

УДК 662.758.2

## ВЛИЯНИЕ МЕТИЛФУРАНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОВАРНОГО АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

© 2017 г. И. А. Тиунов<sup>1</sup>, \*, М. С. Котелев<sup>1</sup>, А. Бурлука<sup>2</sup>, П. А. Гущин<sup>1</sup>,  
А. А. Новиков<sup>1</sup>, \*\*, В. А. Винокуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>2</sup> Университет Лидса, LS2 9JT, Лидс, Великобритания

\*E-mail: tiunov.i@gubkin.ru

\*\*E-mail: novikov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 16.12.2016 г.

Проведено исследование физико-химических и эксплуатационных характеристик смесей товарного бензина с перспективными антидетонационными оксигенатными добавками – 2-метилфураном и 2,5-диметилфураном. Измерены основные показатели, определяющие соответствие бензина требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004). Показана высокая антидетонационная активность исследуемых соединений, рассчитаны октановые числа (ОЧ) смешения. Кроме того, обнаружено, что добавление 2-метилфурана и 2,5-диметилфурана к бензину существенно ухудшает его окислительную стабильность и повышает содержание смол.

**Ключевые слова:** 2-метилфуран, 2,5-диметилфуран, октанповышающие добавки, окислительная стабильность бензина.

**DOI:** 10.7868/S0028242117050173

2-Метилфуран (МФ) и 2,5-диметилфуран (ДМФ) уже долгое время привлекают внимание исследователей как потенциальные октанповышающие оксигенатные добавки к бензину [1–3]. Данные соединения имеют лучшие энергетические характеристики по сравнению с этанолом и *n*-бутанолом [1], обладают повышенной фазовой стабильностью и не расслаиваются с бензином в присутствии воды. МФ и ДМФ в соответствии с ГОСТ и ТР Таможенного союза относят к категории “Другие оксигенаты с температурой конца кипения не выше 210°C”.

ДМФ и МФ могут быть получены из лигноцеллюлозного сырья, такого как древесные опилки или растительные сельскохозяйственные отходы [1, 4–6]. В настоящее время существует два метода получения ДМФ из лигноцеллюлозной биомассы [7]. Первый метод заключается в предобработке и последующем разложении биомассы с образованием глюкозы и фруктозы, которые затем подвергаются дегидратации для получения 5-гидроксиметилфурфурола. Полученный полупродукт затем селективно гидрируют до ДМФ [8]. Второй метод заключается в разложении лигноцеллюлозной биомассы соляной кислотой до 5-хлорметилфурфурола и левулиновой кислоты с общим выходом около 95%. Основным продуктом реакции,

5-хлорметилфурфурол, подвергают гидролизу с образованием 5-гидроксиметилфурфурола [9], который затем селективно гидрируют до ДМФ. В настоящее время существуют эффективные методы получения 5-гидроксиметилфурфурола из лигноцеллюлозной биомассы с использованием различных катализаторов. В 2009 г. Биндер и Райнс [10] добились выхода 93 мол. % при использовании в качестве катализатора 6 мол. % раствора серной кислоты в *N,N*-диметилацетамиде с добавлением 10 мас. % бромида натрия. В том же году Шимицу и др. [11] получили 100% выход 5-гидроксиметилфурфурола из фруктозы с использованием кислотного катализатора Amberlyst-15-Р. Для дальнейшей конверсии 5-гидроксиметилфурфурола в ДМФ также изучены различные каталитические системы, позволяющие получать высокие выходы целевого продукта. Саха и др. [12] добились выхода ДМФ 85% при совместном использовании Pd/C и ZnCl<sub>2</sub> в качестве катализатора (загрузка катализатора 5 мас. % по сырью). Реакцию проводили в растворе 5-гидроксиметилфурфурола в тетрагидрофуране при температуре 150°C и давлении водорода 8 бар. Наибольший выход ДМФ (93%) был достигнут при использовании катализатора Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в тетрагидрофуране и давлении водорода 7 бар [13],

однако, загрузка катализатора при этом составляла 40 мас. % по сырью.

МФ также получают из лигноцеллюлозного сырья аналогично ДМФ. В качестве исходного соединения выступает ксилоза, которая присутствует в лигноцеллюлозном сырье в составе гемицеллюлоз [5]. После деструкции сырья, ксилоза подвергается каталитической дегидратации с образованием фурфурола, который затем селективно гидрируют до МФ. Оба процесса хорошо изучены, подобраны катализаторы и условия проведения, обеспечивающие большие выходы. Лессардом и др. [6] была разработана схема получения МФ с выходом около 96%. На первой стадии ксилоза гидрируется на цеолите в водной фазе эмульсии вода-толуол, после чего образующийся фурфурол переходит в органическую фазу. Раствор фурфурола в толуоле затем подается в газофазный реактор, где фурфурол гидрируется на кальцинированном Cu-Fe- катализаторе с образованием МФ.

В настоящее время подробно изучены характеристики горения МФ и ДМФ в смеси с бензином и модельными топливами при различных температурах и давлениях [2, 14]. В работах [15–17] большое внимание уделено кинетике окисления данных соединений в условиях работы двигателя внутреннего сгорания [18, 19], изучена эмиссия вредных веществ при их горении [20]. Также изучено влияние МФ и ДМФ на некоторые эксплуатационные характеристики бензинов производства США, имеющих различный групповой состав [21]: давление насыщенных паров, октановое число, фракционный состав, плотность, экстракция водой и др. На основании проведенных экспериментов, МФ и ДМФ выделены в качестве потенциальных добавок к бензину, требующих дальнейшего изучения. Однако, как в упомянутой статье, так и в других источниках, не уделено должного внимания химической стабильности топлив с добавками МФ и ДМФ, не изучены такие характеристики, как окислительная стабильность и концентрация фактических смол. Также не рассмотрена коррозионная активность топлив, содержащих предлагаемые оксигенаты. При этом упомянутые характеристики могут накладывать существенные ограничения на применение данных топливных добавок.

В настоящей работе проведено исследование смесей товарного бензина, производимого в России, с МФ и ДМФ, рассмотрены эксплуатационные и физико-химические характеристики смесевых топлив, особое внимание уделено окислительной стабильности и содержанию смол. Для сравнения исследована смесь бензина с метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ) – наиболее распространенной на территории России октанповышающей оксигенатной добавкой к бензину.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

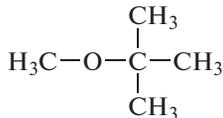
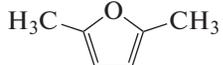
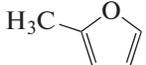
В работе использовали ДМФ и МФ производства Acros Organics чистотой 99%, МТБЭ квалификации “ч” производства Экос-1. Перед использованием МФ перегоняли в атмосфере аргона. В качестве базового топлива был использован бензин АИ-95, приобретенный на заправочной станции Лукойл № 595 (Москва, Ленинский проспект, д. 164). Основным критерием выбора базового топлива являлось отсутствие в составе оксигенатов, октанповышающих и других присадок, которые могли бы вступать в реакцию с исследуемыми добавками. Согласно паспорту продукции, выбранный бензин содержит только антиокислительную присадку в концентрации 7 ppm, которой недостаточно, чтобы оказать существенное влияние на результаты измерений показателей, не связанных с окислительной стабильностью образцов. Кроме того, несмотря на наличие присадки, можно оценить влияние добавки МФ и ДМФ на химическую стабильность топлива. МФ и ДМФ в соответствии с ГОСТ и ТР Таможенного союза относят к категории “Другие оксигенаты с температурой конца кипения не выше 210°C”. Их содержание в бензине ограничено на уровне 10%. Для исследования были выбраны смеси содержащие максимально допустимые количества добавок, поскольку это позволяет наиболее полно оценить их влияние на эксплуатационные свойства.

Физико-химические свойства исследуемых добавок и МТБЭ представлены в табл. 1. Так как в качестве базового бензина был выбран бензин марки АИ-95, физико-химические и эксплуатационные свойства соединений, изученные в данной работе, были взяты из ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004).

Топливные смеси готовили по объему до достижения концентрации оксигенатов 10%. Приготовленные смеси содержали 1.3 мас. % кислорода в случае добавки МТБЭ, 1.5 мас. % для ДМФ и 1.8 мас. % для МФ. Все компоненты до и после приготовления смесей хранили при температуре 4°C, при смешивании компоненты топлива не нагревали выше 10°C.

**Экстракция водой.** Способность оксигенатов переходить из бензина в водную фазу исследовали следующим способом: 10 мл смесевоего топлива, содержащего 10 об. % оксигената, помещали в стеклянную пробирку, добавляли 1 мл дистиллированной воды и делали отметку на пробирке по верхнему мениску водной фазы. Затем пробирку встряхивали в течение 1 мин и оставляли на 12 ч в темном месте до полного разделения фаз. После этого отмечали изменение объема водной фазы относительно сделанной ранее отметки. Затем водную фазу, содержащую небольшие количества бензина, переносили в пробирку типа “эппендорф” и центрифугировали при ускорении 10000 g в

**Таблица 1.** Физико-химические свойства метил-*трет*-бутилового эфира, 2-метилфурана и 2,5-диметилфурана

Свойство	МТБЭ	ДМФ	МФ
Структурная формула			
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	36.1	32.9	31.3
Температура кипения, °С	55.3	92.0	64.2
Теплота испарения, кДж/кг при 25°С	342	332	337
Октановое число			
– по исследовательскому методу	117	101.3	103
– по моторному методу	101	88.1	86
Давление насыщенных паров по Рейду, кПа	53.8	13.4	18.5
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0.74	0.89	0.91

течение 10 мин. Затем отбирали водную фазу, не содержащую следов топлива, и анализировали ее на газовом хроматографе “Кристалл-5000.2” (Хроматэк, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонкой NayeSep R (3 м × 3 мм) в изотермическом режиме при 160°С. Расчет концентраций оксигената в воде проводили с помощью метода внешнего стандарта путем построения градуировочного графика.

**Химическая стабильность.** Химическую стабильность смесевых топлив оценивали по изменению индукционного периода при смешивании с оксигенатами по ГОСТ ЕН ИСО 7536-95. Также оценивали содержание фактических смол и сумму продуктов окисления (потенциальные смолы). Измерение содержания фактических смол проводили по ГОСТ 1567-97. Сумму продуктов окисления (СПО) определяли по модифицированному методу определения окислительной стабильности авиационных бензинов. Примеры использования данного метода для определения склонности бензина к образованию отложений встречаются в литературе [22, 23]. Испытания проводились на установке для определения индукционного периода бензина при температуре 100°С и давлении кислорода 7 бар. Длительность испытания составляла 16.5 часов. Затем в окисленном топливе определяли СПО, при этом отдельно определяли содержание растворимых и нерастворимых (ацетоновых) смол [24].

**Коррозионная активность.** Коррозионную активность исследуемых смесей по отношению к металлам определяли при помощи испытания на медной пластинке по ГОСТ 6321-92 (ИСО 2160-85). Также оценивали коррозионную активность смесей по отношению к полимерным материалам по набуханию образцов маслобензостойкой резины марки 2Н-1 МБС-С, изготовленной по ГОСТ 7338-90. Данная резина используется для изготовления уплотни-

тельных элементов, работающих в среде масла или бензина. Три образца резины с известной массой погружали в испытуемое топливо, выдерживали 24 ч при 25°С, после чего определяли изменение массы образцов. Взвешивание проводили в течение 30 с после извлечения образцов из топлива.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Давление насыщенных паров (ДНП)** бензина определяли при температуре 37.8°С при соотношении жидкой и газообразной фазы 1 : 4 по ГОСТ ЕН 13016-1-2013.

В зависимости от температуры окружающей среды используют бензины летних (с низким ДНП), зимних (с высоким ДНП) или переходных классов. Как правило, производство бензинов с низким ДНП дороже производства бензинов, обогащенных легкими фракциями [25, 26], поэтому предпочтительнее использование оксигенатов, которые понижают ДНП.

Результаты измерений ДНП для смесей с исследуемыми добавками приведены на рис. 1. Видно, что только ДМФ существенно понижает ДНП, тогда как МФ практически не влияет на летучесть бензина. Полученные данные коррелируют со значениями потерь бензина при определении фракционного состава: для базового бензина и ДМФ потери на 0.3% ниже, чем для смесей с ДМФ и МТБЭ. Высокая летучесть МТБЭ не позволяет вовлекать его в состав бензина до разрешенных 15% в летние периоды. Как видно из диаграммы, при использовании МФ и ДМФ вместо МТБЭ подобных ограничений возникнуть не должно.

**Фракционный состав бензина.** ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004) устанавливает границы доли испарившегося бензина при 70, 100 и 150°С (И70,

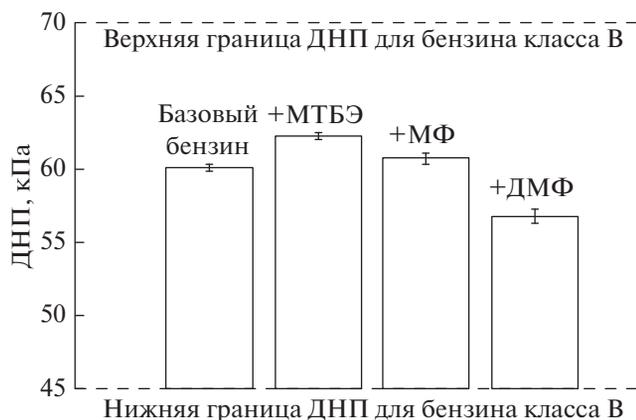


Рис. 1. Давление насыщенных паров экспериментальных смесей. Содержание оксигенатов 10 об. %.

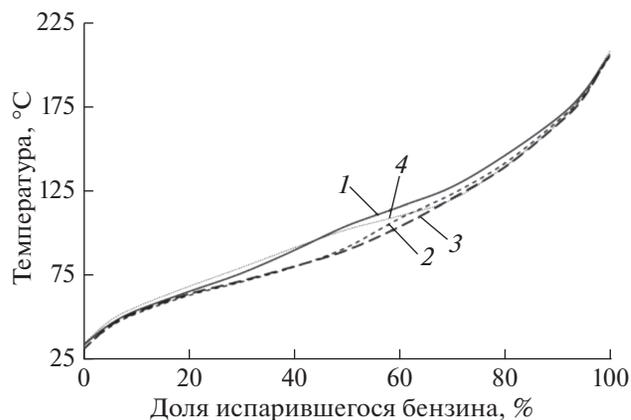


Рис. 2. Кривые разгонки экспериментальных смесей: 1 – базовый бензин; 2 – бензин с добавкой МТБЭ; 3 – бензин с добавкой МФ; 4 – бензин с добавкой ДМФ. Содержание оксигенатов – 10 об. %.

И100 и И150 соответственно), а также максимальную температуру конца кипения. Данные нормативы призваны обеспечить баланс между содержанием легких и тяжелых фракций в бензине, что влияет на равномерную работу двигателя и обеспечивает хорошие пусковые качества.

Кривые разгонки, полученные для исследуемых смесей и базового бензина, приведены на рис. 2.

Видно, что в области температур 60–175°C кривые разгонки бензина с добавкой МТБЭ и МФ проходят существенно ниже кривой разгонки базового бензина, тогда как кривая разгонки бензина с добавкой ДМФ проходит достаточно близко к кривой базового бензина и только при температуре 100 °C отклоняется от нее. Полученные данные коррелируют с данными об изменении ДНП при добавлении соответствующих оксигенатов.

Показатели И70, И100 и И150 и температура конца кипения для экспериментальных образцов приведены в табл. 2.

Все исследуемые смеси удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004). При этом бензин с добавкой ДМФ удовлетворяет тре-

бованиям также и для бензина класса А из-за низкого ДНП и может быть использован в качестве летнего бензина. Значения показателей испаряемости для базового топлива, образца с МТБЭ и МФ удовлетворяют требованиям для стандарта для класса испаряемости В. Рассчитанные индексы паровой пробки (ИПП) для данных топлив составили 771, 826 и 809 соответственно.

**Антидетонационные свойства.** Определение ОЧ проводили по ГОСТ 8226-82 (исследовательский метод) и ГОСТ 511-82 (моторный метод). В качестве базового топлива для определения октанового числа использовали смесь изооктана, *n*-гептана и толуола с ОЧ 80 (по исследовательскому методу). Содержание каждого из компонентов определяли путем решения системы линейных уравнений при заданных значениях ОЧ смеси, концентрации толуола и сумме мольных долей компонентов, равной единице. ОЧ рассчитывали как аддитивную характеристику, принимая ОЧ(И) смешения толуола равным 127.4. Концентрацию толуола выбирали равной 35 об. %, поскольку это значение соответствует максимальной концентрации ароматических УВ, допустимой требова-

Таблица 2. Объемная доля (в процентах) испарившегося бензина при температурах 70, 100 и 150°C и температура конца кипения. Содержание оксигенатов – 10 об. %

Показатель	Требования стандарта для бензина класса испаряемости В	Базовый бензин	+МТБЭ	+МФ	+ДМФ
И70	20–48	25.0	28.9	29	21.5
И100	46–71	47.1	57.7	55.1	47.9
И150	≥75	81.7	84.6	83.5	83.9
Конец кипения, °C	≤210	206.1	206.3	205.2	208.3

**Таблица 3.** Состав смесей для определения антидетонационных характеристик

Содержание компонентов		Базовое топливо	+МТБЭ	+МФ	+ДМФ
Изооктан	об. %	35.4	31.9	31.9	31.9
	мол. %	28.7	25.5	24.7	25.3
<i>n</i> -Гептан	об. %	29.6	26.6	26.6	26.6
	мол. %	27.1	24.1	23.2	23.8
Толуол	об. %	35	31.5	31.5	31.5
	мол. %	44.2	39.3	37.9	38.8
МТБЭ/МФ/ДМФ	об. %	–	10	10	10
	мол. %	–	11.1	14.2	12.1
ОЧИ (ДОЧИ, %)		80.0	85.5 (+6.9)	90.4 (+13)	90.5 (+13.1)
ОЧМ (ДОЧМ, %)		74.6	80.0 (+7.2)	82.7 (+10.9)	82.0 (+9.9)

Содержание оксигенатов – 10 об. %.

ниями стандартов. Данное значение редко бывает значительно ниже на практике из-за большой доли продуктов риформинга в отечественных товарных бензинах. Состав и ОЧ базового топлива и экспериментальных смесей представлен в табл. 3.

Видно, что МФ и ДМФ обеспечивают почти в два раза больший прирост ОЧИ и на ~37% больший прирост ОЧМ по сравнению с МТБЭ. Для каждого из оксигенатов были рассчитаны объемные и молярные октановые числа смешения (табл. 4).

Молярные ОЧ смешения имеют более близкие значения к ОЧ чистых веществ. Кроме того, как показано в работе [27], расчет ОЧ добавок на основе молярной концентрации устраняет проблему нелинейности изменения ОЧ с изменением концентрации добавки, возникающей при расчете ОЧ по объемной концентрации.

**Химическая стабильность по содержанию фактических смол.** Концентрация смол, промытых растворителем, регламентируемая ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004), не должна превышать 5 мг на 100 см<sup>3</sup> бензина, т.к. присутствие высокого содержания смол ведет к появлению отложений на стенках впускного трубопровода, уменьшению его сечения, ухудшению теплопередачи и снижению КПД [28]. Также смолы могут откладываться на тарелках и стержнях впускных клапанов и способствовать “зависанию” клапанов [29], что может приводить к серьезным механическим повреждениям двигателя. Все эти явления сопровождаются снижением мощности и экономичности двигателя.

Определение содержания фактических смол в бензине проводили по ГОСТ 1567–97 путем испарения пробы бензина в токе нагретого воздуха с последующей промывкой образующегося нелету-

чего остатка *n*-гептаном. Результаты испытания приведены в табл. 5.

Видно, что результаты для топлива с добавкой ДМФ в четыре раза превышают нормативные значения, при этом добавка МФ повышает содержание смол до верхней допустимой границы. Полученные данные согласуются с данными по окислительной стабильности: понижение индукционного периода (понижение химической стабильности) повышает склонность бензинов к образованию отложений [30]. С целью выявления источника повышенного количества фактических смол в случае использования ДМФ были проведены измерения нелетучего остатка в чистом ДМФ. Измерение массы остатка после выпаривания пробы ДМФ в токе аргона показало, что повышенное количество смол не вносится в смесь вместе с ДМФ, а образуется непосредственно в условиях опыта при выпаривании в струе горячего воздуха.

**Окислительная стабильность.** Оценку окислительной стабильности проводили по ГОСТ ЕН ИСО 7536-95 по длительности индукционного периода. Показатель индукционного периода бензина для оценки его окислительной стабиль-

**Таблица 4.** Объемные и молярные ОЧ смешения исследуемых оксигенатов

Оксигенат	Объемные		Молярные	
	ОЧИ	ОЧМ	ОЧИ	ОЧМ
МТБЭ	135	128.6	129.5	123.2
МФ	184 (155)	155.6 (92)	153.2 (131)	131.6 (101)
ДМФ	185 (153)	148.6 (109)	166.8 (137)	135.8 (102)

Содержание оксигенатов 10 об. %. В скобках указаны значения, полученные в работе [21] для содержания МФ и ДМФ – 11 и 13.5 об. % соответственно.

**Таблица 5.** Содержание фактических смол в исследуемых топливах (на 100 см<sup>3</sup>)

Топливо	Непромытые смолы, мг	Смолы, промытые растворителем, мг
Базовый бензин	2	1
+МТБЭ	3	2
+МФ	6	5
+ДМФ	22	20

Содержание оксигенатов 10 об. %.

ности может быть использован для оценки способности компонентов бензина осмоляться при хранении. Минимально допустимое время индукционного периода для бензина составляет 360 мин. Однако образование растворимых и нерастворимых продуктов деградации топлива может быть вызвано также и процессами уплотнения – взаимодействием молекул топлива между собой, без участия кислорода. В таких случаях топливо, обладающее продолжительным индукционным периодом, может быть склонно к образованию большого количества смол. Поэтому для характеристики химической стабильности также определяли сумму продуктов окисления (СПО, потенциальные смолы), выделяя растворимые и ацетоновые (нерастворимые) смолы. Результаты определения индукционного периода и СПО представлены в табл. 6.

Очевидно, что причиной увеличения показателя СПО и уменьшения индукционного периода является добавка фурановых соединений. Была исследована возможность повышения химической стабильности бензина с добавкой МФ и ДМФ при помощи антиокислительных присадок. В качестве последних были выбраны ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и ПОДФА (*n*-оксидифениламин), которые добавляли к испытываемому топливу в количестве 0.04 мас. %. Результаты представлены в табл. 7.

Добавка ионола не оказывает значительного влияния на длительность индукционного периода, а также на показатель СПО, в то время как

ПОДФА несколько увеличивает длительность индукционного периода и снижает показатель СПО. Подобное действие добавок согласуется с фактом о большей антиокислительной эффективности замещенных дифениламинов по сравнению с пространственно экранированными фенолами [28]. Тем не менее, увеличение индукционного периода и показателя СПО для бензинов с добавкой МФ и ДМФ при использовании антиокислителей, относительно невелико по сравнению с бензинами, богатыми олефинами, окисление которых протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. Так, при добавке 0.03 мас. % ионола к бензину термического крекинга, индукционный период увеличивается на 46%, а СПО уменьшается на 25%; при добавке такого же количества ПОДФА индукционный период и СПО изменяются на 54 и 36% соответственно [24]. Исходя из того, что исследованные добавки обрывают цепной процесс окисления по реакции с пероксидными радикалами на стадии зарождения цепи, можно предположить, что процесс окисления МФ и ДМФ идет по радикально-цепному механизму лишь частично. Вероятно, начальная стадия окисления также протекает по механизму с переносом электрона и образованием ион-радикала. Так, Бивер и др. [31] подробно исследовали окисление 2,5-диметилпиррола, схожего по структуре с ДМФ, и показали, что его окисление протекает по механизму с переносом электрона. Авторы сделали вывод, что для однозначного определения механизма начальной стадии окисления необходимо, помимо нечувствительности к антиокислителям, наличие в кинетическом уравнении реакции окисления порядка реакции по кислороду. Таким образом, для разработки антиокислительных присадок, которые способны эффективно повышать индукционный период бензина с добавкой МФ и ДМФ, требуются более детальные исследования кинетики окисления данных соединений.

**Коррозионная активность.** Для определения коррозионной активности исследуемых топлив были проведены испытания на медной пластинке по ГОСТ 6321-92 (ИСО 2160-85). После испытания все пластинки сохранили свой цвет, локаль-

**Таблица 6.** Индукционный период и содержание потенциальных смол в экспериментальных смесях

Топливо	Индукционный период, мин	Содержание растворимых смол в СПО, мг/100 см <sup>3</sup>	Содержание нерастворимых смол в СПО, мг/100 см <sup>3</sup>	СПО, мг/100 см <sup>3</sup>
Базовый бензин	>1500	24	–	24
+МТБЭ	>1500	14.5	–	14.5
+МФ	335	943	801	1744
+ДМФ	108	1098	704	1802

Содержание оксигенатов 10 об. %.

**Таблица 7.** Влияние антиокислителей на химическую стабильность бензина с добавкой МФ и ДМФ (в скобках показано изменение показателя по сравнению с исходным топливом без добавок)

Топливо и присадка	Индукционный период, мин	Содержание растворимых смол в СПО, мг/100 см <sup>3</sup>	Содержание нерастворимых смол в СПО, мг/100 см <sup>3</sup>	СПО, мг/100 см <sup>3</sup>
МФ + ионол	332 (–0.9%)	960	797	1757
МФ + ПОДФА	380 (+13%)	977	684	1661
ДМФ + ионол	110 (+1.85%)	1018	804	1821
ДМФ + ПОДФА	135 (+25%)	740	880	1621

Содержание оксигенатов 10 об. %.

ные потемнения отсутствовали. Все испытанные топлива относились к классу 1 по коррозионной активности и удовлетворяли требованиям стандарта.

Испытания в стандартной среде изооктан/толуол проводили для подтверждения соответствия используемой резины требованиям по изменению массы, устанавливаемым ГОСТ 7338-90. Изменение массы не должно превышать 20% для используемого класса резины. Результаты определения коррозионной активности топлив по отношению к маслостойкой резине представлены в табл. 8.

Видно, что при выдержке образцов в исследуемых средах с добавками, изменение массы заметно больше, чем для смеси изооктан/толуол и базового бензина; при этом изменение массы образцов – не более 30% – не превышало значений, определенных решением Государственной Межведомственной Комиссии (Решение ГМК № 23/1-122 от 05.07.85 г.) Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что применяемый сорт маслостойкой резины допускает применение бензинов с добавкой МФ и ДМФ в количестве до 10%.

**Плотность.** Плотность бензина по ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004) должна лежать в интервале 720–755 кг/м<sup>3</sup>. Плотность топлива учитывается при расчете параметров топливных насосов автомобилей, в частности, при расчете насосов для современных двигателей с непосредственным впрыском топлива [32]. Из табл. 1 видно, что плотность МТБЭ практически совпадает с плотностью базового бензина, в то время как плотность МФ и ДМФ существенно выше.

Измеренные значения плотности составляли: для базового бензина – 744, бензина с добавкой МТБЭ – 743.9, бензина с добавкой МФ и ДМФ – 764 и 761 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Таким образом, изменение плотности составило 2.7 и 2.3% для МФ и ДМФ соответственно. В работе [21] также было проведено измерение плотности бензина при добавке МФ и ДМФ в количестве 11.3 и 13.4 об. %, при котором изменение плотности со-

ставляло 2.5 и 2.9% соответственно. Показано, что добавка исследуемых оксигенатов (МФ и ДМФ) существенно повышает плотность топлива, тогда как МТБЭ на нее практически не влияет. Возрастание плотности при добавлении МФ и ДМФ можно компенсировать добавкой большего количества легких УВ при компаундировании бензина. Стоит отметить, что полученные значения удовлетворяют требованиям плотности для бензина АИ-92 (725–780 кг/с<sup>3</sup> по ГОСТ Р 51105-97).

**Экстракция водой.** В отличие от бензина без добавок, отдельные компоненты которого не экстрагируются водой в значимых количествах, оксигенаты, входящие в состав топлива, могут переходить из органической в водную фазу, вызывая изменение свойств бензина. После насыщения водной фазы исследуемыми добавками ни в одной из пробирок не было обнаружено заметное изменение объема водной фазы. Анализ водной фазы методом газовой хроматографии показал, что лучше всего в водную фазу переходит МТБЭ (0.47 мас. %), а экстракция МФ и ДМФ пренебрежимо мала – 0.03 и 0.01 мас. % соответственно. В работе [21] также было исследовано влияние воды на смесь бензина с МФ и ДМФ, и было показано, что в водную фазу переходит менее 0.1 мас. % каждого оксигената.

Полученные результаты и выявленные закономерности изменения таких свойств бензинов как ДНП, фракционный состав, ОЧ, плотность и

**Таблица 8.** Изменение массы образцов маслостойкой резины при набухании в различных средах

Среда	Изменение массы образца, %
Изооктан/толуол (70/30 по объему)	15.4 ± 0.1
Базовый бензин	18.6 ± 0.1
+МТБЭ	19.8 ± 0.6
+МФ	23.1 ± 0.3
+ДМФ	22.2 ± 0.1

Содержание оксигенатов 10 об. %.

экстракция водой из бензина совпадают с закономерностями, показанными ранее Кристенсеном и др. [21]. Отдельно хотелось бы отметить высокие антидетонационные свойства МФ и ДМФ: прирост ОЧ примерно в два раза больше, чем при добавке такого же количества МТБЭ. Данный факт может служить основанием для того, чтобы рассматривать МФ и ДМФ в качестве новых перспективных оксигенатов, поиск и внедрение которых особенно актуально после запрета использования N-метиланилина в качестве октанповышающей присадки (с 01.07.2016 г.).

Как видно, рассчитанные ОЧ смешения для МФ и ДМФ (табл. 4) существенно отличаются от ОЧ в работе [21]. Такое различие можно объяснить различным ОЧ базового топлива, а также тем, что октановые числа измерялись при разных концентрациях присадки. Резкое изменение ОЧ смешения при изменении концентрации также отмечается для МТБЭ и метанола [33]. Полученные ОЧ смешения существенно отличаются и от ОЧ индивидуальных компонентов (табл. 1). Это различие также объясняется нелинейностью изменения ОЧ при введении различных количеств добавок. Подобные расхождения можно обнаружить и для других веществ: по данным Американского нефтяного института ОЧ диизобутилена, 2-метилпент-2-ена и тетраметилэтилена равны 105.3, 97.8 и 97.4 соответственно, тогда как их ОЧ смешения равны 134, 159 и 185 [33]. Изучение зависимости ОЧ смешения от концентрации добавки и других компонентов представляет интерес для дальнейших исследований.

Установленный характер влияния добавки МФ и ДМФ к бензину качественно совпадает с результатами, полученными Кристенсеном и др. [21]. Несмотря на то, что бензин, исследованный в указанной работе, содержит меньше легкокипящих компонентов, чем бензин АИ-95, добавка ДМФ незначительно понижает содержание фракций с температурой кипения до 100°C в обоих случаях. В области температур 100–175°C добавка ДМФ ведет к увеличению доли испарившегося топлива также в обоих случаях. Такое изменение свойств может способствовать меньшему расходу топлива на коротких расстояниях, более быстрому прогреву двигателя, более плавному набору мощности двигателя и уменьшению отложений в камере сгорания [28]. Добавка МФ, как в работе [21], так и в настоящей работе вызывает увеличение доли фракций, кипящих до 125°C, что способствует лучшему старту двигателя при низких температурах, более быстрому прогреву двигателя, но увеличивает при этом вероятность возникновения паровых пробок. Добавка МТБЭ оказывает схожее влияние на форму кривой разгонки при температурах до 125°C. В области температур 125–200°C добавка МФ и МТБЭ оказывает такое же влияние на форму кривой разгонки,

как и добавка ДМФ. Стоит отметить, что только добавка ДМФ не вызвала значимых изменений показателей летнего бензина АИ-95 и его перехода в другие классы по испаряемости. Добавка МТБЭ и МФ вызвала достаточное увеличение показателя И70 для перехода бензина в весенний/осенний класс по испаряемости.

Безусловно, конкретные задачи по получению требуемого класса испаряемости при введении МФ и ДМФ могут быть решены на стадии компаундирования бензинов с привлечением данных по свойствам не только оксигенатов, но и всего имеющегося в распоряжении углеводородного сырья на производстве.

Описанные ранее свойства МФ и ДМФ характеризуют эти оксигенаты в целом, как перспективные добавки. Однако, окислительная стабильность и коррозионная активность топлив с добавкой МФ и ДМФ, которые были впервые изучены в данной работе, могут накладывать серьезные ограничения на их использование. Оба исследуемых оксигената не повышают коррозионную активность топлива по отношению к металлам, при этом несколько увеличивают степень воздействия топлива на резино-технические изделия, но это в целом не приводит к появлению ограничений на использование данных топливных добавок. Однако для однозначного вывода о возможности применения бензинов добавкой МФ и ДМФ должны быть проведены исследование их влияния также на другие полимерные материалы.

Отрицательный эффект при добавлении МФ и ДМФ в бензин выражается в резком понижении химической стабильности топлива. При этом добавка антиокислителей (ионола и ПОДФА), препятствующих радикально-цепному механизму окисления, не оказывает существенного влияния на индукционный период и показатель СПО. Можно предположить, что процесс иницирования окисления МФ и ДМФ частично или полностью протекает по механизму с переносом электрона. Тем не менее, для того, чтобы сделать надежные выводы, необходимо провести дополнительные кинетические исследования и, в частности, определить наличие или отсутствие порядка реакции по кислороду на начальных этапах окисления.

Имеющиеся данные по экономической оценке показывают, что производство единицы объема ДМФ примерно в три раза дороже производства этанола из растительного сырья [34]. Однако, были рассмотрены малоэффективные методы получения ДМФ из чистого раствора фруктозы, а не из лигноцеллюлозного сырья. МФ, в отличие от ДМФ, имеет существенно более низкую стоимость, так как является распространенным полупродуктом для производства лекарственных препаратов, и объемы его производства возрастают ежегодно [35]. Кроме того, более высокие ОЧ

смешения МФ и ДМФ по сравнению с МТБЭ, а также постепенный отказ наиболее экономически развитых стран от использования последнего, делают данные вещества одними из наиболее перспективных новых оксигенатов. При условии нахождения дешевых методов их получения, а также после решения проблемы с ухудшением химической стабильности топлив, они могут быть внедрены в производство автомобильных бензинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии № 14.586.21.0022, уникальный идентификатор проекта RFMEFI58615X0022).

Авторы выражают благодарность сотрудникам РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина Д.С. Копицыну – за проведение хроматографических анализов; директору ООО “Центр РТИ” А. Шаталову – за предоставление образцов маслостойкой резины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Román-Leshkov Y., Barrett C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. // *Nature*. 2007. V. 447. № 7147. P. 982.
2. Rothamer D.A., Jennings J.H. // *Fuel*. 2012. V. 98. P. 203.
3. Wang C., Xu H., Daniel R., Ghafourian A., Herreros J.M., Shuai S., Ma X. // *Fuel*. 2013. V. 103. P. 200.
4. Taarning E., Osmundsen C.M., Yang X., Voss B., Andersen S.I., Christensen C.H. // *Energy & Environmental Science*. 2011. V. 4. № 3. P. 793.
5. Lange J.P., van der Heide E., van Buijtenen J., Price R. // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. № 1. P.150.
6. Lessard J., Morin J.F., Wehrung J.F., Magnin D., Chornet E. // *Topics in Catalysis*. 2010. V. 53. P. 1231.
7. Lei H., Yong S., Lu L. // *Progress in Chemistry*. 2011. V. 23. № 10. P. 2079.
8. Tong X., Ma Y., Li Y. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 385. № 1. P. 1.
9. Mascal M., Nikitin E.B. // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. № 3. P. 370.
10. Binder J.B., Raines R.T. // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 5. P. 1979.
11. Shimizu K.I., Uozumi R., Satsuma A. // *Catalysis Communications*. 2009. V. 10. № 14. P. 1849.
12. Saha B., Bohn C.M., Abu-Omar M.M. // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. № 11. P. 3095.
13. Zu Y., Yang P., Wang J., Liu X., Ren J., Lu G., Wang Y. // *Appl. Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 244.
14. Ma X., Jiang C., Xu H., Shuai S., Ding H. // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. № 10. P. 6212.
15. Daniel R., Xu H., Wang C., Richardson D., Shuai S. // *Applied energy*. 2012. V. 98. P. 59.
16. Wu X., Huang Z., Jin C., Wang X., Wei L. // *Combustion Science and Technology*. 2010. V. 183. № 3. P. 220.
17. Ma X., Jiang C., Xu H., Ding H., Shuai S. // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 281.
18. Somers K.P., Simmie J.M., Gillespie F., Conroy C., Black G., Metcalfe W.K., Dagaut P. // *Combustion and flame*. 2013. V. 160. № 11. P. 2291.
19. Somers K.P., Simmie J.M., Metcalfe W.K., Curran H.J. // *Phys. Chemistry Chem. Physics*. 2014. V. 16. № 11. P. 5349.
20. Daniel R., Wei L., Xu H., Wang C., Wyszynski M.L., Shuai S. // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 11. P. 6661.
21. Christensen E., Yanowitz J., Ratcliff M., McCormick, R.L. // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 10. P. 4723.
22. Nagpal J.M., Joshi G.C., Singh J., Rastogi S.N. // *Fuel science & technology international*. 1994. V. 12. № 6. P. 873.
23. Stavinoha L.L., Bowden J.N., LePera M.E. // *Southwest research inst san antonio tx belvoir fuels and lubricants research facility*. 1990.
24. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. М.: Химия, 2000. 232 с.
25. URL: <https://goo.gl/STkIZ2> / сайт ассоциации “The association for convenience&fuel retailing” (дата обращения 24.11.2016)
26. URL: <https://goo.gl/bTU5CC> / сайт новостного агентства “Business Insider” (дата обращения 24.11.2016)
27. Anderson J.E., Kramer U., Mueller S.A., Wallington, T.J. // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. № 12. P. 6576.
28. Srivastava S.P., Jenő Hancsó. *Fuels and Fuel-Additives*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2014. 364 p.
29. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996. 444 с.
30. Теоретические основы химмотологии. Под ред. Браткова А.А. М.: Химия, 1985. 320 с.
31. Beaver B.D., Treaster E., Kehlbeck J.D., Martin G.S., Black B.H. // *Energy & fuels*. 1994. V. 8. № 2. P. 455.
32. Потанов А.И., Грехов Л.В., Малкин А.В. // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Машиностроение. Специальный выпуск “Двигатели внутреннего сгорания”*. 2007. С. 95.
33. Stournas S., Lois E., Polyssis P., Serdari A., Swithenbank J., Priestman G.H., Papachristos M. Influence of structure and other characteristics of substitute fuel components in petrol on engine efficiency and pollution. Luxembourg: Commission of the European communities. 1991. 157 p.
34. Kazi F.K., Patel A.D., Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A., Anex R.P. // *Chem. Engin. J.* 2011. V. 169. № 1. P. 329.
35. *Global 2-Methylfuran Market Outlook 2016–2021*. Gen Consulting. 2015.