

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СКЛАДУ ПРИСАДКИ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ ДО БЕНЗИНІВ

Роїк І.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Досліджено теоретичні питання формування компонентного складу присадок до палива. Акцентовується увага на залежності хімічної структури миючих домішок від умов функціонування різних вузлів паливно-розподільної системи бензинового двигуна: карбюратора, інжектора, впускного клапану, камери згоряння. Розглянуто також добавки, які покращують згоряння бензину і зменшують емісію отруйних речовин у вихлопних газах. Наводяться основи їх одержання та загальна інформація щодо оцінювання їхньої функціональної дії. Виділено ряд хімічних речовин, що забезпечують покращення згоряння бензину і зменшення емісії отруйних речовин у викидних газах шляхом їх введення у паливо у складі присадок.

Ключові слова: вуглеводневе паливо, миюче-диспергуючі присадки, емісія отруйних речовин, двигуни внутрішнього згоряння.

Постановка проблеми. Швидкі темпи зростання автопарку легкових автомобілів сприяють збільшенню обсягів споживання палива, що призводить до забруднення атмосфери викидами близько 200 хімічних сполук різної токсичної дії. Проблема зниження негативного впливу автотранспорту на довкілля є актуальною і потребує вирішення. Серед існуючих способів зниження концентрації шкідливих речовин у відпрацьованих газах (ВГ) двигунів внутрішнього згоряння, що працюють на бензині, одним із найперспективніших є застосування присадок до них. Тому розробка композиційного складу присадок до палива представляє актуальну науково-практичну задачу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Миюче-диспергуючі присадки до вуглеводневого палива (їх ще називають антинагарними, очищувальними) – це хімічні сполуки, що забезпечують чистоту вузлів паливно-розподільної системи. Вони відомі з початку 50-х років ХХ століття і інтенсивно використовуються з кінця 60-х років, коли на більшості автомобілів США була запроваджена система примусової вентиляції картера, що різко інтенсифікувало утворення смолистих осадів у карбюраторі та всмоктувальному колекторі [1].

Перші домішки такого типу появилися на ринку ще в середині 50-х років, але широкого застосування набули тільки в кінці 60-х, коли в США паливна система автомобілів була обладнана примусовою вентиляцією картера [2; 3]. Їх називають мийними, диспергувальними, очищувальними тощо. Призначення цих добавок полягає в забезпеченні чистоти карбюратора.

Джерелами відкладень у карбюраторі є атмосферні забруднення, картерні гази, а також продукти перетворення нестабільних палив [5]. Утворення паливно-повітряної суміші в карбюраторі при відсутності рециркуляції викидних газів відбувається при невисокій температурі, тому утворені відкладення мають малополярний характер. Це, в основному, багатоциклічні ароматичні сполуки. Рециркуляція через карбюратор викидних газів сприяє протіканню окислювальних процесів і утворенню значно полярніших осадів.

Як мийні домішки для очищення карбюратора при відсутності рециркуляції викидних газів

рекомендують [2; 3; 5], в основному, низькомолекулярні (C_{14} - C_{30}) ПАР на основі таких класів органічних сполук:

- аліфатичні, в т. ч., оксіетильовані моно-, ді- і поліаміни;
- аміди, амідоаміни і амідоаміноестери на основі карбонових моно- і дикислот C_{19} - C_{25} та аліфатичних моно-, ді- і поліамінів, в т. ч., оксіетильованих C_2 - C_8 аміноспиртів тощо [8]. Сюди ж можна віднести і такі продукти амідуювання як сукциніміди, основи Манніха, імідазоліни, оксазоліни тощо;
- амонійні солі та четвертинні амонійні солі;
- кисневі сполуки – естери, етери на основі гліколів, полігліколів і карбонових кислот з радикалами C_5 - C_8 , карбонові кислоти з радикалами C_5 - C_{18} , гліколі C_6 , алкіл бензоли, оксіетильовані похідні цих сполук [9];
- солі карбонових, сульфонових, та фосфорних кислот;
- фосфорні сполуки (амінофосфати, аміди фосфорної кислоти).

На практиці найбільшого поширення набули амідоаміни на основі карбонових кислот і аліфатичних амінів чи поліамінів. Це пояснюється не тільки їхньою ефективністю, але й економічною доцільністю. Як правило, амідоаміни містять 2-4 % карбонових кислот ($\sim C_{17}$).

Прикладами амідоаміних присадок є: *Ethyl MPA-85*, *MPA-9* (фірма Етил), *Афен-1*, *Афен*, *Автомаг*, *Автопрем*, «0011», *Аспект* – модифікатор, *Неолин-1* ТУ 38.401-103-93 (Росія), *Паливин* (Україна), *Dyomin O* (N-олеїл-1,3-діамінопропан), *Etomin S/15* (поліоксіетилен-5-олеїламін (Акзо-Нобель) [10].

У роботах О. П. Ликова і А. М. Данилова повідомляється про розроблення, випробування та впровадження домішок до моторних палив з метою очищення паливних систем двигунів від смол і нагару, захисту деталей від зношування та корозії під час експлуатації. Ці добавки застосовують з метою очищення карбюратора від уже утворених осадів та запобігання їхньому відкладенню. Звідси, домішка в більшій мірі повинна бути мийною, ніж диспергуючою [4, 5, 17]. Молекула такої ПАР повинна мати полярну групу з підвищеною адсорбційністю до металу та відкладень на ньому, що сприяє зниженню

поверхневого натягу на поверхні розподілу фаз. Радикал молекули повинен мати таку довжину, щоб його сольватація дозволяла потоку палива змивати відкладення. Отже, хоча м'ячоча дія ПАР прямо залежить від її поверхневої активності – здатності знижувати поверхневий натяг на межі розділу фазі, але цей процес набагато складніший і включає також сольбілізацію та стабілізацію змитих відкладень [4; 5].

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Оскільки мийно-диспергуючі присадки можна вводити до палива, як правило, разом з антидетонаторами, антиоксидантами, інгібіторами корозії та іржавіння, покращувачами мастильних властивостей, дезактиваторами металів, прискорювачами горіння, то треба враховувати взаємодію між ними. Важливим є сумісність паливних домішок з моторною оливою, оскільки не виключене їхнє попадання в картер. Це може призвести до випадання осадів і дезактивації оливних добавок. Крім того, присадки до палива самі повинні бути паливом, тобто згоряючи, не створювати додаткових проблем екологічного чи технічного характеру.

Мета статті. Метою даної роботи є аналіз і виділення основних компонентів присадок комплексної дії з огляду на екологічний аспект їх застосування.

Виклад основного матеріалу. При горінні палива в двигуні внаслідок неповного згорання і піролізу вуглеводнів утворюються оксиди нітрогену (NO_x), оксид карбону (II) (CO), тверді часточки (дим, сажа, частково окиснені вуглеводні тощо), а також викидаються вуглеводні, особливо ароматичні, в т. ч. з конденсованими ядрами (бенз(а)пірен), альдегіди, мурашина кислота. Останні можуть утворюватися при використанні спиртових палив чи компонентів оксигенатного типу [3; 5]. Всі ці компоненти викидних газів дуже шкідливі для здоров'я людини, для флори і фауни. А вимоги до їхньої емісії постійно зростають і контролюються прийняттям відповідних національних законів і міжнародних угод.

На утворення отруйних викидів в значній мірі впливають конструкційні чинники двигуна та склад палива: конструкція камери згорання, ступінь стиснення, співвідношення «паливо:повітря», тип індукційної системи (карбюраторна чи пряме вприскування), електронний контроль інжекції, обладнання системами нагнітання чи турбонагнітання повітря, рециркуляції викидних газів, їхнього допалювання, наявність м'ячочо-диспергуючих присадок, антидетонаторів, вуглеводневий склад бензину, наявність оксигенатних компонентів тощо. Все це використовують з метою зменшення емісії отруйних викидів.

Використання в бензинах м'ячочо-диспергуючих присадок є важливим чинником, що сприяє зменшенню емісії отруйних викидів. Розглянемо присадки, які покращують згорання палива до кінцевих продуктів – CO_2 і H_2O . Для цього сучасні двигуни обладнують спеціальними пристроями. Одним з них є система рециркуляції викидних газів (*Exhaust Gas Recirculation*) [13; 14]. Частина викидних газів поступає через повітряний фільтр на допалювання. Рециркуляція знижує викиди NO_x (за рахунок зниження пікових температур займання, що забезпечується тепло-

емністю CO_2 і H_2O). Але частки сажі, відкладаються на лініях, клапанах, каліброваних отворах, дроселі, поршні, навіть кільцях. Тому на шляху подавання рециркуляційного газу в камеру згорання іноді ставлять спеціальні фільтри-уловлювачі термічного допалювання сажі.

Рециркуляційний газ, виходячи з двигуна з температурою $500-550^\circ\text{C}$, поступає на фільтр-уловлювач при $\sim 190-200^\circ\text{C}$. Внаслідок накопичення на ньому сажі зростає перепад тиску; це, у свою чергу, потребує збільшення обертів двигуна і крутного моменту валу. Тоді температура на фільтрі підвищується, і при $> 300^\circ\text{C}$ сажа загоряється. Періодично цикли повторюються. Такі прилади досить дорогі, вимагають підвищеного тиску викидних газів і втрати потужності двигуна.

Відомі також каталітичні допалювачі викидних газів. Викидний газ проходить через патрон з каталізатором (існують пристрої з каталізатором, через які проходить паливо [4]), на якому відбувається допалювання CO та вуглеводнів. Але каталізатори на основі рідкоземельних металів досить чутливі до складу палива. Як каталізатори використовують солі Pt, Rh, Re (X_2PtCl_6 , RhCl_3 , XReO_3 , де X: K, Rb, Ce) у вигляді розчину або золю в бензині в концентрації до 100 мг/л. Ці солі адсорбуються на поверхні каталітичного пристрою і сприяють зниженню вмісту NO_x , окисненню CO і вуглеводнів [4; 5]. Дія перехідних металів щодо зниження викидів NO_x і покращення згорання палива може також базуватися на іонізації металу в камері згорання.

Сірчисті та фосфористі речовини отруюють каталізатор, а сажа, блокуючи його активні центри, також виводить його з ладу. Тому каталізатор періодично регенерують при високій температурі $\sim 250^\circ\text{C}$. Робота двигуна на низьких обертах в режимі *stop-start* спричиняє накопиченню сажі і призводить до нечутливості лямбда-кисневого сенсора до викидних газів. Характерними добавками, що покращують горіння бензину є солі лужних (K, Na, Li) і лужно-земельних (Ca, Mg, Sr) металів карбонових кислот, фенолів, сульфонових кислот, а також металічні комплекси дикетонів з електронно-донорними сполуками: поліамінами, азолами, тіазолінами, етерами, амідами тощо [15].

Розчинність цих сполук у бензині забезпечується відповідною довжиною вуглеводневого радикалу. Найпоширенішими є солі алкенілантарних кислот ($M \sim 1000$). Застосовують також саму алкенілантарну кислоту (АЯК) в суміші з мийними присадками. Вважається, що ці добавки підвищують швидкість поширення полум'я і, тим самим, знижують температуру згорання в системі допалювання. Так, уведення до бензину 10-20 ppm суміші натрієвих і стронцієвих солей АЯК знижує температуру згорання сажі на фільтрі-уловлювачі з > 300 до $< 200^\circ\text{C}$. Ці добавки також знижують утворення нагарів у двигуні та захищають сідло впускного клапану від рецесії.

Одним із способів зниження емісії отруйних викидів є використання інжекційної системи вприскування палива, а також нагнітання чи турбонагнітання циліндрів повітрям, навіть киснем. Тобто, для нормального згорання палива повинна бути достатня кількість кисню. Частина його вводиться у зв'язаному вигляді у складі присадок.

З цією метою використовують також пероксиди, хоч відомо, що такі сполуки можуть спричинити детонацію. І. В. Мухортов та А. А. Лаврик рекомендують, наприклад, використовувати пероксид дитретбутилу, який застосовують разом зі стабілізатором – третбутанолом. Важливе значення має концентрація пероксиду. При його надлишку можлива перевитрата палива. Дитретбутилпероксид можна використовувати також у спиртових паливах чи їхніх сумішах з бензином. Щоб зменшити детонацію додатково вводять ще воду та ізопропанол. Але спирти з водою, зазвичай, створюють небажані проблеми (наприклад, корозію). Щоб уникнути цього рекомендують вводити дитретбутилпероксид у бензин разом з амінами, поліамінами, імідазолінами, полімерними амінами тощо. До амінів додають 2-4% карбонової кислоти ($\sim C_{13}$), що додатково надає миючої функції добавкам, чим забезпечує чистоту карбюратора [15]. Концентрація пероксиду становить 1-10%, амінного детергента – 2-10%.

При випробуванні бензину на двигуні Тойота Корола без амінного детергента в присутності пероксиду спостерігалось навіть підвищення емісії CO (на 74%) [9]. Додаткове уведення детергента до бензину знижувало емісію вуглеводнів майже вдвічі, а CO на 35%. При цьому економія палива становила 1,5%, а потужність двигуна, особливо на високих обертах зросла на 10-20%. Такий позитивний вплив амінного детергента, ймовірно, пов'язаний з індукційним розкладом пероксиду в присутності амінів.

Як антиемісійні присадки можна використовувати металоорганічні сполуки або металокомплекси Феруму та Мангану, які відомі як антидетонатори (фероцени, циклопентадієнілі мангану). Антиемісійна ефективність цих домішок підвищується в присутності деяких органічних речовин – естерів, етерів, тетраетоксисиланів тощо. Вважають [4; 10; 12], що метали слугують каталізаторами горіння і сприяють бездимному згорянню палива, а органічні добавки є синергістами цієї дії. Відомо, що самі сполуки циклопентадієнілтрикарбонілу мангану та діалкілетери ($R =$ ізопропіл, метилтретбутил тощо) підвищують детонаційну стійкість бензину, а сумісне використання їх ще й сприяє зниженню емісії отруйних викидів та осадів у камері згорання. При цьому етером слугував тетрагідрофуран. При концентрації метилциклопентадієнілтрикарбонілу мангану $0,125 \text{ г/дм}^3$ і тетрагідрофурану 60 г/дм^3 в бензині, що випробовувався на одноциліндровому двигуні Олдсмобілі, емісія знизилася на 32%, а осад в камері зменшився на 13%. Підкреслюється ефективність таких присадок, наприклад, КМ [8].

Знижують викиди отруйних газів та зменшують витрату бензину також естери, наприклад, оцтовоетиловий, або етери ортомурашиної кислоти – продукти взаємодії гліюксалю ($H-C(0)-C(0)H$) зі спиртами [13].

Досить ефективною виявилася композиція ацетилацетонату феруму ($5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}\%$) і тетраетоксисилану (0,005-0,02%). У таких концентраціях ці сполуки знижують емісію CO на 80%, вуглеводнів на 73%, NO_x на 85%, бенз(а)пірену на 15-38% [11].

Металокомплексам та їхнім сумішам з різними органічними сполуками притаманна як антиемісійна, так і антидетонаційна дія. Вуглеводневі полімери здатні покращувати горіння палив, наприклад, поліізобутен внаслідок впливу на фізичні властивості палива. Повідомляється [4], що введення до бензину полібутену знижує викиди CO, NO_x і CO_2 , при одночасному підвищенні потужності двигуна на 10%.

Таким чином, встановлено, що застосування миюче-диспергуючих присадок до бензинів дає змогу не лише покращити експлуатаційні показники колісних автотранспортних засобів (АТЗ), але й суттєво знизити вміст отруйних речовин у викидних газах двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ).

Висновки і пропозиції. Таким чином, для покращення згорання бензину і зменшення емісії отруйних речовин у викидних газах використовують домішки, що забезпечують:

- каталіз процесів горіння палива (металоорганічні сполуки феруму та мангану; металокомплекси – фероцени, циклопентадієнілі мангану тощо або їхні суміші з різними органічними сполуками – етерами, естерами тощо);

- зниження температури згорання сажі і твердих часток у системі термічного допалювання продуктів неповного згорання палива (солі лужних і лужноземельних металів карбонових кислот, наприклад, алкенілянтарних; металокомплекси солей лужних і лужноземельних металів з дикетонами та з електронодонорними сполуками – амінами, поліамінами, азолами, тіазолінами, естерами, амідами тощо);

- покращення горіння за рахунок зв'язаного Оксигену (пероксиди).

Оскільки мийно-диспергуючі присадки можна вводити до палива, як правило, разом з антидетонаторами, антиоксидантами, інгібіторами корозії та іржавіння, покращувачами мастильних властивостей, дезактиваторами металів, прискорювачами горіння, то треба враховувати взаємодію між ними. Присадки до палив самі повинні бути паливом, тобто згоряючи, не створювати додаткових проблем екологічного чи технічного характеру.

Список літератури:

1. Патент США 4844717. Состав топлива и метод контролирования октанового числа // Реферативный журнал «Изобретения стран мира». – 1990. – № 6. – С. 25–27.
2. Офіційний веб-сайт компанії Corning Incorporated [Електронний ресурс]. – Режим доступу до джерела: <http://www.corning.com/>.
3. Патент США 6136051. Способ и композиция для уменьшения отложений в камере сгорания // Реферативный журнал «Изобретения стран мира». – 2001. – № 10. – С. 55.
4. Лыков О. П. Улучшение эксплуатационных характеристик моторных топлив с помощью поверхностно-активных присадок / О. П. Лыков // ХТТМ. – 1992. – № 1. – С. 16–25.
5. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А. М. Данилов. – М.: Химия, 1996. – 231 с.

6. Особенности мощного действия неионогенных поверхностно активных веществ / Л. С. Симоненко, Н. С. Певзнер, И. С. Корсакова [и др.] // ХТТМ. – 1992. – № 7. – С. 30-31.
7. Патент США 6152972. Добавки к бензину для каталитического ограничения выбросов из двигателей внутреннего сгорания // Реферативный журнал «Изобретения стран мира». – 2001. – №11. – С. 50.
8. Данилов А. М. Применение присадок в допливах для автомобилей: Справ. изд. / Данилов А. М. – М.: Химия, 2000. – 232 с.
9. Пат. 2155212 Российская Федерация, МПК С 10 L 1/18. Очищающая присадка к топливу и топливо для двигателей внутреннего сгорания / Мухортов И. В., Лаврик А. А.; заявители Мухортов И. В., Лаврик А. А., патентообладатель Лаврик А. А. – № 99123543/04; заявл. 10.11.99; опубл. 27.08.00, Бюл. № 21.
10. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и допливам / Кулиев А. М. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
11. Roik, I., Vasykhevych, O., Stepsnov, M., (2014) Gasoline Additive which contains high temperature antioxidants. Patent UA 93246.
12. Офіційний веб-сайт компанії Chevron Phillips Chemical Company [Електронний ресурс]. – Режим доступу до джерела: <http://www.cpchem.com/products/>.
13. Офіційний веб-сайт компанії Huntsman International LLC. [Електронний ресурс]. – Режим доступу до джерела: <http://www.huntsman.com/>.
14. Roik, I., Vasykhevych, O., Stepsnov, M., Bondarenko S. “Evaluation of influence of multifunctional additives on operational and technical parameters of petrol”, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, no. 6(63), pp. 12-16.

Роик И.В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА СОСТАВА ПРИСАДКИ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ К БЕНЗИНАМ

Аннотация

Исследованы теоретические вопросы формирования компонентного состава присадок к топливу. Акцентируется внимание на зависимости химической структуры мощных примесей от условий функционирования различных узлов топливно-распределительной системы бензинового двигателя. Рассмотрены также добавки, которые улучшают сгорания бензина и уменьшают эмиссию ядовитых веществ в выхлопных газах. Выделен ряд химических веществ, обеспечивающих улучшение сгорания бензина и уменьшение эмиссии ядовитых веществ в выхлопных газах путем их введения в топливо в составе присадок.

Ключевые слова: углеводородное топливо, моюще-диспергирующие присадки, эмиссия вредных веществ, двигатели внутреннего сгорания.

Roik I.V.

National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

THE JUSTIFICATION FOR THE SELECTION OF COMPLEX-ACTION GASOLINE ADDITIVE COMPOSITION

Summary

Theoretical issues of component composition of fuel additives formation are investigated. The emphasis is placed on the dependence of the chemical structure of detergents on the conditions of operation of various nodes of the fuel-distributing system of the gasoline engine. It is considered the additives that improve combustion of gasoline and reduce emissions of toxic substances in exhaust gases. The basics of their obtaining and general information on the evaluation of their functional activity are given. A number of chemicals have been identified that improve the combustion of gasoline and reduce the emission of toxic substances in the exhaust gases through their introduction into the fuel as additive.

Keywords: hydrocarbon fuel, washing-dispersing additive, emission of poisonous substances, internal combustion engines.