

УДК 665.7.038.3

А.А. ЕФРЕМОВ, А.Е. ЕВСТЕГНЕЕВ, А.Ю. ФРОЛОВ

(ООО «НПО «ХИМЕВРОПРОМ», г. Москва, Россия)

Терминология Технического регламента и токсичность автомобильных бензинов

Комментарий члена редколлегии, д-ра техн. наук, профессора Емельянова В.Е. на статью «Эксплуатационные свойства автомобильного бензина АИ-95-К5, выработанного с октаноповышающей добавкой «ОКТА» E402» авторов Ефремов А.А., Песков В.Е., Ройтман Е.В., Фролов А.Ю. (2015 № 9, с. 18–20)

По инициативе Белоруссии в техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 013/201 запрещено применение в составе автомобильных бензинов ароматических аминов.

В бензины класса 5 не допускается вовлечение монометиланилина (ММА), который нашёл широкое применение в России и Казахстане. Добавка «ОКТА» E402 представляет собой простой эфир, содержащий ароматический амин. Судя по всему, это соединение – аналог монометиланилина с присущими ему недостатками.

Разработанная добавка не использовалась в составе автомобильных бензинов, поэтому требуется проведение широких и всесторонних санитарно-эпидемиологических исследований по оценке её влияния на окружающую среду.

В статье не приведены данные по технико-экономическим преимуществам добавки «ОКТА» E402 в сравнении с ММА.

Учитывая существующий дефицит высокооктановых компонентов, представляемая добавка может найти применение в случае снятия запрета на применение ароматических аминов в составе автомобильных бензинов класса 5 и выше.

Ключевые слова: автомобильный бензин, токсичность, канцерогены, толуидины, монометиланилины, антидетонаторы.

Технический регламент Таможенного союза установил запрет на применение монометиланилинов в бензинах экологического класса 5. Используемая терминология позволяет трактовать производителем компаундированных бензинов содержание термина «монометиланилин» только к N-метиланилину, что может быть использовано как основание для применения толуидинов в антидетонационных присадках.

Аккредитованные методы определения содержания монометиланилинов не обеспечивают контроль наличия изомеров группы толуидинов. В настоящей статье приведена систематизация органических соединений, используемых в аминоксодержащих добавках.

Стандарты качества бензинов, установленные Техническим регламентом Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011) совпадают с директивами Европейского парламента и Совета 2003/17/ES и 98/70/ES и учитывают растущие требования:

- ♦ к экологическим аспектам производства, транспортирования и хранения добавок/присадок к бензинам и самих бензинов;
- ♦ к эксплуатации автомобильного транспорта, как одного из факторов, влияющих на загрязнение окружающей среды и здоровье человека;
- ♦ к обеспечению сохранности имущества потребителей (пользователей), предупреждения действий, вводящих их в заблуждение относительно назначения и безопасности добавок/присадок к бензинам и самих бензинов.

В ТР ТС 013/2011 указаны даты введения запрета на применение в автомобильных бензинах октаноповышающих присадок на основе металлов и на базе монометиланилинов.

Формулировка п. 4.2 в ТР ТС 013/2011 – «Не допускается применение в автомобильном бензине металлосодержащих присадок (содержащих марганец, свинец и железо)» – применима, соответственно с учётом экономических критериев, в отношении присадок к бензинам, а не эксплуатационным свойствам автомобильных бензинов. Например, Рекомендации по применению Технического регламента включают в перечень металлосодержащих присадок компоненты, в основе которых содержатся только соединения свинца, марганца и железа [1].

Экономический эффект от антидетонаторов на основе металлов в производстве бензинов огромен. Он несравненно больше эффекта от создания новых промышленных технологических процессов получения высокооктановых компонентов бензина из нефти. Поэтому разработка и реализация производителям автомобильных бензинов антидетонаторов и присадок на основе оксигенатов, содержащих в себе соединения с литием, калием и другими металлами, не упомянуты в ТР ТС 013/2011, продолжается [2].

Металлы обладают общими физическими и химическими свойствами. Вовлечение любого из них в товарные бензины и эксплуатация на них автомобилей классов Евро 4 и 5 приведёт к «отравлению» металлом нейтрализаторов отработавших газов и повреждению датчиков кислорода. Следовательно, запоздалый, но эффективный контроль качества топлива со стороны потребителя возможен.

Похожая, но иная ситуация с октаноповышающими присадками на основе монометиланилинов, применяемых в производстве автомобильных бензинов с 1919 года [3]. Законодательные меры, направленные на улучшение общей экологической обстановки, а именно запрет на применение монометиланилинов принят в ЕС, Китае, Вьетнаме [4] и других странах мира.

Формулировка из Приложения 2 к ТР ТС 013/2011 – «Применение ароматических аминов (монометиланилинов) в бензинах К5 запрещено». Это следствие выявленных недостатков монометиланилинов как веществ, которые обладают повышенной склонностью к смолообразованию и приводят к увеличению износа деталей ЦПГ, а отдельные не дают устойчивых смесей с бензинами. Кроме этого, они тормозят процесс горения бензина (снижается экономичность двигателя), повышают токсичность отработавших газов, а некоторые обладают устойчивым трупным запахом [5].

Негативное влияние монометиланилинов на детали двигателей внутреннего сгорания предлагают, отчасти, нивелировать за счёт обязательного введения мощных присадок и ограничения их процентного содержания в составе бензинов. В том числе, специалисты ОАО «ВНИИ НП» предлагали (исх. №1150 от 30.04.2013 «О внесении изменений в ТР ТС 013/2011») ограничить совместное содержание бензола и N-метиланилина в составе бензина – не более 1% масс.

В автомобильном двигателе сгорает до 98% топлива, следовательно, монометиланилины, имеющие скорость горения меньшую, чем компоненты бензина, будут выноситься в составе отработавших газов в окружающую среду.

Учитывая высокую токсичность самих соединений, относящихся ко 2-му классу опасности, и их сенсби-

лизирующие свойства (способность организма при повторном воздействии проявлять повышенную чувствительность даже к самым малым дозам этих веществ), даже небольшое их содержание может запускать механизмы возникновения или обострения различных заболеваний среди населения [6].

Монометиланилины – это полусистематическое или полутривиальное название веществ, к которым относятся N-монометиланилин CAS № 100-61-8 (N-метиланилин или MMA) и толуидины (аминотолуолы, метиланилины), к которым относятся:

- 4-метиланилин (*para*-метиланилин) CAS № 106-49-0;
- 2-метиланилин (*ortho*-метиланилин) CAS № 95-53-4;
- 3-метиланилин (*meta*-метиланилин) CAS № 108-44-1, т.е. анилин, в котором одно из положений занимает один метильный радикал – CH₃.

Рассмотрим бензол, как сопоставимое с монометиланилинами вещество, и его производные монометиланилины, с позиции их характеристик, свойств и токсичности (**таблица**).

Бензол и монометиланилины

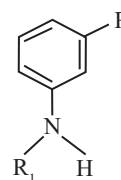
Бензол (тривиальное название) – простейший представитель ароматического углеводорода C₆H₆ [7, с. 387]. Бензол – часть нефти и его содержание в составе бензинов зависит от степени оснащённости НПЗ в отличие от присадок, которые вносятся в состав бензина целенаправленно. Снижение процентного содержания бензола в составе бензинов улучшает его качество, а более полное извлечение бензола позволит обеспечить сырьём предприятия органической и элементорганической химии.

Приведём терминологию и перечень веществ, которые подпадают под определение монометиланилин, и причины, которые определили данное решение.

Различные номенклатуры построены на принципах научной систематики органических соединений: «Название соединения должно отражать его химическое строение» [7, с. 271].


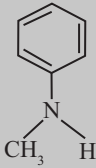
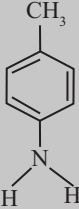
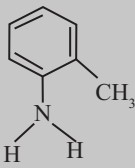
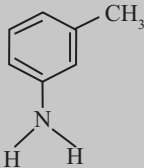





Согласно научной классификации и существующим номенклатурам (Женевской, Льежской, IUPAC) [7] рассмотрим соединения, которые подпадают под определение монометиланилин.

В виде общей структуры их можно представить следующим образом:



В случае, когда R = CH₃ (может находиться в положении *para*-, *ortho*- или *meta*- по отношению к ато-

Характеристика бензола и его производных – монометиланилинов

Характеристика	Benzene	N-Methylaniline	p-Toluidine	o-Toluidine	m-Toluidine
Структурная формула					
CAS №	71-43-2	100-61-8	106-49-0	95-53-4	108-44-1
Синонимы	Фен (лоран, 1837) Фениловый водород	Анилинометан, метиламинобензол, N-метил-анилин, Метилфениламин, монометиланилин	4-Амино-1-метилбензол, n-аминотолуол, 4-аминотолуол, n-метиланилин, 4-метиланилин, n-метилбензоламин, 4-метилбензоламин	1-амино-2-метилбензол, o-аминотолуол, 2-аминотолуол, 1-метил-2-аминобензол, o-метиланилин	3-амино-1-метилбензол, 3-аминофенилметан, m-аминотолуол, 3-аминотолуол, m-метиланилин, 3-метиланилин
Обозначение опасности (Pictogram) по (ЕС)№ 1272/2008	 IARC: Group 1: Carcinogenic to humans (Benzene)			 IARC: Group 1: Carcinogenic to humans (o-Toluidine)	

Примечание. Класс опасности всех соединений по ГОСТ 12.1.007-76 – 2

му углерода, к которому присоединён атом азота), а $R_1 = H$, такие соединения имеют полутривиальное название *para*-, *ortho*- или *meta*-толуидины. В случае, когда $R = H$, а $R_1 = CH_3$, соединение – N-метиланилин.

Термин монометиланилин состоит из трёх составляющих:

- моно – это приставка, образованная из корня греческого числителя 1 [7, с. 281] и означает количественное определение от греческого слова *monos*, что в переводе означает один, единственный и используется как составная часть сложных слов, означающая «один», «единый», «единственный»;

- метил (CH_3-) – название одновалентного радикала, образованного из углеводорода путём отнятия одного атома водорода. Названия веществ получают при помощи окончания «ил» [7, с. 275, 290]. Например, метан (CH_4) после отнятия атома водорода образует радикал (CH_3-) мет(ил);

- анилин – тривиальное название вещества, молекулярная формула C_6H_7N ($C_6H_5NH_2$ – рациональная формула). Синонимы – аминобензол, бензоламин, фениламин.

Анилин имеет в своём составе производное бензола, одновалентный радикал Фенил (или моноциклический углеводород со свободной валентностью у атома углерода, входящего в кольцо) и Амин – производное аммиака, получаемое путём замещения в нём атомов водорода углеводородными радикалами [7, с. 286].

Анилины имеют принятые варианты названий с окончанием – амин (бензоламин, фениламин) или префиксом фенил- или amino- (фениламин или бензоламин).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать заключение, что термин монометиланилин соответствует веществам, представленным в таблице. Данная группа веществ обладает аутентичными характеристиками, свойствами и токсичностью – второй класс опасности [8], что послужило основанием их запрета к применению в бензинах 5 экологического класса.

В промышленных объёмах производят, перемещают и применяют вещества второго класса опасности. Участвующие в этом цикле предприятия органической и элементарорганической химии, и логистические организации обеспечивают выполнение мероприятий, направленных на защиту и минимизацию их вредного влияния на участников производства и логистики.

Товарный бензин – это продукт, который производят НПЗ, мини НПЗ, а также нефтяные базы, имеющие необходимый ёмкостной парк и дозирующее оборудование, и независимые АЗС, добавляющие октаноповышающие присадки из ручной тары в ёмкости автоцистерн. Процедура декларирования автомобильного бензина, регламентированная ТР ТС 013/2011, не исключает и таких схем производства высокооктановых товарных автомобильных бензинов.

Паспорт бензина автомобильного во всех случаях будет содержать товарное наименование вовлечённой октаноповышающей присадки, номер ТУ на присадку, её концентрацию в бензине и никаких данных о возможно входящих в её состав компонентов, например изомеров толуидина. Один из них – *орто*-толуидин является канцерогеном по классификации IARC, *пара*-толуидин, помимо этого, вызывает опухоль мочевого пузыря [3]. Всё это делает использование данных веществ опасным не только при их производстве, хранении, перевозке, но и в составе бензинов.

В настоящее время разработаны методики определения N-метиланилина в автомобильных бензинах. Количество аттестованных по этим методикам лабораторий не достаточно для обеспечения контроля бензинов на всей территории РФ. Другие монометиланилины в бензинах не определяются.

Контроль качества топлива по содержанию в нём монометиланилинов (наименование, процентное содержание) со стороны потребителя не возможен.

Следовательно, испытательные лаборатории (центры), аккредитованные и включённые в Единый реестр органов по сертификации и испытательных лабораторий Таможенного союза (п. 6.1. ТР ТС 013/2011), должны иметь оборудование и методики определения *p*-Toluidine, *o*-Toluidine и *m*-Toluidine в автомобильных бензинах.

Список литературы

1. Рекомендации по применению технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011) Астана, 2014. <http://energo.gov.kz>.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочник. 3-е изд., доп. СПб.: Химиздат, 2010. – 368 с.
3. Капустин В. М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. – 256 с.
4. http://www.acfa.org.sg/pdf/InFocus17_2014_10_Report_on_harmful_chemicals.pdf.
5. Буцкий Ю.И., Емельянов В.Е. Орто- и метатолуидины. Токсикологическое действие // Автомобиль и сервис (АБС авто). – 2015. – № 6. – С. 7.
6. Основные свойства неорганических и органических соединений: Справочник химика / под ред. С.А. Зоние. 2-е изд., пер., доп. Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. Т. II. – С. 1168.
7. Большой медицинский словарь (<http://dic.academic.ru/dic.nsf/medic2/28428>)

Efremov A.A., Evstegneev A.E., Frolov A.Yu.

GLOSSARY OF TECHNICAL REGULATIONS AND MOTOR GASOLINE TOXICITY

Keywords: motor gasoline, toxicity, carcinogens, cancer, toluidines, monomethylaniline, antidetonators.

Abstract

Technical Regulations of the Customs Union established a prohibition on using monomethylaniline in the manufacture of ecological class 5 gasoline.

The terminology allows the compounded gasoline producers to treat the term «monomethylaniline» only to the N-methylaniline, it can be used as the basis for the application of toluidine in anti-knock additives.

Certified methods for the determination of monomethylaniline content could not provide presence control of the toluidine group isomers.

This article presents the systematization of organic compounds used in the amine-containing additives.

References

1. Guidelines on the application of the Customs Union technical regulations “About requirements for automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet fuel and heating oil” (TR CU 013/2011) Astana, 2014. <http://energo.gov.kz>
2. Danilov A.M. *Primenenie prisadok v toplivakh dlya avtomobilye: Spravochnik*. [The use of additives in fuels for vehicles: Reference]. 3rd ed., Ext. Sankt-Peterburg: Himizdat, 2010, 368 p.
3. Kapustin V.M. *Tekhnologiya proizvodstva avtomobil'nykh benzinov* [Technology of production of motor gasoline]. Moscow: Chemistry, 2015, 256 p.
4. http://www.acfa.org.sg/pdf/InFocus17_2014_10_Report_on_harmful_chemicals.pdf.
5. Butsky Y.I., Emelyanov V.E. Ortho and metatoluidiny. Toxicological effect [Orto i metatoluidiny. Toksikologicheskoe deystvie]. *Avtomobil' I servis - Car Service (ABS cars)*, 2015, no. 6, p. 7.
6. *Osnovnye svoystva neorganicheskikh I organicheskikh soedineniy: Spravochnik khimika*, [The basic properties of inorganic and organic compounds: Chemist reference, second edition revised and enlarged. Editor S. A. Zonie]. Leningrad branch of the Goskhimizdat, 1963, V. II, p. 1168.
7. Large Medical Dictionary (<http://dic.academic.ru/dic.nsf/medic2/28428>).