

(19) A (11) 55879 (13) UA

(98) вул.Новорічна, 45, кв.10, м.Дніпропетровськ, 49106

(85) null

(74) null

(45) [2003-04-15]

(43) null

(24) 2003-04-15

(22) 2002-07-15

(12) null

(21) 2002075842

(46) 2003-04-15

(86)

(30)

(54) КОМПОЗИЦІЙНА ДОБАВКА ДО АВТОМОБІЛЬНИХ ПАЛИВ КОМПОЗИЦИОННАЯ ДОБАВКА К АВТОМОБИЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ A composite additive to automotive fuels

(56)

(71)

(72) UA Шаповалова Тетяна Василівна UA Шаповалова Тетяна Василівна UA Шаповалова Тетяна Василівна UA Шаповалова Тетяна Василівна UA Кравчук Василь Пилиппович UA Кравчук Василь Пилиппович UA Кравчук Василь Пилиппович UA Кравчук Василь Пилиппович RU Баженов Владіслав Пантелеймонович RU Баженов Владіслав Пантелеймонович RU Старовойтов Михайл Карповіч R U Старовойтов Михайл Карповіч RU Старовойтов Михайл Карповіч RU Якунін Васілій Афанасьєвіч RU Якунін Васілій Афанасьєвіч RU Якунін Васілій Афанасьєвіч RU Суханов Станіслав Владімірович RU Суханов Станіслав Владімірович R U Суханов Станіслав Владімірович UA Гафнер Володимір Вікторовіч UA Гафнер Володимір Вікторовіч UA Гафнер Володимір Вікторовіч RU Ємельянов Вячеслав Євгеньєвіч RU Ємельянов Вячеслав Євгеньєвіч RU Ємельянов Вячеслав Євгеньєвіч RU Ємельянов Вячеслав Євгеньєвіч RU Кожевніков Анатолій Осіповіч RU Кожевніков Анатолій Осіповіч RU Kozhevnikov Anatolii Osyrovych RU Став

іцкій Віктор Максимовіч RU Ставцікій Віктор Максимовіч RU Ставцікій Віктор Максимовіч
(73) UA ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ТЕХНОХІМ-ДНІПРО" UA ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ТЕХНОХІМ-ДНІПРО" UA ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ТЕХНОХІМ-ДНІПРО"

Композиционная добавка к автомобильным топливам содержит N-метиланилин, N,N'-диметиланилин, моечную присадку и оксигенаты. При этом в качестве оксигенатов она содержит этанол технический обезвоженный или этанол пищевой обезвоженный, или высокооктановую кислородосодержащую добавку.

Композиційна добавка до автомобільних палив містить N-метиланілін, N₁N¹-диметиланілін, мийну присадку та оксигенати. При цьому як оксигенати вона містить етанол технічний зневоднений або етанол харчовий зневоднений, або високооктанову кисневмісну добавку.

A composite additive to automotive fuels contains N-methyl aniline, N,N'-dimethyl aniline, washing additive and oxygenates. At that as oxygenates it contains the technical dehydrated ethanol or food dehydrated ethanol or a high-octane oxygen containing additive.

Композиційна добавка до автомобільних палив, яка містить N-метиланілін, N₁N¹-диметиланілін, мийну присадку та оксигенати, яка **відрізняється** тим, що як оксигенати вона містить етанол технічний обезводнений, або етанол харчовий обезводнений або високооктанову кисневмісну добавку (ВКД) при такому співвідношенні компонентів, мас %:

N-метиланілін	6,5-20
N ₁ N ¹ -диметиланілін	0,28-0,8
мийна присадка "Автомаг"	4-6
етанол харчовий обезводнений або етанол технічний обезводнений, або високооктанова кисневмісна добавка	до 100.

Винахід відноситься до складу присадок вуглеводневих топлив для підвищення їх октанового числа, поліпшення миючих, протиокислювальних властивостей та паливних композицій, вміщуючих цю присадку.

Зараз, у зв'язку з загостренням екологічних проблем, посилюється інтерес до добавок, які підвищують октанове число бензинів і зменшують, в той час, викиди шкідливих речовин з відпрацьованими газами.

Відомо, що отримання високооктанових бензинів для автомобільної техніки можливо шляхом додавання в базові вуглеводневі палива високооктанових добавок, наприклад, алкілбензола, ароматичних вуглеводнів, кисневміщуючих сполук: спиртів, ефірів.

В якості антидетонаторів традиційно найбільш поширені тетраетил- та тетраметилсвинець, органічні сполуки заліза(ферроцени, ФК-4, тощо) та марганцю(циклопентадієнтрикарбоніл марганцю-ЦМТ). Сполуки свинцю дуже отруйні; сполуки заліза та марганцю збільшують знос двигуна внутрішнього згоряння [А. М. Данилів "Присадки та добавки, поліпшення екологічних характеристик нафтових палив. - М.: Хімія, 1996р., с. 96]. Крім того, неоліком марганецьутримуючих антидетонаторів є їх хімічна нестабільність, так під впливом світла бензини мутніють та в них випадають сильні осадки [Несміянов А. Н., "Марганцеві антидетонатори". - М.: Наука, 1971р., с. 208].Відомо використання N-метиланіліна в якості антидетонаторів палив для двигунів [Лернер М. О., "Хімічні регулятори горіння топлив для двигунів". - М.: Хімія, 1979р., с. 84, с. 158].В Росії допущені для використання як чистий N-метіл'анілін, що вміщує 95,3 - 98%мас. основної речовини, так і технічний продукт під назвою "Екстралін", з вміщенням основної речовини до 90% мас. Ці антидетонатори найбільш ефективні для прямогонних бензинів з низьким вміщенням ароматики.

Відомі рекомендації по використанню N-метиланіліна концентрацією до 2% [Лернер М. О., "Хімічні регулятори горіння топлив для двигунів". - М. Хімія, 1979р., с. 158]. При використанні цієї концентрацією N-метиланілін не викликає підвищення вміщення токсичних окислів азота у відпрацьованих газах двигуна, але посилює утворення відкладень у системі подачі палива. Використання миючих присадок у цих умовах буде запобігати утворенню відкладень у системі подачі палива і тим самим сприятиме підвищенню експлуатаційних якостей двигуна. При низькій концентрації N-метиланіліну(до 0,65%мас) не використовується його потенціал детонаційних якостей, й приріст октанового числа складає 2 - 3 одиниці по моторному методу.

Як антидетонатори до бензинів відомі й використовуються на практиці кисневміщуючі сполуки - оксигенати, до яких відносяться низькомолекулярні спирти, їх прості ефіри, а також їх суміші [патент Росії №210 24 37, С 10 L, 1996, патент Росії №211 05 61, С 10 L, 1996]. Практика використання реформульованих бензинів довела, що оксигенати одночасно з підвищенням октанового числа приводять до значної економії нафти, а також до зниження утворення вуглеродистих відкладень та зменшення окисі вуглецю у відпрацьованих газах. Основними недоліками оксигентів є їх невелика антидетонаційна ефективність й необхідність використання їх у великих концентраціях, що приводить до подорожчання бензину.

Слід відмітити, що в останній час намітилася тенденція до обмеження використання метилтретбутилового ефіру(МТБЕ) та метанола. У Росії метанолвміщуючі палива взагалі заборонені із-за високої токсичності метанола. У США обговорюються проблеми подальшого використання МТБЕ з перспективою введення заборони з 2002 - 2003рр. на його використання.

Найбільш близькою за складом запропонованої комплексної антидетонаційної добавки є високооктанова добавка БВД [патент Росії №213 99 14, С 10 L, 1999р.], вміщуюча до 70%мас N-метиланіліна та в якості оксигената не менш як за 30%мас метилтретбутилового ефіра чи фетерола з добавленням миючої присадки "АВТОМАГ"(прототип). Недоліком цієї добавки є її невисока детонаційна активність, біля 6 одиниць при добавленні БВД у концентрації до 3,0%мас до еталонної суміші - суміш ізооктана з н-гептаном 70:30 по об'єму.

Іншим недоліком цієї добавки є використання дефіцитного в Україні, не враховуючи монометиланіліна, автобензина А-76 і не менш дефіцитного й дорогого метилтретбутилового ефіру, який використовується в великих кількостях(не менш як 30%мас), що підвищує собівартість цієї добавки та перешкоджає широкому розповсюдженню її в Україні.

Задачею винаходу є розробка складу добавки на базі дешевих і не дефіцитних для України компонентів, що приведе до зниження собівартості композиції при збереженні високих фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Поставлена задача вирішується тим, що в запропонованій добавці разом з N-метиланіліном в якості оксигенатів використовуються етиловий спирт харчовий обезводнений, добавка ВКД на базі етилового спирту харчового, які мають в Україні промислову базу. Запропонована добавка використовується при такому співвідношенні компонентів, %мас:

Компоненти складу та його властивості	Вміщення компонентів
N-метиланілін	6,5 - 20
N,N'-діметиланілін	0,28 - 0,8
МТБЕ чи фетерол	до 6
Етиловий спирт харчовий обезводнений	до 100
Етиловий спирт технічний обезводнений	до 100
Добавка ВКД	до 100
Присадка Автомаг	4 - 6

Технологія одержання запропонованої добавки до автобензинів полягає в постадійному змішуванні складаючих його компонентів при 20 - 30°C.

Високооктанова кисневміщуюча добавка ВКД випускається в Україні по ТУ У 18.475-98 і має наступні фізико-хімічні властивості:

Вміст органічних кисневмісних сполук % об, не менше	99,3
Густина при 20°C, г/дм ³ , не більше	791
Показник заломлення, n ²⁰ _D , не менше	1,3613
Масова концентрація сухого залишку, мг/дм ³ , не більше	50,0
Масова концентрація в перерахунку на оцтову кислоту, г/дм ³ , не більше	20,0
Об'ємна частка води, %, не більше	0,2
Вміст вищих спиртів С ₃ -С ₅ г/дм ³ , не більше	12,0
Об'ємна частка циклогексану, %, не більше	0,5
Зовнішній вигляд та колір	безфарбний або світложовтий

Присадка АВТОМАГ уявляє собою розчин продуктів конденсації поліаміна загальної формули NH₂-(CH₂)₂-(NH-CH₂-CH₂)_n-NH₂, де n = 0 - 4, з С₇-С₂₀ - жирними кислотами(5 - 10%мас), аліфатичного спирту С₃-С₄(25 - 40%мас), С₈-С₁₀ моноалкілфенілового ефіру поліетиленгліколя с 4 - 7 оксіетіленовими групами(0,3 - 5,0%мас) у вуглецьводородній фракції з межами кипіння 180 - 350°C. Добавка виробляється в Росії по ТУ 38.401-867 і володіє високим рівнем миючих, антикорозійних, антиобледіючих властивостей та крім цього знижує вміст токсичних компонентів у відпрацьованих газах.

N-метиланілін технічний випускається по ТУ 2471-269-00204168-96 і уявляє собою маслянисту прозору рідину світло-жовтого кольору з такими показниками, %мас:

N-метиланілін, не менше	98
Анілін, не більше	0,5
Вміст води, не більше	0,2
N,N' -діметиланілін	1,3
Густина при 20°C, г/да ³ , не більше	975

Можливе використання N-метиланіліну по ТУ 6-02-571 з вмістом в своєму складі до 7%мас аніліна.

В таблиці 1 наведені приклади запропонованих складів добавки та компонентів для автобензинів, а також результати їх випробувань. Приріст октанового числа визначається на установці УИТ-86 по ГОСТ 511 по моторному методу. В якості базової використовувалася стандартна суміш ізооктану та н-гептану у співвідношенні 70:30%об. Крім того, випробування проводилося з прямогоним бензином та А-80.

Результати випробувань показують, що запропонована добавка має високу хімічну стабільність, миючі якості та перевищує прототип по антидетонаційним характеристикам(в 1,7 - 2,0 раза), а також не викликає відкладень в системі подачі палива та не підвищує склад токсичних компонентів у відпрацьованих газах.

Відзнака запропонованої добавки полягає в тому, що вона містить в собі більш дешеві доступні для України оксигенати, які не містять в собі воду. Все це дозволяє разом з іншими якостями підвищити гідролітичну стабільність палив. Крім того, оксигенати на базі етилового спирту харчового, який є щорічно відновлюваною сировиною, покращують екологічні характеристики палив, дають можливість більш раціонально використовувати нафтову сировину і в перспективі починаючи з 2005 року, повністю замінити метилтретбулатовий ефір. Це буде сприяти виконанню до 2005 року обов'язків України по відказу від виробництва та використання етилового палива, яке було взяте на IV конференції міністрів охорони навколишнього середовища - членів Євросоюзу.

При використанні запропонованого складу для одержання високооктанових бензинів заявляється можливість знизити вміст в останньому ароматики, а тим самим знизити вміст токсичного бенз-α-пірена у відпрацьованих газах. При зменшенні вмісту в автобензинах ароматики, зменшуються миючі властивості бензинів, тому використання миючих присадок стає необхідним, тому використання запропонованого складу без миючих компонентів доцільно в бензинах, які вже вмістять миючі компоненти чи миючі присадки. В інших випадках введення миючої присадки підвищує експлуатаційні властивості бензинів та знижує кількість токсичних компонентів у відпрацьованих газах.

Таким чином, антидетонаційна ефективність при використанні запропонованої добавки забезпечується використанням в її складі комбінації оксигенату на базі етилового спирту обезводнюваного та N-метиланіліна, сумарний антидетонаційний ефект яких складається та забезпечує підвищення октанового числа на 8 - 11 одиниць.

Запропонована добавка вводиться в бензин різних марок в концентрації до 20%мас і її кількість визначається вмістом N-метиланіліну в межах 0,65 - 2,0%мас.

Таблиця 1

Компоненти складу та його властивості	Вміст компонентів, %мас. Номера зразків Ч							
	1	2	3	4	5	6	7	8
N-метиланілін	7	7	7	13,8	13,8	13,8	69,1	63,2
N,N' -диметиланілін	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,9	0,8
МТБЕ(чи фетеррол)	20	30	30	20	20	20	-	

Етиловий спирт харчовий обезводнений	20	-	-	-	20	-		
Етиловий спирт технічний обезводнений	-	20	-	20	-	-		
Добавка ВКД	46,9	36,9	56,9	40	40	60	30	30
Миюча присадка «Автомаг»	4	0	5	6	0	6	6	0
Властивості складу та вміщуючих його бензинів								
Хімічна стабільність, ГОСТ 220	Стабільні							
Іспити на мідній пластинці	Витримують							
Індукційний період, мин.	1270	1100	1280	1300	1120	1310	1305	1125
Миючі властивості, K _{смз} (ІТ-метод)	81	70	83	85	71	86	85	70
Корозія по ГОСТ 185 55 97	0,9	1,0	0,4	0,4	1,0	0,5	0,6	1,0
Приріст октанового числа, еталон стандарт ізооктан-нормальний-гептан 70:30%об.								
Концентрація складу ° о мас								
1%	-		-	-	-	-	6	5
2%	-	-	"		-	-	9	8
10%	8	7,6	8	9,8	9,9	-	-	-
15%	9,1	9,0	9,5	10,6	11	10,7	-	-
20%	11	10,6	11,1	12,6	-		-	-