП) были получены прямым кислотнo-каталитическим алкилированием диола *трет*-бутанолом; ди-*трет*-бутиловые эфиры глицерина (ди-ТБЭГ) – алкилированием эпихлоргидрина. Установлено, что добавление ТБЭП и ди-ТБЭГ в базовый автомобильный бензин повышают его детонационную стойкость: средние октановые числа смешения по исследовательскому/моторному методам для ТБЭП и ди-ТБЭГ составляли 120/111 и 124/104 единиц соответственно. Охарактеризовано влияние добавок эфиров на свойства этанолсодержащего базового бензина. Описан эффект депрессии температуры помутнения (низкотемпературной фазовой стабилизации) этанолсодержащих бензинов при добавлении *трет*-бутиловых эфиров полиолов и показан положительный синергетический эффект от совместного вовлечения эфиров в смеси с этиловым спиртом.

Ключевые слова: гликоли, глицерин, простые эфиры, спирты, оксигенаты, бензин, октаноповышающие добавки, октановое число

DOI: 10.31857/S0028242123020065, **EDN:** HKDWGN

В рамках общемировой тенденции декарбонизации экономики одним из главных направлений развития технологий «зеленой» энергетики является развитие производства компонентов моторных топлив из возобновляемого сырья. В качестве общепризнанных примеров успешной реализации подобных проектов следует упомянуть производство биоэтанола и биодизельного топлива первого поколения на основе метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), получивших широкое развитие в США, Бразилии и странах Европы в начале 20 в. Вместе с тем, ввиду очевидных недостатков указанных технологий (конкуренция с биомассой пищевого назначения, неоднозначная экономическая

целесообразность, высокая удельная углеродоемкость) усилия исследователей направлены на поиск новых путей преобразования компонентов возобновляемого сырья в компоненты биотоплив.

Одно из наиболее перспективных направлений конверсии компонентов биомассы – получение на ее основе диолов (полиолов), основными из которых являются глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль и бутандиолы.

Биоглицерин, являющийся отходом крупнотоннажного биодизельного топлива, в настоящее время выступает как сырье для производства возобновляемого пропиленгликоля в процессе гидрогенолиза

[1]. Глицерин, этиленгликоль и пропиленгликоль могут быть получены и в процессе каталитического гидрогенолиза углеводов, варианты которого известны уже порядка 100 лет [2]. Бутандиол-1,4 и бутандиол-2,3 с успехом могут быть получены ферментацией углеводсодержащего сырья [3, 4].

Для многоатомных спиртов одним из направлений превращения является получение оксигенатных добавок к топливам. В работах прошлых лет в качестве таких потенциальных добавок к автомобильным бензинам были исследованы:

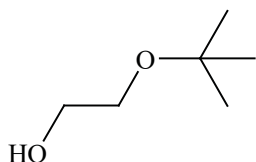
– циклические кетали, образованные конденсацией полиолов с кетонами: глицерин–ацетон [5–8]; глицерин–метилэтилкетон, метилизобутилкетон [9]; этиленгликоль–ацетон [9]; пропиленгликоль–ацетон и 2,3-бутандиол–метилэтилкетон [10];

– простые эфиры, образованные алкилированием полиолов спиртами или олефинами: изопропиловые и втор-бутиловые эфиры глицерина [11], трет-бутиловые эфиры глицерина [12], моноизопропиловый эфир пропиленгликоля и моно-втор-бутиловый эфир 2,3-бутандиола [10];

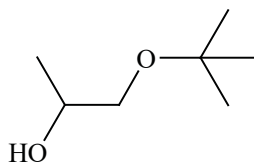
– смешанные соединения – метиловый, изопропиловый и трет-бутиловый эфиры золькетала (циклического кетала глицерина и ацетона) [9].

С точки зрения повышения детонационной стойкости наибольшей эффективностью среди

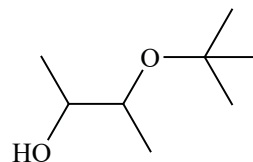
вышеперечисленных простых эфиров диолов и глицерина обладали ди- и три-трет-бутиловые эфиры глицерина (ТБЭГ): октановое число смешения по исследовательскому/моторному методу (ОЧИс/ОЧМс) составляло около 135/117 единиц; при этом применение этой добавки было сопряжено с проблемой ее низкой летучести, обусловленной высокой температурой кипения (213°C) [9]. Вместе с тем, исходя из молекулярной структуры ТБЭГ, можно предположить, что эффективность действия обусловлена наличием в составе молекулы сразу двух групп, традиционно полагаемых «носителями» детонационной стойкости – трет-бутилового заместителя и свободной гидроксигруппы. Одно из решений задачи получения соединений, имеющих температуру кипения и летучесть, адекватную автомобильным бензинам, и при этом содержащих в молекулярной структуре как трет-бутильную, так и гидроксильную группы, состоит в получении моно-трет-бутиловых эфиров двухатомных спиртов. Примерами таких соединений являются моно-трет-бутиловые эфиры этиленгликоля, пропиленгликоля и 2,3-бутандиола, каждый из которых является потенциально возобновляемым веществом. Ниже приведены простые трет-бутиловые моноэфиры возобновляемых диолов:



2-(трет-Бутокси)-этан-1-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
этиленгликоля, ТБЭЭ)



2-(трет-Бутокси)-пропан-2-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
пропиленгликоля, ТБЭП)



2-(трет-Бутокси)-бутан-2-ол
(моно-трет-бутиловый эфир
2,3-бутандиола, ТБЭБ)

Целесообразность исследования этих соединений в качестве оксигенатных компонентов бензинов обусловлена двумя факторами. Во-первых, несмотря на широкую известность как спиртов (метанол, этанол, спирты C₃–C₄), так и трет-бутиловых эфиров (метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир), используемых в качестве оксигенатных

добавок к автобензинам, влияние на детонационную стойкость соединений группы вицинальных (трет-бутокси)алканолов, к которым принадлежат как ТБЭГ, так и вышеуказанные соединения, практически не описано. Во-вторых, простые эфиры гликолей и глицерина известны как гидротропы – соединения, способствующие солюбилизации липофильных веществ в водных средах за счет соб-

ственной амфифильности [13, 14]. Это позволяет предположить, что добавление таких соединений к автобензинам может влиять не только на детонационную стойкость, но и решать задачу низкотемпературной фазовой стабилизации (снижения температуры помутнения) этанолсодержащих бензинов. Подобный эффект для ряда производных многоатомных спиртов кратко описан для циклических кеталей этиленгликоля и глицерина [15].

Цель настоящего исследования – установление влияния добавок моно-*трет*-бутиловых эфиров пропиленгликоля (ТБЭП) и ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина (ди-ТБЭГ) на основные физико-химические свойства автомобильных бензинов. Указанные соединения были охарактеризованы как индивидуальные вещества по ряду физико-химических свойств (плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость, удельная теплота сгорания). Было описано влияние добавок эфиров (в концентрациях от 1 до 10 об. %) на свойства базового автомобильного бензина: плотность, фракционный состав, давление насыщенных паров, концентрация фактических смол, ОЧИ, ОЧМ. Отдельно рассмотрен вопрос о влиянии добавок *трет*-бутиловых эфиров на детонационную стойкость и низкотемпературную фазовую стабильность этанолсодержащего базового бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Пропандиол-1,2 (ч.), *трет*-бутанол (ч.д.а.), серная кислота (х.ч., 95.6%) и едкий натр (ч.) (фирмы «Компонент-Реактив», Москва, РФ) были использованы для синтеза *трет*-бутиловых эфиров диолов без дополнительной очистки.

Компоненты базовых бензинов

Понятие «базовый бензин» означает, что данный бензин приближен по своему составу к тому бензину, который вырабатывается на производстве до введения в него присадок.

Для приготовления базовых бензинов использовали следующие компоненты: прямогонный бензин АО «ТАНЕКО», стабильный риформат ЗАО «РНПК», легкий бензин каталитиче-

ского крекинга (ЛБКК) АО «Газпромнефть-МНПЗ», тяжелый бензин каталитического крекинга (ТБКК) АО «Газпромнефть-МНПЗ», алкилат ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», изомеризат ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез».

Базовый бензин для испытания добавок эфиров и составных добавок «этанол + эфир» содержал (в об. %) следующие компоненты: прямогонный бензин – 4.5, риформат – 46.5, ЛБКК – 10.0, ТБКК – 6.0, алкилат – 17.0, изомеризат – 16.0. Для приготовления этанолсодержащего базового бензина использовали этанол (х.ч., Химмед, Москва, РФ). Базовый бензин приготовили двумя отдельными партиями, качество которых различалось ввиду колебания содержания отдельных компонентов.

Перед использованием этанола фактическое содержание воды определяли по плотности, измеренной в соответствии с ГОСТ 57037-2016.

Методики определения физико-химических свойств бензиновых смесей

Перечень методик определения физико-химических свойств бензиновых смесей с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 1.

Октановые числа смешения по исследовательскому (ОЧИс) и моторному методу (ОЧМс) были рассчитаны исходя из предположения об аддитивном изменении ОЧ в зависимости от объемной концентрации добавки. Дорожное октановое число рассчитывали, как среднее арифметическое между ОЧИ и ОЧМ.

Синтез *трет*-бутиловых эфиров многоатомных спиртов

Синтез моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносили *трет*-бутиловый спирт и пропиленгликоль в мольном соотношении 1.25:1. Добавляли серную кислоту с концентрацией 95.6% в количестве 5 мас. % на диол. Смесь перемешивали при нагревании до 60–55°C на водяной бане в течение 36 ч. По окончании указанного времени смесь остужали при комнатной температуре, после чего нейтрализовали кислоту трехкратным мольным избытком едкого натра (в виде 10% водного раствора). *трет*-Бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на

Таблица 1. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ Р 51069-97/ASTM D 4052	Вибрационный плотномер ВИР-2МР
Фракционный состав	ГОСТ 2177-99/ASTM D 86	Аппарат определения фракционного состава ISL-PMD 110
Давление насыщенных паров	ГОСТ Р EN 13016-1-2013/ASTM D 6378	Аппарат определения давления насыщенных паров MINIVAP VPXpert
Октановое число (исследовательский метод)	ГОСТ Р 52947-2008/ASTM D 2700-08	Установка УИТ-85М
Октановое число (моторный метод)	ГОСТ Р 52946-2008/ASTM D 2699-08	Установка УИТ-85М
Концентрация фактических смол	ГОСТ 1567-97/ASTM D 381	Прибор для определения фактических смол ТОС-ЛАБ-02
Температура помутнения	ГОСТ 5066-2018/ASTM D 2500-17a	Прибор для определения низкотемпературных свойств АТЗ-70-ПХП
Удельная теплота сгорания	ASTM D4809	Бомбовый калориметр ИКА С200
Кинематическая вязкость	ГОСТ 33-2016 ASTM D 445	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4

ротационном испарителе (температура бани 40°C, остаточное давление 2.7 кПа, или 20 мм рт. ст.). Остаток разделяли ректификацией при атмосферном давлении с использованием лабораторной насадочной колонки и выделением целевой фракции (выход 40–42%), обогащенной моно-трет-бутиловым эфиром диола ($T_{\text{кип}} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$). По данным ГЖХ фракция, содержала 94.2% целевых моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля (2-трет-бутоксипропан-1-ола и 1-трет-бутоксипропан-2-ола).

Синтез 1,3-ди-трет-бутилового эфира глицерина. Синтетический 1,3-ди-трет-бутиловый эфир глицерина был получен из эпихлоргидрина и трет-бутанола в соответствии с методикой, описанной нами ранее [9].

Хроматографический анализ полученных образцов трет-бутиловых эфиров был проведен на хроматографе Кристаллюкс-4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (колонка Supelcowax-10 30 м×0.32 мм, газ-носитель – гелий).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства и химический состав образцов моно-трет-бутиловых эфиров диолов

Ввиду простоты процесса и высокого выхода для получения образцов моно-трет-бутиловых

эфиров пропиленгликоля был выбран способ прямого алкилирования гликолей трет-бутиловым спиртом (ТБС) как наиболее удобный для реализации в лабораторных условиях. Исходя из стехиометрии реакции, избыток ТБС, равный в каталитическом синтезе 1.25 в расчете на диол, теоретически должен способствовать селективному образованию моноэфира. Фактически имело место образование побочного ди-трет-бутилового эфира – в выделенных ректификацией при атмосферном давлении образцах моноэфира в качестве примесей были обнаружены как диэфир, так и свободный диол (табл. 2). При алкилировании пропиленгликоля преобладающим изомером был 1-моноэфир, селективность по которому составляла 92–93%.

ТБЭП представляет собой прозрачные жидкости с характерным эфирным запахом и температу-

Таблица 2. Компонентный состав синтетических образцов моно-трет-бутиловых эфиров пропиленгликоля согласно данным ГЖХ

Компонент	Массовая доля, %
2-Моноэфир ^а	6.7
1-Моноэфир ^б	87.5
Диэфир	3.9
Диол	2.0

^а Терминальное расположение гидроксильной группы.

^б Терминальное расположение эфирной группы.

Таблица 3. Основные физико-химические свойства синтетических образцов трет-бутиловых моноэфиров возобновляемых диолов

Показатель	Вещество	
	ТБЭП	ди-ТБЭГ ^а
Брутто-формула	$C_7H_{16}O_2$	$C_{11}H_{24}O_3$
Молекулярная масса, г/моль	132	204
Массовая доля кислорода, %	24.24	23.53
Плотность при 20°C, кг/м ³	879.7	912.9
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	5.2	8.4
Температура начала кристаллизации, °C	–60	–60
Температура кипения, °C	151–153	213–214
Удельная теплота сгорания (низшая), кДж/кг	33253	31464

^а Данные, получены ранее [9].

Таблица 4. Значения плотности, концентрации фактических смол, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода в бензинах с добавками ТБЭП

Показатель	Концентрация добавки, об. %.					
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Плотность при 20°C, кг/м ³	746.0	746.7	744.2	750.6	750.9	755.0
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.3	0.7	1.2	2.5	3.6	4.7
Давление насыщенных паров, кПа	ASVP	39.9	39.7	39.4	39.0	38.7
	DVPE	34.8	34.5	34.0	33.7	33.2
Массовая доля кислорода, %	0	0.24	0.61	1.21	1.82	2.42

рой кипения 151–153°C (табл. 3). При охлаждении образцов эфиров признаки кристаллизации отсутствовали вплоть до температуры минус 60°C. Как и было предполагалось при обсуждении цели работы, по плотности, кинематической вязкости и температуре кипения эфиры гликолей значительно «легче» ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина, широко освещенных в предыдущих работах [9, 12]. Это позволяет рассчитывать на то, что добавка ТБЭП в автомобильных бензинах будет оказывать меньшее действие на изменение испаряемости бензина по сравнению с ТБЭГ. В частности, давление насыщенных паров, содержащих воздух, при добавлении к бензину ТБЭП в количестве 10 об. % снижается на 1.5 кПа, в то время как при введении такого же количества ди-ТБЭГ данный показатель уменьшается на 4.8 кПа.

Влияние добавок моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБЭП) на показатели качества автомобильных бензинов

Для исследования зависимости введения ТБЭП на физико-химические свойства автомобильного бензина была приготовлена базовая бензиновая смесь, не содержащая кислородсодержащих соединений. Базовая смесь была получена компаундированием бензиновых фракций различного происхождения и по составу повторяет наиболее типичные компаунды, производимые на российских НПЗ. Увеличение концентрации ТБЭП в базовом бензине ожидаемо сопровождалось ростом плотности и массовой доли кислорода, хотя даже при концентрации эфира в 10 об. % оба показателя не выходили за границы нормы (725–780 кг/м³ и не более 2.7 мас. % в соответствии с ГОСТ 32513) (табл. 4). Аналогичная зависимость наблюдалась и

Таблица 5. Фракционный состав бензиновых смесей с добавками ТБЭП

Объемное количество выкипающей фракции, %	Концентрация добавки, об. %					
	0	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0
	Температура выкипания, °С					
Начало кипения	45.7	45.8	46.9	47.3	47.9	48.2
5	61.2	63.2	62.5	62.2	60.3	60.9
10	68.3	69.5	68.7	67.2	67.8	67.4
50	107	108.3	107.5	108.7	109.6	111.4
90	149.6	149.8	150.0	149.0	148.6	149.1
Конец кипения	186.2	187.2	188.1	189.8	190.6	191.2
Остаток перегонки	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

Таблица 6. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ТБЭП

Показатель детонационной стойкости	Объемная доля ТБЭП, %						Среднее значение
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
ОЧИ	93.0	93.3	93.5	94.6	94.9	95.8	—
ОЧИс	—	123	113	125	118	121	120
ОЧМ	84.8	85.2	85.5	85.8	86.1	87.3	—
ОЧМс	—	125	113	105	102	110	111
ДОЧс ^а	—	124	113	115	110	115	115

^а Дорожное октановое число смешения.

по изменению показателя «Концентрация смол», норма по которому установлена на уровне не более 5 мг/100 см³. Влияние добавок ТБЭП на давление насыщенных паров бензина было очень мало: снижение показателя ASVP при добавлении 10 об. % ТБЭП составляло не более 1.5 кПа (с 39.9 до 38.4 кПа), что позволяет в подтверждение первоначальной гипотезы говорить о значительно меньшем ухудшении летучести по сравнению с описанным ранее для золькетала и ТБЭГ [5, 9].

С увеличением доли ТБЭП в бензине также ожидаемо происходило «утяжеление» фракционного состава бензина, выраженное увеличением температур начала кипения, конца кипения и температуры выкипания (табл. 5). Вместе с тем, ввиду относительно невысокой собственной температуры кипения ТБЭП по показателям фракционного состава все бензины с добавкой эфира в концентрации до 10 об. % отвечали требованиям ГОСТ.

Повышение концентрации ТБЭП в базовом бензине также сопровождалось ростом октановых чи-

сел результирующей бензиновой смеси (табл. 6). По сравнению с гомологичным моно-изопропиловым эфиром пропиленгликоля (ИПЭП), описанным в работе [10], для ТБЭП характерна существенно более высокая эффективность действия: значения ОЧИс/ОЧМс для этих соединений составили 101/98 и 120/111, соответственно. По имеющимся данным, рост ОЧ при добавлении ди-ТБЭГ был более выражен: значения ОЧИс/ОЧМс для этого соединения составляли 135/117, при этом наибольшая эффективность была характерна для минимальных (1.0–2.5 об. %) концентрация добавки [9]. В случае ТБЭП описанный эффект был выражен в меньшей степени. В целом по характеристике повышения детонационной стойкости можно говорить о том, что ТБЭП как октаноповышающая добавка сопоставим с МТБЭ и этанолом (ДОЧс = 108–112).

Согласно опубликованным ранее результатам, при сравнении чистого этанола, чистого золькетала и их смеси (1:1 об.) не было выявлено ни отрицательного, ни положительного синергетиче-

Таблица 7. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ТБЭП

Наименование добавки	Базовая смесь	Этанол		Этанол + ТБЭП		
Концентрация спирта, об. %	–	7.5	10.0	5	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	–	–	–	2.5	2.5	5.0
Температура помутнения, °С	–	11	15	–3	–1	< –50
Показатели детонационной стойкости						
ОЧИ	93.0	93.5	96.3	95.4	96.1	95.9
ОЧИс	–	100	137	117	124	122
ОЧМ	84.8	86.8	87.4	87.0	87.3	87.2
ОЧМс	–	111	119	107	110	109
ДОЧс	–	106	128	112	117	115

ского эффекта. Полученные для этанола и добавок «этанол + ТБЭП» данные (табл. 7) не позволяют сформулировать однозначного вывода. Так, добавление 7.5 об. % этанола к базовому бензину сопровождалось повышением ОЧИ/ОЧМ до 93.5/86.8. Введение 7.5 об. % добавки «этанол+ТБЭП 2:1 об.» увеличивало ОЧИ/ОЧМ до 95.4/87.0. В этом случае очевидно, что эффективность составной добавки была заметно выше по сравнению с чистым этанолом. Вместе с тем, добавление 10.0 об. % этанола к базовому бензину сопровождалось повышением ОЧИ/ОЧМ до 96.3/87.4; добавление 10.0 об. % добавки «этанол+ТБЭП 3:1 об.» давало увеличение ОЧИ/ОЧМ до 96.1/87.3, а добавки «этанол+ТБЭП 1:1 об.» – до 95.9/87.2. Таким образом, при содержании оксигенатной добавки в 10 об. % какие-либо неаддитивные эффекты отсутствуют. В данном случае уместно говорить лишь о более высокой молярной эффективности эфира пропиленгликоля: поскольку молекулярная масса ТБЭП почти втрое выше, чем у этанола, аналогичный эффект повышения детонационной стойкости достигается введением в состав бензина меньшего количества вещества.

Вместе с тем подтверждение получила выдвинутая изначально гипотеза о действии *трет*-бутиловых эфиров гликолей как фазовых стабилизаторов этанолсодержащих бензинов. Дистиллированный этиловый спирт, дополнительно осушенный молекулярными ситами марки 3А, использованный для добавления в бензин, имел плотность 807.4 кг/м³, что отвечает содержанию воды в 4.0 мас. %. Бензин с добавкой 10 об. % этанола такого качества показывал первые признаки расслоения уже при

положительных температурах, имея точку помутнения 15°С, что обусловлено относительно высокой массовой долей воды (как правило, обводненность этанола стремятся снизить перед добавлением в бензин). При этом бензин с добавкой «этанол + ТБЭП, 3:1 об.» в том же количестве имел температуру помутнения на 16°С меньше, равную минус 1°С. Для добавки «этанол + ТБЭП 1:1 об.» температура помутнения лежала ниже минус 50°С. Таким образом, действие ТБЭП аналогично наблюдаемому для традиционно используемых стабилизаторов этанолсодержащих бензинов, наиболее распространенными из которых являются алифатические спирты C₃–C₅.

Влияние добавок ди-*трет*-бутилового эфира глицерина (ди-ТБЭГ) на показатели качества автомобильных бензинов

Влияние добавок ди-ТБЭГ на физико-химические свойства бензинов были ранее подробно описаны в работах [9, 12, 16]. Повторное рассмотрение этого вопроса в рамках настоящей работы оправдано двумя основными факторами. Во-первых, по более ранним данным для ди-ТБЭГ как для добавки характерна значительно более высокая эффективность повышения детонационной стойкости при вовлечении в низких концентрациях (прирост ОЧМ на 1.5 единицы при добавлении 1.0–2.5 об. %) [9]. Указанная закономерность нуждается в дополнительной проверке. Во-вторых, для ди-ТБЭГ не описано влияние на показатели качества этанолсодержащих бензинов.

Влияние добавок ди-ТБЭГ на плотность, концентрацию фактических смол и давление насы-

Таблица 8. Значения плотности, концентрации фактических смол, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода бензинов с добавкой ди-ТБЭГ

Показатель	Концентрация ди-ТБЭГ, об. %								
	0	1.0	2.5	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
Плотность при 20°C, кг/м ³	753.0	754.8	756.1	760	762.1	762.7	765.1	765.9	767.0
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.3	0.7	1.25	1.65	2.2	2.75	3.3	3.85	4.3
Давление насыщенных паров, кПа	ASVP	36.8	35.5	34.7	34	33.5	33.1	32.7	32.4
	DVPE	29.0	28.8	28.5	28.1	27.9	27.5	27.3	27.0
Массовая доля кислорода, %	0.00	0.24	0.59	1.18	1.41	1.65	1.88	2.12	2.35

Таблица 9. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ди-ТБЭГ

Показатель детонационной стойкости	Объемная доля ди-ТБЭГ, %								Среднее значение
	0	1.0	2.5	3.0	5.0	7.0	8.0	10.0	
ОЧИ	91.0	91.3	92	92.2	92.5	93.1	93.4	93.8	–
ОЧИс	–	121	131	131	121	121	121	119	124
ОЧМ	83.8	84	84.3	84.4	84.6	85.4	85.6	85.8	–
ОЧМс	–	104	104	104	100	107	106	104	104
ДОЧс	–	112	117	117	110	114	114	111	114

щенных паров бензина (табл. 8) аналогично зафиксированному для добавок ТБЭП с той разницей, что рост плотности и снижение ДНП с ростом концентрации добавки имеют большие инкременты – это является следствием высокой плотности и температуры кипения ди-ТБЭГ. Поскольку массовая доля кислорода в ди-ТБЭГ ниже по сравнению с ТБЭП, в бензиновых смесях массовая доля кислорода так же не выходит за пределы нормативных требований ГОСТ.

Данные по показателям детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ди-ТБЭГ представлены в табл. 9. Вновь эффективность повышения детонационной стойкости была максимальна при низких концентрациях. Так, среднее ОЧИс при вовлечении в концентрациях 1.0–3.0 об. % составляло 128 единиц, в то время как в концентрациях 5.0–10.0 об. % – лишь 121 единицу. Расчетное значение ОЧМс от концентрации при этом практически не зависело. Вместе с тем, повышение ОЧ в абсолютном выражении имело значительно меньшие величины по сравнению с наблюдавшимся в предыдущем исследовании [9]: показатель ОЧМс составил лишь 104 против 117 единиц, а ОЧИс –

124 против 135. Таким образом, полученные данные позволяют подтвердить представление о более высокой эффективности ди-ТБЭГ в низких концентрациях вовлечения в бензин, при этом не полностью совпадая по показателю абсолютной эффективности.

Как и моно-трет-бутиловый эфир пропиленигликоля, ди-ТБЭГ в этанолсодержащих бензинах играл роль стабилизатора фаз, причём эффективность его действия была заметно выше (вероятно, ввиду более высокой липофильности, обусловленной меньшей массовой долей кислорода в веществе): при одинаковых концентрациях для ди-ТБЭГ депрессия точки помутнения была на 5°C больше, чем для ТБЭП (табл. 10).

В отношении повышения детонационной стойкости между этанолом и ди-ТБЭГ в двух случаях из трёх присутствует синергетический эффект: значения ОЧИ для добавок «этанол + ди-ТБЭГ» в двух случаях из трёх были выше, чем для чистого этанола, добавленного в том же количестве. Так, добавление 7.5 об. % этилового спирта сопровождалось ростом ОЧИ с 93.0 до 93.5 единиц, в то время как добавление 7.5 об. % добавки «этанол + ди-ТБЭГ

Таблица 10. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ди-ТБЭГ

Наименование добавки	Базовая смесь	Этанол		Этанол + ди-ТБЭГ		
Концентрация спирта, об. %	—	7.5	10.0	5	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	—	—	—	2.5	2.5	5.0
Температура помутнения, °С	—	11	15	–8	–6	< –50
Показатели детонационной стойкости						
ОЧИ	93.0	93.5	96.3	95.5	96.0	97.2
ОЧИс	—	100	126	118	123	135

2:1 об.» позволяло достичь ОЧИ в 95.5 единиц, что является существенной разницей. Базовая смесь с добавкой 10 об. % этанола имела ОЧИ = 96.3. То же количество добавки «этанол + ди-ТБЭГ 3:1 об.» повышало ОЧИ до 96.0, то есть эффективность двухкомпонентной добавки в данном случае была несколько ниже. При этом добавление в бензин 10 об. % добавки «этанол + ди-ТБЭГ 1:1 об.» приводило к бензину с ОЧИ = 97.2, что на 0.9 единиц выше ОЧИ бензина с 10% этанола.

Объемная доля этанола и других эфиров C_{5+} в составе бензинов ограничена на уровне в 5 об. % согласно ГОСТ 32513. Полученные данные (табл. 10) показывают, что решение задачи повышения детонационной стойкости базового бензина с ОЧИ = 93.0 до значения более 95 пунктов не может быть решено добавлением только лишь этанола. Совместное же вовлечение этанола и ди-ТБЭГ в количестве 7.5 об. %, из которых 5 об. % приходится на этанол, 2.5 об. % – на ди-ТБЭГ, позволяет решить как задачу повышения детонационной стойкости (без превышения предельной массовой доли кислорода в 2.7%), так и обеспечить фазовую стабилизацию этанолсодержащего топлива: очевидно, с уменьшением обводненности этилового спирта точка помутнения будет сдвигаться в сторону отрицательных температур. То же справедливо и для совместного вовлечения этанола и ТБЭП (табл. 8).

Наконец, совместное вовлечение этанола и ди-ТБЭГ позволяет компенсировать негативное влияние высококипящего эфира глицерина на показатели летучести бензина. В частности, бензин с добавкой 7.5 об. % о этанола имел показатель DVPE = 47.7 кПа, а бензин с добавкой «этанол + ди-ТБЭГ 3:1 об.» – 46.5 кПа. Конец кипения указанной смеси хотя и повысился относительно ба-

зового бензина (с 186 до 200°C), но по-прежнему оставался в пределах требований ГОСТ (не более 215°C). Таким образом, совместное вовлечение *трет*-бутиловых эфиров с этанолом в соотношении 1:3 об., и общей концентрации 7.5 об. % было более эффективно для повышения качества бензина, чем отдельное вовлечение этанола или эфира в той же концентрации.

ВЫВОДЫ

В работе описаны свойства моно-*трет*-бутилового эфира пропиленгликоля (ТБЭП) и ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина (ди-ТБЭГ) как оксигенатных добавок к автомобильным бензинам. *трет*-бутиловые эфиры (ТБЭП и ди-ТБЭГ) охарактеризованы как индивидуальные вещества по показателям плотности, температуры кипения, температуры начала кристаллизации, удельной теплоты сгорания и кинематической вязкости, а также как добавки к автомобильным бензинам (включая этанолсодержащие), вовлекаемые в концентрациях 1.0–10.0 об. %. При вовлечении эфирных добавок наблюдалось повышение плотности и рост средней температуры кипения бензина, а также снижение ДНП; эти эффекты были выражены для ди-ТБЭГ в большей степени по сравнению с ТБЭП. Обе эфирные добавки обеспечивали повышение детонационной стойкости бензина: среднее значение октанового числа смешения по исследовательскому/моторному методу для ТБЭП составляло 120/111 единиц, для ди-ТБЭГ – 124/104 единицы. При совместном вовлечении в бензин эфирных добавок и этилового спирта наблюдался эффект фазовой стабилизации: с увеличением доли эфира в составной добавке температура помутнения этанолсодержащего бензина существенно снижалась. Показа-

но, что задача увеличения ОЧИ бензина с 93.0 до ≥ 95.0 единиц наиболее эффективно решается использованием составной добавки «этанол + эфир 3:1 об.», в то время как добавлением только этанола эта задача решена быть не может.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252/>. Определение физико-химических свойств бензинов с добавками оксигенатов выполнено с использованием оборудования кафедры Технологии переработки нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самойлов Вадим Олегович, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6281-8858>

Лаврентьев Владимир Александрович, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Порукова Юлиана Ивановна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

Столоногова Татьяна Игоревна, ст. преп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5286-8985>

Чернышева Елена Александровна, зам. зав. кафедрой, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

Капустин Владимир Михайлович, зав. кафедрой, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

Тюрина Елена Владимировна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1816-5973>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitriev G.S., Melchakov I.S., Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Zhanaveskin L.N. Synthesis of 1,2-propylene glycol in a continuous down-flow fixed

- bed reactor with Cu/Al₂O₃ catalyst // ChemistrySelect. 2022. V. 7. N 10. P. 1–7. <https://doi.org/10.1002/slct.202104257>
2. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. Москва: Химия; 1976. 193 с.
3. Satam C.C., Daub M., Realff M.J. Techno-economic analysis of 1,4-butanediol production by a single-step bioconversion process // Biofuels, Bioprod Biorefining. 2019. V. 13. N 5. P. 1261–1273. <https://doi.org/10.1002/BBB.2016>
4. Lee Y.G., Seo J.H. Production of 2,3-butanediol from glucose and cassava hydrolysates by metabolically engineered industrial polyploid *Saccharomyces cerevisiae* // Biotechnol Biofuels. 2019. V. 12. N 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1186/S13068-019-1545-1/FIGURES/6>
5. Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether // Fuel. 2019. V. 249. P. 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.098>
6. Ilgen O., Yerlikaya S., Akyurek F.O. Synthesis of solketal from glycerol and acetone over amberlyst-46 to produce an oxygenated fuel additive // Period Polytech Chem Eng. 2016. V. 61. N 2. P. 144–148. <https://doi.org/10.3311/PPch.8895>
7. Alptekin E., Canakci M. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine // Appl Therm Eng. 2017. V. 124. P. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.064>
8. Mota C.J.A., Da Silva C.X.A., Rosenbach N., Costa J., Da Silva F. Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines // Energy and Fuels. 2010. V. 24. N 18. P. 2733–2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>
9. Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C–C₄ alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. V. 280. P. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
10. Samoilov V., Ni D., Goncharova A., Zarezin D., Kniazeva M., Ladesov A., Kosyakov D., Bermeshev M., Maximov A. Bio-based solvents and gasoline components from renewable 2,3-butanediol and 1,2-propanediol: synthesis and characterization // Molecules. 2020. V. 25. N 7. P. 1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
11. Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N. Etherification of glycerol with propylene or 1-butene

- for fuel additives // *Sci World J.* 2017. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
12. Bozkurt Ö.D., Yılmaz F., Bağlar N., Çelebi S., Uzun A. Compatibility of di- and tri-*tert*-butyl glycerol ethers with gasoline // *Fuel*. 2019. V. 255. N 5. P. 115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
 13. Moity L., Shi Y., Molinier V., Dayoub W., Lemaire M., Aubry J.M. Hydrotropic properties of alkyl and aryl glycerol monoethers // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. N 31. P. 9262–9272. <https://doi.org/10.1021/jp403347u>
 14. Soares B.P., Abranches D.O., Sintra T.E., Leal-Duaso A., García J.I., Pires E., Shimizu S., Pinho S.P., Coutinho J.A.P. Glycerol ethers as hydrotropes and their use to enhance the solubility of phenolic acids in water // *ACS Sustain Chem Eng.* 2020. V. 8. N 14. P. 5742–5749. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01032>
 15. Varfolomeev S.D., Nikiforov G.A., Volieva V.B., Makarov G.G., Trusov L.I. Pat. EP 2 298 851 A1 Agent for increasing the octane number of a gasoline automobile fuel (publ. 2012).
 16. Wessendorf R., Wilfried G. Pat. EP0718270A2 Verfahren zur Herstellung von Polyalkylethern Germany (publ. 1995).