



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ”

 Химически Факултет

Катедра Химична Технология

ДИПЛОМНА РАБОТА

за получаване на образователно-квалификационна степен „Бакалавър“

на тема:

*Изследване и екологична оценка на органични октанови
подобрители за бензинови горива*

Дипломант: Желязко Диянов Дончев

Специалност: Химия

Фак. № 2105071001

Научни ръководители: доц. д-р Ирена Петрова Костова

гл. ас. д-р Ольга Тенчева Тенева

Пловдив
2025 година

СЪДЪРЖАНИЕ

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ.....	3
I. ВЪВЕДЕНИЕ.....	4
II. ЛИТЕРАТУРНО ПРОУЧВАНЕ.....	5
1. ДОБИВ И ПРЕРАБОТКА НА НЕФТ.....	5
2. ХИМИЧЕН СЪСТАВ НА БЕНЗИН.....	12
3. ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СЪВРЕМЕННИТЕ БЕНЗИНОВИ ГОРИВА.....	16
4. ОКТАНОВО ЧИСЛО НА БЕНЗИНА.....	19
5. МЕТОДИ ЗА ПОВЛИЯВАНЕ НА ОКТАНОВОТО ЧИСЛО НА БЕНЗИНИ И МЕХАНИЗМИ НА ДЕЙСТВИЕ НА ДОБАВКИТЕ.....	22
6. СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА СЪВРЕМЕННИТЕ ДОБАВКИ ЗА ПОВИШАВАНЕ НА ОКТАНОВОТО ЧИСЛО.....	23
7. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНАТА СПРАВКА	33
III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ.....	35
IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ.....	36
1. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ.....	36
2. АПАРАТУРА И СОФТУЕР.....	36
V. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ.....	40
VI. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
VII. ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА.....	59

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ПАВ – Повърхностно активни вещества

БЕТТ – Височина, еквивалентна на теоретична тарелка

Об. % – Обемни проценти

МОЧ (MON) – Моторно октаново число (Motor octane number)

ИОЧ (RON) – Изследователско октаново число (Research octane number)

ОЧ – Октаново число

БДС – Български държавен стандарт

EN – Европейски стандарт

ISO – Международна организация по стандартизация

ASTM – Американско общество за изпитване и материали

GC – Газова фазова хроматография

ЯМР – Ядрено-магнитен резонанс

FIA – Флуоресцентен индикатор на абсорбция

NIR – Инфрачервена спектроскопия

MTBE – Метил трет-бутилов етер

TAME – Трет-амил метилов етер

ММТ – Метилциклопентадиенил манган трикарбонил

СМТ – Циклопентадиенил манган трикарбонил

SAE – Асоциация на автомобилните инженери

TEL – Тетраетил олово

ММА – Монометиланилин (N-метиланилин)

IPA (ИПА) – Изопропанол

ДВГ – Двигател с вътрешно горене

CN – Цетаново число

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Съвременният технологичен напредък се основава на разработване на технологии, работещи с нисък или нулев въглероден отпечатък, което предполага използване на възобновими високоефективни и стабилни екологични ресурси. Тази тенденция среща все по-обширен спектър от технологични дейности, в които е възможен този прогрес. В противовес на това схващане стоят секторите, в които изкопаемите природни ресурси не могат да бъдат заменени. Транспортният сектор е поставен пред множество предизвикателства, свързани с използването на фосилни горива. Въпреки бурното развитие на съвременните алтернативи в транспорта, все още използването на петролни продукти е основно и в много случаи предпочитано във връзка с високата им ефективност като енергийни ресурси. За да се намали вредното въздействие от използване на течни горива в двигателите с вътрешно горене, се разработват и прилагат все по-перспективни подходи. Намаляването на азотните оксиди и сажди от съвременните дизелови автомобили бележи значителен успех в последното десетилетие чрез техническите подобрения и наличието на устройства за селективна каталитична редукция, както и филтрите за твърди частици. При бензиновите двигатели намаляването на вредните газове CO и CO₂ се свежда не само до наличие на катализаторна кутия, но зависи и от разработването на съвременни химични смеси /блендове/, които значително подобряват експлоатационните свойства и екологичния ефект при използването им в по-новите автомобили.

Основна характеристика на съвременния бензин е октановото число, което се подобрява чрез използване на химични добавки. Изискванията за тяхното влагане в бензина са значително високи, поради негативните ефекти върху околната среда и човека, на които светът стана свидетел през втората половина на миналия век от използването на тетраетил олово. В тази връзка, непрекъснатото търсене на неметални, високоефективни, икономически изгодни и с нисък токсикологичен профил вещества и смеси продължава като ролята на науката е водеща.

Изложените акценти дават предпоставка за фокусиране на настоящата дипломна работа върху проучването и изследването на органични вещества и смеси, подходящи за използване като химически добавки за подобряване качествата на бензина, както и за формулиране и изследване на нови смеси с цел установяване на: октановото число на бензина, екологичния ефект по време на изгаряне и промяна в експлоатационните свойства на двигателя с използване на проучваните добавки.

II. ЛИТЕРАТУРНО ПРОУЧВАНЕ

1. Добив и преработка на нефт.

Нефтът и природният газ са основни минерални суровини за производството на горива. Добивът на петрол започва преди векове, но интензивното му производство стартира през XIX и XX век. Основните запаси са в Близкия изток, докато най-големите потребители са САЩ и Европа.

Етапите на добив на нефт са няколко:

1. Разработване на обекта – интензивен добив с малко водно насищане и намаляване на налягането в резервоара.
2. Постоянно производство – увеличаване на броя на кладенците и поддържане на налягането в резервоара.
3. Намалено производство – спад в добива, като се използват механични помпи.
4. Крайна фаза – добивът намалява до минимум, а кладенците се закриват.

Използват се различни методи на добив: фонтанен метод – разчита се на естествено налягане на газа и водата; помпен метод, при който се използват механични помпи за извличане на нефт и др. и газлифт методът, който от своя страна представлява инжектиране на газ за повишаване на налягането.

Нефтените полета работят при различни режими в зависимост от характеристиките на резервоарите:

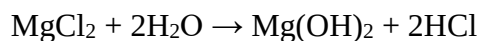
- Водно налягане – изтласкване на нефт чрез воден пласт;
- Газово налягане – газът избутва нефта към повърхността;
- Разтворен газ – използва се разширяването на разтворения в нефта газ;
- Гравитационен – добивът се извършва чрез наклонени кладенци.

Технологиите за пробиване са много сложни операции и се базират на два различни метода за пробиване – механични и немеханични. Механичните методи са най-често срещани, като се използват пневматични чукове за разрушаване на земния слой и отстраняване на излишната скала чрез пробиване. Немеханичните са по-рядко използвани и представляват термични, експлозивни и хидравлични методи [1].

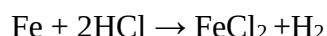
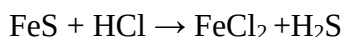
В сурово състояние нефтът почти не се използва. От него се получават ценни продукти, едва когато се преработи. Първоначалната преработка на нефта обхваща следните основни операции: подготовка, дестилация и почистване на получените продукти [2].

Суровият нефт съдържа механични примеси глина, пясък, вода и минерални соли. Всички те затрудняват по-нататъшната му преработка, поради което е необходимо предварително да се отстранят. Механичните примеси могат да се отложат по тръбопроводите и помпите и да ги задръстят. Освен това те силно намаляват топлопредаването на нагревателната пещ. Водата, чието съдържание може да достигне до 60%, намалява производителността на апаратурата и особено на дестилационните колони, тъй като обемът на водните пари е приблизително 15 пъти по-голям от обема на нефтените пари. Многократното увеличение на обема на парите в присъствие на вода

при загряването на нефта в тръбните пещи може да доведе до спукването им. Присъствието на вода влошава и качеството на готовите продукти. В нефта водата се намира най-често под формата на емулсия. Минералните соли са разтворени в емулгираната вода. Количеството им варира от 10-15000 mg/l. Присъствието на соли в нефта не е желателно, тъй като те кородират апаратурата. Особено вредно действие имат солите, които се хидролизират:



Образуваната солна киселина от една страна разтваря образуваните сулфиди, а от друга атакува елементарното желязо.



Механичните примеси в нефта се отстраняват в подходящи резервоари. Обезводняването и обезсоляването се извършват едновременно. За целта се използват както механични, така и химични и електрохимични методи. Механичните методи – утаяване и центрофугиране, се прилагат в случаите, когато водата с разтворените в нея соли са под формата на груба емулсия. Подгръването на нефта до известна температура улеснява процеса - намалява се вискозитетът, което подпомага утаяването.

Химичните методи се обосновават на действието на деемулгатори, които са повърхностно активни вещества (ПАВ). Най-често се използват натриеви и калциеви соли на сулфонафтоновите киселини и алуминиеви и калциеви соли на нафтоновите киселини. Те се получават при преработката на нефта и са евтини. Действието им се състои в разрушаването на граничния слой от ПАВ, обвиващи водните частички, диспергирани в нефта. След разрушаването на емулсията, водата и солите се отделят в отстойници. Най-широко за сега се прилага електрохимичният метод, при който след прибавяне на деемулгаторите, нефтът се подлага на действието на електрически ток с високо напрежение 20-30000V, в специални сферични електродехидратори. Нефтът се подава под налягане между двата електрода в дехидратора, където полярните водни молекули, под действието на електрическия ток, изменят формата си (удължават се), разкъсват обвиващия ги слой и емулсията се разрушава.

Първата инсталация за дестилация на нефта датира от 1823 г. и е построена от братя Дубинини в Русия (Кавказ). Тя се състои от обикновен железен котел, загряван на прав огън и желязна серпентина за кондензиране на парите. С някои подобрения тя се задържа до 1883 година, до внедряването на непрекъснато работеща дестилационно-кубова батерия от инж. Шухов в Баку. Дестилационната батерия представлява система от няколко котли, наредени по низходяща линия. В тях нефтът последователно се подлага на многократна дестилация при атмосферно налягане, при което се получават 4 фракции:

Бензинова – до 160°C

Лигроинова – 200-220°C

Керосинова – 260-300°C

Газолова – 320-330°C

Остатъкът от дестилацията се нарича мазут.

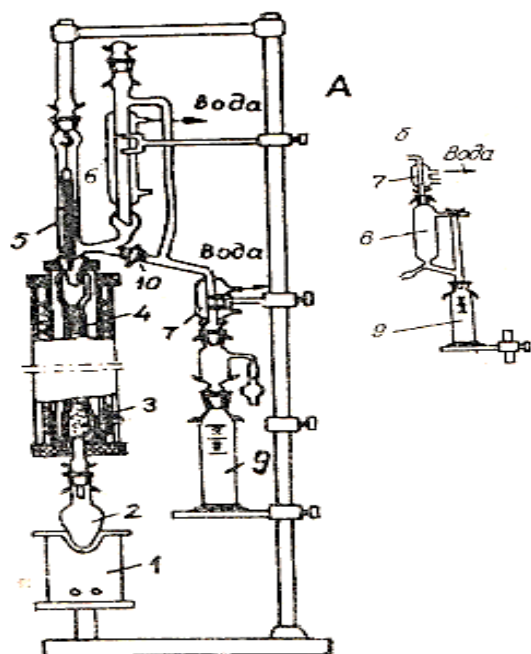
Днес тези инсталации имат само историческо значение и са напълно изместени от дестилационните инсталации с тръбни пещи, които са много по-производителни и по-високо ефективни.

Най-важните апарати, използвани при съвременната дестилация на нефта, са тръбните пещи, ректификационните колони, топлообменниците и помпите.

Тръбните пещи са типово съоръжение за нефтохимическата промишленост. Съвременните пещи са радиационно конвекционен тип, характеризиращ се с равномерно загряване и значително висока степен на използване на топлината на димните газове. Те представляват изградени от огнеупорни тухли камери, разделени чрез превална стена на две части: лява – горивна и дясна – конвекционна. Във вътрешността на камерите под формата на непрекъснат змиевик са монтирани тръби, които са разположени в две основни секции – таванска и долна. Нефтът се нагрява от димни газове, образувани при горенето на мазут или газ, посредством стените на тръбите чрез радиация (лъчеизпускане), а в конвекционната секция – конвекция.

Студеният нефт постъпва с определена скорост – около 3 m/s, в долната секция на конвекционната камера, преминава през всички секции отдолу нагоре и накрая излиза от най-горния ред на радиационната секция с температура около 350°C. Димните газове, образувани при горенето, отдават топлината на таванската секция чрез радиация, издигат се нагоре, преминават превалната стена и топлината им се използва за подгръване на постъпващия нефт [3].

Ректификационните колони биват 4 вида, но най-широко приложение намират колоните звънчев тип, които са малки по обем и по-ефективни.



Фиг. 1. Лабораторна ректификационна колона

1 – нагревател; 2 – колба; 3 – кожух електронамотка; 4 – ректификационна колона с пълнеж; 5 – кожух за термометър; 6 – кондензатор; 7 – хладник; 8 – вакуумприемник; 9 – градуиран цилиндър; 10 – кран за регулиране на скоростта, с която се отделя дестилата

А – атмосферна дестилация

Б – вакуумдестилация

Разделянето на въглеводородите чрез дестилация е една от най-важните операции при изучаване на нефта и нефтопродуктите. За получаване на фракции с по-тесен интервал на кипене с успех се използват ректификационни колони. При работа с тях е необходимо предварително да се знае разделителната им способност. Тя се характеризира с теоретичния брой тарелки на

идеална ректификационна колона, обезпечаващи същия състав на дестилата, както и на изпитваната колона.

Идеална ректификационна колона се нарича тази тарелкова колона, при която температурата на парите, издигащи се от всяка тарелка, е равна на температурата на течността, стигаща се от тази тарелка. Прието е да се нарича, че парите и течността се намират в равновесие.

При колони с пълнеж се определя вместо броят на тарелките височината на пълнежа, който извършва същото разделяне, каквото и една теоретична тарелка, т. е. определя се ВЕТТ (височина, еквивалентна на теоретичната тарелка). Разделителната способност на колона с пълнеж с височина H , притежаваща разделителна способност като идеална колона с n тарелки, ще бъде $ВЕТТ = H / n$.

При атмосферна дестилация в колбата (2) се поставя добре изсушената изпитвана течност в количество 1,5-2 пъти по-голямо от пълнежа. През кондензатора (6) се пуска водата и се започва нагряването на колбата с нагревателя (1), което се регулира с трансформатор от 9А или с реостат (променлив резистор) от 50 Ω . Кранът (10) се държи добре затворен, за да може колоната добре да се оросява. Необходимо е колоната да се „задави“, т.е. да се напълни централната тръба и част от главата с излишък от флегма. По този начин от пълнежа се отстранява въздухът и цялата колона се напоява с флегма и пари. При „задавянето“ е желателно да се регулира нагряването на колбата така, че появата на течност в главата да стане след 15-20 минути; 5-10 минути след „задавянето“ нагряването на колбата се намалява и едновременно се включва нагряването на кожуха на колоната (3). Поддържайки слабо кипене на течността в колбата и продължавайки оросяването, се оставя излишъкът от флегмата да изтече в колата.

След това се установява оптимален режим на дестилация. Колоната се държи при пълно оросяване в продължение на 1,5 часа, за да се установи равновесие между издигащите се пари и стигащата се флегма. За тази цел нагряването на колбата и кожуха се регулират така, че скоростта, с която падат капките от главата в колоната (скоростта на оросяване), да бъде с 30% по-малка от скоростта на падане на капките от колоната в колбата (тази скорост е за колона с височина около 50 см и ефективност напр. 30 теоретични тарелки) [4].

В съвременната нефтохимическа промишленост най-често се използват многоходовите кожухотръбни теплообменници. Теплообменът в тях се осъществява както по схемата противоток, така и по схемата правоток.

От различните видове помпи в нефтената промишленост, най-голямо приложение намират центробежните помпи с голяма производителност.

Видове химични методи

Към химичните методи за преработка на нефта спадат *термичният* и *каталитичният крекинг*. Те са въведени в промишлеността в по-ново време във връзка със силно нарасналите нужди от висококачествени горива и от низши олефини и по-евтини ароматни съединения за нуждите на органичния синтез. В по-тесен смисъл понятието крекинг означава деструкция на по-висшите нафтенени въглеводороди до по-низши (to crack - накъсвам, надробявам). Под крекинг в по-широк смисъл днес се разбира сложният комплекс от процеса на разпадане, кондензация, хидрогениране, дехидрогениране, изомеризация и др. на нафтените въглеводороди под действието на топлина и катализатори при високи температури. Наред с понятието крекинг напоследък

все по-често се използва и понятието риформинг, като вид химична преработка, при която доминират изомеризационните процеси. Така например ароматизацията на нефта с цел подобряване качествата на карбураторните горива или получаване на суровини за органичния синтез представлява вид риформинг.

Термичен крекинг – процесите, които протичат при термичния крекинг, се извършват под действието на топлината. Независимо от тяхната сложност са установени общите закономерности на отнасянията на различните въглеводороди. Най-добра представа за степента на превръщането на въглеводородите при дадена температура ни дава тяхната относителна стабилност, която се характеризира със зависимостта на изменението на свободната енергия на тяхното образуване от температурата.

С повишаване на температурата се понижава термичната стабилност на въглеводородите. При нагряване най-напред ще се разлагат въглеводородите с дълга верига, при което ще се образуват по-стабилни въглеводороди. Термодинамичната стабилност на въглеводородите при високи температури се понижава в следния ред: ароматни > олефини > нафтени > парафини.

Зависимостта на скоростта на реакцията на разлагането от температурата се изразява с уравнението на Арениус. Активиращата енергия на тази реакция за парафиновите въглеводороди е от порядъка на 200-300 kJ/mol, докато за ароматните е 300-400 kJ/mol. Следователно скоростта на превръщането на първите два класа е по-голяма от тази на ароматните въглеводороди.

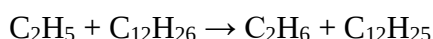
Добивът на основния продукт на крекинга – бензина, с повишаването на температурата (P и $\tau = \text{const}$) отначало се увеличава, тъй като протича ускорено разлагане на нискостабилните висши въглеводороди до по-низши. При по-нататъчно повишаване на температурата обаче протича разпадане на по-низшите въглеводороди, които влизат в състава на бензина, за образуване на газове.

Налягането, от една страна, потиска реакциите на крекинг, в резултат на което се образуват газообразни продукти и се увеличава добивът на бензина, а от друга страна възпрепятства протичането на вторични реакции, при които се образуват тежки продукти, намаляващи добива на бензина.

Термичният крекинг протича по радикалово-вериген механизъм и подобно на другите верижни процеси включва три елементарни стадия: инициране на веригата, продължаване на веригата и прекъсване на веригата. Иницирането на веригата се осъществява чрез мономолекулно хомолитично разкъсване на връзката въглерод – въглерод (C – C) с образуване на два радикала, например:

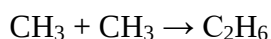


Продължението на веригата протича чрез взаимодействието на низшите радикали с молекулите на изходната суровина и образуването на радикали с по-голяма молекулна маса:



при изомеризирането, циклирането и бета-разпадането, на които се образуват изопарафините, ароматните въглеводороди и низшите олефини.

Прекъсването на веригата настъпва при рекомбинацията и диспропорционирането на радикалите:





Описаният механизъм може да се използва за предсказване строежа и приблизителното съотношение на основните първични продукти на пиролизата на въглеводородите.

Каталитичният крекинг се основава на термокаталитичното превръщане на висококипящите нефтени фракции в нискокипящи, главно бензинови.

Присъствието на катализатор при каталитичния крекинг рязко намалява активиращата енергия на процесите, благодарение на което скоростта им се увеличава от 500 до 4000 пъти в сравнение със скоростта им при термичния крекинг. Това дава възможност за неговото провеждане при значително по-ниски температури и налягания, близки до атмосферното.

Добивите на бензин при каталитичния крекинг са значително по-високи – 90%, при което октановото му число достига до 80. Това се дължи на значително по-голямото съдържание на нафтенени и ароматни въглеводороди, за сметка на олефиновите въглеводороди. Освен това, докато при термичния крекинг дълбочината на превръщанията на въглеводородите се парализира от усиленото коксообразуване, при най-дълбокия каталитичен крекинг коксообразуването достига до 5%.

Ако при термичния крекинг ненаситените въглеводороди се полимеризират и образуват 30-50% крекинг-остатък, то при каталитичния крекинг почти не се образуват полимерни продукти, следователно не се получава крекинг-остатък.

Каталитичния крекинг протича по карбониево-йонен механизъм, включващ стадий на бета-разпадане, аналогично на бета-разпадането на свободните радикали.

Каталитичен крекинг с движещ се катализатор – едно от най-значителните постижения в нефтохимическата промишленост през последните 15-20 години е въвеждането на непрекъснато действащи инсталации за каталитичен крекинг с подвижен алумосиликатен катализатор. Използват се два принципно различни начина на движение на катализатора: падане на зърната на катализатора в потока на крекиращата суровина или движение на катализатора отгоре надолу под действието на газовия поток (пневмотранспорт).

Каталитичен крекинг с комплексобразуващи катализатори – специфичното каталитично действие на тези катализатори се обяснява с образуването на комплексни съединения между тях и въглеводородите, които се подлагат на крекинг. Промислените катализатори трябва да отговарят на редица изисквания: да са високоактивни и селективни, да имат дълъг живот, да са евтини, да се регенерират лесно и т.н.

Каталитичен крекинг с кипящ слой – при този вид крекинг се използва микросферичен катализатор, а крекингът и регенерирането на катализатора се извършват в „кипящ слой“. Важно предимство на крекинга в кипящ слой е възможността да се придвижва катализатора с парите на самата суровина и с въздуха, необходим за регенерирането му.

Каталитичен риформинг (ароматизация) – този вид каталитичен крекинг се провежда с цел получаване на висококачествен бензин с високо съдържание на ароматни въглеводороди, които се използват и като суровини за органичния синтез. Ароматните въглеводороди се получават чрез дехидрогениране на нафтенени въглеводороди, циклизиране и дехидрогениране на парафиновите въглеводороди и изомеризация и дехидрогениране на нафтеневите въглеводороди.

Продуктите от дестилацията и крекинга на нефта не са годни за непосредствено използване, затова се подлагат на пречистване (рафинация). Те имат тъмен цвят, неприятен мирис, кисела реакция и са нетрайни при съхранение. Това се обяснява с наличието на различни кислородни съединения – главно нафтенени киселини, серни съединения, полимерни продукти и др. С очистването на нефтопродуктите се завършва физичната и химичната преработка на нефта.

Методите за пречистване на нефтопродуктите могат да бъдат разделени на две групи: химични и физикохимични. Физикохимичните се прилагат по-широко в съвременната нефтопреработвателна промишленост.

Към химичните методи спадат сернокиселата рафинация и алкалната рафинация. Чрез сернокисела рафинация се постига отстраняването на смолестите вещества, ненаситените въглеводороди, азотни съединения с основен характер и се намалява съдържанието на сяра. Като отпадък при тази рафинация се получават кисел гудрон. За очистването на светлите продукти се изразходва сярна киселина 0,5-3% от теглото на продукта, а за маслените дестилати – 5-10%.

Алкалната рафинация с натриева основа или динатриев карбонат се провежда задължително след сернокиселата обработка. Чрез нея се отделят нафтеневите киселини, феноли, серните съединения с кисел характер и нереагиралата сярна киселина.

Към физикохимичните методи спадат адсорбционното, екстракционното и каталитичното очистване. Като адсорбенти при адсорбционното очистване се използват глини, боксити и силикагел. Методите се основават на селективна адсорбция на нежеланите серни, азотни и кислородни съединения, а така също и на асфалтосмолестите вещества. По степента на адсорбция въглеводородите се разполагат в следния ред: диолефини > ненаситени > ароматни > нафтенени > наситени. В зависимост от агрегатното състояние на продукта адсорбционното очистване бива паро- и течнофазово. Парофазовото очистване се прилага при горивата и се провежда в ректификационни колони, на решетките на които се поставят зърна от адсорбента. Течнофазовото очистване се прилага при смазочните масла и се провежда по контактния способ или чрез филтруване през неподвижен слой на адсорбента.

Очистването на нефтопродукти със селективни разтворители – най-високо ефективните методи при смазочните масла. Селективните разтворители не трябва да се смесват с дестилата, да имат различна плътност от тази на дестилата и да разтварят селективно само вредни примеси.

Каталитично очистване на нефтопродукти – моторните горива, получени от серните видове нефт, съдържат серни съединения, които не могат да се отстранят по другите методи. Като най-подходящи катализатори при каталитичното очистване на нефтопродуктите се използват боксити, активирана белина, пръст и алумосиликати.

Хидроочистване на нефтени горива – най-ефективният метод за очистване на светлите моторни горива от серни съединения. Хидроочистването е каталитичен процес, който се провежда в присъствие на водород. Извършва се в ректификационни колони при 350-450°C и налягане 3,5-4,0 МПа в присъствието на специални катализатори и при подаване на водород. При тези условия всички серни и азотни органични съединения се разлагат, като се образуват съответните въглеводороди, сероводород и амоняк. Едновременно с това протича хидрогениране на олефиновите въглеводороди, което повишава стабилността на продуктите [5].

2. Химичен състав на бензина.

Днес автомобилните бензини в световен мащаб се произвеждат чрез смесване на отделни компоненти, които се получават при първична дестилация на нефта, при крекинг (термичен и каталитичен) на широки нефтени фракции, при риформинг на бензинови фракции, алкилиране и други процеси на преработване на нефта и въглеводородните газове.

В бензиновите фракции се съдържат въглеводороди с 5-12 въглеродни атома в структурата си. В незначителни количества могат да бъдат разтворени и газообразни въглеводороди.

Според А. А. Гуреев (проф. дтн.), при бензините от първичната дестилация на нефта се наблюдават следните закономерности:

- а. Бензините с ниско съдържание на ароматни въглеводороди почти не съдържат нафтенени въглеводороди (главно от типа на циклохексана), а парафиновите въглеводороди имат предимно разклонена структура.
- б. При високо съдържание на ароматни въглеводороди парафиновите са в значително количество и преобладават тези с нормална структура. Количеството на нафтените въглеводороди е незначително, като преобладават петчленните пръстени.
- в. В случаите, когато съдържанието на парафиновите въглеводороди е над 50%, преобладават съединения с нормален строеж. Изомерите са предимно с една алкилна група (главно метилова). Монозаместените са в положение 2 и 3.
- г. При нафтените въглеводороди най-голямо е съдържанието на метилзаместените. Количеството на етил-, пропил- и изопропилзаместените намалява в посочения ред. Циклохексанът и хомолозите му преобладават в сравнение с циклопентановите въглеводороди. Съдържанието на бициклените нафтенени въглеводороди е под 1% във фракцията 122-150°C, до 5% – във фракцията 150-175°C и до 15% във фракцията 175-200°C.
- д. Съдържанието на бензола е по-ниско, отколкото на толуола, а общото количество на изомерите на ксилола е по-голямо в сравнение с толуола. Измежду ксилолите най-често срещан е мета-изомерът. Доказано е наличието на всички изомери на бензола с 9 въглеродни атома.

Очевидно е, че бензиновите фракции от първичната дестилация на нефта практически могат да съдържат всички възможни изомери на въглеводородите от различните класове, но наличието и количеството им зависят преди всичко от природата на нефта, от който се получават.

Бензините от вторичното преработване на широки нефтени фракции (термичен и каталитичен крекинг) съдържат нов клас ненаситени въглеводороди. Това се дължи на разкъсването на големите молекули и образуването на съединения с по-малка молекулна маса. Заедно с този основен процес протичат и други процеси, които общо предизвикват значително изменение на природата на бензиновите фракции. Данните в таблица 1 илюстрират настъпилите промени след термичен крекинг.

Таблица 1. *Групов въглеводороден състав (об. %) на бензини, получени от първична дестилация чрез термичен крекинг.*

Продукт	Ненаситени въглеводороди , %	Ароматни въглеводороди , %	Нафтенени въглеводороди , %	Парафинови въглеводороди , %
Бензини от първична дестилация (Баку)	0,0 %	3,7 %	52,7 %	43,6 %
Крекинг-бензин (Баку)	25,6 %	11,7 %	9,4 %	53,3 %
Бензини от първична дестилация (БакГрозний)	0,0 %	3,0 %	32,3 %	64,7 %
Крекинг-бензин (Грозний)	27,6 %	16,4 %	6,2 %	49,8 %

Докато съставът на бензините от първичната дестилация зависи изцяло от природата на изходната суровина, химичната природа на крекинг-бензините е функция от условията на крекинг процеса. При термичния крекинг високият температурен режим е условие за висок добив на ненаситени съединения. При каталитичния крекинг количеството на ненаситените въглеводороди в бензиновите фракции зависи от фракционния състав на суровината, температурните условия на процеса, свойствата на катализатора и др. Следователно по химическа природа бензините от двата вида крекинг-процеси се различават.

На таблица 2 е отразено разпределението на различните групи въглеводороди в бензини, получени от термичен и каталитичен крекинг на една и съща суровина (от Грозненски нефт).

Таблица 2. Съдържание на въглеводородни групи в бензини, получени от термичен и каталитичен крекинг (Грозненски нефт).

Фракция, °C	Добив, %	Ненаситени, %	Ароматни, %	Цикло-хексанови, %	Циклопентанови, %	Парафинови, %
Бензин от термичен крекинг						
60 - 95	18	50,5	4,7	5,1	5,9	33,8
95-122	20	49,6	9,3	10,4	6,4	24,3
122-150	23	44,9	13,3	8,7	7,4	25,7
150-200	39	40,3	13,9	8,8	6,4	30,6
Бензин от каталитичен крекинг						
60 - 95	30	16,0	5,1	4,7	18,3	55,9
95-122	17	12,8	16,5	16,8	15,0	39,9
122-150	18	11,6	42,6	12,7	7,7	25,9
150-200	35	7,0	60,3	6,8	4,4	21,5

Вижда се, че разпределението на ненаситените въглеводороди е различно. Доказано е, че в бензините от термичен крекинг се съдържат ненаситени въглеводороди с циклохексанов пръстен, докато в бензините от каталитичен крекинг съединения от тази група практически липсват (по данни на А. В. Топчиев). Освен това в бензините от термичен крекинг са доказани и ароматни въглеводороди с двойна връзка в страничната верига.

Установено е, че от парафиновите въглеводороди в бензините от термичен крекинг преобладават тези с нормален строеж (от 1,5 до 2,5 пъти повече), докато при бензините от каталитичен крекинг се наблюдава обратното – преобладават изопарафиновите въглеводороди (10-15 пъти повече). За ненаситените въглеводороди и при двата вида бензин се спазва едно правило – изоформите преобладават.

В бензините от термичен крекинг съдържанието на ароматните въглеводороди е три пъти по-малко спрямо сумата на парафиновите и нафтените въглеводороди, докато при бензините от каталитичен крекинг количеството на ароматните въглеводороди е равно на общото съдържание на парафинови и нафтенови.

Съдържанието на нафтените въглеводороди и в двата вида крекинг-бензини съществено не се различава много – около 60% се падат на циклохексановите, 37% на циклопентановите, и според А. В. Топчиев – 3% на циклобутановите, каквито в суровите видове нефт не са доказани.

Бензините от риформинг процесите (без катализатор и с катализатор) са със значително подобрени експлоатационни свойства. Всъщност термичният риформинг не получи широко развитие главно поради ограничените си възможности. За сметка на това каталитичният риформинг днес е един от водещите процеси. При този процес протича значителна ароматизация на бензиновите фракции. Съдържанието на ароматните въглеводороди варира от 40 до 75% в зависимост от режима на процеса. Съдържанието на нормалните парафинови въглеводороди е от 9 до 24% и на изомерните – от 20 до 42%. Нафтените въглеводороди в случая са в незначителни количества – от 2 до 40%. За да

се подобри качеството на стоковите бензини, към тях могат да се прибавят и компоненти от полимеризация, алкилиране и изомеризация на леки въглеводороди.

Съдържанието на въглеводородите в карбураторните горива е до 97-99%; останалите количества са съединения на сярата, кислорода и азота. Азотните съединения се доказват обаче твърде рядко в бензиновите фракции. Не е такъв случаят със серните съединения, от които в бензиновите фракции са доказани повече от 100 – елементарна сяра, сероводород, меркаптани, сулфиди, дисулфиди, тиофани, тиофени, полисулфиди, многопръстени хетероциклени съединения и др. Всички серни съединения според влиянието им върху експлоатационните свойства на бензина условно се делят на активна и неактивна сяра. Към първата група спадат елементарна сяра, сероводород и меркаптани, а към втората се причисляват всички останали съединения. Съединенията от първата група са способни да кородират металите при обикновена температура. Трябва да се отбележи обаче, че всички серни съединения са вредни, тъй като в процеса на горенето създават условия за ускорено износване на двигателя, а освен това понижават детонационната устойчивост на горивото. Кислородните съединения се съдържат в карбураторните горива в незначителни количества. В бензините от вторичен произход обикновено са в по-големи количества. Всички кислород-съдържащи съединения условно могат да се разделят на две групи:

- а. непосредствено образувани при получаването на бензиновите фракции:
- б. образувани при окислението на неустойчивите компоненти на бензина при съхраняване, транспортиране и употреба.

Кислородните съединения от първата група по химическата си природа се разделят на кисели и неутрални. Към киселите спадат карбоксилните киселини и фенолите. Към неутралните се отнасят алкохолите, етерите, алдехидите, кетоните, както и съединенията с няколко функционални групи.

Към втората група спадат предимно смолни вещества, образувани се вследствие на окислителната полимеризация на неустойчивите съединения и окислителна кондензация на разпаднали хидропероксиди с участието на невъглеводородни примеси (най-вече на кислородни и серни съединения) [6].

3. Характеристики на съвременните бензинови горива.

Таблица 3.1. Гранични стойности на показателите по Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина на техния контрол

Показатели ⁽¹⁾	Мерни единици	Гранични стойности ⁽²⁾		Методи за изпитване (3), (18)
		минимум	максимум	
1	2	3	4	5
Част I				
Октаново число по изследователски метод, RON		95,0 ⁽⁴⁾	-	БДС EN ISO 5164 ^{(5), (6)}
Октаново число по моторен метод, MON		85,0 ⁽⁴⁾	-	БДС EN ISO 5163 ^{(5), (6)}
Налягане на парите, VP:				БДС EN 13016-1
Клас А ^{(7), (8)}	kPa	45,0	60,0 ⁽¹¹⁾	
Клас С ^{(9), (10)}	kPa	50,0	80,0	
Дестилационни характеристики: а) при 100 °С се изпаряват, Е100: Клас А ⁽⁷⁾ Клас С ⁽⁹⁾ б) при 150 °С се изпаряват, Е150: Клас А ⁽⁷⁾ Клас С ⁽⁹⁾	% (V/V) % (V/V) % (V/V) % (V/V)	46,0 46,0 75,0 75,0	72,0 72,0 - -	БДС EN ISO 3405 ⁽¹²⁾
Съдържание на въглеродородни групи:				
а) олефини (алкени)	% (V/V)	-	18,0	БДС EN 15553
б) ароматни въглеродороди (арени)	% (V/V)	-	35,0	БДС EN ISO 22854 ⁽⁶⁾
Съдържание на бензен	% (V/V)	-	1,00	БДС EN 12177 БДС EN 238 ⁽¹³⁾ БДС EN ISO 22854 ⁽⁶⁾
Съдържание на кислород	% (m/m)	-	3,7	БДС EN 1601 БДС EN 13132 БДС EN ISO 22854 ⁽⁶⁾
Съдържание на кислородсъдържащи съединения:				БДС EN 1601 ⁽¹⁶⁾ БДС EN 13132 БДС EN ISO 22854 ⁽⁶⁾
а) метанол (добавят се стабилизиращи агенти)				
б) етанол (може да са необходими стабилизиращи агенти) ⁽¹⁴⁾	% (V/V) % (V/V) % (V/V)	- - -	3,0 10,0 12,0	
в) изопропилов алкохол	% (V/V)	-	15,0	
г) изобутилов алкохол	% (V/V)	-	15,0	
д) третичен бутилов алкохол	% (V/V)	-	22,0	
е) етери (с 5 или повече С-атоми)	% (V/V)	-	15,0	
ж) други кислородсъдържащи ⁽¹⁵⁾				

Съдържание на сяра	mg/kg	-	10,0	БДС EN ISO 20846 ⁽⁶⁾ БДС EN ISO 20884 ⁽⁶⁾ БДС EN ISO 13032
Съдържание на олово	mg/l	-	5	БДС EN 237
Съдържание на манган	mg/l	-	2	БДС EN 16135 БДС EN 16136
Част II				
Плътност при 15 °C	kg/m ³	720,0	775,0	БДС EN ISO 3675 БДС EN ISO 12185 ⁽⁶⁾
Стабилност на окисление	min	360	-	БДС EN ISO 7536
Съдържание на смоли (промити с разтворител)	mg/100 ml	-	5	БДС EN ISO 6246
Корозия на медна пластина (3 h при 50 °C)	ниво	клас 1		БДС EN ISO 2160
Дестилационни характеристики: а) при 70 °C се изпаряват, Е70: Клас А ^{(7), (8)} Клас С ^{(9), (10)} б) край на кипене, FBP в) остатък от дестилацията	% (V/V) % (V/V) °C % (V/V)	22,0 24,0 - -	50,0 52,0 210 2	БДС EN ISO 3405 ⁽¹²⁾
Индекс на летливост (10VP+7E70)		-	1064 ⁽¹⁷⁾	
Външен вид	прозрачен и светъл			визуална проверка

⁽¹⁾ Показателите от част I на таблицата се докладват на Европейската комисия съгласно изискванията на Решение 2002/159/ЕО на Комисията от 18 февруари 2002 г. относно общия формат за представяне на обобщена информация за националните данни относно качеството на горивата (ОВ, L 53, 23.2.2002 г., стр. 30) и на Директива 98/70/ЕО.

⁽²⁾ Стойностите, посочени в таблицата, представляват "реални стойности". Те са установени въз основа на процедурите на БДС EN ISO 4259-1 "Нефтепродукти и сродни продукти. Прецизност на методите за измерване и на резултатите. Част 1: Определяне на данните за прецизност относно методите за изпитване". Резултатите от отделните изпитвания следва да бъдат тълкувани на базата на съответните критерии, изложени в БДС EN ISO 4259-2 „Нефтепродукти и сродни продукти. Прецизност на методите за измерване и на резултатите. Част 2: Тълкуване и приложение на данните за прецизност относно методите за изпитване“.

⁽³⁾ Прилаганите методи за изпитване трябва да отговарят на последната публикувана версия на съответния стандарт. При отменен стандарт се прилага стандартът, който го е заменил.

⁽⁴⁾ RON (Research octane number) и MON (Motor octane number) съгласно национално приложение към БДС EN 228. Стойността на октановото число не може да е по-ниска от стойността за обявената марка.

- (5) В съответствие с БДС EN 228 при изчисляване на крайните резултати за RON и MON преди вписването им в протокола трябва да се извади корекционния коефициент 0,2.
- (6) Арбитражен метод.
- (7) Клас А – лято, от 16 април до 15 октомври.
- (8) Преходен период "зима – лято" – от 16 април до 31 май, не важи за лица, които освобождават за потребление по смисъла на Закона за акцизите и данъчните складове течни горива, в случай че извършват смесване на биогорива с горива от нефтен произход, и за производители и вносители.
- (9) Клас С – зима, от 16 октомври до 15 април.
- (10) Преходен период "лято – зима" – от 16 октомври до 30 ноември, не важи за лица, които освобождават за потребление по смисъла на Закона за акцизите и данъчните складове течни горива, в случай че извършват смесване на биогорива с горива от нефтен произход, и за производители и вносители.
- (11) За бензини, съдържащи биоетанол, към стойността се добавя допустимото превишение на налягането на парите през летния период от таблица 2.
- (12) При арбитраж се използва автоматичният уред по БДС EN ISO 3405.
- (13) В случай на спор БДС EN 238 е неподходящ като арбитражен метод.
- (14) Трябва да отговаря на БДС EN 15376.
- (15) Други моноалкохоли и етери с температура на край на кипене, не по-висока от тази, определена в БДС EN 228.
- (16) Арбитражен метод само при определяне на метанол.
- (17) Прилага се само за периода 16 октомври – 15 април.
- (18) Методите за изпитване са определени в БДС EN 228. Може да се използват други методи за изпитване вместо тези, посочени в БДС EN 228, ако може да се докаже, че дават най-малко същата точност и най-малко същото ниво на прецизност като методите, които заменят.

Таблица 3.2. Реални стойности на данните за прецизност относно методите за изпитване.

Съдържание на биоетанол (% V/V)	Допустимо превишение на налягането на парите (kPa) ^{(1), (2)}
0	0
1	3,7
2	6
3	7,2
4	7,8
5	8
6	8
7	7,9
8	7,9
9	7,8
10	7,8

(1) Стойностите, посочени в таблицата, представляват "реални стойности". Те са установени въз основа на процедурите на БДС EN ISO 4259-1 "Нефтопродукти и сродни продукти. Прецизност на методите за измерване и на резултатите. Част 1: Определяне на данните за прецизност относно методите за изпитване". Резултатите от отделните изпитвания следва да бъдат тълкувани на базата на съответните критерии, изложени в БДС EN ISO 4259-2 "Нефтопродукти и сродни продукти. Прецизност на методите за измерване и на резултатите. Част 2: Тълкуване и приложение на данните за прецизност относно методите за изпитване".

(2) Допустимото превишение на налягането на парите при междинно съдържание на биоетанол между стойностите, посочени в таблицата, се определя чрез линейна интерполация между съдържанието на биоетанол непосредствено над и под междинната стойност [7].

4. Октаново число на бензина.

Октановото число е условна единица за измерване на детонационната устойчивост на горивото. С увеличаване на октановото число на бензина се увеличава и температурата на самозапалване на горивото, което води до понижаване на склонността към детонация при изгаряне. При двигателите с директно впръскване на бензин, високото октаново число спомага икономията на горивото и намалява вредните емисии от въглероден диоксид (CO_2).

Изследователското октаново число – ИОЧ или RON (Research octane number) и моторното октаново число – МОЧ или MON (Motor octane number) дават оценка за антидетонационните свойства на горивото. Определянето на октановото число по двата метода (изследователски и моторен) се провежда в почти еднакви по конструкция лабораторни двигатели. Изследователският метод измерва устойчивостта на горивото към детонация при по-ниско натоварване и по-ниска температура на двигателя. Тестът се провежда при 600 min^{-1} и температура на всмуквания въздух 52°C . По-високи стойности на ИОЧ показват по-добра устойчивост на детонация. Моторното октаново число определя детонационната устойчивост при по-високи натоварвания (900 min^{-1}) и по-висока температура (149°C), което симулира товарен режим на работа на двигателя. МОЧ обикновено е с по-ниска стойност от ИОЧ, тъй като измерва горивото при по-тежки условия. За оценка на изследвания бензин се използва една и съща скала на октановите числа, получена от смесване на n-хептан (ОЧ=0) и изооктан (ОЧ=100) [8].

В световен мащаб RON и MON все още се измерват със стандартизиран едноцилиндров двигател с вътрешно горене (Cooperative Research Fuel-CFRдвигател), следвайки стандартните методи ASTM D2699 (RON) и ASTM D2700 (MON), съответно. В Китай, GB/T5487-1995 (RON) и GB/T503-1995 (MON) са приети еквивалентни на ASTM D2699 (RON) и ASTM D2700 (MON). Тъй като всички стандартни методи са времеемки, сложни и сравнително скъпи, бързото, лесно и точно определяне на октановите числа е важно за рафинериите и инспектори по качеството като оптимизация на процеса на рафиниране и качествения контрол. Връзката между склонността на базираните на въглеводороди горива да детонират и състава на тези горива е възможност за индиректно и бързо изчисляване на октановите числа [9].

Съществуват различни аналитични техники за получаване на данни за състава на бензина, от които могат да се изчисляват октановите числа (RON и MON). Например газова фазова хроматография (GC) и ядрено-магнитен резонанс (ЯМР) могат да осигурят

подробни данни за състава, но цената на тестването или инструмента е твърде висока и анализната процедура отнема твърде много време, за да се прилага широко. Аналитични техники, като флуоресцентен индикатор на абсорбцията (FIA) и инфрачервена спектроскопия (NIR), могат да осигурят само ограничена информация за композицията, съответстваща на структурни групи като ароматни съединения, олефини и наситени мастни киселини. В момента голям брой антидетонационни агенти се добавят към повечето от бензините за повишаване на октановото число и за намаляване нивата на емисиите на въглероден оксид в отработените газове. Тези октанови подобрители биват органични безпепелни, като кислородсъдържащи органични съединения, общоизвестни като „оксигенати“ (метанол, етанол, метил трет-бутилов етер или MTBE и трет-амил метилов етер или TAME) и метал-органичните добавки като органични съединения, съдържащи манган (метилциклопентадиенил манган трикарбонил или MMT и циклопентадиенил манган трикарбонил или CMT). Информация за съдържанието на повечето от тези антидетонационни агенти, особено за метал-органичните добавки, не могат да бъдат получени от NIR или FIA задоволително.

Диелектричната спектроскопия измерва диелектричните свойства на средата като функция на честотата. Тя се основава на взаимодействието на външно поле с електрическият диполен момент на пробата. Съществуват редица различни диелектрични механизми, свързани по начина, по който изследваната среда реагира на приложеното поле. Всеки диелектричен механизъм е центриран около неговата характерна честота, която е реципрочна на характерното време на процеса. Най-общо диелектричните механизми могат да бъдат разделени на релаксационни и резонансни процеси. Най-често срещаните, започващи от високи честоти, включват електронна поляризация, атомна поляризация, диполна релаксация, йонна релаксация и диелектрична релаксация. Диелектричната релаксация като цяло е резултат от движението на диполи (диполна релаксация) и електрически заряди (йонна релаксация), поради приложено променливо поле и обикновено се наблюдава в честотния диапазон 10^2 – 10^{10} Hz. Механизмите за релаксация са относително бавни в сравнение с резонансните електронни преходи или молекулни вибрации, които обикновено имат честоти над 10^{12} Hz.

Всички петролни продукти са типични диелектрични материали, чиито диелектрични свойства като диелектрична константа и проводимост са широко използвани за тестване и анализ. Например Гуан и др. са разработили преносим инструмент за измерване на октановите числа на бензина върху диелектричната константа. Бардецкий е изобретил метод за оценка на свойствата на работния флуид с помощта на диелектрична спектроскопия. В неговия патент диелектричната проникваемост на работната течност, тъй като температурата варира, се измерва и след това е създаден математически модел за оценка на степента на замърсяване или деградация. Освен това, диелектрична спектроскопия може да се използва и за класифициране на смазочното масло на двигателя по SAE степен и източник [9, 10].

Бензинът е смес от въглеводороди. По-голямата част от типичния бензин се състои от въглеводороди с между 5 и 12 въглеродни атоми на молекула. Въглеводородите се състоят от смес от изопарафини, нафтени, олефини и ароматни съединения, които имат различни октанови числа. Съществува относително добра линейна корелация между октановите числа и диелектричните константи на компонентите на бензина: колкото по-висока е диелектричната константа, толкова по-високо е октановото число. Разработен е китайски GB/T 18339-2001 метод за изпитване на октановото число на моторния бензин, базиран на диелектрична константа.

В сравнение с техниките за оптичен анализ, като инфрачервената спектроскопия, основното предимство на диелектричната спектроскопия е относителната ѝ простота и ниска цена, както и възможността приборите да се конструират като преносими за бързо измерване на полеви условия [11].

За един и същ бензин обикновено $ИОЧ \geq МОЧ$, т.е. бензинът може да бъде чувствителен ($ИОЧ - МОЧ > 0$) или нечувствителен ($ИОЧ - МОЧ = 0$). Има и някои изключения при индивидуалните въглеводороди и някои нискооктанови бензини от първичен произход, при които се наблюдава отрицателна чувствителност. В този случай антидетонационните свойства се определят от техния състав. Например разклонените алкани (изо-алкани) са по-устойчиви на детонация и имат високи стойности на ИОЧ и МОЧ, докато линейните алкани по-малко устойчиви на детонация и имат ниски стойности на ИОЧ и МОЧ. Ароматните въглеводороди имат високо изследователско октаново число, но по-ниско моторно октаново число (разликата $ИОЧ - МОЧ$ е голяма стойност), което означава висока чувствителност. Повечето бензини имат положителна чувствителност ($ИОЧ - МОЧ > 0$), защото се смесват с компоненти с високо изследователско октаново число. В редки случаи се среща отрицателна чувствителност при горива със специфичен въглеводороден състав.

Всички нормални алкани (n-алкани), с изключение на нискомолекулните $C_1 - C_4$, имат ниска детонационна устойчивост и ниска чувствителност. С увеличаване на дължината на въглеводородната верига от 5 до 7 C-атоми, октановото число намалява от 62 до 0. За разлика от n-алканите, алканите с разклонена верига имат високи октанови числа. Най-високи октанови числа имат изоалканите с две метилови групи при един и същ C-атом. Изоалканите също са нечувствителни.

Алкените се характеризират с по-добри антидетонационни свойства от съответните алкани и с висока чувствителност. По-високи октанови числа имат алкените с двойна връзка към средата на веригата и тези с разклонени вериги.

Арените – хомолози на бензена, съдържащи се в бензеновите фракции, се характеризират с високи октанови числа и висока чувствителност.

Нисшите циклоалкани имат добри антидетонационни свойства – циклопентан ($ИОЧ=100$) и циклохексан ($ИОЧ=83$). Наличието на странични и особено на прави по-дълги вериги намалява октановото число. Разклонението на страничните вериги повишава октановото число. Чувствителността на циклоалканите е ниска, подобно на алканите [12].

По чувствителност въглеводородните класове се подреждат по следния начин:

$$\text{алкани} < \text{циклоалкани} < \text{арени} < \text{алкени}.$$

Автомобилните бензини за съвременните автомобили се получават чрез смесване на различни компоненти – бензини от различни процеси. Така в състава на бензините, в зависимост от комплекса процеси в съответната рафинерия, се включват определени групи въглеводороди с различни октанови числа и чувствителност. Октановите числа се определят от съотношението на компонентите и техните октанови числа.

При смесване на бензини, октановото число на сместа може да се изчисли, с известно приближение, по формулата:

$$ОЧ_{см} = \sum v_i * ОЧ_i ,$$

където $\bar{C}_i$ съдържанието на отделния компонент в сместа в обемни части или обемни проценти (%), OCH_i – МОЧ или ИОЧ на всеки компонент, $OCH_{см}$ – МОЧ или ИОЧ на сместа [13].

5. Методи за повлияване на октановото число на бензини и механизми на действие на добавките.

За подобряване на антидетонационните свойства на бензините се използват добавки, т.е. добавят се антидетонатори. Антидетонаторът е добавка към бензина, използвана за намаляване на детонацията в двигателя и увеличаване на октановото число на горивото чрез повишаване на температурата и налягането, при които възниква самозапалване.

В миналото са използвани различни добавки за повишаване на октановото число на бензина, но някои от тях са забранени поради токсичност и вредно въздействие върху околната среда и човешкото здраве.

Тетраетил олово (TEL) е било добавяно към бензина, за да повишава октановото число и да предотвратява детонация в двигателя. Оловото е силно токсично и причинява сериозни здравословни проблеми, включително неврологични увреждания. Освен това замърсява околната среда, в частност въздуха и почвите. Поради тази причина добавката бива забранена за използване през 80-те и 90-те години в почти всички страни.

Метилциклопентадиенил манган трикарбонил (ММТ) е използван като заместител на оловото за повишаване на октановото число. Той също е токсичен и може да доведе до натрупване на манганови остатъци, които повреждат автомобилните каталитични конвертори и имат неблагоприятни ефекти върху здравето, поради което е забранен за използване в редица държави.

Метанолът и етанолът в прекомерни концентрации могат да причинят корозия в горивните системи и да повредят двигателите. Те са били използвани за повишаване на октановото число и намаляване на вредните емисии, но сега могат да се използват в минимални позволени количества. От своя страна метанолът е токсичен за човека. Допустимите норми за използване на метанол и етанол в горивата варират в зависимост от регулациите на различните държави и стандарти за качество на горивата.

Типични концентрации:

E10: 10% етанол и 90% бензин – често използван в много страни.

E15: 15% етанол и 85% бензин – разрешен в някои държави за нови автомобили.

E85: 85% етанол и 15% бензин – използва се в специално проектирани "гъвкави горивни" превозни средства (Flex-Fuel).

Международни стандарти:

В ЕС стандартът EN 228 регулира съдържанието на етанол в бензина, като ограничава концентрацията до 10% (E10) за стандартни двигатели. В САЩ агенцията „Environmental Protection Agency“ (EPA) или „Агенция за защита на околната среда“, разрешава до 15% етанол (E15) за автомобили, произведени след 2001 г.

По-ниските концентрации (до 10%) обикновено са съвместими с повечето бензинови двигатели. Високи концентрации (>15%) изискват двигатели, проектирани за работа с етанолови смеси, тъй като могат да причинят корозия и да повлияят на гумите и пластмасовите компоненти в системата. Метанолът се използва по-рядко в сравнение с етанола поради по-високата му токсичност и корозивност.

Допустими концентрации:

Обикновено метанолът е ограничен до максимум 3% обемно съдържание в бензина (в някои стандарти до 5%), за да се предотврати корозия и повреда на двигателите. Към метанола често се добавят инхибитори на корозия, за да се минимизира рискът за металните части на горивната система.

Международни стандарти:

В ЕС стандартът EN 228 позволява употребата на метанол, но ограничава концентрацията му до 3% обемно съдържание в бензина. В САЩ метанолът се използва много рядко в търговския бензин поради рисковете от корозия. Дори малки концентрации на метанол могат да доведат до повреда на уплътненията и други части, ако автомобилът не е специално адаптиран за това.

МТВЕ (метил-трет-бутилов етер) е използван като кислородна добавка за повишаване на октановото число и намаляване на въглеродните емисии. Добавката замърсява подпочвените води и е трудно разградима, което води до сериозни екологични проблеми. Затова МТВЕ е забранен в редица държави, включително САЩ и някои европейски страни.

Днес за повишаване на октановото число се използват по-безопасни добавки, като етанол (в допустими концентрации), изопропилов алкохол и ароматни въглеводороди. Технологиите също са напреднали, за да се разработват горива с по-висока ефективност и по-ниско въздействие върху околната среда.

6. Сравнителна характеристика на съвременните добавки за повишаване на октановото число.

Токсичност и стабилност на автомобилния бензин.

Около 14% от глобалните емисии на въглероден диоксид и парникови газове, произтичащи от човешката дейност, произхождат от транспортния сектор и почти цялата (95%) от транспортната енергия в света идва от базирани на петрол горива. През последните десетилетия нарастващата загриженост, породена от антропогенните газови емисии по отношение както на предизвикателствата на околната среда, така и на климата, насърчи търсенето на по-ефективни технологии за горене, което доведе до постепенен напредък в дизайна на двигатели с искрово запалване и запалване чрез компресия. Алтернативните стратегии са фокусирани върху въвеждането на горива с подобрени свойства, но без да се насърчава значителен напредък в конвенционалните горива, получени от петрол, което може да бъде отчасти оправдано от строгите законови изисквания относно изискваните физични и химични спецификации за пазара. В този контекст използването на горивни добавки е обещаващ подход за подобряване на октановото число на бензините, което измерва способността на горивото да устои на samozапалване. Увеличаването на октановото число на бензина може да подобри ефективността на двигателите с искрово запалване чрез използване на по-високи съотношения на компресия чрез намаляване на обема на двигателя и намаляване на скоростта, работа при по-високи средни ефективни налягания на спирачките и намаляване на емисиите на парникови газове. Следователно наличието на бензин с подобрена устойчивост на детонация е от основно значение за постигане на по-голяма горивна ефективност и подобряване на производителността на превозните средства.

Октановият индекс се определя чрез комбиниране на октановото число по изследователския метод (RON) и октановото число по моторния метод (MON), които се

определят експериментално в съвместни изследователски горивни двигатели, следвайки добре установени стандарти.

$$OI = (1 - k) \cdot RON + k \cdot MON$$

където k е параметър, който зависи от налягането и температурата на неизгорялата смес в цилиндъра на двигателя.

Октановите бустери, като алкохоли и етери, могат да се използват за повишаване на RON, но те трябва да се добавят в големи количества, което увеличава цената на бензина. Използването на антидетонационни добавки при ниска концентрация ($<2\%$ v/v) е практичен, икономичен начин за повишаване на октановото число чрез потискане на samozапалването на крайния газ преди фронта на пламъка. Първите антидетонатори бяха тетраалкилирани оловни съединения, но токсичността както за здравето, така и за околната среда и неблагоприятното въздействие върху катализатора на превозното средство доведе до тяхното неодобрение. Метални антидетонационни агенти, като метилциклопентадиенил манган трикарбонил и феровен, могат да се използват в по-ниски концентрации в сравнение с оловните съединения, но те са склонни да отлагат оловна пепел след изгарянето им и употребата им е забранена в повечето спецификации на автомобилния бензин.

Сред неметалните антидетонационни добавки усилията са насочени към различни класове вещества, като чисти въглеводородни съединения или смеси с алкохоли, като се обръща внимание на синергичните или антагонистични ефекти на смесите етанол/бензин с други вещества и анализ на антидетонационната активност по отношение на молекулярната структура при радикални атаки към C–H връзки, последвани от верижно-разклонени реакции. Тези съединения трябва да се използват при високи концентрации, тъй като октановите числа при смесване не са достатъчно високи. Фенолните съединения също се класифицират като антидетонационни агенти, показвайки, че са ефективни при увеличаване на RON при реалистични условия, подобни на тези в автомобилния двигател. Приложимостта на ароматните амини обаче е ограничена от високата цена в сравнение с кислородните съединения и потенциалната токсичност на известни ефективни съединения, като анилин и о-толуидин. Ароматните амини повишават както RON, така и MON. Трябва да се обърне специално внимание на изискванията на новите автомобилни двигатели, за да се разработят нови усилватели на октановото число, като се има предвид отрицателната тенденция на k стойността, обяснена по-горе. Все още има нужда от нови октанови подорители, способни да увеличат RON без увеличаване или с много ниско увеличение на MON, така че да могат да задоволят правилно апетита за октанов индекс в съвременните бензинови двигатели [14].

Токсикологична оценка и индекс на безопасност (SI): За да се оцени възможността на съединенията да се използват като бензинови добавки, е въведен индекс за безопасност (SI), базиран на токсикологичния риск, свързан с тези съединения. SI индексът се изчислява въз основа на влиянието на всяко съединение върху различни токсикологични показатели, като мутагенност, канцерогенност, токсичност за кожата и очите, както и токсичност за водната среда. По-високи стойности на SI (максимум 10) показват по-нисък риск.

$$SI = LD_{50} / ED_{50}$$

Където:

LD₅₀ е дозата, която убива 50% от експерименталните животни (средна летална доза).

ED₅₀ е дозата, необходима за постигане на желания ефект при 50% от населението [15].

Класификация на токсичността:

Анилино-подобните съединения с висока стойност на SI и повишен RON: Най-благоприятни като потенциални добавки са N-метил-р-анизидин, N',N'-диетил-2-метил-р-фенилендиамин и N-нитрозо-дифениламин, тъй като тези съединения имат SI над 5 и показват значително увеличаване на октановото число ($\Delta\text{RON} > 1.5$).

Рискови съединения: Въпреки добрия резултат при повишаване на RON, N-нитрозо-дифениламин има потенциален риск за кожна сенсibiliзация, което може да промени токсикологичната класификация на бензина.

Токсикологични предизвикателства при октанови подобрители:

1. Замърсяване и отлагане: Някои анилинови съединения с висока молекулна маса оставят отлагания в горивната камера, което може да доведе до погрешни измервания на RON.
2. Температурна нестабилност: Някои съединения, като TEMPO ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$ – аминоксиден радикал), са нестабилни при високи температури, което намалява тяхната ефективност като антирадикални агенти по време на запалване.

Препоръчителни дози: Токсикологичната оценка на съединенията води до регулиране на препоръчителните дози, така че да се поддържа баланс между повишаване на RON и минимизиране на токсикологичния риск.

Тези токсикологични данни подкрепят употребата на определени анилино-подобни съединения, но подчертават необходимостта от баланс между повишаването на октановото число и безопасността на добавките.

Изследване на антидетонационния ефект на различни анилинови съединения, добавени към бензин A98 в концентрация от 1% (обемни/обемни) за измерване на промяната в октановото число (RON). В това изследване се използва стандартният метод ASTM D2699 за определяне на октановото число.

Анализ на ефективността на добавките:

Референтно съединение - анилин: Установено е, че анилинът повишава октановото число с 1.1 единици, което е сравнително значително увеличение.

N-метиланилин: Когато азотът на анилина е метилиран (N-метиланилин), октановото число нараства с 2.0 единици. Това подсказва, че метилирането на азота подобрява антидетонационните свойства на съединението.

N,N-диметиланилин: За разлика от N-метиланилина, когато е добавена втора метилова група (N,N-диметиланилин), октановото число намалява с 0.3, което означава, че двойното метилиране не е благоприятно за антидетонационния ефект.

Влияние на други химични модификации върху октановото число:

Толуидинови производни: Добавянето на метилова група върху бензеновия пръстен, както е при m-толуидина, води до повишение на октановото число с 1.6. Въпреки това, по-нататъшни метилирания понижават ефективността - например N-метил-o-толуидинът увеличава октановото число само с 0.9 единици.

Метокси-анилинови производни: Добавката на метокси група, както при р-анизидина, води до значително увеличение с 2.9 единици. Метилирането на азота в този случай има умерен ефект, но прекалено метилиране на пръстена намалява ефективността, което показва, че е възможно да има оптимално ниво на модификации.

Значими наблюдения върху радикалната стабилизация:

При изследване на енергетичните промени при генерирането на катионни и неутрални радикали се забелязва тенденция за увеличаване на октановото число с нарастваща стабилизация на радикалите. Най-силен антидетонационен ефект имат съединения като N-метил-р-анизидин и N,N-диметил-р-фенилендиамин, които повишават октановото число съответно с 3.0 и 2.7 единици. Те демонстрират значителна стабилизация на радикалите, което предполага по-ниска склонност към детонация и следователно подобрена антидетонационна ефективност.

В заключение, съединения като N-метил-р-анизидин и N,N-диметил-р-фенилендиамин показват значителен потенциал като антидетонационни добавки с висок RON и стабилизация на радикалите, което ги прави подходящи за приложение в бензиновите двигатели.

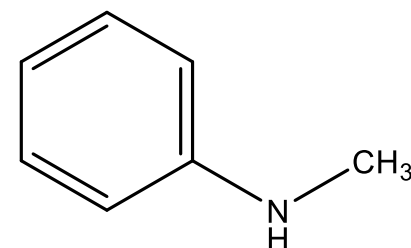
Таблица 4. Промяна в RON при добавяне на анилиноподобни производни (1%) към бензина Efitec 98 и промени в енергията (kcal/mol) за генериране на катионен радикал.

Съединение	Доза, (% v/v)	RON	Δ RON(+)	SI
Efitec 98	—	98,2	—	—
Анилин	1,3	99,7	1,5	0,0
N-метиланилин	1,1	100,5	2,3	5,0
m-толуидин	1,4	100,4	2,2	5,0
1,2,3,4-тетрахидро-6-метилхинолин	0,4	98,7	0,5	6,8
Дифениламин	0,3	98,3	0,1	5,0
р-анизидин	0,6	99,9	1,7	2,0
N-метил-р-анизидин	0,6	99,9	1,7	8,5
N,3-диметил-р-анизидин	0,6	98,9	0,7	7,8
N,N-диметил-р-фенилендиамин	0,4	99,3	1,1	4,5
N',N'-диетил-2-метил-р-фенилендиамин	1,2	101,1	2,9	5,5
N-нитрозо-дифениламин	1,0	100,6	2,4	8,0
Етил терт-бутил етер	8,0	99,5	1,1	—
Етанол	3,5	99,2	0,8	—
Толуен	5,0	99,3	0,9	—

Тези съединения са определени с помощта на отделна партидна проба от бензин Efitec 98, която се характеризира с RON стойност от 98,4 [14].

Монометиланилин – заместен ароматен амин

Монометиланилин (N-метиланилин, MMA) е добавка (добавка към бензин) за получаване на необходимите детонационни свойства на бензина по време на производството му. Чрез добавяне на MMA към горивото се коригира октановото число на продукта и неговата екологичност. В момента N-метиланилинът е една от най-популярните мултифункционални добавки [16].



Използването на добавки от този тип има редица предимства:

- В сравнение с други добавки за повишаване на октановото число, ММА изисква седем пъти по-малко, което намалява транспортните разходи и повишава конкурентоспособността;
- 1% от общата добавка повишава октановото число от 2 до 6 единици, в зависимост от оригиналния продукт;
- При правилно използване на монометиланилин се получава бензин Premium-95, чиито свойства отговарят на всички съществуващи държавни стандарти;
- Продуктът позволява да се намали количеството вредни емисии в атмосферата по време на изгаряне, намалява разхода на гориво с 5-6%;
- С добавянето на добавка бензинът става по-стабилен;

В количество от 1,5% тегловни, в стандартна смес от изооктан и нормален хептан, взети в съотношение 70 : 30 по обем, монометиланилинът осигурява увеличение на октановото число с най-малко 6 единици, според двигателния метод, който е еквивалентен на ефекта от използването на ксилен, толуен и МТБЕ (метил третичен бутилов етер) в количество над 10%. Монометиланилинът е напълно разтворим в бензин.

Предимства/недостатъци – N-метиланилинът значително повишава октановото число на бензина при относително ниски дози в сравнение с други насипни антидетонатори, но неговите дози все още са значително по-високи от тези на сложните антидетонатори. При високи дози се увеличава склонността на горивото да образува отлагания във всмукателната система на двигателя [15].

Таблица 5. Основни физикохимични и експлоатационни показатели на добавката N-метиланилин.

Име на индикатора	Норма	Действителните стойности въз основа на протокола на фабричните тестове
Външен вид	Светложълта маслена течност	Съвместим
Масова част	$\geq 99,0\%$	99,260%
Плътност (20°C, kg/m ³)	0,985	98,500%
Анилин	$\leq 0,30\%$	0,105%
Диметиланилин	$\leq 0,50\%$	0,402%
Други примеси	N,N-диметиланилин N-етиланилин N-метиланилин N,N,3-метиланилин	0,02% 0,05% 0,06% 0,05%
Тежки метали	Отсъствие	Отсъствие

Таблица 6. Изисквания за съдържанието на N-метиланилин в бензин от различни екологични класове в съответствие с техническите регламенти „Относно изискванията за автомобилен и авиационен бензин, дизелово и корабно гориво,

реактивно гориво и мазут“ и техническите регламенти на митническия съюз „За изискванията към автомобилния и авиационния бензин, дизеловото гориво, корабното гориво, реактивното гориво и мазута“.

Екологичен клас	Обемна част от монометиланилин, %
2	1,30%
3	1%
4	1%
5	Отсъствие

Таблица 7. Ефективност на монометиланилин като антидетонатор по моторния метод(м.м) и изследователския метод(и.м).

Първоначално октаново число на бензина	Добавка към бензин, об. %		
	1	2	3
42	54,0	60,0	65,0
58	64,7	70,7	
61	67,3	73,0	77,1
69	76,1		
76	79,8	82,0	92,1
92	94,4	97,5	> 100

Фероцен

Фероценът ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) е органометално съединение, което често се използва като добавка за повишаване на октановото число на бензините. Това е важно, защото високото октаново число води до по-добра устойчивост на горивото към самовъзпламеняване, което предотвратява детонационното горене (т.нар. "чукане на двигателя").

Предимства при използването на фероцен:

- Повишаване на октановото число:
 - Фероценът действа като катализатор на горивния процес. Той подобрява изгарянето на горивото, намалявайки вероятността от образуване на детонационни вълни.
 - Той влияе върху химическите реакции в горивната камера, като стабилизира горивния процес.
- Предотвратяване на детонация:
 - Благодарение на своята структура, фероценът намалява склонността на бензина да се самовъзпламенява при висока температура и налягане, което е основната причина за детонация.
- Подобряване на изгарянето:

- Когато гори, фероценът осигурява равномерно и по-пълно изгаряне на горивото. Това може да доведе и до леко повишаване на ефективността на двигателя.
- Допълнителни ефекти:
 - Намалява емисиите на въглероден оксид (CO) и други вредни вещества.
 - Действа като смазващ агент, което намалява износването на двигателните части.

Фероценът се добавя към бензина в малки концентрации (обикновено части от грам на литър гориво). Прекомерната употреба може да доведе до отлагания на желязо в двигателя и каталитичния конвертор, което може да навреди на тяхната работа.

Ограничения:

- Дозиране: Прекомерните количества фероцен могат да доведат до образуване на твърди остатъци в цилиндрите и по свещите, което може да причини механични проблеми.
- Екологичен ефект: Фероценът може да се използва като добавка към други съединения за повишаване на октановото число на горивата. В много случаи той се комбинира с други подобрители на горивото, за да се постигнат синергични ефекти, които надхвърлят това, което може да се постигне само с един компонент

Предимства при комбинирането на фероцен с други добавки:

- Синергичен ефект: Комбинирането на различни добавки може да доведе до по-голямо повишаване на октановото число, отколкото ако всяка се използва поотделно.
- Гъвкавост: Различните добавки могат да бъдат подбрани според конкретните изисквания на горивото.
- Подобрено изгаряне: Намаляване на емисиите и по-пълно оползотворяване на енергията в горивото.

Смесването на фероцен с алкохоли като изопропанол може да бъде полезно за повишаване на октановото число на горивото. Алкохолите, включително изопропанол, имат високи октанови числа и добавянето им към бензин или други горива често подобрява горивните характеристики.

Действие на изопропанола:

- Високо октаново число: Изопропанолът има октаново число около 100, което го прави подходяща добавка за бензини с ниско октаново число.
- Кислороден принос: Изопропанолът съдържа кислород в молекулата си, което спомага за по-пълното изгаряне на горивото, намалявайки емисиите на въглероден оксид (CO).
- Антидетонационни свойства: Намалява склонността на горивото към детонация.

Смес между фероцен и изопропанол:

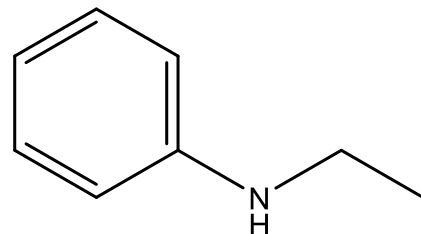
- Подобряване на октановото число: Комбинацията от фероцен и изопропанол осигурява двойно действие — изопропанолът повишава октановото число, докато фероценът стабилизира горивния процес.
- Намаляване на нежелани остатъци: Фероценът намалява образуването на въглеродни отлагания и подобрява горивния цикъл, което е важно при

използване на алкохол, тъй като алкохолите понякога могат да бъдат корозивни.

В обобщение, фeroценът е ефективно средство за повишаване на октановото число, но употребата му изисква внимателно балансиране между предимствата и възможните рискове [17].

Етиланилин.

Етиланилинът ($C_6H_5NHCH_2CH_3$) се очертава като потенциално ефективен кандидат за октанов подобрител. Това съединение представлява производно на анилина, при което водородният атом, свързан с amino групата ($-NH_2$), е заместен с етилова група ($-CH_2CH_3$).



Етиланилинът е органично съединение, което комбинира ароматен бензенев пръстен с aminoфункционалност, модифицирана с алкилова верига. Това му придава електронни и стерични свойства. Благодарение на наличието на ароматен пръстен, той проявява добра стабилност при високи температури, а amino-групата му позволява активно участие в различни химични реакции, особено в условия на горене. Неговата молекулна структура е благоприятна за взаимодействие с активни зони в горивната камера, като ограничава образуването на свободни радикали, отговорни за детонацията (т.нар. "чукане" на двигателя). Именно това го прави привлекателен за изследователите като възможна добавка към бензина.

Етиланилинът демонстрира добра способност да повишава октановото число на бензиновите смеси. Това се дължи на инхибиращото му действие върху радикалните вериги при горене, което води до по-контролирана и равномерна експлозия в цилиндъра. Използван в малки концентрации, той може да постигне резултати, сравними с традиционните октанови бустери като МТБЕ или изооктан, но с различен механизъм на действие.

Въпреки потенциала на етиланилина като октанов бустер, неговото използване не е безспорно и поражда редица въпроси, основно свързани със:

- **Токсичност и здравен риск:** Етиланилинът е токсично съединение. Той може да прониква през кожата, има хемолитично действие и потенциално канцерогенно влияние, подобно на други анилинови производни. Вдишването на изпарения или продължителният контакт могат да окажат сериозно въздействие върху здравето на хората, включително увреждане на черния дроб и костния мозък.
- **Екологичен риск:** Съединенията от групата на анилините са слабо биоразградими и могат да се натрупват в околната среда. Те показват токсичност към водни организми и представляват риск при евентуален разлив или изхвърляне на непречистени емисии. Това поставя под въпрос дългосрочната устойчивост на използването му като масова добавка към горива.
- **Съвместимост с двигатели:** Макар и ефективен от гледна точка на октановото число, етиланилинът може да взаимодейства по неблагоприятен начин с някои материали в горивната система — като уплътнения, маркучи и пластмасови компоненти. Освен това, той може да повлияе негативно на каталитичните конвертори и системите за третиране на изгорелите газове, особено в съвременните превозни средства [18].

Изопропанол

Изопропанолът (C_3H_8O) е органично съединение, което принадлежи към групата на алкохолите, един от най-често срещаните представители на алкохолите. Той е първият синтетичен алкохол, създаден за търговска употреба. Изопропанолът, или 2-пропанол, е безцветна, запалима течност със солен мирис. Изопропиловият алкохол има свойството да бъде добър разтворител за масла и смоли. За разлика от етанола и метанола, изопропиловият алкохол не се смесва със солеви разтвори и може да се отдели от водни разтвори чрез добавяне на натриев хлорид [19]. Молекулата на изопропанола е силно хигроскопична. Тя може да абсорбира влага от въздуха. Това свойство на изопропанола е полезно, когато се използва като добавка към изкопаеми горива. Високооктановите характеристики на алкохолите позволяват подобрена мощност и екологични характеристики на двигателя.

Изопропанолът се откроява като по-безопасен вариант в сравнение с метанола, тъй като рядко води до слепота при поглъщане. Той има и няколко предимства: притежава по-висока топлина на изгаряне и по-голяма обемна енергийна плътност от етанола. Изопропанолът се отличава с по-високо октаново число, по-нисък вискозитет, по-добри свойства на изпарение и по-високо съдържание на кислород в сравнение с бутанола. Той ефективно съчетава предимствата на етанола, метанола и бутанола, което го прави подходящ за мащабни приложения в бензинови двигатели. Важно е обаче да се отбележи, че има значително по-малко изследвания върху употребата на изопропанол в двигатели в сравнение с етанола, метанола и бутанола. По-голямата част от изследванията са концентрирани върху дизеловите двигатели, с по-малък акцент върху изследването на употребата на изопропанол в бензинови двигатели.

В проучване се изследва как се държи изопропанолът в бензинов двигател, когато работи с бедна на гориво смес. Резултатите показват, че при специфични условия на входно налягане от 1 бар и входна температура от 320 K, границата на бедно горене е удължена до коефициент на излишък на въздух (λ) от 1,6. Освен това, изследователите са използвали отличната устойчивост на изопропанола на детонация (неговото високо антидетонационно свойство), за да ускорят фазата на горене, което от своя страна е подобрява стабилността на горенето на изопропанола в двигателя [20].

Таблица 8. Свойства на бензин, n-бутанол, етанол, изопропанол и метанол.

	Бензин	n-Бутанол	Етанол	Изопропанол	Метанол
Химична формула	C_8H_{15}	C_4H_9OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	CH_3OH
Изследователско октаново число (RON)	92	92	108	118	112
Моторно октаново число (MON)	87,2	85	90	99	91
Съдържание на кислород, wt%	0	21,6	34,8	26,6	50
Съдържание на въглерод, wt%	86	65	52,14	59,96	38
Съдържание на водород, wt%	14	13,6	13,13	13,42	12
Плътност при 298 K (kg/m^3)	715–765	813	795	786	798

Долна топлина на отоплителност (LHV) (MJ/kg)	43,4	33,1	26,8	30,4	20,1
Температура на кипене (°C)	38–204	118	78	84	65
Латентна топлина при 298 K (kJ/kg)	380–500	582	904	758	1170
Стехиометрично съотношение въздух-гориво (AFR)	14,7	11,2	9	10,4	6,43
Температура на samozапалване (°C)	228–470	343	420	399	465
Скорост на ламинарен пламък (cm/s)	33–44	48	48	45	48
Топлина на изпарение при 25 °C (kJ/kg)	351	707,9	919,5	756,6	1089
Температура на възпламеняване, °C	45	36	17	11,67	12

В друга научна разработка се използват два варианта на добавяне на изопропанол – 5% и 10% от обема. След добавяне, се измерват редица показатели: начална и крайна температура на изпарение (дестилация), плътност, парно налягане, наличие на смоли, съдържание на сяра и олово, устойчивост на окисление, корозивно въздействие върху мед, както и октановото число [20].

Резултатите показват, че с добавянето на 5% и 10% изопропилов алкохол, моторното октаново число се повишава от 88.5 съответно до 94.1 и 96. Това означава значително подобрение в устойчивостта на детонация. Освен това се наблюдава намаляване на началната и крайната температура на изпарение, което означава по-ефективно горене. Парното налягане и плътността намаляват, но остават в допустимите граници. Съдържанието на олово остава стабилно, в много ниски нива, а съдържанието на сяра – в допустимите граници, което е важно за ограничаване на корозията и вредните емисии.

Гумовото съдържание леко се увеличава при по-голямата концентрация на изопропилов алкохол, но остава в границите. Няма засилена корозия върху медта, което означава, че добавката не създава опасност за елементите на горивната система. Окислителната стабилност леко намалява, но също остава в нормите [21].

Друго изследване има за цел да проучи как смесването на изопропанол с бензин влияе върху емисиите на вредни газове, отделяни от бензинов двигател с вътрешно горене. Изследването се провежда в лабораторни условия с четирицилиндров двигател, работещ при постоянни обороти (2500 rpm). Използвани са четири смеси: 5%, 10%, 15% и 20% изопропанол в бензина.

Измерени са следните основни емисии:

- НС (въглеводороди) – намаляват значително с увеличаване на съдържанието на изопропанол до 15%. Най-ефективно е добавянето на 10%.

- CO (въглероден оксид) – също намалява особено в диапазона от 5% до 10% добавка. Това се дължи на по-доброто смесване на въздух и гориво.
- CO₂(въглероден диоксид) – резултатите са разнопосочни. При по-ниски концентрации (5%) има леко увеличение, но при по-високи концентрации тенденцията се обръща. Това се обяснява със свойството на изопропанола да променя общото съдържание на въглерод в сместа.
- NO_x (азотни оксиди) – емисиите намаляват с увеличаване на съдържанието на изопропанол. Най-ниските стойности са при 20% добавка.

В допълнение, изопропанолът повишава стабилността на въздушно-горивната смес и подобрява скоростта на пламъка (laminar flame speed), което води до по-плавно и завършено горене. Не е необходима техническа модификация на горивната система, защото вискозитетът на смесите остава близък до този на чистия бензин [22].

Добавянето на изопропанол към бензин може да доведе до някои технически предизвикателства, като например по-висока корозия на определени компоненти от горивната система (особено ако концентрацията е твърде висока). Освен това, изопропанолът има по-висока хигроскопичност от бензина, което при определени условия може да доведе до проблеми със смесването на горивото и неизправности в двигателя.

7. Изводи от литературното проучване.

Ароматните амини, в частност анилинът и неговите алкилирани и метоксилирани производни, представляват едни от най-ефективните класове органични съединения, използвани като антидетонационни добавки в бензиновите горива. Наличието на аминогрупа, съединена с ароматен пръстен, осигурява електронна плътност и способност за стабилизиране на реактивни радикалови интермедиати, възникващи по време на горивния процес. Тези свойства се асоциират с потискане на автоокислителната верига, водеща до детонация, и съответно с повишаване на октановото число [23].

Анилинът сам по себе си повишава октановото число с около 1,5 единици при дозировка 1,3% обемно, но неговата ефективност нараства значително при заместване на аминната група с метилова, както е при N-метиланилина, където повишението достига 2,3 единици. Това се обяснява с повишена стабилност на междинните продукти при горене, дължаща се на по-добро делокализиране на електронната плътност и по-висока термодинамична устойчивост на получените катион-радикали. При по-нататъшно метилиране (N,N-диметиланилин) обаче се наблюдава обратно действие – ефективността намалява или дори се наблюдава нетно понижение на RON, поради пространствено затруднение и нарушена конюгация между аминната група и бензеновия пръстен [24].

Производните с електронодонорни заместители върху ароматния пръстен, като например р-анизидин (пара-метоксианилин), показват още по-висока антидетонационна активност – до 2,9 единици повишение на RON при ниски концентрации. Това е резултат от допълнителна електронна делокализация, подпомагаща стабилизацията на преходните радикали. Метилирането на аминната група при р-анизидин не дава съществено допълнително повишение, а при наличие на два метилови заместителя ефектът отслабва – вероятно поради конкуренция между ефектите на метоксилната група и N-алкилите [25].

Особен интерес предизвикват и други структури като N,N-диметил-р-фенилендиамин, който демонстрира необичайно висока активност – до 3,0 единици повишение на RON – въпреки двойното алкилиране. Подобен резултат се дължи на симетричната електронна структура и способността му да стабилизира пероксилни радикали в ранните етапи на автоокислителните верижни реакции [26].

Съществуват и по-сложни ароматни структури, като хинолинови и дифениламинови производни, които също проявяват антидетонационна активност, макар и с по-слаба ефективност на единица маса поради по-високото си молекулно тегло и ограничена разтворимост. Съединения като етиланилин показват добър ефект, но са съпроводени със значителна токсичност и риск за човешкото здраве – включително хематотоксичност, хепатотоксичност и потенциална канцерогенност. Поради това употребата им е ограничена главно до изследователски приложения [27].

Най-балансиран по отношение на ефективност, цена и токсикологичен профил остават N-метиланилин и неговите производни. При концентрации от около 1% обемно, N-метиланилин може да повиши октановото число с между 2 и 6 единици в зависимост от състава на базовия бензин. Същевременно, добавката подобрява ефективността на горенето и намалява емисиите от въглероден оксид и незапалени въглеводороди [28].

Фероценът, макар и да не е ароматен амин, представлява значим синергетик при използването на такива добавки. Като желязен циклопентадиенилов комплекс, той действа като катализатор в горивния процес и подпомага пълното окисление на горивото, без сам да повишава директно октановото число. Въпреки това, използването на фероцен трябва да бъде строго контролирано поради риска от образуване на твърди желязни оксиди и отлагания върху клапаните и свещите [29].

Комбинирани системи от N-метиланилин, фероцен и кислородоносители като изопропанол показват отчетлив синергизъм. Изопропанолът улеснява смесването, подобрява разпръскването на компонентите и повишава температурата на възпламеняване, докато фероценът стабилизира горенето. Такива мултикомпонентни добавки представляват реалистична и ефективна алтернатива на традиционните антидетонационни агенти, особено при бензини със сравнително ниско начално октаново число.

В заключение, връзката между структурата и активността при ароматните амини ясно показва, че антидетонационната ефективност зависи както от електронните свойства на аминната група, така и от вида и положението на заместителите върху ароматния пръстен. Оптималните съединения са тези, при които се постига максимална стабилизация на радикаловите междинни състояния, без това да компрометира разтворимостта, съвместимостта с горивото и токсикологичния профил.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящото изследване е да се проучат възможностите за повишаване на качеството на бензиновите горива чрез прилагане на алтернативни, нискотоксични и високоефективни органични октанови подобрители. В тази връзка са оформени следните експериментални задачи:

1. Да се проучат възможни органични октанови подобрители;
2. Да се изследва съвместимостта на подобрените вещества и техни смеси със стокови и минерални бензинови горива, включително влиянието им върху дестилационните характеристики;
3. Да се оптимизира съставът и дозировката на добавките с цел постигане на максимален ефект върху октановото число и горивните свойства;
4. Да се анализира влиянието на модифицираните горива върху експлоатационните характеристики на двигател с вътрешно горене (ДВГ);
5. Да се извърши екологична и токсикологична оценка на бензинови горива, модифицирани с изследваните добавки, с оглед безопасност и устойчивост.

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Материали и методи.

За осъществяване на изследванията, са използвани проби минерален автомобилен бензин и от бензин тип А95 и от различни точки на страната, както следва: Бензин А95 - бензиностанции Бургас, Варна, Русе, Бяла, Благоевград, Пловдив, София; Минерален бензин – петролна база на Нафтекс Пловдив.

Реактивите, използвани за осъществяване на изследванията са: Изопропилов алкохол (технически клас, Бетахем ЕООД), фeroцен (Fe(2+) дициклопента-2,4-диенид, клас 4.1, Partners chemicals), монометиланилин (98%, thermos scientific), N-етиланилин (технически клас, HSH Chemie), толуен (CAS 108-88-3, chemwin) и толуидин (CAS 106-49-0, Alfa Chemicals).

2. Апаратура и софтуер.

2.1. Определяне на плътност (БДС EN ISO 12185:2024)

Суров нефт, нефтопродукти и сродни продукти. Определяне на плътност. Методът е за определяне на плътността на суров нефт и сродни продукти в интервала от 600 kg/m³ до 1 100 kg/m³, представляващи еднофазни течности при температурата и налягането на изпитване, като се използва апарат за измерване на плътност с осцилираща U-видна тръба.

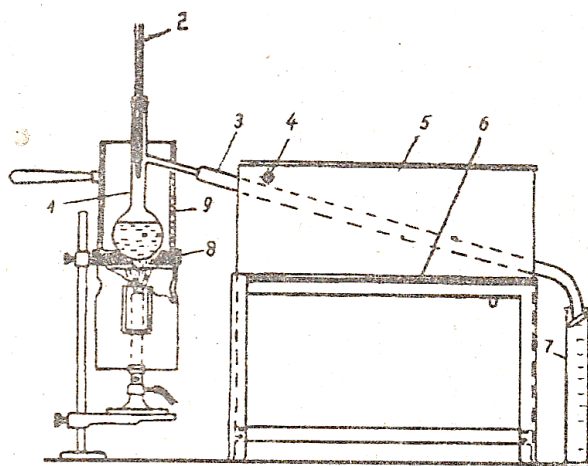
2.2. Определяне на дестилационни характеристики (БДС ISO 3405)

Определяемите по Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол дестилационни характеристики за автомобилните бензини са [31]:

Таблица 9. Изисквания за качество на съвременните горива.

Параметър	Клас А	Клас С	Единица
Изпарени при 70 °C (E70)	20,0 – 46,0	22,0 – 46,0	% (V/V)
Изпарени при 100 °C (E100)	48,0 – 75,0	50,0 – 75,0	% (V/V)
Изпарени при 150 °C (E150)	71,0 – —	71,0 – —	% (V/V)
Край на кипене (Final Boiling Point)	— ≤ 210	— ≤ 210	°C
Остатък от дестилацията	≤ 2	≤ 2	% (V/V)

В лабораторни условия, определянето на фракционния състав на бензина се извършва с апарат на Енгле-Убелодер по схемата на фигура 2.



- 1 – дестилационна колба; 2 – термометър;
3 – хладникова тръба; 4 – отвор за изпускане на водата; 5 – вана-хладник;
6 – подставка; 7 – мерителен цилиндър;
8 – подставка под колбата; 9 – кожух;

Фиг. 2. Апарат на Енглер-Убелоде за фракционна дестилация.

Принципът се основава на разделянето на компонентите чрез дестилация на базата на различието в температурата им на кипене. Със сух мерителен цилиндър се отмерват 100 cm^3 от продукта и се прехвърлят в дестилационна колба, като се внимава да не премине част от продукта в отводната тръба. Колбата се свързва с хладника и термометъра и мерителния цилиндър се поставя под хладника. Запалва се горелката и се загрева така, че първата капка дестилат да се получи след 8-12 минути. Температурата, при която се получава първата капка дестилат, условно се смята за начало на дестилацията. Мерителният цилиндър се допира плътно до хладника, така че дестилатът да се стича по стените му. Дестилацията се води със скорост $4-5\text{ cm}^3$ в минута, което съответства на 20-25 капки за 16 секунди. Тя се провежда, докато температурата не започне да спада. Максимално достигнатата температура се смята за край на дестилацията. Загряването се спира. Приборът се оставя за 5 минути да се охлади и се отчита обемът в цилиндъра. Остатъкът от дестилираната течност се прехвърля в по-малък цилиндър и се охлажда до $17-23^\circ\text{C}$ и обемът се отчита [4].

2.3. Изследване на октановото число.

Портативният октан-метър SX-150 (с характеристики, дадени в Таблица 10) е преносим октанов и цетанов анализатор, който се използва за анализ на октановото число на моторен бензин, съответстващ на моторния и изследователския метод (MON и RON), както и подходящ за анализ на цетановото число (CN) на дизеловите горива. Могат да бъдат измерени и температурата на анализираната течност, както и точката на замръзване на дизеловото гориво. Методът му за измерване съответства на международните стандарти:

Измерване на октаново число – ASTM D 2699-86, ASTM D 2700-86;

Измерване на цетаново число – ASTM D 4737-03, ASTM D 613, EN ISO 5165;

Таблица 10. Характеристики на апарат SX-150.

Описание на параметъра	Мерни единици	Стойност
Обхват на октановото число на бензини	-	40 – 120
Точност на измерване на октановото число	-	± 0,5
Обхват на измерване на стабилността на бензини	min	50-2400
Обхват на измерване на цетановото число	Cn	20 – 120
Точност на измерването на цетановото число	Cn	± 1
Измерване на съдържанието на керосин в дизелово гориво	%	0-95
Максимална грешка при измерване съдържанието на керосин	%	0,2 – 1
Максимална грешка при измерване точката на замръзване на дизелово гориво	°C	± 2
Измерване на времето	S	1 – 5

Измерване на октаново число – апаратът се включва и се настройва на съответната функция. Приготвят се необходимите реактиви – 100 ml бензин, съединенията, нужни за добавката и необходимата стъклария. В бензина се добавя определеното количество добавка, хомогенизира се и се налива в детектора. Сензорът се пълни догоре, без да остават мехурчета въздух по повърхността на горивото. На дисплея веднага се показват стойностите на октановото число по моторния и по изследователския метод. Добавката се добавя на порции към бензина, като паралелно се отмерва промяната в октановото число.

Изчислени са Δ RON и Δ MON като разликата в ОЧ на бензина преди и след обогатяване.

2.4. Изследване за ефективност на добавките – анализите са извършени в катедра “Двигатели и транспортна техника” към Русенски Университет “Ангел Кънчев”. Изследванията са проведени на автомобилен двигател Опел Омега – 2,0 L. Двигателят е изпитван на спирачен стенд като са снемани товарни характеристики при честота на въртене на колянвия вал 2000 и 2600 min⁻¹. Всички характеристики са снемани по два пъти – с гориво без добавка и гориво с добавка. При опитите е измерено съдържанието на CO, CO₂, CH, преди катализатора и е определен разходът на гориво при различни режими на натоварване на двигателя. От товарните характеристики е направена количествена оценка на икономичността на двигателя при работа с добавки. За целта процентното намаляване на специфичния ефективен разход на гориво е изчислено по следната формула:

$$\Delta = [(ge \text{ без добавка} - ge \text{ с добавка}) / ge \text{ без добавка}] \cdot 100, \%$$

2.5. Токсикологичната оценка е извършена чрез софтуерна програма ExESS® за управление на информационни листове за безопасност (SDS), съвместим с глобалните стандарти за съответствие с химичните вещества, включително GHS (Глобално хармонизирана система), REACH и OSHA.

Методика за провеждане на експеримента: Изследванията са проведени след детайлно проучване на възможните органични съединения като октанови подобрители. Селектираните съединения или смеси са добавяни на порции към 100 ml гориво с известно октаново число и непосредствено след това е измервано октановото число. За базова стойност е взето октановото число на бензин без добавка, като за целта е използван октанометър SX150 – портативен анализатор на октаново и цетаново число. При установяване на повишение на октановото число, анализите са повторени с други проби бензин. За да се провери влиянието на добавката в максимална доза върху стандартните показатели за качество на автомобилен бензин спрямо Наредба БДС EN ISO 3405:2019, са измерени дестилационните характеристики на легираните проби. В случаите, в които се регистрира компроментиране на качеството на горивото, дозата на добавката е намалявана до достигане на допустими стойности. Пробите с оптимални резултати за ефективно повишение на октаново число с минимална концентрация на добавка са подготвени в обем от 10 литра гориво с добавка и са предоставени за измерване на CO, CO₂, CH₄ в отработените газове. Паралелно с това е проучен токсикологичния профил на бензин с избраните добавки.

V. Резултати и дискусия:

1. Характеристики на бензинови горива

Таблица 11. *Плътност и октаново число на проби от бензинови горива.*

Бензин	MON	RON	Плътност (при 15°C), ρ/ml
A95 Shell V Power	94,4	96,6	
Варна	96	97,5	0,758986
Петрол - Бяла	95	97	0,754804
Благоевград	94,9	96,9	0,754789
Бургас	95,6	97,3	0,757563
София - КАТ	94,4	96,6	0,750807
Пловдив	95,5	97,2	0,751958
Минерален бензин	84,1	85,8	0,752110

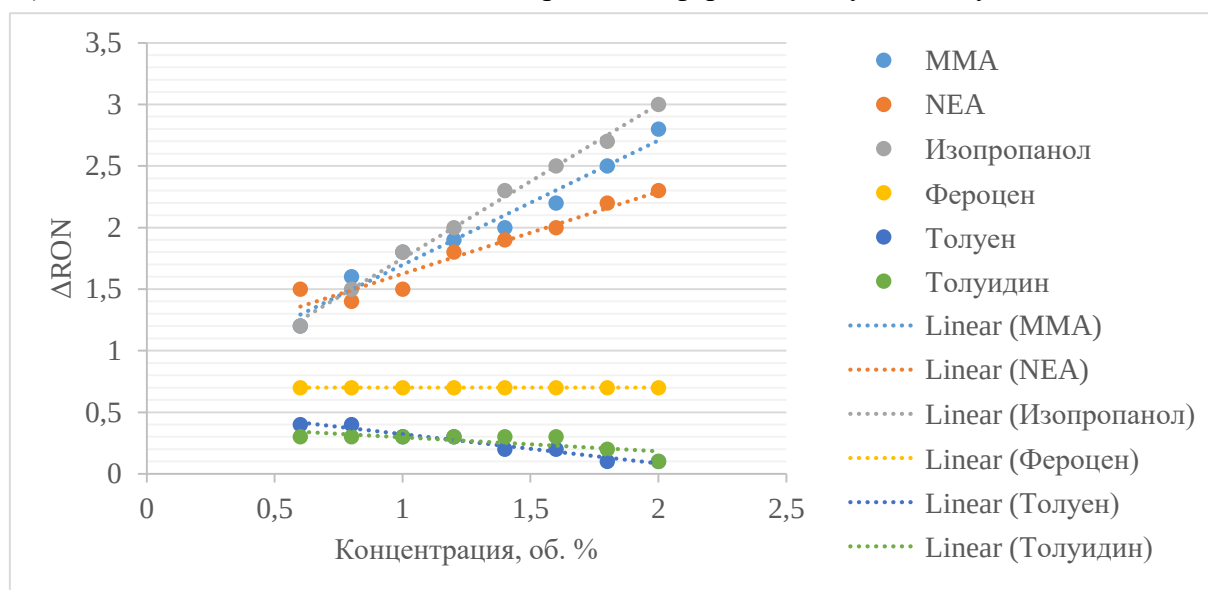
При проведените изследвания не са установени отклонения в показателите по Наредба БДС EN ISO 3405:2019.

Таблица 12. *Дестилационни характеристики на проби от бензинови горива.*

Дестилационни характеристики	Норми за автомобилен	Базов бензин - Минерален	Базов бензин - Shell 95	Базов бензин -
Начало на дестилацията, °C	-	-	-	-
До 70°C, ml	Клас А - 22-50 ml	29 ml	29 ml	36 ml
	Клас С - 24-52 ml			
До 100°C, ml	Клас А - 46-72 ml	50 ml	47 ml	49 ml
	Клас С - 46-72 ml			
До 150°C, ml	Клас А - от 75 ml	81 ml	84 ml	83 ml
	Клас С - от 75 ml			
Край на дестилацията, °C	До 210°C	197°C	154°C	188°C
Кубов остатък, ml	До 2 ml	1 ml	0,6 ml	1 ml
RON	Минимум 95	85*	96.6	95

2. Изследвания на влиянието на различни добавки върху октановото число

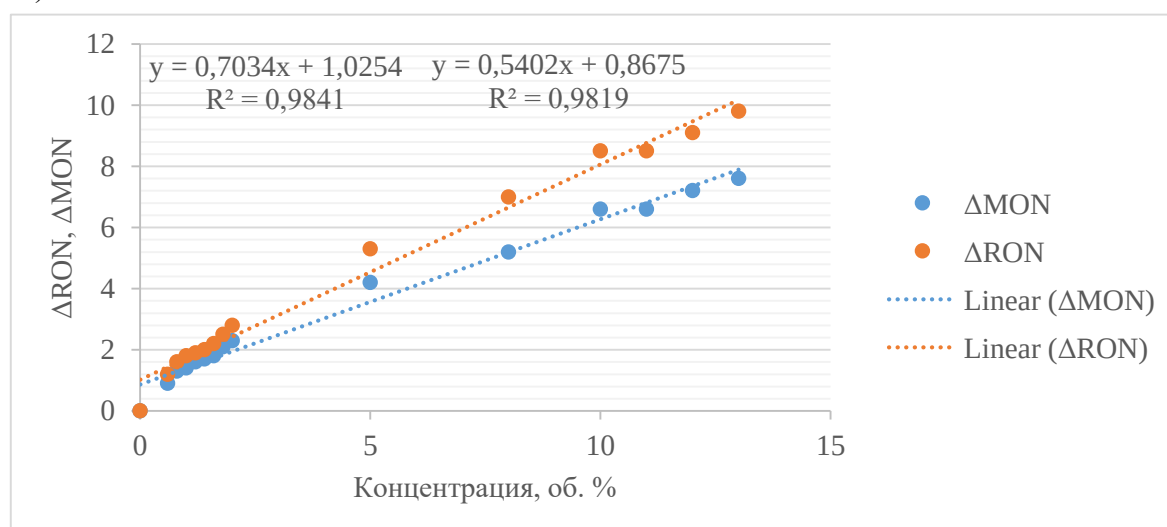
А) N-метиланилин, N-етиланили, изопропанол, фероцен, толуен и толуидин:



Фигура 3. Сравнение влиянието на различни съединения върху октановото число.

Селектираните органични съединения са добавени в обемна концентрация от 0,6 об. % до 2 об. % като след всяко прибавяне е измерено октановото число и е изчислена ΔRON . Както се вижда от графиката на фигура 3, от изследваните шест органични добавки, две – толуен и толуидин, показват негативно въздействие върху октановото число във всички приложени концентрации; фероценът не повлиява, а положителна тенденция се наблюдава при добавяне на изопропанол, NEA и MMA. При добавяне на изопропилов алкохол повишаването на ОЧ е най-съществено и достига полвлияване с три единици в сравнение с базовото гориво, последвано от MMA ($\Delta RON=2,8$) и NEA ($\Delta RON=2,3$).

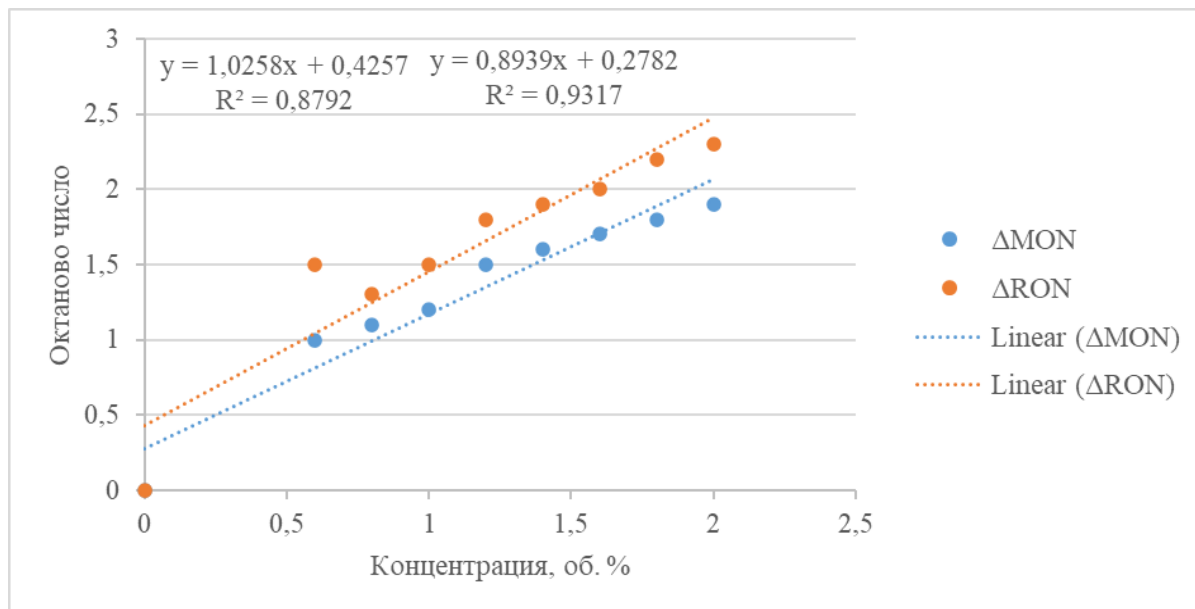
Б) Метиланилин:



Фигура 4. Влияние на концентрацията на N-метиланилин върху октановото число.

Проведено е изследване за въздействието на ММА в по-голяма област от концентрации - до 13%, тоест възможностите за блендиране на горивото. Наблюдава се повишаване с 9,8 единици при максимално изследваната концентрация, а повишаването като цяло има почти линеен характер.

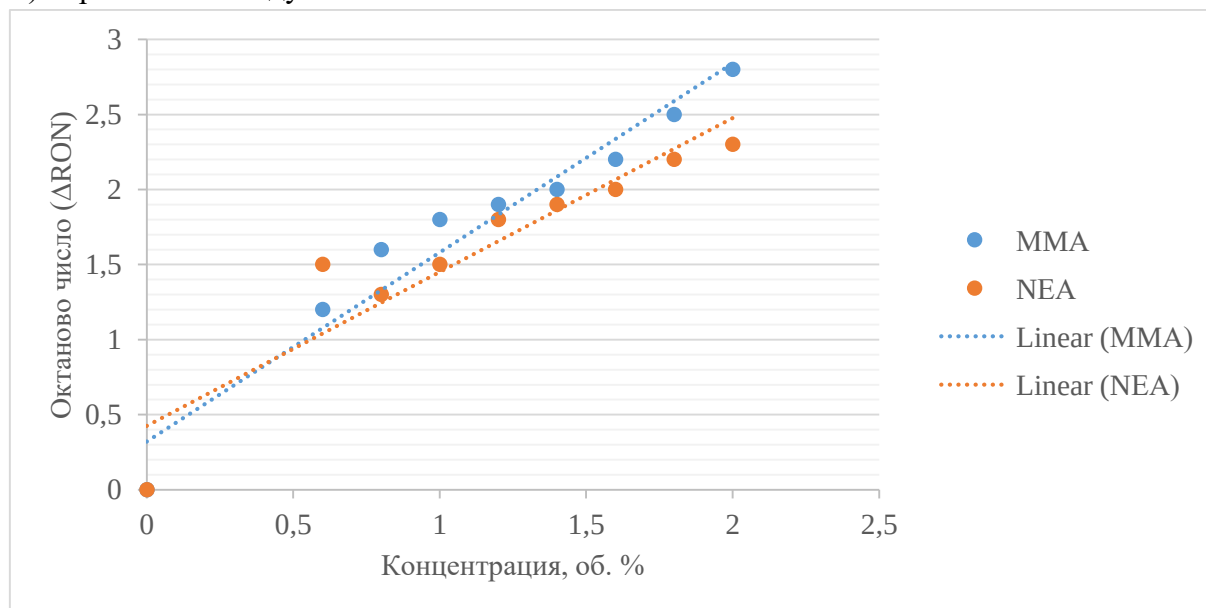
В) Етиланилин:



Фигура 5. Влияние на концентрацията на N-етиланилин върху октановото число.

Резултатът на фигура 5 показва значително повишение в октановото число при концентрация 2% от общия обем – при изследователския метод до 2,3 единици.

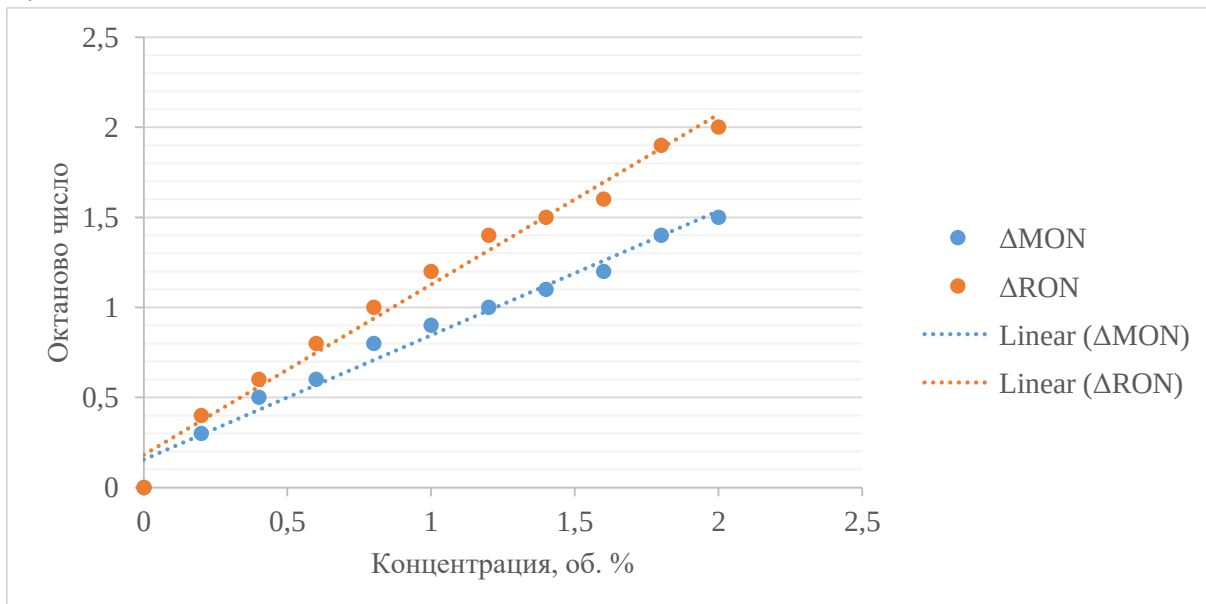
Г) Сравнение между N-метиланилин и N-етиланилин:



Фигура 6. Сравнение влиянието на N-метиланилин и N-етиланилин върху октановото число.

Извършен е сравнителен анализ върху влиянието на ОЧ по изследователския метод между монометиланилин и N-етиланилин. Наблюдава се разлика от 0,5 единици, при еднакви концентрации.

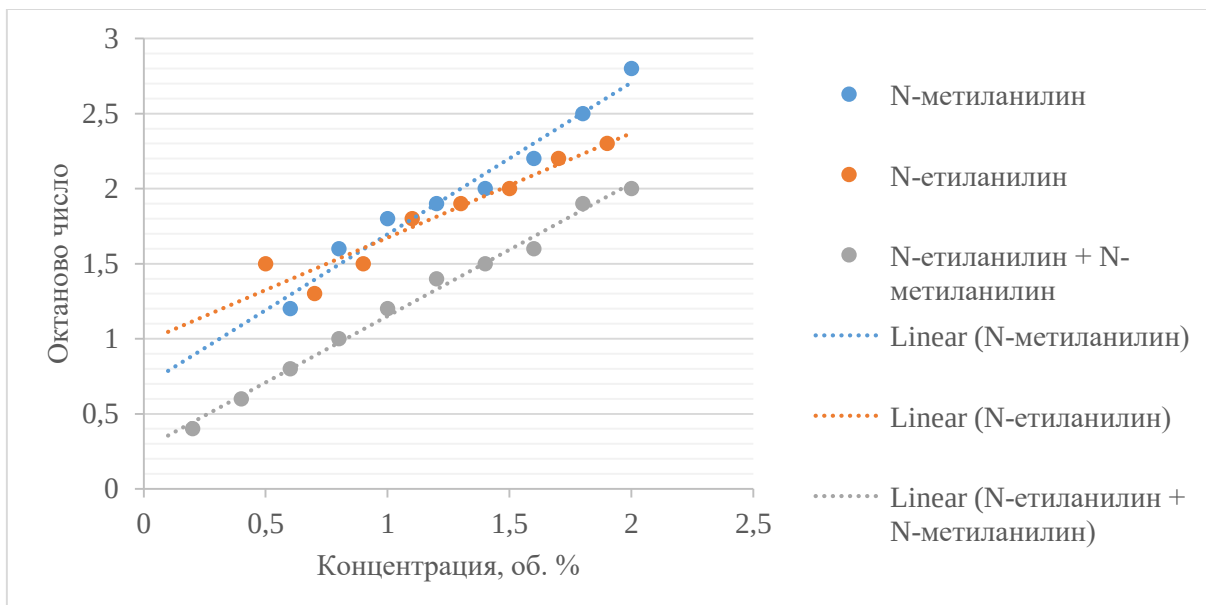
Д) Смес от N-метиланилин и N-етиланилин:



Фигура 7. Влияние на смес от N-метиланилин и N-етиланилин върху октановото число.

При смесване, N-метиланилин и N-етиланилин дават по-ниско повишение в сравнение с добавяне по отделно на двете съединения.

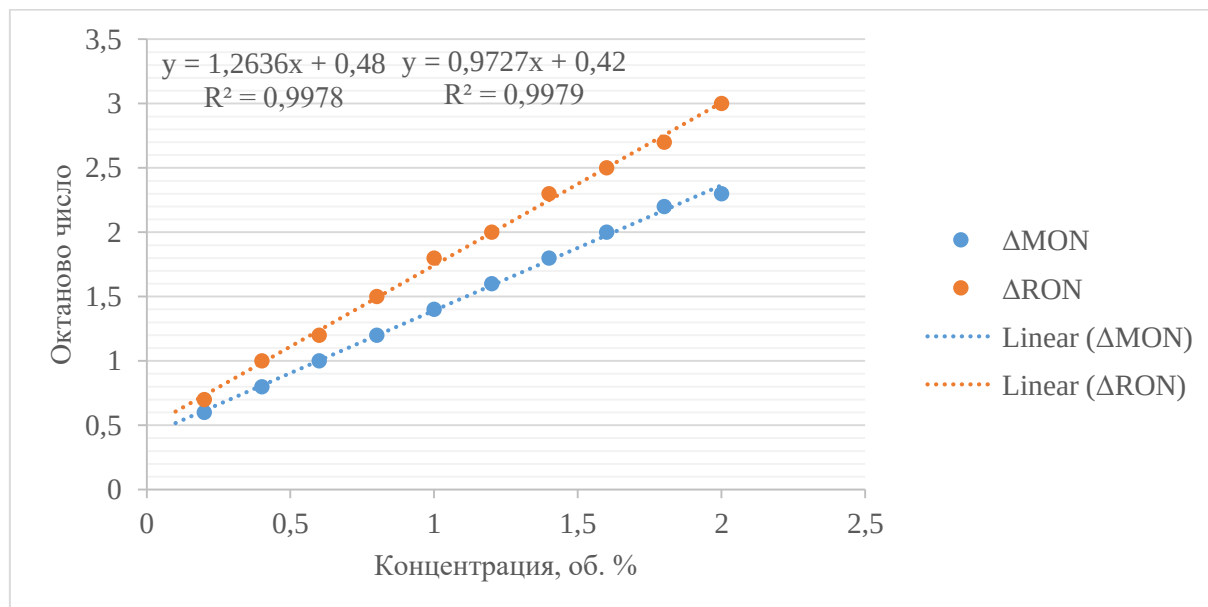
Е) Сравнение между N-етиланилин, N-метиланилин и смес от N-метиланилин и N-етиланилин:



Фигура 8. Сравнение влиянието на N-метиланилин, N-етиланилин и смес от N-метиланилин и N-етиланилин върху октановото число.

Резултатите на фигура 8 показват, че най-високо влияние върху ОЧ има съединението монометиланилин.

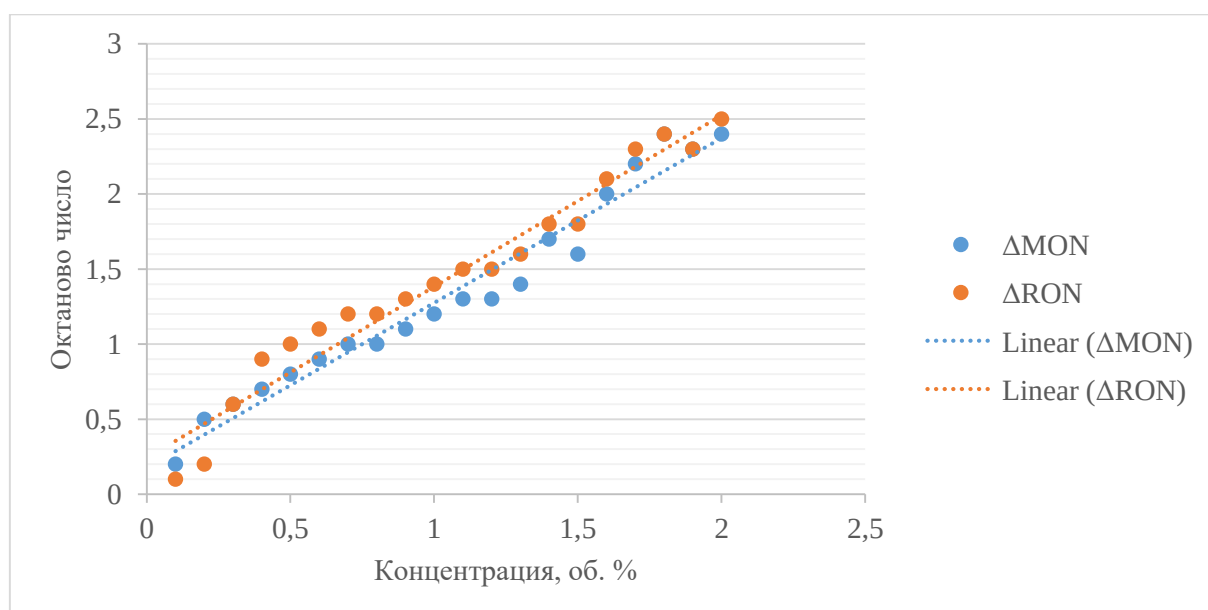
Ж) Изопропанол



Фигура 9. Влияние на изопропанол върху октановото число.

При добавяне на изопропанол се наблюдава най-голяма линейност по отношение концентрация – ΔRON, ΔMON, което предоставя възможност за детайлно прогнозиране на ефектите при по-малка дозировка.

3) Смес от изопропанол и N-метиланилин

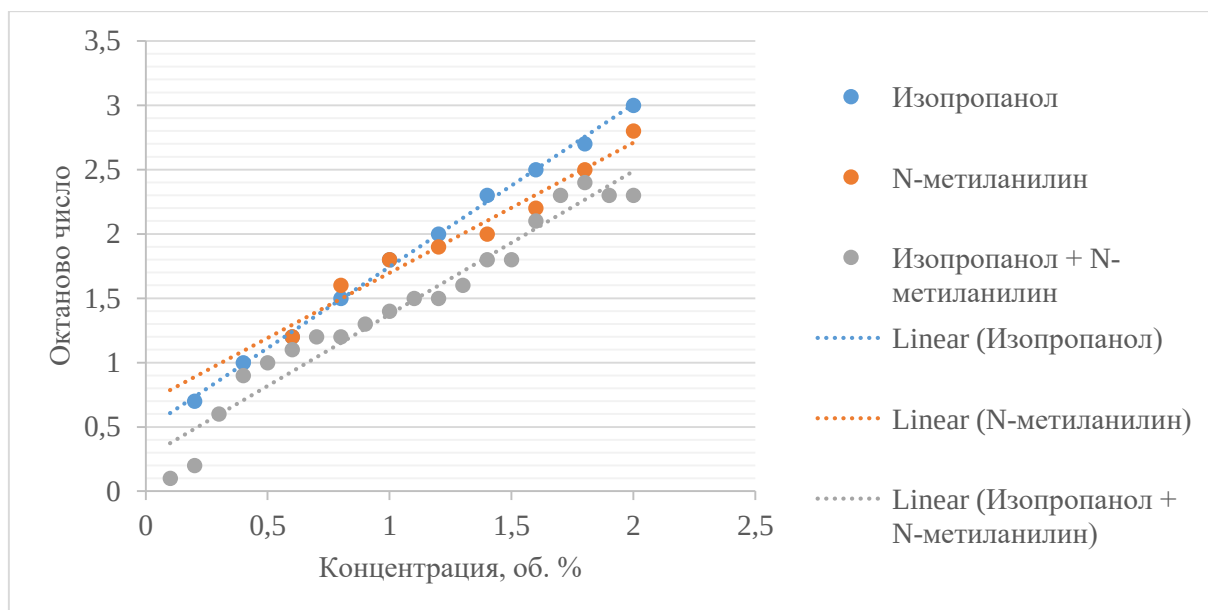


Фигура 10. Влияние на смес от N-метиланилин и изопропанол върху октановото число.

На фигура 10 виждаме повишение на ОЧ с 2,5 единици при изследователския метод, при 2 ml добавка смес от ММА и ИПА.

И) Сравнение между изопропанол, N-метиланилин и смес от изопропанол и метиланилин

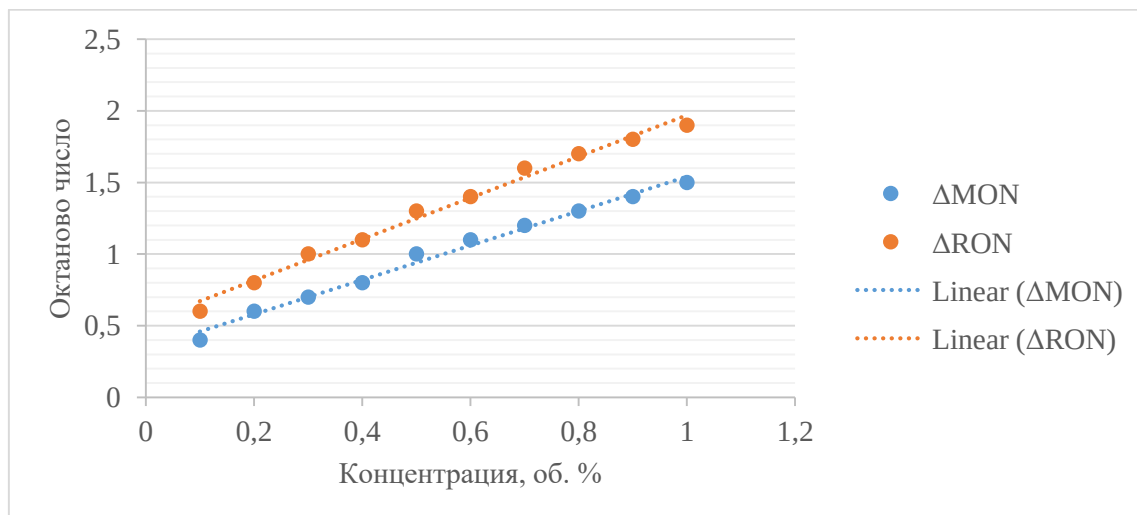
N-



Фигура 11. Сравнение влиянието на N-метиланилин, изопропанол и смес от N-метиланилин и изопропанол върху октановото число.

Въпреки че самостоятелно изопропанолът повишава ОЧ с 3 единици, а сместа му с монометиланилин – с 2,5 единици, комбинираната добавка демонстрира по-добри горивни характеристики. Съвместният ефект на двата компонента може да доведе до по-балансирано поведение на горивото.

Й) Смес от изопропанол и фироцен

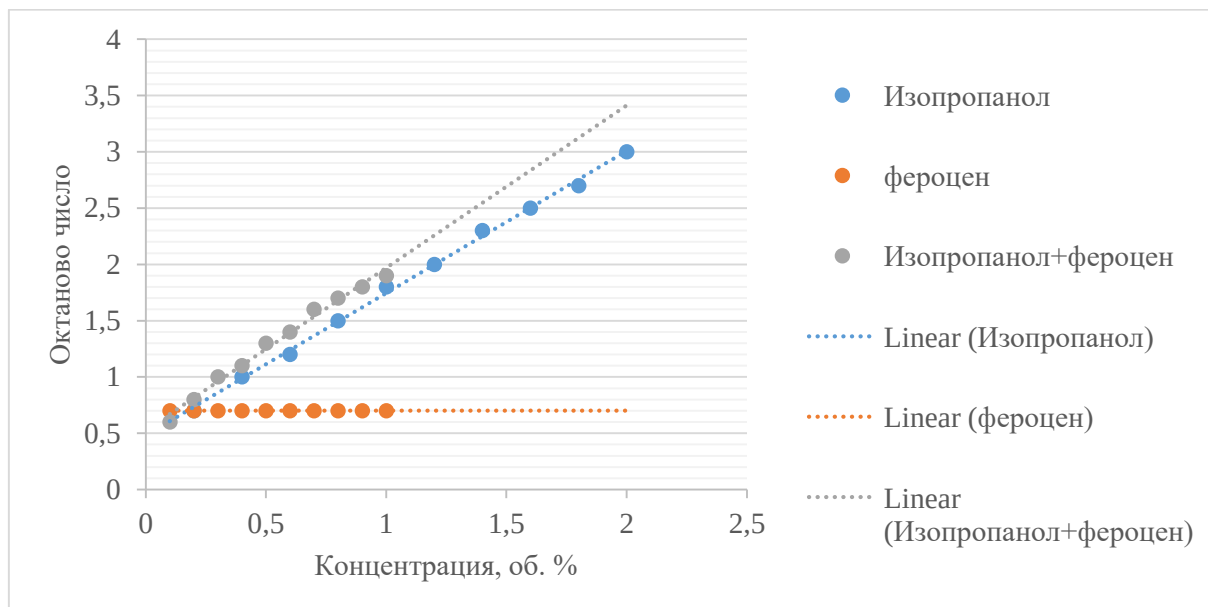


Фигура 12. Влияние на смес от изопропанол и фироцен върху октановото число.

При смесване с изопропанол, фироценът повишава антидетонационните свойства на бензина с 1,9 единици по изследователския метод, докато при добавяне на фироцен

самостоятелно, не се наблюдава повишение на октановото число при избраната дозировка.

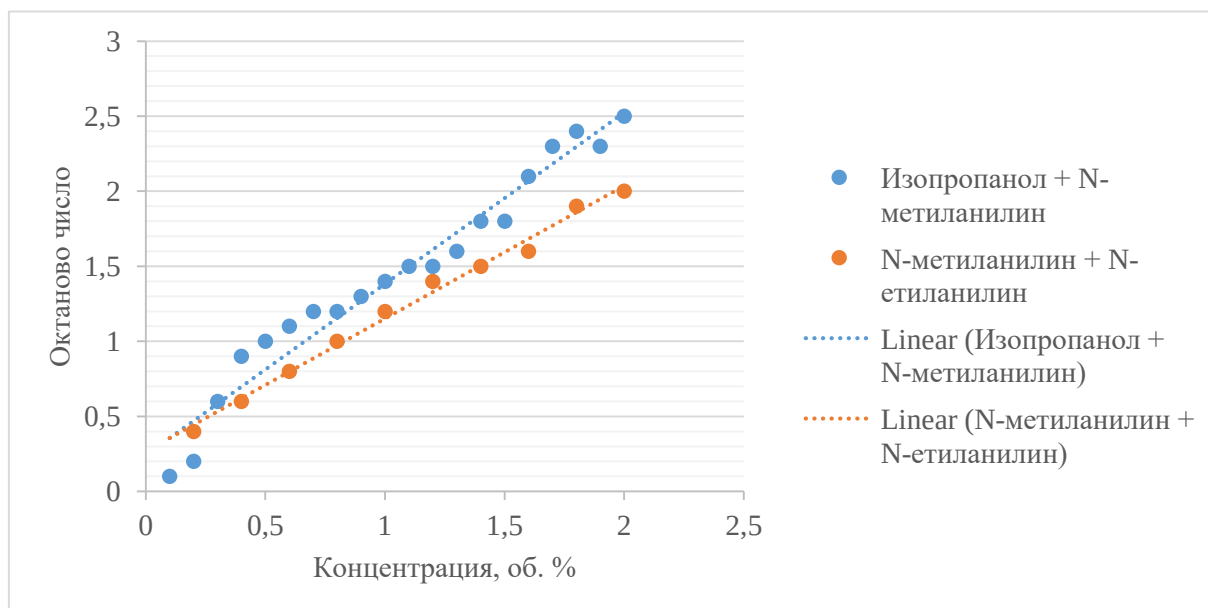
К) Сравнение между изопропанол, фероцен и смес от изопропанол и фероцен



Фигура 13. Сравнение влиянието на изопропанол, фероцен и смес от изопропанол и фероцен върху октановото число.

Изопропанолът повишава октановото число с 3 единици – влиянието му е по-голямо от това на смесването му с фероцен.

Л) Сравнение между смес от изопропанол и N-метиланилин и смес от N-метиланилин и N-етиланилин



Фигура 14. Сравнение влиянието на смес от N-метиланилин и изопропанол и смес от N-метиланилин и N-етиланилин върху октановото число.

При концентрация 2% от общия обем на бензина, сместа от изопропанол и монометиланилин подобряват антидетонационните свойства – $\Delta\text{RON}=2,5$.

М) Директно добавяне – Анализът се провежда, като 100 ml бензин се легира с 1 ml добавка и се измерва октановото число. Процесът се повтаря до достигане на желаното количество добавка, прибавено към бензина (2 или 3%).

Бензин – Варна: MON – 96 RON – 97,5

Добавка – изопропанол

1 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 1,1$ $\Delta\text{RON} - 1,3$

2 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 2,2$ $\Delta\text{RON} - 2,7$

При директното добавяне, повлияването върху октановото число е по-ниско. На фигура 9, $\Delta\text{RON} = 3$, а при легиране на бензина с 2 ml изопропанол, прибавен на 2 порции по 1 ml, повишението на октановото число е 2,7 единици.

Добавка – N-метиланилин

1 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 0,8$ $\Delta\text{RON} - 1,0$

2 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 1,5$ $\Delta\text{RON} - 2,0$

На фигура 6 се наблюдава повишение на октановото число с 2,8 единици при 2 ml N-метиланилин, докато при директното добавяне $\Delta\text{RON} - 2,0$.

Н) Бензин – Минерален бензин: MON – 84,1 RON – 85,8

Добавка – N-етиланилин

1 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 0,8$ $\Delta\text{RON} - 0,9$

2 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 1,3$ $\Delta\text{RON} - 1,4$

3 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 2,5$ $\Delta\text{RON} - 2,5$

Добавка – изопропанол + N-етиланилин (1:1)

1 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 0,9$ $\Delta\text{RON} - 1,1$

2 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 1,9$ $\Delta\text{RON} - 2,1$

3 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 3$ $\Delta\text{RON} - 3,2$

Самостоятелно прибавен към бензин, N-етиланилина не показва много добри резултати, но при смесване с изопропанол в съотношение 1:1, повлияването върху октановото число е по-високо.

О) Бензин, град Бяла: MON – 95 RON – 97

Добавка – N-етиланилин

1 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 0,7$ $\Delta\text{RON} - 0,8$

2 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 1,3$ $\Delta\text{RON} - 1,6$

3 ml $\rightarrow \Delta\text{MON} - 2$ $\Delta\text{RON} - 2,5$

Добавка – Изопропанол

1 ml → Δ MON – 1,2	Δ RON – 1,5
2 ml → Δ MON – 2,4	Δ RON – 3,1
3 ml → Δ MON – 3,7	Δ RON – 4,7

Добавка – Изопропанол + N-етиланилин (1:1)

1 ml → Δ MON – 0,9	Δ RON – 1,1
2 ml → Δ MON – 1,5	Δ RON – 2,2
3 ml → Δ MON – 2,8	Δ RON – 3,5

П) Бензин – град Бургас: MON – 95,6 RON – 97,3

Добавка – Изопропанол + N-етиланилин (1:1)

1 ml → Δ MON – 0,7	Δ RON – 0,9
2 ml → Δ MON – 1,6	Δ RON – 2,0
3 ml → Δ MON – 2,4	Δ RON – 3,1

Р) Бензин, град Благоевград: MON – 94,9 RON – 96,9

Добавка – Изопропанол + N-етиланилин (1:1)

1 ml → Δ MON – 0,8	Δ RON – 1,1
2 ml → Δ MON – 1,6	Δ RON – 2,2
3 ml → Δ MON – 2,4	Δ RON – 3,2

С) Бензин –град София: MON – 94,4 RON – 96,6

Добавка – Изопропанол + N-етиланилин (1:1)

1 ml → Δ MON – 0,9	Δ RON – 1,1
2 ml → Δ MON – 1,8	Δ RON – 2,2
3 ml → Δ MON – 2,7	Δ RON – 3,3

Най-ефективно действащите добавки, използвани за повишаване на октановото число, са смес от изопропанол и монометиланилин и смес от изопропанол и N-етиланилин. В малки обеми от 2-3 ml, Δ RON нараства с 2 до 3,5 единици.

3. Дестилационни характеристики на гориво, обогатено с изследваните добавки

След достигане на подходящо повлияване върху ОЧ, легираното гориво с изследваните антидетонатори се подлага на дестилация, за установяване и сравняване на дестилационните характеристики на горивото.

Таблица 13. Дестилационни характеристики на проби от бензинови горива легирани с добавка.

Дестилационни характеристики	Минерален бензин +2ml IPA	Минерален бензин + 2ml NEA	Минерален бензин + 2ml (NEA+ IPA) (1:1)	Shell 95 + 2ml IPA	Shell 95 + 2ml NEA	Shell 95 + 1ml (NEA+ IPA) (1:1)	Минерален бензин + 2 ml (NMA+ IPA) (1:1)	Минерален бензин + 2ml (NEA+ IPA) (1:1)	Норми
Начало на дестилацията	31°C	35°C	30°C	38°C	37°C	36°C	-	34°C	
До 70°C	22 ml	23 ml	23 ml	31 ml	31 ml	29 ml	28 ml	27 ml	22-50 ml
До 100°C	44 ml	34 ml	38 ml	51 ml	49 ml	46 ml	28 ml	48 ml	46-72 ml
До 150°C	79 ml	75 ml	78 ml	85 ml	83 ml	76 ml	71 ml	82 ml	> 75 ml
Максимална температура	181°C	186°C	184°C	160°C	173°C	175°C	-	175 °C	-
Край на дестилацията	155°C	162°C	171°C	149°C	156°C	161°C	190°C	171°C	До 210°C
Кубов остатък	1,4 ml	1,8 ml	2ml	0,8 ml	1,3 ml	0.4	1,5	0,8 ml	До 2 ml
RON	87.4*	87*	87.7*	98.7	97.9	97.5	85*	97,2	

Проведено е изследване – дестилация на бензин, за установяване дестилационните характеристики на горивото, легирано с добавка. При използване на 2 ml смес от монометиланилин и изопропанол, бензинът излиза извън нормите по

стандарт, както се вижда на таблица 13. Обемът дестилат до 100°C е 28 ml, а според изискванията за качество на съвременните горива (таблица 9), обемът трябва да е както следва:

- Клас А – 48-75 ml;
- Клас С – 50-75 ml;

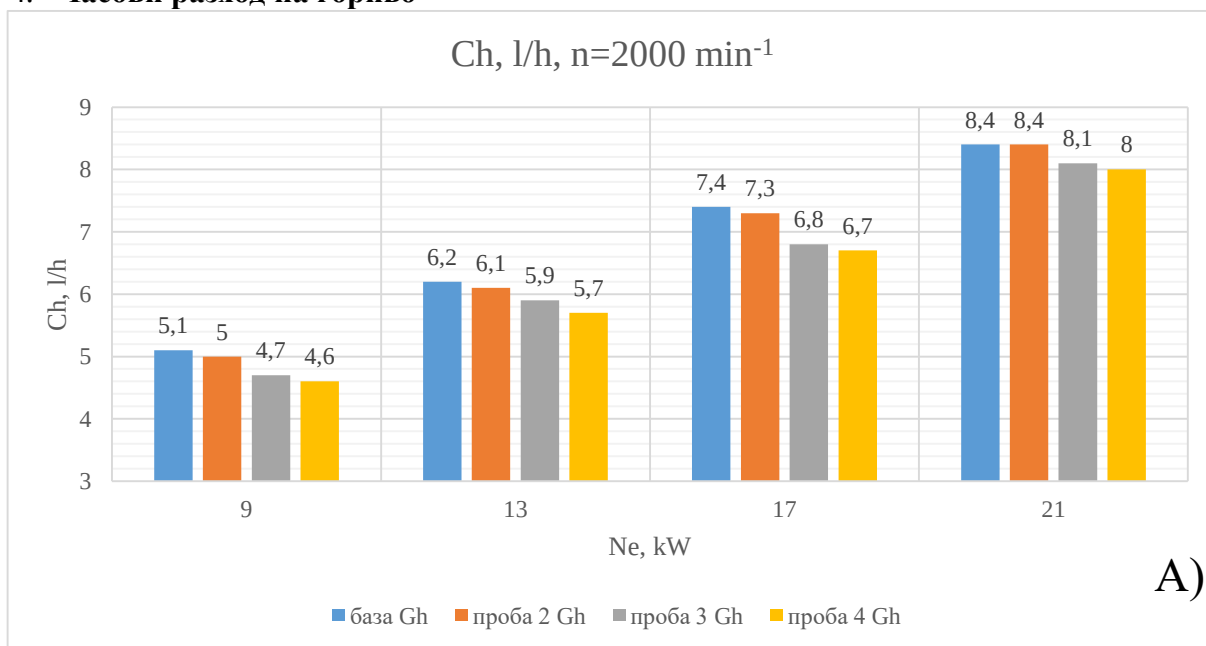
И обем до 150 (71 ml дестилат):

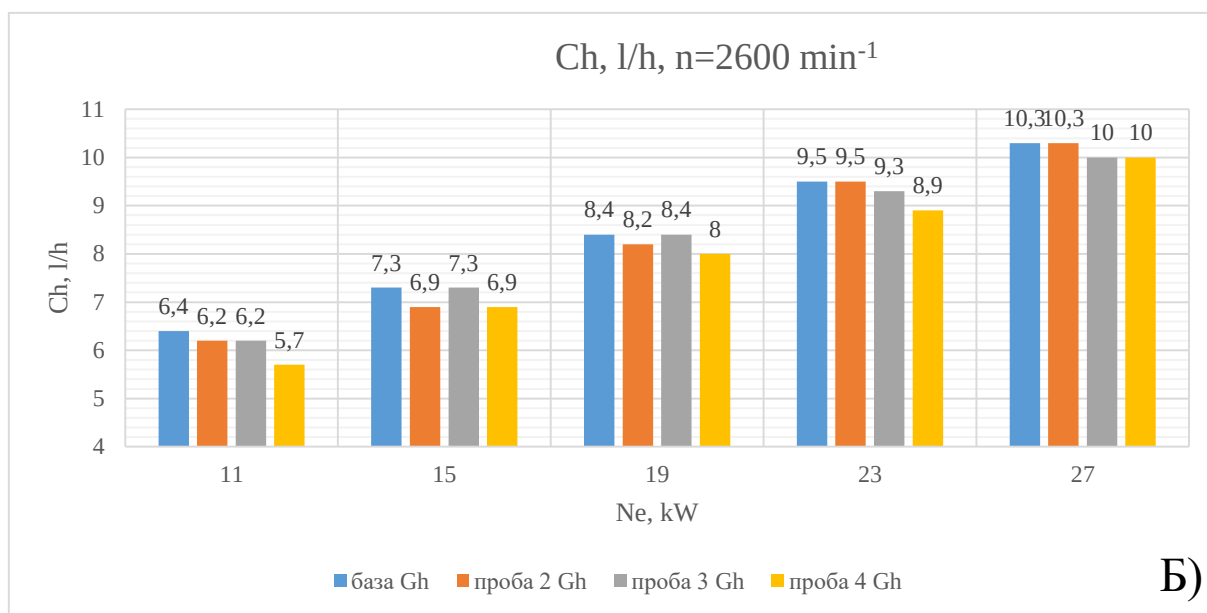
- Клас А – от 75 ml;
- Клас С – от 75 ml;

На база на проведеното изследване, като най-добри антидетонатори с потенциална приложимост, алтернативи на метиланилина се очертават изопропанол, етиланилин и смес от двете съединения в съотношение 1:1. Поради това са приготвени 4 проби от по 10 литра гориво Shell 95: базово гориво без добавка (проба 1), гориво с 2% изопропанол (проба 2), гориво с 2% етиланилин (проба 3) и гориво с 2% смес от изопропанол и етиланилин (1:1) (проба 4) за измерване на реалната ефективност. За целта горивото е подложено на тестове върху стендов бензинов двигател при различни режими. При изпитването са измервани и пресмятани следните величини:

- ефективна мощност N_e , kW
- разход на гориво G_h , kg/h
- специфичен ефективен разход на гориво (икономичност) g_e , g/kWh

4. Часови разход на гориво





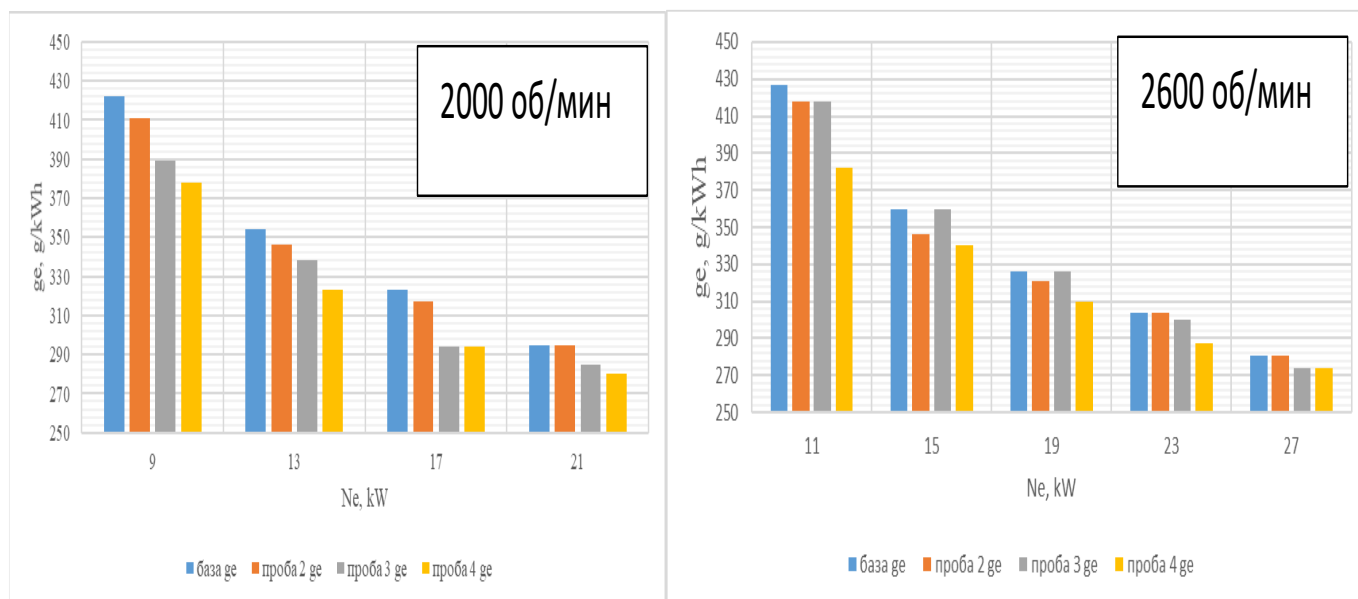
Фигура 15. Часови разход на гориво $Gh, \text{l/h}$ (при 2000 min^{-1} – А) и при 2600 min^{-1} – Б)) при различна мощност на двигателя.

Часовият разход на гориво $Ch (\text{l/h})$ може да се използва за оценка на пътния разход на автомобила в l/100 km . В случая е даден в l/час . Приблизително данните могат да се използват за оценка на разхода на автомобила, ако се приеме, че дадена мощност и честота на въртене могат да осигурят определена скорост. При 2000 min^{-1} и всички режими на натоварване се отчита намаляване на разхода на гориво с всички изследвани добавки, но най-значително е при проба 4, съответно 9,8 при мощност 9-13 kW, 9,46 при 17 kW и 4,76 при 21 kW. Специфичният разход на гориво $g_e (\text{g/kWh})$ характеризира икономичността на двигателите. Например при 100 km/h при мощност 19 kW и $n=2600 \text{ min}^{-1}$ с базовото гориво разходът е 8,4 l/100 km , а с гориво проба 4 той е 8,0 l/100 km . Това означава 4,7% икономия. Средния специфичен ефективен разход на гориво за всички проби при двата режима е даден в Таблица 14.

При 2600 min^{-1} при всички товарни режими е отчетено намаляване на разхода с проба 4, съответно 10,9 при 11 kW, 5,48 при 15 kW, 4,76 при 23 kW и 2,9 при 27 kW.

Таблица 14. Среден специфичен разход на гориво.

Средна икономия, %			
	проба 2	проба 3	проба 4
2000 min^{-1}	1,8	6,3	8,5
2600 min^{-1}	1,6	1,2	6,2

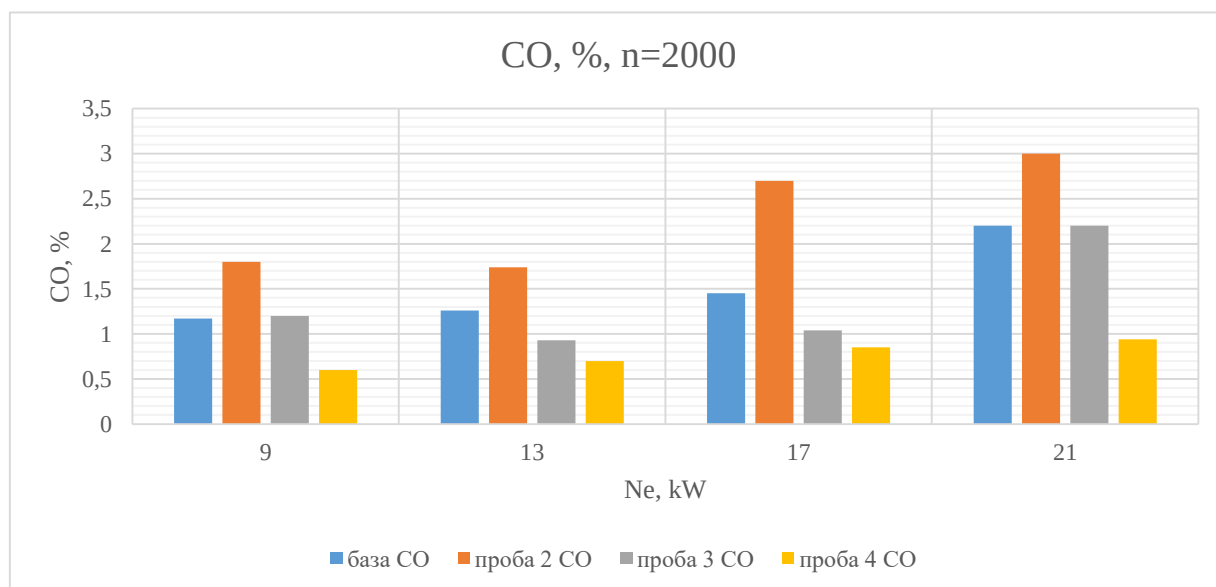


Фигура 16. Специфичен разход на гориво (икономичност) ge (g/kWh).

5. Съдържание на основните токсични вещества в отработилите газове CO , CO_2 , HC .

А) CO – Въглероден оксид:

При 2000 min^{-1}

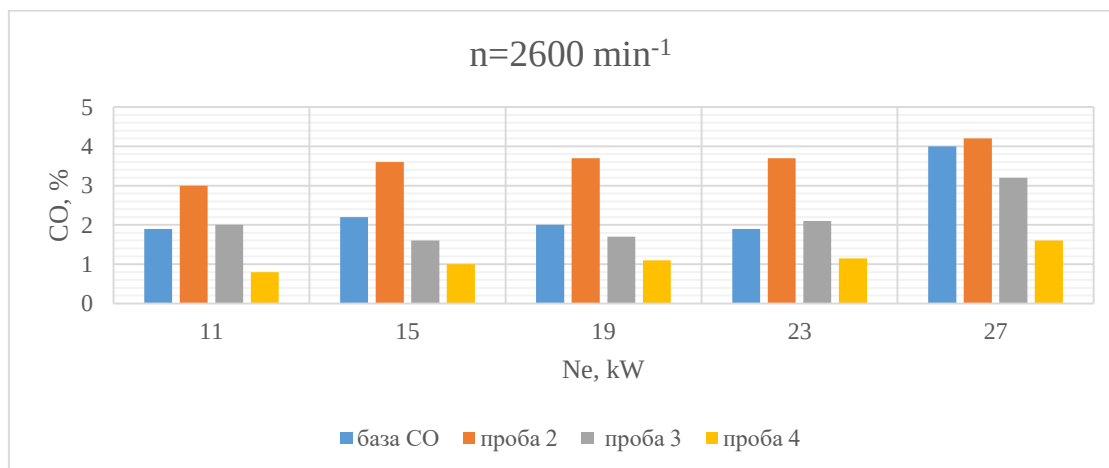


Фигура 17. Съдържание на CO преди катализатора.

Както се вижда на фигура 17, съдържанието на въглероден оксид при базовия бензин очаквано се повишава при повишаване на натоварването. Наблюдава се повишено съдържание при пробата с изопропанол, което е увеличение с 1,8 пъти в сравнение с базовите стойности. При бензинът легиран с етиланилин стойностите не се изменят значително в сравнение с базовото гориво. Сместта от изопропанол и

етиланилин в горивото благоприятства за екологичния ефект като се регистрират понижения на емисиите от СО в сравнение с бензин без добавка, както следва: при $N_e=9$ kW се наблюдава намаление с 48,7 %, $N_e=13$ kW – 44,4% намаление на емисиите от СО, при $N_e=17$ kW – 41,38%, а при $N_e=21$ kW понижението на емисиите е най-значително – 57,27%. Тези резултати показват значителен екологичен ефект.

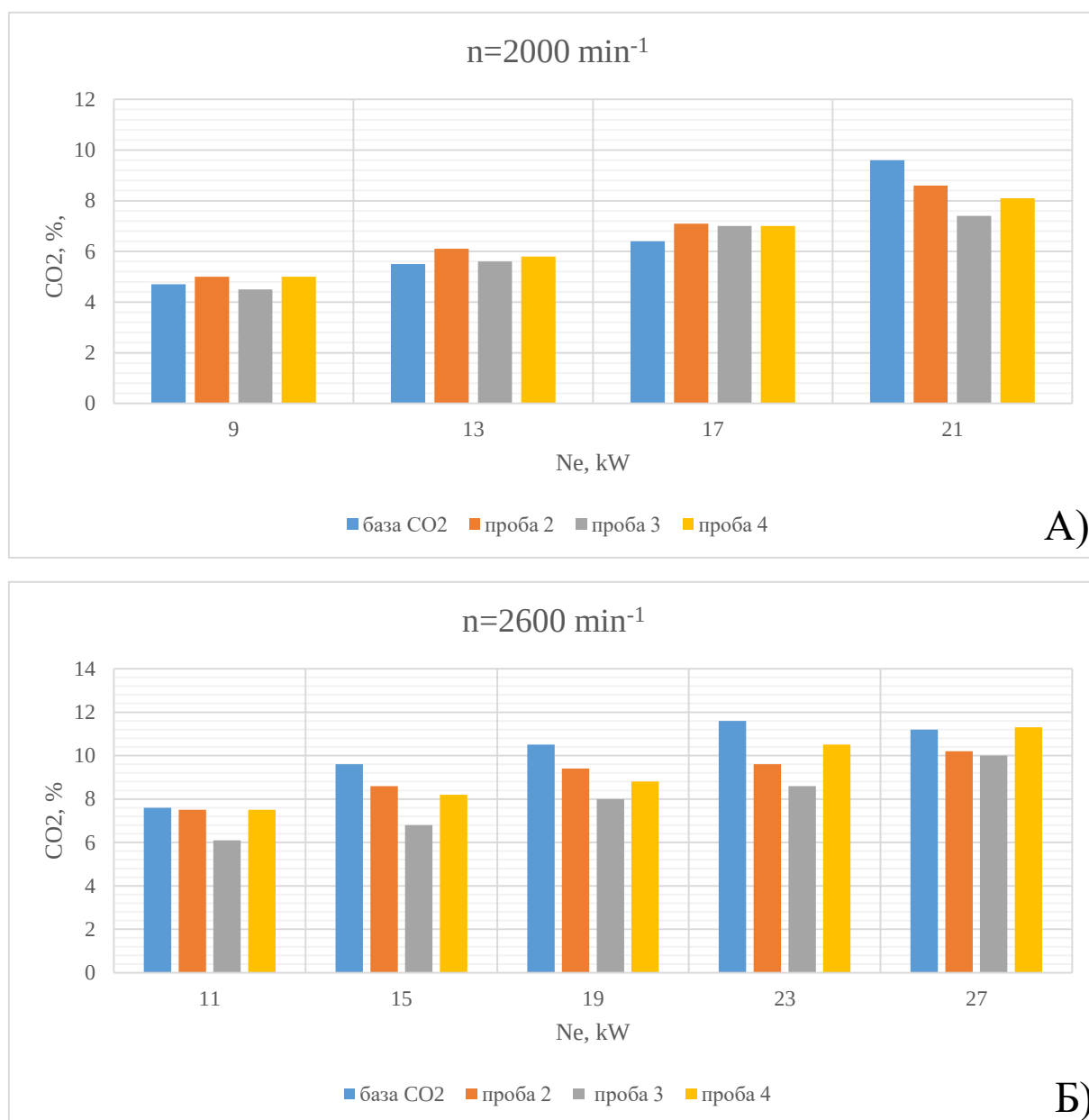
При 2600 min^{-1}



Фигура 18. Съдържание на СО преди катализатора.

Анализът на данните при честотата на въртене на колянвия вал 2600 min^{-1} , показва очаквано по-виски стойности на СО в изходящите газове, увеличаващи се при натоварване на двигателя. Бензинът обогатен с изопропанол бележи особено високи нива на СО и почти двукратно увеличение спрямо базовия бензин. Етиланилинът повлиява относително добре емисиите, но не достатъчно ефективно за да се заключи че има екологичен ефект. Сместта от изопропанол и етиланилин оказва значително въздействие върху емисиите от СО като най-доброто понижение е с 60% при най-високо натоварване на двигателя.

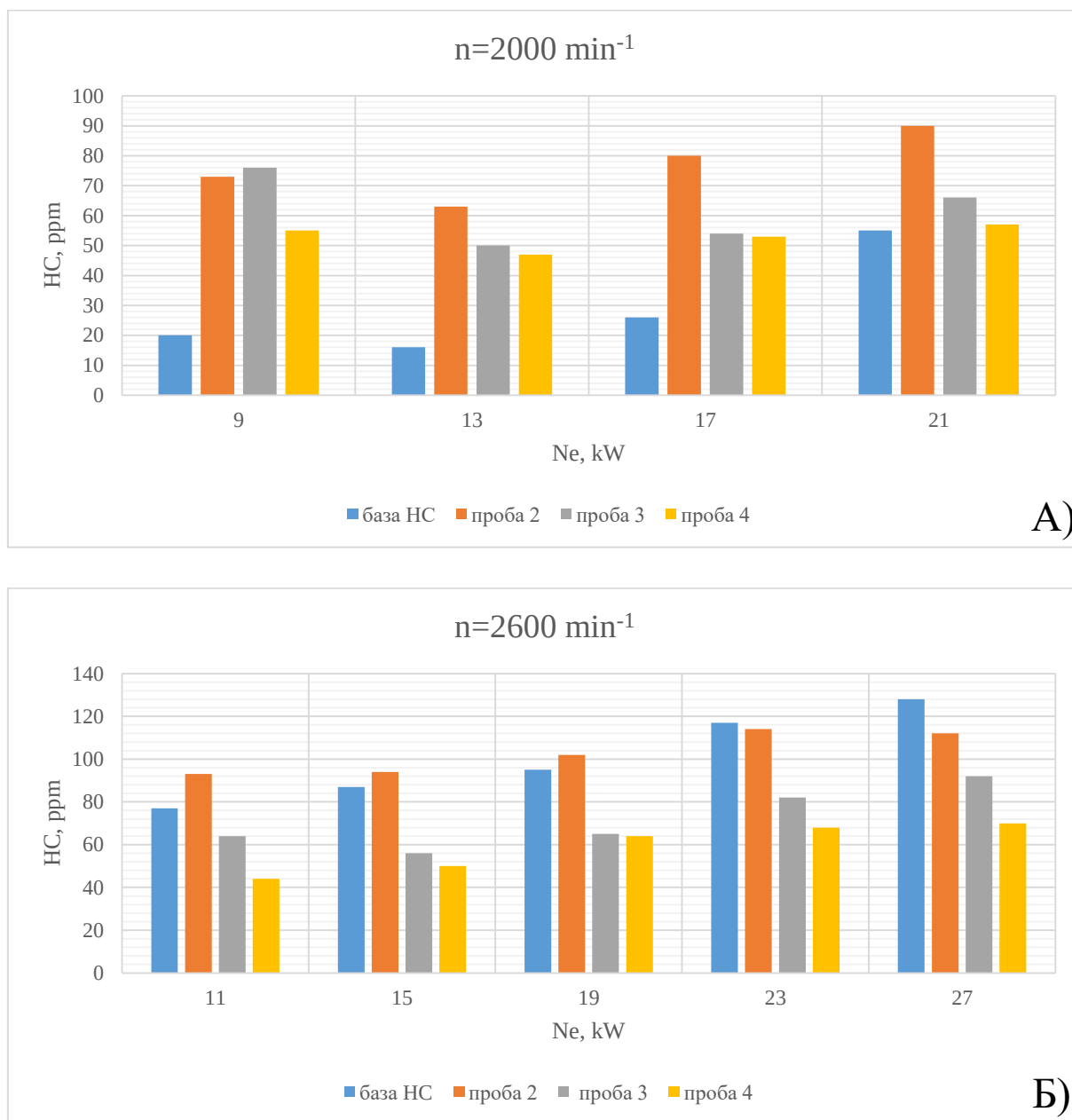
Б) CO₂ – Въглероден диоксид:



Фигура 19. Съдържание на CO₂ преди катализатора.

От данните на фигури 19 А) и Б) могат да се изведат следните наблюдения върху повлияването на изследваните бензинови добавки върху съдържанието на въглероден диоксид в отработените газове: при честота на въртене 2000 min⁻¹ не се отчитат значителни изменения спрямо базовото гориво, най-добрият резултат се регистрира при ефективна мощност 21 kW с анилиновата добавка от 22,9% понижение на емисиите. При 2600 min⁻¹ като цяло се наблюдава понижение на стойностите спрямо гориво без добавка като най-добър резултат отново се отчита с етиланилин. Средните стойности за всички режими при тази честота на въртене са както следва: изопропанол – 9,68%; етиланилин – 21,85% и смес – 8,13%.

В) Съдържание на въглеводороди в изходящите газове:



Фигура 20. Съдържание на въглеводороди (HC) преди катализатора.

От графиките на фигура 20 се вижда че при по-ниски обороти с всички изследвани добавки съдържанието на въглеводороди в изходящите газове се повишава в сравнение с базовото гориво, докато при 2600 min^{-1} добавките намаляват емисиите, като най-силно повлиява сместа от ИПА и етиланилин средно с 40,83% спрямо базовия бензин.

АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ:

Изопропанолът (ИПА) има ограничен ефект върху октановото число на бензина и не е типичен октанов подобрител. Основният му механизъм на действие е различен от този на традиционните октанови подобрители като МТВЕ, етилов алкохол или

ароматни въглеводороди. Механизмите му на действие в бензина могат да се обобщят както следва:

1. Съдържащият се кислород в молекулата на изопропанола подпомага по-пълното изгаряне на горивото. Това може да намали детонацията, но ефектът върху октановото число е сравнително слаб в сравнение с етанола или МТВЕ [32].
2. ИПА разрежда детонационните компоненти, съдържащи се в бензина. Това може да доведе до леко повишаване на октановото число, но ефектът е минимален.
3. Изопропанолът може да повлияе на летливостта на бензина. Той има по-ниска изпаряемост от етанола, но при високи концентрации може да промени кривата на изпарение на горивото.
4. IPA е частично хидрофилен, което означава, че може да задържа малки количества вода в хомогенна фаза, вместо да позволява отделяне на вода в горивната система.

Ограниченията на изопропанола като октанов подобрител се изразяват в по-слабия ефект върху октановото число в сравнение с етанола или МТВЕ, изопропанол във високи концентрации може да доведе до несъвместимост с някои материали в горивната система. Следователно, ниските дози на изопропанол в горивото ще минимизира всички познати негативни ефекти [33].

Анализ на синергизма между IPA и N-етиланилин

Изопропанолът действа като кислородосъдържаща добавка, която подобрява изгарянето и съдейства за намаляване на въглеродните емисии. Неговото октаново число е около 100–105, а при добавка към бензиново гориво води до повишение на RON с около 3 единици и на MON с 2–2,5 единици. От друга страна, N-етиланилинът проявява силен антидетонационен ефект, дължащ се на способността му да инхибира верижните радикални реакции в горивната фаза. Това води до значително повишаване на октановите характеристики на горивото, особено при ниски концентрации. Комбинираната им употреба показва синергичен ефект – IPA подобрява процеса на горене и намалява склонността към формиране на отлагания, докато етиланилинът осигурява мощен антидетонационен принос. Резултатът е подобрена икономичност, редуцирани емисии на CO и HC, и съществено повишение на октановото число. Това означава, че етиланилинът дава основния принос за антидетонационния ефект, а IPA подобрява изгарянето и стабилността на сместа, като заедно дават по-добър резултат, отколкото всяко от тях поотделно. В заключение може да се каже, че комбинираната добавка изопропанол-етиланилин показва най-добри резултати по отношение на икономичност и екологичност. Тя съчетава по-нисък разход на гориво с отчетливо понижение на токсичните емисии, което я прави подходяща алтернатива на класическите антидетонатори. Получените резултати потвърждават синергичното действие на двата компонента и тяхната потенциална приложимост в практиката.

5. Класификация на опасностите, съгласно Регламент (ЕО) 1272/2008 относно класифицирането, етиктирането и опаковането на вещества и смеси (CLP).

Минералният бензин без добавки, както и масово предлаганият бензин, се класифицират като кожни сенсibiliзатори и са опасни при контакт, вдишване и поглъщане. Те могат да предизвикат дразнене на кожата (H315), да причинят рак (H350), да доведат до генетични дефекти (H340), да бъдат смъртоносни при поглъщане и навлизане в дихателните пътища (H304), да причинят сънливост или световъртеж (H336), да увредят оплодителната способност и плода (H361fd), както и да бъдат токсични за водните организми с дълготраен ефект (H411).

След оценка на токсикологичния профил на изследваните органични съединения като добавки към минерални и стокови бензинови горива не се установява промяна на класификацията на крайната смес при оптимална доза за повишаване на октановото число.

VI. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

На база на проведеното литературно проучване и експериментални изследвания върху влиянието на органични октанови подобрители върху експлоатационните и екологичните характеристики на бензиново гориво, могат да бъдат направени следните изводи:

1. Алтернативните органични добавки, изопропанол и етиланилин, показват потенциал за ефективно повишаване на октановото число на бензина, като същевременно имат по-нисък токсикологичен профил в сравнение с традиционно използвания N-метиланилин.
2. Добавянето на 2% изопропанол води до леко повишение на икономичността и ограничено намаление на емисиите от CO₂, но съпроводено с увеличаване на CO при по-ниски натоварвания на двигателя.
3. Етиланилинът (2%) е по-ефективен като антидетонатор сам по себе си и показва по-добри резултати при специфичния разход и при редуциране на емисиите от CO₂, но има ограничено въздействие върху CO и HC.
4. Комбинацията от изопропанол и етиланилин (1:1, общо 2%) показва синергично действие, изразяващо се в най-нисък специфичен разход на гориво, средна икономия до 8,5% при 2000 min⁻¹ и до 6,2% при 2600 min⁻¹, значително намаляване на емисиите от CO – до 60% при високо натоварване, средно намаление на HC до 40,83% при 2600 min⁻¹, подобро горене и стабилна работа на двигателя.

Синергизмът между IPA и етиланилин може да се дължи на това че изопропанолът подобрява горенето и редуцира въглеродните отлагания, а етиланилинът стабилизира радикалите и повишава октановото число. Комбинацията не води до повишени емисии от CO, каквито се наблюдават при самостоятелно използване на IPA.

Проведеното експериментално изследване на стендов двигател при два различни режима на натоварване доказва, че сместа изопропанол:етиланилин има реален практически потенциал за използване като безоловен, ефективен, сравнително екологичен антидетонатор. Настоящото изследване демонстрира, че избраните органични октанови подобрители, особено в синергични комбинации, не само повишават ефективността на горенето, но и допринасят за редуциране на основните замърсители в отработените газове. Това ги прави подходящи за внедряване в практиката като екологично по-безопасна алтернатива на традиционните антидетонационни съединения.

VII. ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] <https://bg.puntomarinero.com/oil-well-design-and-development/>, 05.05.2019.
- [2] Speight, J.G., 2010. *The refinery of the future*. In: Chapter 2: Introduction to refining processes, p.43.
- [3] Иванов, С.А., 1968. *Органична химична технология*. Пловдив, pp.202–205.
- [4] Иванов, С., Възвъзова, П., Тончев, Д., Стаматов, С. и Давчева, Я., 1994. *Ръководство за лабораторни упражнения по органична химична технология*. Пловдив: Пловдивско университетско издателство „Паисий Хилендарски“, pp.119–122.
- [5] Иванов, С.А., 1998. *Органична химична технология*. Пловдив.
- [6] Герасимов, М., Вълчев, Д. и Минков, Д., 1984. *Химия на нефта и газа*. София: Държавно издателство „Техника“.
- [7] Наредба за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, Стр. 20–24.
- [8] Mendes, G.M., Aleme, H.G. and Barbeira, P.J.A., 2012. *Determination of octane numbers in gasoline by distillation curves and partial least squares regression*. Fuel, 97, pp.131–136.
- [9] Brudzewski, K., Kesik, A., Kołodziejczyk, K., Zborowska, U. and Ulaczyk, J., 2006. *Gasoline quality prediction using gas chromatography and FTIR spectroscopy: an artificial intelligence approach*. Fuel, 85, pp.553–558.
- [10] Smith, J., Ivanov, P. and Chen. 2022. *Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy*. Fuel, 310 (Part A), pp. 1-10.
- [11] Rockwell Automation Inc, Bardetsky, A. and Brovko, V., 2018. *Evaluating properties of oil using dielectric spectroscopy*. Rockwell Automation Inc.
- [12] Николова, В. и Младенова, М., 1993. *Химия на нефта, газа и нефтохимичния синтез*. София: Издателство „Техника“.
- [13] Shulepov, I.A. and Fatykhov, R.M., 2014. *Calculation of gasoline octane numbers taking into account the reaction interaction of blend components*. Procedia Chemistry, 10, pp.539–544.
- [14] Viayna, A., Ghashghaei, O., Vílchez, D., Estarellas, C., López, M., Gómez-Catalán, J., Lavilla, R., Delgado, J. and Luque, F.J., 2021. *Holistic approach to anti-knock agents: A high-throughput screening of aniline-like compounds*. Fuel, 305, p.121518.

- [15] Kazakova, R.R. and Masson, P., 2022. *Quantitative measurements of pharmacological and toxicological activity of molecules*. Chemistry, 4, pp.1466–1474.
- [16] Mamytov, K.Z., 2012. *The multifunctional automobile gasoline additive on the basis of amino-aromatic hydrocarbons and oxygen-containing compounds*. Eurasian Chemico-Technological Journal, 14.
- [17] Togni, A. and Hayashi, T. (eds.), 1995. *Ferrocene as a gasoline and fuel additive*. In: *Metallocenes: An introduction to sandwich complexes*. Weinheim: Wiley-VCH, pp.285–300.
- [18] Zhang, Y., Dierdorf, J. and Kalghatgi, G., 2021. *New octane booster molecules for modern gasoline composition*. Energy & Fuels, 35(13), pp.10949–10997.
- [19] Nakova, E., Iliev, S. and Hadjiev, K., 2024. *Impact of isopropanol addition on engine performance and emissions*. Engineering Proceedings, 70.
- [20] Iliev, S., Ivanov, Z., Dimitrov, R., Mihaylov, V., Ivanov, D., Stoyanov, S. and Atanasova, S., 2023. *An experimental investigation into the performance and emission characteristics of a gasoline direct injection engine fueled with isopropanol gasoline blends*. Machines, 11.
- [21] Ezeldin, M., Masaad, A.M., Abualreish, M.J.A. and Ishak, C.Y., 2017. *The role of isopropyl alcohol in the properties of Sudanese reformat gasoline*. Oriental Journal of Chemistry, 33(4), pp.2085–2089.
- [22] Nakova, E., Iliev, S. and Hadjiev, K., 2023. *Effects of isopropanol additive on exhaust emissions in gasoline engines*. In: 2023 International Conference on Communications, Information, Electronic and Energy Systems (CIEES), Plovdiv, Bulgaria, 23–25 May 2023.
- [23] Reynolds, J. and Watson, A., 1987. *The chemistry of knock inhibition: Radical stabilization mechanisms of fuel additives*. Fuel Science and Technology, 5(2), pp.145–158.
- [24] Bennett, D., Cooper, R. and Marsh, J., 1993. *Fuel additives and octane performance: Comparative studies of aromatic amines*. Journal of Fuel Chemistry, 12(3), pp.211–219.
- [25] Thompson, D.C., Liang, C.Y. and Trujillo, J., 2005. *Influence of substituents on aniline-based antiknock agents*. Fuel Additive Research, 19(1), pp.33–45.
- [26] Zhu, Y., Zhang, H. and Lin, C., 2012. *Quantum chemical insight into antiknock behavior of substituted anilines*. Journal of Molecular Modeling, 18(9), pp.4075–4082.
- [27] IARC (International Agency for Research on Cancer), 2019. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Some aromatic amines*. WHO Press.

- [28] Huang, Z., Wang, J., Liu, B. and Jiang, D., 2009. *Experimental study on the effects of oxygenated fuel additives on engine performance and emissions*. Fuel, 88(10), pp.2016–2024.
- [29] EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2006. *Health assessment document for ferrocene*. EPA/600/R-06/024.
- [30] Crude petroleum, petroleum products and related products - Determination of density - Laboratory density meter with an oscillating U tube sensor (ISO 12185:2024)
- [31] Petroleum and related products from natural or synthetic sources - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure (ISO 3405:2019)
- [32] https://www.iust.ac.ir/files/mech/ayatgh_c5664/files/internal_combustion_engines_hewood.pdf
- [33] Makeeva, E.N. and Nayden, E.S., 2022. *Vliyanie kontsentratsii etanola i izopropanola na oktanovoe chislo benzina i tsetanovoe chislo dizelnogo topliva*. Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. P. O. Sukhogo, (4(91)), pp.66–72.

БЛАГОДАРНОСТИ:

Благодарим за предоставените проби от бензинови горива на фирма АИБО-С ООД.

Изказваме благодарност на проф. Станчев от Русенският университет „Ангел Кънчев“, за подкрепата при осъществяване на измерванията за ефективност.