

***трет*-БУТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ДИОЛОВ КАК ОКСИГЕНАТНЫЕ ДОБАВКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ. ЧАСТЬ II: ЭФИРЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И БУТАНДИОЛА-2,3**

© 2023 г. В. О. Самойлов¹, Т. И. Столоногова², Д. Н. Рамазанов¹, Е. В. Тюрина²,
М. У. Султанова¹, В. А. Лаврентьев^{1,*}, С. С. Красноштанова²,
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 22 мая 2023 г.

После доработки 28 июля 2023 г.

Принята к публикации 15 сентября 2023 г.

Представлены результаты второй части исследования вицинальных (*трет*-бутокси)алканолов в качестве добавок к автомобильным бензинам. Простые моно-*трет*-бутиловые эфиры этиленгликоля (ТБЭЭ) и 2,3-бутандиола (ТБЭБ) были получены прямым кислотнo-каталитическим алкилированием соответствующих диолов *трет*-бутанолом. Полученные вещества были охарактеризованы по основным физическим свойствам (плотность, вязкость, температура кипения, температура кристаллизации, удельная теплота сгорания) и исследованы в качестве добавок к автомобильным бензинам. Описано влияние добавок эфиров на основные физико-химические свойства бензина (фракционный состав, давление насыщенных паров, концентрация фактических смол, детонационная стойкость), в том числе и для случая этанолсодержащих бензинов. Показано, что средние октановые числа смешения по исследовательскому/моторному методам для ТБЭЭ и ТБЭБ составили 130/103 и 115/97 единиц соответственно. Вовлечение ТБЭЭ/ТБЭБ в состав этанолсодержащих бензинов позволяло добиться значительного снижения температуры помутнения при отсутствии однозначного синергетического эффекта во влиянии на детонационную стойкость.

Ключевые слова: гликоли, 2,3-бутандиол, простые эфиры, спирты, оксигенаты, бензин, октановое число, октаноповышающие добавки

DOI: 10.31857/S0028242123040093, **EDN:** OHWBLK

В первой части настоящего исследования [1] были описаны синтезы простых *трет*-бутиловых эфиров глицерина (ТБЭГ) и пропиленгликоля (ТБЭП), а также выяснено влияние добавок этих соединений на физико-химические свойства автомобильных бензинов. Было установлено, что добавки ТБЭГ и ТБЭП к бензину повышают его детонационную стойкость: рассчитанные октановые числа смешения по исследовательскому и моторному методам (ОЧИс/ОЧМс) составили 124/104 и 120/111 соответственно. Такая эффективность повышения детонационной стойкости сопоставима с наблюдаемой для таких известных оксигенатных

добавок к бензинам, как этанол и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Кроме того, было показано, что вовлечение в бензин добавок *трет*-бутиловых эфиров совместно с этанолом (содержащим около 4–5 мас. % воды) позволяет значительно снизить температуру помутнения бензинов: в этом случае эфиры препятствуют гетерогенизации фаз при низких температурах ввиду своей амфифильности, которая обуславливает потенциал соединений этого класса, в том числе в применении в качестве гидротропных растворителей [2, 3]

Вторая часть исследования посвящена характеристике *трет*-бутиловых эфиров этиленгликоля

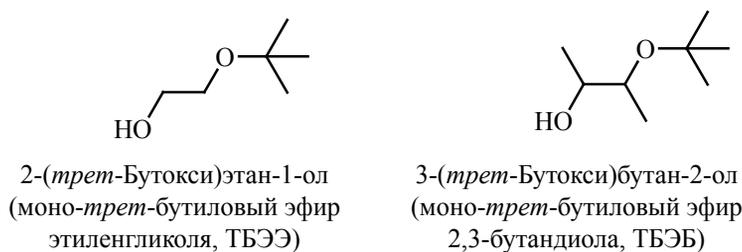


Рис. 1. Простые *tert*-бутиловые моноэфиры возобновляемых диолов.

(ЭГ) и 2,3-бутандиола (2,3-БД) в качестве потенциальных компонентов автомобильных бензинов. Технология гидрогенолиза сахаридов с получением гликолей (диолов) хорошо известна и имеет прецеденты промышленной реализации [4]; коррекция условий реакции позволяет управлять селективностью по продуктам, включая этиленгликоль [5]. 2,3-БД примечателен возможностью получения путем ферментации углеводсодержащего сырья; при этом важной особенностью является возможность достижения относительно высоких концентраций продукта в ферментационной массе (титр 2,3-БД равен 150 г/л) [6, 7] по сравнению с ферментацией ацетон–бутанол–этанол (АБЭ-ферментация), суммарный титр продуктов которой составляет 20–35 г/л [8, 9], и ферментативным получением этанола (40–60 г/л) [10, 11]. Таким образом, этиленгликоль ЭГ и 2,3-БД могут восприниматься как потенциально возобновляемое химическое сырье, методы получения которого в настоящее время активно исследуются и совершенствуются.

В ряде предыдущих исследований производные ЭГ и 2,3-БД (циклические кетали и простые эфиры) были охарактеризованы как добавки к автомобильным бензинам [12–14]. При этом сведения о применении в таком качестве моно-*tert*-бутиловых эфиров указанных диолов в бензинах в научной литературе отсутствуют. Поэтому в продолжение первой части исследования в настоящей работе описаны свойства моно-*tert*-бутиловых эфиров этиленгликоля (ТБЭЭ) и 2,3-бутандиола (ТБЭБ) (рис. 1), включая их влияние в качестве добавок на основные физико-химические свойства бензинов, определяющие их качество.

Цель настоящего исследования – установление зависимости основных физико-химических свойств

автомобильных бензинов от количества добавок ТБЭЭ и ТБЭБ.

Указанные соединения были охарактеризованы как индивидуальные вещества по ряду физико-химических свойств (плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость, удельная теплота сгорания). Описано влияние добавок *tert*-бутиловых эфиров (в концентрациях от 1 до 10 об. %) на основные свойства базового автомобильного бензина (плотность, фракционный состав, давление насыщенных паров (ДНП), концентрация фактических смол, ОЧИ, ОЧМ), в том числе при одновременном вовлечении в бензин *tert*-бутиловых эфиров и этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Этиленгликоль (ч.д.а.), *tert*-бутанол (ч.д.а.), серная кислота (х.ч.), едкий натр (ч) (все – производства «Компонент-Реактив», Москва) и бутандиол-2,3 (98%, «Sigma-Aldrich») были использованы для синтеза *tert*-бутиловых эфиров диолов без дополнительной очистки.

Компоненты базовых бензинов. Для приготовления базового бензина использовали бензиновые фракции, сведения о происхождении и свойствах которых представлены в табл. 1. Все бензиновые фракции были выработаны на нефтеперерабатывающих производствах РФ. Базовый бензин для испытания добавок эфиров и составных добавок «этанол + эфир» содержал (в об. %) следующие компоненты: прямогонный бензин – 4.0, риформат – 45.0, БКК – 25.0, алкилат – 6.0, изомеризат – 20.0. Для приготовления этанолсодержащего базового бензина использовали этанол (химически чистый, «Химмед», Москва).

Таблица 1. Основные физико-химические свойства компонентов базового бензина

Характеристики	Прямогонный бензин	БКК*	Легкий риформат	Тяжелый риформат	Изомеризат	Алкилат
Плотность при 15°C, г/см ³	748.1	722.5	766.9	864.0	628.4	697.3
Содержание серы, ppm	1.09	16.60	1.48	1.28	0.81	3.63
ДНП, кПа	DVPE**	5.0	46.2	75.9	3.5	140.3
	ASVP***	9.1	51.8	82.5	7.5	149.3
Фракционный состав						
<i>T</i> _{н.к.}	108.2	40.9	32.7	108.3	17.0	28.8
<i>T</i> _{5%}	112.9	53.1	43.4	116.9	27.7	39.0
<i>T</i> _{50%}	123.8	91.9	116.9	137.3	28.6	107.8
<i>T</i> _{95%}	162.4	181.5	165.4	177.3	31.1	151.4

* Бензин каталитического крекинга.

** Давление насыщенных паров, содержащих воздух.

*** Эквивалентное давление насыщенных паров.

Перед использованием этанола фактическое содержание воды определяли по плотности, измеренной в соответствии с ГОСТ 57037-2016. Плотность этилового спирта при 20°C составляла 801.4 кг/м³, что соответствует содержанию воды 4 мас. %.

Методики определения физико-химических свойств бензиновых смесей. Перечень аналитических методик определения физико-химических свойств бензиновых смесей с указанием использованной аппаратуры представлен в табл. 2.

Октановые числа смешения по исследовательскому (ОЧИс) и моторному (ОЧМс) методу были рассчитаны по формулам (1) и (2):

$$ОЧИс = \frac{ОЧИ_{смеси} - ОЧИ_{исх. бенз.} \cdot C_{об. исх. бенз.}}{C_{об. доб.}}, \quad (1)$$

$$ОЧМс = \frac{ОЧМ_{смеси} - ОЧМ_{исх. бенз.} \cdot C_{об. исх. бенз.}}{C_{об. доб.}}, \quad (2)$$

где *ОЧИ*_{смеси} – октановое исследовательское число смеси, *ОЧИ*_{исх. бенз.} – октановое исследовательское число исходного бензина, *ОЧМ*_{смеси} – октановое моторное число смеси, *ОЧМ*_{исх. бенз.} – октановое моторное число исходного бензина, *C*_{об. исх. бенз.} – объемная концентрация исходного бензина в смеси; *C*_{об. доб.} – объемная концентрация добавки в смеси.

Дорожное октановое число (ДОЧ) рассчитывали, как среднее арифметическое между ОЧИ и ОЧМ.

Синтез *трет*-бутиловых эфиров ЭГ и 2,3-БД. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, вносили *трет*-бутиловый спирт и гликоль (ЭГ или 2,3-БД) в мольном соотношении 1.25:1. Добавляли серную кислоту в количестве 5 мас. % на диол. Смесь перемешивали при нагревании до 55–60°C на водяной бане в течение 36 ч. По окончании указанного времени смесь охлаждали при комнатной температуре, после чего нейтрализовали кислоту трехкратным мольным избытком едкого натра (в виде 10%-ного водного раствора). *трет*-Бутанол и образовавшуюся в реакции воду удаляли на ротационном испарителе (температура бани 40°C, остаточное давление 2.66 кПа или 20 мм рт. ст.). Остаток разделяли ректификацией при атмосферном давлении с использованием лабораторной насадочной колонки с выделением целевой фракции, обогащенной целевым моно-*трет*-бутиловым эфиром диола (*T*_{кип} = 152–154 и 162–163°C для ТБЭЭ и ТБЭБ соответственно).

Анализ полученных образцов проведен на хроматографе Кристаллюкс-4000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором (капиллярная-колонка Supelcowax-10, 30 м×0.32 мм×0.25 мкм, газ-носитель – гелий).

Таблица 2. Перечень аналитических методик, использованных в работе

Показатель	Методика	Оборудование
Плотность	ГОСТ 57037-2016/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 D445	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Прямое алкилирование спиртов *трет*-бутанолом как метод препаративного синтеза простых эфиров в лабораторных условиях позволяет добиться высоких значений выхода и селективности целевых продуктов, ввиду чего широко используется в этих целях для получения эфиров многоатомных спиртов [15–17]. Так, при синтезе *трет*-бутилового эфира этиленгликоля (ТБЭЭ) в выбранных условиях выход целевого продукта достигал 66% от теорет.

Компонентный состав синтезированных образцов ТБЭЭ и ТБЭБ (по данным анализа методом

Таблица 3. Компонентный состав синтетических образцов моно-*трет*-бутиловых эфиров этиленгликоля и 2,3-бутандиола (согласно данным ГЖХ)

Компонент	Массовая доля, %	
	образец ТБЭЭ	образец ТБЭБ
Моноэфир	87.8	93.7
Диэфир	11.9	4.2
Диол	0.4	2.2

ГЖХ) представлен в табл. 3. Основные побочные продукты реакции ди-*трет*-бутиловые эфиры соответствующих диолов, а также свободные диолы, чье присутствие является результатом выбранной методики очистки целевых соединений.

Вместе с тем, при синтезе ТБЭБ тем же методом был получен очень низкий выход целевого соединения, который не превышал 12–14 % от теорет. Повышение этого значения не было достигнуто ни увеличением времени реакции, ни повышением избытка *трет*-бутилового спирта (ТБС), ни проведением синтеза с использованием непрерывной гетероазетропной отгонки выделяющейся воды с насадкой Дина–Старка; при этом при температуре кипящего ТБС превращения бутандиола в побочных реакциях (например, в дегидратации с образованием метилэтилкетона) также не наблюдались. Вероятнее всего, низкий выход целевого эфира связан со стерическими затруднениями, возникающими в процессе реакции вторичных ОН-групп бутандиола с молекулами ТБС, однако скудность литературных данных о реакционной способности 2,3-бутандиола при взаимодействии с третичными спиртами не позволяет продвинуться дальше уровня сформулированной гипотезы.

Целевые моно-*трет*-бутиловые эфиры (ТБЭЭ и ТБЭБ) представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с характерным эфирным запахом и

Таблица 4. Основные физико-химические свойства образцов ТБЭЭ и ТБЭБ

Показатель	Вещество	
	ТБЭЭ	ТБЭБ
Брутто-формула	$C_6H_{14}O_2$	$C_8H_{18}O_2$
Молекулярная масса, г/моль	118	146
Доля кислорода, мас. %	27.12	21.92
Плотность при 20°C, кг/м ³	893.7	880.6
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	4.7	6.9
Температура начала кристаллизации, °C	<–60	–56
Температура кипения, °C	152–154	162–163
Удельная теплота сгорания (низшая), кДж/кг	32489	34597

Таблица 5. Значения плотности, концентрации смол, промытых растворителем, давления насыщенных паров и массовой доли кислорода в бензинах с добавками ТБЭЭ

Показатель	Концентрация добавки, об. %						
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
Плотность при 15°C, кг/м ³	754.2	756.4	757.4	760.9	763.6	766.7	
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³	0.4	0.8	2.0	1.6	2.4	2.8	
Давление насыщенных паров, кПа	DVPE	63.3	60.9	61.7	61.5	63.0	61.0
	ASVP	69.5	66.9	67.8	64.6	69.2	67.1
Массовая доля кислорода, мас. %*	0.00	0.27	0.68	1.36	2.03	2.71	

* Значение определено расчетным методом.

температурой кипения 152–154°C и 162–163°C соответственно (табл. 4). Признаки кристаллизации отсутствовали при охлаждении образцов вплоть до температуры –60°C для ТБЭЭ. Значения вязкости образцов (4.7 и 6.9 мм²/с при 20°C) были сопоставимы с ранее полученными для гомологичного образца моно-трет-бутилового эфира пропиленгликоля (5.2 мм²/с при 20°C) [1].

Влияние добавок моно-трет-бутилового эфира этиленгликоля (ТБЭЭ) на показатели качества автомобильных бензинов

В качестве базовой бензиновой смеси (базовый бензин) для исследования влияния добавок эфиров на их основные эксплуатационные свойства была выбрана смесь, включающая основные бензиновые фракции, обычно использующиеся при выработке автомобильных бензинов на нефтеперерабатывающих производствах. Значения ОЧИ/ОЧМ базового бензина составляют 94.3/84.9 единиц. В связи с

этим детонационная стойкость базового бензина нуждается в повышении для удовлетворения требованиям ГОСТ 32513-2013 к бензину марки АИ-95. При этом базовый бензин, будучи составленным из углеводородных фракций, не содержит кислородсодержащих или иных октаноповышающих добавок (спирты, МТБЭ, метил-трет-амиловый эфир). По содержанию общей серы бензин соответствует экологическому классу К5. Давление насыщенных паров (ДНП) базового бензина составляет 63.3 кПа (DVPE), что отвечает требованиям ГОСТ (35–80 кПа в летний период). По показателю плотности при 15°C (754.2 кг/м³) базовый бензин имеет значительный запас относительно верхней границы, установленной ГОСТ (780 кг/м³).

Добавление ТБЭЭ в базовый бензин оказывало однозначное влияние на значения показателей: «Плотность», «Концентрация смол, промытых растворителем» и «Массовая доля кислорода», которые увеличивались пропорционально доле добавки (табл. 5). Для показателя «Давление насыщенных

Таблица 6. Фракционный состав бензиновых смесей с добавками ТБЭЭ

Показатель	ГОСТ 32513-2013	Концентрация добавки, об. %					
		0	1.0	2.5	5.0	7.0	10.0
И ₇₀ , об. %	15–48	28.8	25.4	26.8	25.6	25.3	24.5
И ₁₀₀ , об. %	40–70	44.7	42.4	43.4	41.8	40.9	38.9
И ₁₅₀ , об. %	>75	83.8	83.1	84.1	84.7	85.2	85.5
Фракционный состав							
$T_{н.к.}$, °С	–	29.6	31.5	30.2	30.7	29.8	30.5
$T_{5\%}$, °С	–	41.5	44.6	42.6	42.9	41.5	42.3
$T_{10\%}$, °С	–	49.4	52.5	50.4	50.7	50.4	51.2
$T_{50\%}$, °С	–	110.9	114.5	113.2	115.0	116.1	117.6
$T_{90\%}$, °С	–	159.5	160.2	158.7	157.2	156.1	154.9
$T_{к.к.}$, °С	<215	195.3	194.9	193.5	194.0	193.1	192.2
Остаток перегонки, об. %	<2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

паров» наблюдали отсутствие четкой зависимости от содержания добавки. Таким образом, добавки ТБЭЭ не оказывают видимого отрицательного эффекта на летучесть бензина. Все бензиновые смеси, содержащие ТБЭЭ в концентрациях от 1 до 10 об. %, соответствовали требованиям ГОСТ 32513-2013. При этом для смеси с содержанием ТБЭЭ в 10 об. % на пределе допустимого находилось значение показателя «Массовая доля кислорода».

Ввиду относительно высокой собственной температуры кипения ТБЭЭ ($T_{кип} = 152–154^{\circ}\text{C}$) увеличение его содержания в бензиновой смеси сопровождалось «утяжелением» общего фракционного состава топлива (табл. 6). Отсутствие влияния концентрации добавки на количество остатка при дистилляции свидетельствует о ее полном испарении и отсутствии формирующихся в процессе перегонки тяжелых продуктов.

Помимо показателей «Температура конца кипения» и «Объемная доля остатка в колбе», ГОСТ 32513-2013 регламентирует фракционный состав автомобильных бензинов через показатели объемной доли испарившегося бензина при температурах 70, 100 и 150°С (И₇₀, И₁₀₀, И₁₅₀). У базового бензина все три показателя удовлетворяют требованиям стандарта (табл. 6). При добавлении ТБЭЭ наблюдается пропорциональное содержанию добавки изменение показателей: снижение И₇₀ и И₁₀₀ и возрастание И₁₅₀, что объясняется тем-

пературой кипения ТБЭЭ (152–154°С) и увеличением его доли в смеси. Во всем интервале концентраций добавки бензиновые смеси удовлетворяют требованиям ГОСТ, за исключением показателя И₁₀₀ для бензина с 10 об. % ТБЭЭ, когда объемная доля выкипевшего до температуры 100°С бензина (38.9 об. %) оказывается меньше минимально допустимой (40.0 об. %). Таким образом, при составлении бензиновых смесей с ТБЭЭ следует учитывать возможное изменение фракционного состава и при необходимости компенсировать его добавлением больших количеств легких компонентов (изомеризат, алкилат, легкий риформат).

Детонационная стойкость бензиновых смесей монотонно возрастала с увеличением объемной доли добавленного ТБЭЭ (табл. 7). Добавления уже 2.5 об. % эфира было достаточно для достижения минимально допустимых значений ОЧИ/ОЧМ, установленных ГОСТ 32513 (95.0/85.0). Вместе с тем, добавление ТБЭЭ в концентрации до 10 об. % не позволяло достичь значений детонационной стойкости, регламентированных для бензина марки АИ-98 (ОЧИ/ОЧМ = 98.0/88.0). Расчет, произведенный исходя из средних значений ОЧИс/ОЧМс, показывает, что для достижения ОЧИ = 98.0 необходимо добавление к базовому бензину 17.0 об. % ТБЭЭ; при этом расчетное значение ОЧМ составит 87.3 единиц. Таким образом, полученный результат указывает на ограниченную возможность повышения ОЧМ путем добавления ТБЭЭ. При этом в це-

Таблица 7. Показатели детонационной стойкости бензиновых смесей с добавками ТБЭЭ

Показатель детонационной стойкости	Доля ТБЭЭ, об. %						Среднее значение
	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0	
ОЧИ	94.3	94.8	95.1	95.8	96.8	97.5	–
ОЧИС	–	144	126	124	128	126	130
ОЧМ	84.9	85.2	85.4	85.6	86.1	86.0	–
ОЧМС	–	115	105	99	101	96	103
ДОЧс*	–	130	116	112	114	111	116

* Дорожное октановое число смешения.

Таблица 8. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками этанола и ТБЭЭ

Характеристики	Базовая смесь	Концентрация добавки											
		5.0 об. %			7.5 об. %				10.0 об. %				
Концентрация спирта, об. %	–	5.0	3.75	2.5	7.5	6.75	5.0	2.5	10.0	8.75	7.5	5.0	2.5
Концентрация добавки, об. %	–	–	1.25	2.5	–	1.25	2.5	5.0	–	1.25	2.5	5.0	7.5
Температура помутнения, °С	–	5	–26	<–60	7	–20	<–60	<–60	8	–16	–50	<–60	<–60
ОЧИ	94.3	95.9	–	95.8	96.1	–	96.3	96.3	97.1	–	97.5	–	97.1
ОЧИС	–	126	–	124	118	–	99	96	104	–	101	–	93
ОЧМ	84.9	85.8	–	85.7	85.5	–	85.6	85.6	85.9	–	86.0	–	86.2
ОЧМС	–	103	–	101	93	–	97	94	95	–	96	–	98
ДОЧс	–	115	–	113	106	–	98	95	100	–	98	–	96

лом по характеристике октановых чисел смешения ОЧИС/ОЧМС ТБЭЭ, как октаноповышающая добавка, вполне сопоставим с этанолом и МТБЭ. Традиционно для этанола указываются значения ОЧИ 109–110 и ОЧМ 90–92, а для МТБЭ – ОЧИ 117–118 и ОЧМ 101–102 [18,19].

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 мас-

совой долей воды (как правило, обводненность этанола стремятся снизить перед добавлением в бензин). При этом бензин с добавкой «этанол + ТБЭЭ = 3:1 об.» в том же количестве имел температуру помутнения на 16°С меньше, равную минус 1°С. Для добавки «этанол + ТБЭЭ = 1:1 об.» температура помутнения лежала ниже минус 50°С. Таким образом, действие ТБЭЭ аналогично наблюдаемому для традиционно используемых стабилизаторов этанолсодержащих бензинов, наиболее распространенными из которых являются алифатические спирты С₃–С₅.

Одна из проблем, возникающая при вовлечении низших алифатических спиртов в состав автомобильных бензинов, – гетерогенизация бензиновых смесей в присутствии воды, как правило наиболее явно выражающаяся при пониженных температурах. Основная причина явления – постепенное насыщение бензина влагой вследствие гигроскопич-

ности спиртовой добавки или прямого контакта топлива с водой (например, находящейся на дне резервуара), в результате чего происходит выделение отдельной фазы, обогащенной водой и спиртом. В результате топливо, подающееся в двигатель, может иметь пониженную детонационную стойкость ввиду потери оксигенатного компонента. Исследованию проблемы (для метанола и этанола) уделено много внимания [20–22].

В первой части исследования [1] было установлено, что добавки *трет*-бутилового моноэфира пропандиола-1,2 и ди-*трет*-бутилового эфира глицерина могут значительно снижать склонность спиртосодержащего бензина к образованию отдельной фазы при контакте с водой, оказывая стабилизирующий эффект.

При добавлении в базовый бензин 5.0, 7.5 и 10.0 об. % этанола (содержание воды 4 мас. %) были получены спиртосодержащие смеси с температурами помутнения 5, 7 и 8°C (табл. 8). С другой стороны, смеси, содержащие ТБЭЭ в тех же количествах, не демонстрировали признаков гетерогенизации вплоть до температуры –60°C. Одновременно с этим замещением части добавленного этанола на ТБЭЭ можно было добиться значительного снижения температуры помутнения. Так, замена одной восьмой/четвертой части спирта на ТБЭЭ при общей объемной доле оксигенатной добавки в 10 об. %, позволяла снизить температуру помутнения топлива на 24/58°C. Схожая закономерность была верна и для смесей с меньшей долей оксигенатной добавки. При этом состав двухкомпонентной оксигенатной добавки типа [спирт + ТБЭЭ] не имел четкой зависимости на ее октаноповышающие свойства (табл. 8). Так, ΔОЧИ/ΔОЧМ при добавлении к базовому бензину 10 об. % этанола составляло 2.8/1.0 единиц; при добавлении 10% ТБЭЭ это отношение также равнялось 2.8/1.0 единиц, а при добавлении 5% ТБЭЭ и 5% этанола одновременно – 3.2/1.1 единиц. В сочетании с остальными данными полученные данные указывают на отсутствие явных неаддитивных эффектов при вовлечении в бензин двухкомпонентных добавок такого состава.

Влияние добавок моно-*трет*-бутилового эфира 2,3-бутандиола (ТБЭБ) на показатели качества автомобильных бензинов

Зависимость свойств бензиновых смесей от количества ТБЭБ в целом было аналогично введению ТБЭЭ: увеличение содержания добавки приводило к возрастанию плотности и изменению показателей, характеризующих летучесть топлива. В частности, зависимость ДНП от количества ТБЭБ (табл. 9) было значительно более выраженной: так, при содержании ТБЭЭ/ТБЭБ в 7.5 об. % DVPE бензина составляло 63.0/56.9 кПа. Очевидно, основной причиной различий в изменении давления насыщенных паров является различие в температуре кипения и летучести самих эфиров: температура кипения ТБЭБ выше температуры кипения ТБЭЭ на 10°C (162 и 152°C соответственно). Той же закономерности подчиняется и изменение показателей фракционного состава, хотя в данном случае разница между значениями температур выкипания для топлив с добавками ТБЭЭ/ТБЭБ мала (до 4°C) и находится внутри интервала воспроизводимости метода ГОСТ 2177. При этом в отношении повышения детонационной стойкости добавки ТБЭЭ оказывали больший эффект по сравнению с ТБЭБ: средние значения ОЧИс/ОЧМс для этих соединений составляют 130/103 и 115/97 соответственно.

Аналогичная разница в изменении свойств топлива наблюдалась и при введении добавок ТБЭБ на низкотемпературную фазовую стабильность этанолсодержащих бензиновых смесей (табл. 10). При одинаковых составах эфирноспиртовой добавки величина депрессии температуры помутнения была значительно больше для ТБЭБ. Так, для случая бензиновой смеси с 10.0 об. % двухкомпонентной добавки [спирт + эфир = 3:1 об.] температура помутнения составляла –50°C для ТБЭЭ и –28°C для ТБЭБ. Молекула ТБЭБ является более липофильной по сравнению с ТБЭЭ ввиду большего количества алкильных заместителей; в данном случае это изменение липофильности отрицательно сказывается на способности растворять воду и этиловый спирт при низких температурах.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе были описаны свойства моно-*трет*-бутилового эфира этиленгли-

Таблица 9. Физико-химические свойства бензиновых смесей с добавками ТБЭБ

Характеристики		ТБЭБ, об. %			
		базовая смесь	5	7.5	
ДНП, кПа	Плотность при 15°C, г/см ³	754.2	761.4	764.7	
	Массовая доля кислорода, %	0.00	1.09	1.62	
	DVPE	63.3	58.0	56.9	
	ASVP	69.5	64.0	62.9	
	ОЧИ	94.3	95.1	96.2	
	ОЧИс	–	110	120	
	ОЧМ	84.9	85.6	85.6	
	ОЧМс	–	99	94	
	ДОЧс	–	105	107	
	Фракционный состав:				
	$T_{н.к.}$, °C	29.6	31.3	31.2	
	$T_{5\%}$, °C	41.5	44.0	44.1	
	$T_{10\%}$, °C	49.4	52.1	52.8	
	$T_{50\%}$, °C	110.9	116.6	119.0	
$T_{90\%}$, °C	159.5	159.8	159.9		
$T_{к.к.}$, °C	195.3	194.5	193.2		
Остаток образца в колбе, об. %		1.2	1.2	1.2	

Таблица 10. Зависимость изменения низкотемпературных свойств этанолсодержащих бензинов при введении добавок ТБЭБ

Свойства	Количество введенной добавки										
	5.0% добавки			7.5% добавки				10.0% добавки			
Концентрация спирта, об. %	5.0	3.75	2.5	7.5	6.75	5.0	2.5	10.0	8.75	7.5	5.0
Концентрация добавки, об. %	–	1.25	2.5	–	1.25	2.5	5.0	–	1.25	2.5	5.0
Температура помутнения, °C	5	–32	–45	7	–15	–30	<–60	8	–15	–28	<–60

коля и моно-трет-бутилового эфира 2,3-бутандиола, а также определена зависимость влияния их добавок (1–10 об. %) на свойства автомобильного бензина. Для обеих добавок, как для индивидуальных веществ, были определены плотность, температура кипения, температура начала кристаллизации, кинематическая вязкость и удельная теплота сгорания. Введение полученных эфиров в бензин сопровождалось увеличением его плотности, ростом средней температуры кипения бензина и снижением ДНП; при этом для последних двух параметров более выраженный эффект наблюдался

при введении ТБЭБ. При этом повышение детонационной стойкости и понижение температуры помутнения этанолсодержащего бензина имеет большую величину при введении ТБЭЭ по сравнению с ТБЭБ. При введении данных добавок в этанолсодержащий бензин наблюдалась фазовая стабилизация, изменение температуры помутнения зависело от количества и состава двухкомпонентной добавки. Так, при использовании 5.0% добавки [спирт + ТБЭЭ = 1:1 об.] достигалось ОЧИ/ОЧМ = 95.8/85.7 (94.3/84.9 для базового бензина), а температура помутнения находилась ниже –60°C. Даль-

нейшее увеличение концентрации эфира в составе двухкомпонентной добавки вело к росту ОЧИ и ОЧМ, для добавки [спирт + ТБЭЭ = 3:1 об.] составившего 97.5 и 86.0 соответственно.

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

Капустин В.М. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия»; остальные 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, и.о. м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Султанова Мадина Утимуратовна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

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>

Красноштанова Софья Сергеевна, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5280-0105>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлов В.О., Столоногова Т.И., Рамазанов Д.Н., Тюрина Е.В., Лаврентьев В.А., Порукова Ю.И., Чернышева Е.А., Капустин В.М. *tert*-Бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам. Часть I: эфиры глицерина и пропиленгликоля // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 220–230. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020065> [Samoi-lov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E. V, Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Cherny- sheva E.A., Kapustin V.M. *tert*-Butyl ethers of renew- able diols as oxygenated additives for motor gasoline. Part I: Glycerol and propylene glycol ethers // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63. № 4. P. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>].
2. Soares B.P., Abranches D.O., Sintra T.E., Leal-Duaso A., Garcia J.I., Pires E., Shimizu S., Pinho S.P., Coutinho 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>
3. 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>.
4. Nadirov, N.K. and Slutskin, R.L. *Kataliticheskoe gid- rirovanie i gidrogenoliz uglevodov*, Moscow: Khimiya, 1976, 193 p.
5. Tan Z., Shi L., Zan Y., Miao G., Li S., Kong L., Li S., Sun Yu. Crucial role of support in glucose selective con- version into 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ni-based catalysts: A combined experimental and com- putational study // Appl. Catal. A. Gen. 2018. V. 560. P. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.026>
6. Zeng A.-P., Sabra W. Microbial production of diols as platform chemicals: Recent progresses // Curr. Opin. Biotechnol. 2011. V. 22. N 6. P. 749–757. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.05.005>
7. Ji X.-J., Huang H., Ouyang P.-K. Microbial 2,3- butanediol production: A state-of-the-art review // Biotechnol Adv. 2011. V. 29. N 3. P. 351–364. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.01.007>
8. Xue C., Zhao J., Lu C., Yang S.-T., Bai F., Tang I.-C. High-titer n -butanol production by clostridium acetobu- tylicum JB200 in fed-batch fermentation with intermit- tent gas stripping // Biotechnol. Bioeng. 2012. V. 109. N 11. P. 2746–2756. <https://doi.org/10.1002/bit.24563>
9. Jang Y.-S., Malaviya A., Lee S.Y. Acetone-butanol-etha- nol production with high productivity using Clostridium acetobutylicum ВКМ19 // Biotechnol. Bioeng. 2013. V. 110. N 6. P. 1646–1653. <https://doi.org/10.1002/ bit.24843>

10. Mohd Azhar S.H., Abdulla R., Jambo S.A., Marbawi H., Gansau J.A., Mohd Faik A.A., Rodrigues K.F. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review // *Biochem. Biophys. Reports*. 2017. V. 10. P. 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>
11. Núñez Caraballo A., Iliná A., Ramos González R., Aguilar C.N., Michelena Álvarez G., Flores Gallegos A.C., Sandoval-Cortés J., Aguilar-González M.A., Soto-Cruz N.O., García García J.D., Martínez-Hernández J.L. Sustainable ethanol production from sugarcane molasses by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on chitosan-coated manganese ferrite // *Front Sustain Food Syst*. 2021. V. 5. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.683170>
12. Harvey B.G., Merriman W.W., Quintana R.L. Renewable gasoline, solvents, and fuel additives from 2,3-butanediol // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. № 14. P. 1814–1819. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600225>
13. 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 C₃–C₄ alkyl(idene) substituents // *Fuel*. 2020. V. 280. P. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
14. 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. № 7. P. 1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
15. Roze M., Kampars V., Teivena K., Kampare R., Liepins E. Catalytic etherification of glycerol with alcohols // *Mater Sci. Appl. Chem*. 2013. V. 28. № 28. P. 67. <https://doi.org/10.7250/msac.2013.011>
16. González M.D., Cesteros Y., Salagre P. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with *tert*-butanol by modifying zeolites // *Appl. Catal. A. Gen*. 2013. V. 450. P. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>
17. Ozbay N., Oktar N., Dogu G., Dogu T. Activity comparison of different solid acid catalysts in etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol in flow and batch reactors // *Top. Catal*. 2013. V. 56. № 18–20. P. 1790–1803. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0116-0>
18. Ershov M.A., Potanin D.A., Tarazanov S.V., Abdellatief T.M.M., Kapustin V.M. Blending characteristics of isooctene, MTBE, and TAME as gasoline components // *Energy & Fuels*. 2020. V. 34. № 3. P. 2816–2823. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03914>
19. Abdellatief T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Ali Abdelkareem M., Kamil M., Olabi A.G. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: A systematic review // *Fuel*. 2021. V. 291. P. 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>
20. Abdellatief T.M.M., Ershov M.A., Kapustin V.M., Chernysheva E.A., Savelenko V.D., Makhmudova A.E., Potanin D.A., Salameh T., Abdelkareem M.A., Olabi A.G. Innovative conceptual approach to quantify the potential benefits of gasoline-methanol blends and their conceptualization on fuzzy modeling // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 82. P. 35096–35111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.076>
21. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G. Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol // *Fuel*. 2009. V. 88. № 8. P. 1351–1356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.003>
22. Agarwal A.K., Karare H., Dhar A. Combustion, performance, emissions and particulate characterization of a methanol–gasoline blend (gasohol) fuelled medium duty spark ignition transportation engine // *Fuel Process Technol*. 2014. V. 121. P. 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.014>