

На правах рукописи



Ганина Анна Александровна

**НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА БАЗЕ ДОСТУПНОГО
ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ**

**Специальность: 05.17.07 Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ (технические науки)**

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор

Дьячкова Светлана Георгиевна

Иркутск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОНЕНТОВ И ПРИСАДОК К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ.....	12
1.1 Основные компоненты автомобильных бензинов.....	12
1.2 Компоненты, добавки и присадки к автомобильным бензинам	17
1.3 Оксигенаты – перспективные антидетонаторы	22
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	30
ГЛАВА 3 НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКА К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ НА БАЗЕ ДОСТУПНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ	36
3.1 Антидетонационная присадка на базе двухкомпонентной смеси доступных отечественных оксигенатов.....	36
3.2 Химический и химмотологический анализ малотоннажных октаноповышающих добавок к моторным топливам.....	48
3.3 Арилбутилацетали – новый тип оксигенатных добавок к моторным топливам.....	55
3.4 Компонент автомобильного бензинов на базе побочного продукта производства бутиловых спиртов.....	61
3.5 Использование отходов нефтепереработки в качестве компонентов автобензинов	77
3.6 Способ определения октанового числа смешения газообразных компонентов для производства автомобильных бензинов	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ	125
Методы испытаний образцов бензина	125
Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5.....	127
Основные показатели качества, модифицированного добавками и базового бензина марки АИ-92-К5	130
Патент № 2641286 РФ Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам	132

Патент № 2696774 РФ Комплексная присадка к автомобильным бензинам.....	133
Патент № 2685255 РФ Новый компонент автомобильных бензинов и способ его получения	134
Акт по оценке технического состояния автомобилей	135
Акт внедрения кислородсодержащей антидетонационной присадки к автомобильным бензинам	136
Акт внедрения в производство продукта скважинного	137
Диплом Всероссийского конкурса «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Современное, интенсивное развитие и совершенствование техники, использующей в качестве топлив нефтепродукты, выдвигает жесткие требования к их эксплуатационным и экологическим характеристикам. Несмотря на возрастающие объемы производства и расширение ассортимента автомобильных бензинов экологического класса, сегодня спрос на них удовлетворен не полностью. Это связано с тем, что отечественное производство компонентов и присадок к автобензинам покрывает не более половины общей потребности. В условиях ограничения импортных поставок обеспечение производства автобензинов принимает особое значение.

Традиционные технологии получения высокооктановых компонентов бензинов на основе процессов (риформинг, каталитический крекинг, алкилирование, изомеризация) являются базовыми, но требуют для своей реализации значительных инвестиций, а современные темпы строительства и модернизации установок вторичных процессов нефтепереработки в настоящее время недостаточны. При этом вовлечение в бензины компонентов, полученных в результате этих вторичных процессов, увеличивает содержание полупродуктов сгорания в выхлопных газах.

Многообещающим инновационным направлением расширения сырьевой базы автобензинов является поиск новых способов пердела отходов и побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки, являющихся источником ценных углеводородов. Получение на их основе новых компонентов для автобензинов позволит снизить эмиссию отработанных газов в атмосферу, увеличить объем выработки и маржинальность продукции. Вместе с тем, сведения об исследованиях в этом направлении очень ограничены.

Уровень развития автомобильного парка диктует необходимые требования к качеству моторных топлив, поэтому в производстве автобензинов

экологического класса 5 большое значение имеют присадки, улучшающие их эксплуатационные характеристики. Запрет на использование в качестве антидетонационных добавок к бензинам монометиланилина и металлсодержащих соединений привел к широкому использованию оксигенатов, не только повышающих детонационную стойкость топливных композиций, но и способствующих более полному сгоранию углеводородов топлива. Во многих странах в качестве оксигенатов используют низшие спирты и простые эфиры. В России вовлечение спиртов в состав бензинов очень ограничено, а производители простых алифатических эфиров (метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, трет-амил-бутиловый эфир) не могут в полной мере удовлетворить растущий на них спрос, а также их применение значительно увеличивает себестоимость товарных бензинов. В связи с этим, в настоящее время особое значение приобретает синтез на базе промышленно доступного сырья новых кислородсодержащих соединений, проявляющих антидетонационную активность, и создание композиций на основе отечественных оксигенатов, способных за счет синергетического эффекта дать большой эколого-экономический эффект.

Цель и основные задачи работы

Цель настоящей работы заключалась в разработке новых компонентов и присадок для производства автомобильных бензинов на базе доступного отечественного сырья.

Для достижения поставленной цели выполнялись следующие этапы:

1. Исследование комплементарности доступных отечественных оксигенатов и разработка на их основе эффективных присадок, обладающих антидетонационными и антикоррозионными свойствами.

2. Синтез на базе промышленно доступных синтонов кислородсодержащих соединений, проявляющих антидетонационные свойства, перспективных оксигенатных добавок.

3. Изучение состава, свойств и поиск эффективных методов предварительной подготовки побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии с целью получения на их основе новых компонентов автобензинов, оптимизация рецептур автомобильных бензинов при их вовлечении.

Методология и методы исследования

Для реализации поставленной цели и решения задач использовалась уникальная приборная база Испытательного центра – Управления контроля качества АО «АНХК» и кафедры химической технологии Иркутского национального исследовательского технического университета. Используются современные программные продукты и физико-химические методы исследования: атомно-эмиссионная спектрометрия, газожидкостная хроматография, ИК- и ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопия, потенциометрия, кулонометрия и хромато-масс-спектрометрия. Методология исследований базируется на поиске перспективных основных и побочных продуктов отечественной нефтехимии, изучении их влияния на физико-химические и эксплуатационные свойства топлив и разработке, на основании полученных данных, новых компонентов и присадок к автобензинам.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Обнаружен синергетический эффект по октановому числу при совместном действии двухкомпонентной смеси изобутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира для широкого диапазона их соотношений (20÷80), вовлечение которой в бензины обеспечивает повышение октанового числа до 8 единиц, достижение коэффициента распределения детонационной стойкости по фракциям близкого к 1.

2. Впервые показано, что синтезированные арилбутилацетали проявляют антидетонационную активность, обеспечивают более высокую энергоэффективность и фазовую стабильность моторных топлив по сравнению с таковой для известных оксигенатов (спиртов и эфиров) и являются новыми доступными, малотоксичными оксигенатными добавками к бензинам.

3. Установлено, что октановое число газообразных компонентов автобензинов зависит от химического состава базовых топлив, вовлечение в бензиновую фракцию процесса каталитического крекинга (н.к.–130°C), с содержанием олефиновых углеводородов 30-40 мас.%, газообразных компонентов в количестве до 3.0 мас.% приводит к снижению октанового числа смешения: пентан-амиленовой фракции на 36%, фракции углеводородов C4 на 27%. Учет данного эффекта при составлении рецептур приготовления товарных бензинов обеспечивает повышение точности определения детонационной стойкости смесевых топлив.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Представления о синергизме эффекта по октановому числу изобутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира при вовлечении двухкомпонентной смеси в автомобильные бензины в качестве антидетонационной присадки.

2. Закономерности изменения детонационной стойкости синтезированных арилбутилацеталей от строения заместителей.

3. Закономерности влияния природы элюента на степень обезвоживания побочных продуктов нефтехимии, содержащих оксигенаты, и на фазовую стабильность топлив при добавлении компонента на базе углеводородного экстракта.

4. Способ оценки эффективности процессов предподготовки побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки (производства бутиловых спиртов, процесса изомеризации, товарного производства) и технико-экономической целесообразности вовлечения композиций на их основе в качестве компонентов бензинов.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. На основе оптимизации комбинаторного вовлечения изобутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира, приводящей к более высоким показателям топлив по детонационной стойкости, коэффициента распределения детонационной стойкости, фазовой стабильности по сравнению с таковыми при

вовлечении индивидуальных соединений, предложена новая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам и способ её получения. Эффективность присадки подтверждена опытно-промышленными испытаниями бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, полученных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и изобутилового спирта (ИБС) в количестве 7.0 мас.% и 13.0 мас.%, соответственно. В АО «АНХК» организовано производство новой присадки, получен акт внедрения.

2. Предложена и запатентована новая присадка комплексного действия на базе двухкомпонентной синергетической смеси (МТБЭ, ИБС), включающая также антикоррозионную присадку (DCI-11) и следовые количества монометиланилина (ММА), проявляющая при широких интервалах содержания компонентов антикоррозионные (степень коррозии 0 баллов) и более высокие антидетонационные свойства по сравнению с присадкой на базе смеси МТБЭ, ИБС.

3. Получены новые кислородсодержащие добавки к бензинам - арилбутилацетали, вовлечение которых в количестве 10 мас.% в топливо повышает октановое число на 3 единицы, и улучшает эксплуатационные характеристики. Обеспечивают более высокую энергоэффективность и фазовую стабильность моторных топлив по сравнению с таковой для известных оксигенатов (спиртов и эфиров).

4. На базе побочных продуктов синтеза бутиловых спиртов и процесса изомеризации нефти предложен новый компонент бензинов, обладающий высокой фазовой стабильностью и низким сродством к воде. Использование нового компонента в количестве 8 мас.% при компаундировании бензина приводит к значительному снижению себестоимости товарной продукции при сохранении нормативных показателей, а также позволяет эффективно утилизировать побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии. Разработана принципиальная технологическая схема получения нового компонента автобензинов, получен патент.

5. Разработан экономически и экологически эффективный способ использования нефтесодержащих отходов товарного производства в качестве компонента автобензинов. В результате промышленных испытаний на АО «АНХК» подтверждена возможность вовлечения предложенного компонента в количестве 15 об.% в АИ-80 и 1 об.% в АИ-92 (получен акт внедрения), фактический экономический эффект от использования нового компонента за 2017 – 2019 составил 6.8 млн. руб. в год.

6. Усовершенствован способ определения октановых чисел смешения (по исследовательскому и моторному методам) газообразных компонентов автобензинов, отличающийся от известных тем, что за счет предварительной пробоподготовки методом барботирования учтена доля вовлечения фракции углеводородов C_4 , пентан-амиленовой фракции и химическая природа компонентов базового топлива. Применение данного способа обеспечивает повышение точности составления рецептур, позволяет снизить «запас по качеству» по показателю октановое число (для АИ-92-К5 запас качества снижен на 1.3 единицы), а также себестоимость бензинов (для АИ-92-К2 исключен дорогостоящий высокооктановый компонент МТБЭ).

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ФГБОУ ВО «ИРНИТУ» § 47 «Химия и технология переработки углеводородного сырья», программой повышения операционной эффективности и планом работ Испытательного центра-Управления контроля качества АО «АНХК», а также при поддержке гранда BP Exploration Operating Company Limited, 2016 год.

Результаты настоящей работы вошли в проекты, победившие на Всероссийском конкурсе «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса, секция «Переработка углеводородов, углехимия, нефтегазохимия», г. Москва, 2016 и Международном конкурсе-акселераторе инновационных нефтегазовых проектов «Петроквантум» Энергия прорыва, г. Уфа, 2017.

Вклад соискателя

Все представленные в диссертации результаты расчетов и экспериментов получены лично автором или при его участии. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании экспериментов и проведении расчетов. Обработка полученных результатов расчетов, их анализ и подготовка к публикации в статьях и материалах конференций проводились совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим. Разработка новых компонентов автобензинов проводилась совместно с соавторами патента.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены, и обсуждены на следующих научных конференциях: VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», г. Иркутск, 2017 г., международном юбилейном конгрессе, посвященном 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017», г. Иркутск, 2017 г., шестой международной конференции «Топливные присадки – 2017», Креон, г. Москва, 2017, XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», 12-14 февраля 2018 г., Москва, Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», 26 – 27 апреля 2018 г., г. Иркутск, седьмой международной конференции «Топливные присадки – 2018», г. Москва, сентябрь 2018, XX Юбилейной международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных, г. Томск, 20-23 мая 2019 г., IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, г. Иркутск, 24-26 апреля 2019 г..

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 работ: 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, включая 3 статьи в научных журналах, индексируемых в международных базах Scopus и WOS, 3 патента на изобретение и материалы 9 научно-технических конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка из 154 наименований. Работа изложена на 138 страницах текста, содержит 44 таблицы, 24 рисунка и Приложение.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОМПОНЕНТОВ И ПРИСАДОК К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ

1.1 Основные компоненты автомобильных бензинов

Современное промышленное производство автомобильных бензинов — это многоступенчатая технология, включающая первичную переработку нефти, вторичные процессы (риформинг, изомеризация, крекинг и др.), а также процесс смешения полученных компонентов – компаундирование [1].

За последние годы автомобильный бензин претерпел большие изменения в компонентном и химическом составе, которые были обусловлены постоянно растущими требованиями к эксплуатационным свойствам и показателям качества бензинового топлива. Так, с 2016 года на территории Российской Федерации согласно Техническому регламенту Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011) и ГОСТ 32513, в бензинах класса 5 содержание серы должно быть не более 10 мг/кг, бензола не более 1%, а ароматических углеводородов не более 35%, внесен запрет на применение металлорганических добавок и монометиланилина [2-5].

В составе автомобильных бензинов можно выделить четыре основных компонента: бензины риформинга (до 55 мас.%), каталитического крекинга (до 25 мас.%), алкилат (до 5 мас.%) и изомеризат (до 15 мас.%) [6]. Для оценки существующих процессов при производстве высокооктановых компонентов следует рассматривать физико-химические и экологические характеристики получаемых продуктов, себестоимость производства и доступность сырьевых ресурсов. В таблице 1.1.1 приведено сопоставление характеристик компонентов высокооктановых бензинов [7].

Таблица 1.1.1 - Сопоставление характеристик компонентов высокооктановых бензинов



В качестве базового сырья для производства автобензинов используют бензины каталитического риформинга или каталитического крекинга. В бензинах каталитического риформинга содержание серы составляет менее 1 мг/кг, олефинов до 1 мас.%, что способствует стабильности при хранении. Но вследствие химии процесса доля ароматических углеводородов составляет более 50% (бензола более 1%), что с точки зрения экологии нежелательно. Для бензинов каталитического риформинга характерна неравномерность распределения детонационной стойкости по фракциям, что негативно сказывается на

эксплуатационных показателях топлива. В бензинах каталитического крекинга доля ароматических углеводородов составляет 30-40%, олефиновых углеводородов - 25-35%. Детонационная стойкость распределяется более равномерно по фракциям, октановое число, определенное при помощи исследовательского метода, равно 90-93 единицам. Но содержание серы около 1000 мг/кг недопустимо для бензинов экологического класса 5. Алкилат и изомеризат не смотря на их преимущества, имеют высокую себестоимость. С целью снижения содержания ароматических соединений в компоненте бензина и улучшения его экологических характеристик в работах [8-12] показана возможность совершенствования процесса каталитического риформинга бензиновых фракций за счет использования новых активных каталитических систем, сочетания процессов риформинга с процессами пред- и постфракционирования, гидроизомеризации и селектоформинга. Известен способ получения автобензина, включающий комбинированный процесс: "риформинг-селектоформинг". Такой процесс освоен на Куйбышевском НПЗ, в котором в блоке риформинга используется АП-катализатор при $T = 460-476^{\circ}\text{C}$, а в хвостовом реакторе алюмоплатиново-эрионитный катализатор селектоформинга СГ-3П [13].

Реализация данных процессов потребует дополнительных затрат на оборудование.

Сегодня в России, в зависимости от октанового числа выпускается четыре марки автомобильного бензина: АИ-80, АИ-92, АИ-95 и АИ-98. Из распределения по объему производимого в стране автомобильного бензина (рис. 1.1.1) видно, что 73% занимает бензин марки АИ-80 и АИ-92 [14].

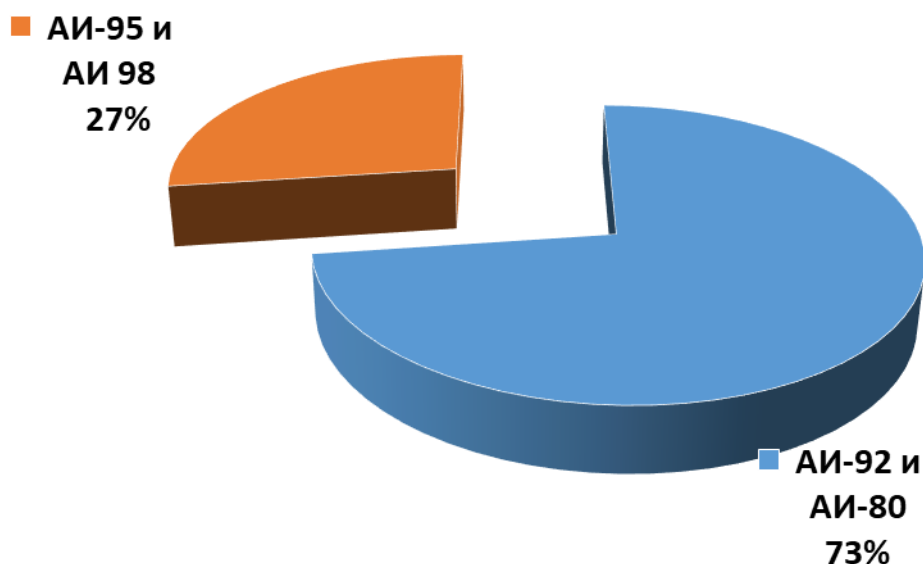


Рисунок – 1.1.1 Распределение объёмов производства бензинов в России по октановому числу.

За последние 10 лет для наиболее продаваемых марок автомобилей Solaris, Rio и др. рекомендуемой маркой топлива является АИ-95 [15]. За счет обновления автопарка в России существует значительный дисбаланс между производством и потреблением бензина АИ-95. На основании прогноза к 2030 году объем потребления бензинов в РФ составит 56 млн. тонн, из них 77% составят бензины с ОЧ 95 и выше. Обеспечить рост объема производства и качества бензинов позволит ввод в эксплуатацию новых установок вторичных процессов, повышающих глубину переработки нефти и приводящих к получению высокооктановых компонентов бензинов (риформинг, алкилирование, изомеризация), а также использование продуктов нефтехимии в качестве оксигенатов – (см. рисунок 1.1.2) [14,16].

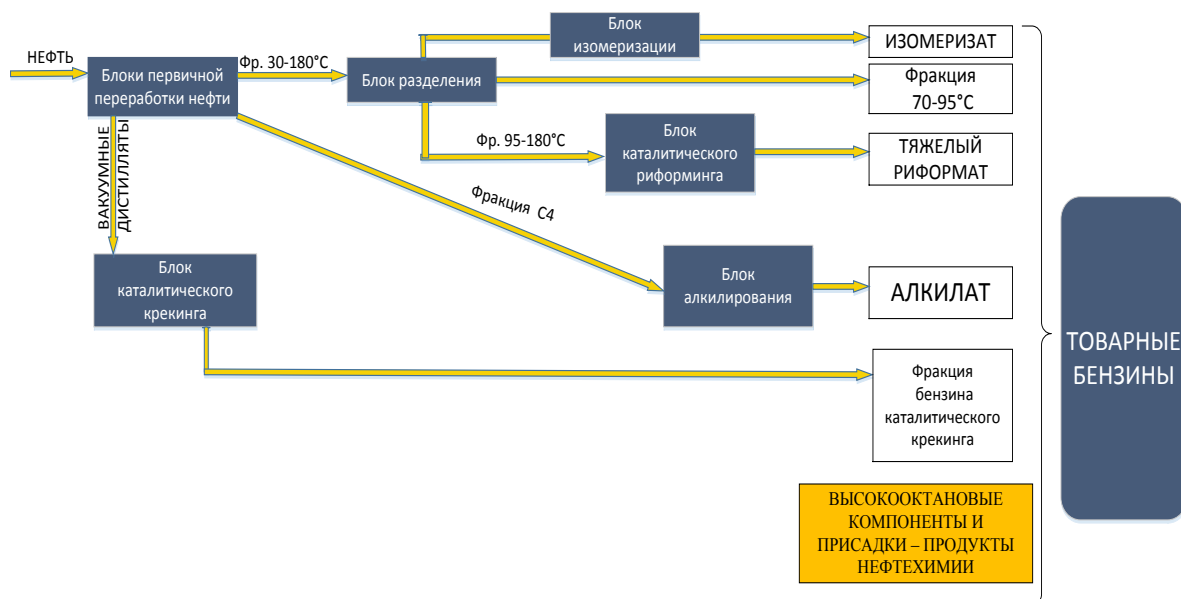


Рисунок 1.1.2 – Схема производства бензинов

Но низкая глубина переработки нефти на многих НПЗ страны может привести к дефициту топлива на внутреннем рынке. Завершение же модернизации потребует существенных инвестиций в предприятия нефтепереработки, что в непростой экономической ситуации будет затруднительно [17]. Повышение технико-экономических и экологических показателей двигателей невозможно без улучшения эксплуатационных свойств бензина. К основным эксплуатационным свойствам бензина можно отнести: детонационную стойкость, испаряемость, воспламеняемость, склонность к образованию отложений в двигателе, сохраняемость и экологическую безопасность. Эксплуатационные характеристики в первую очередь зависят от углеводородного состава топлива, а также могут быть улучшены добавлением присадок различного функционального назначения. В работах [18,19] описана возможность улучшения одного из важнейших эксплуатационных свойств бензина - детонационной стойкости с помощью антидетонаторов. Показателем их эффективности является прирост октанового числа и влияние на коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям. КРДС характеризует равномерное распределение детонационной стойкости по узким фракциям и определяется, как отношение ИОЧ фракций испытуемого образца бензина, выкипающих в пределах: начало

кипения-100°C и 100°C-конец кипения, полученных разгонкой. Идеальным КРДС считается значение близкое к 1.

Ряд научных работ [20,21] посвящен улучшению эксплуатационного свойства бензина – испаряемости, которое определяется фракционным составом и давлением насыщенных паров. Показано, что применение присадок на основе поверхностно-активных веществ различной химической природы позволяет снизить потери бензинов от испарения при их хранении и применении. Например, продукт конденсации борной кислоты, этаноламина и стеариновой кислоты при их мольном соотношении 1:1,5:1,5 соответственно в количестве 0,001-0,01 мас.%, обладает высокой поверхностной активностью и образует на поверхности топлива прочную сорбционную пленку, затрудняющую выход молекул легкокипящих углеводородов.

Следует отметить, что многие процессы, которые применяются для улучшения качественных показателей бензина, базируются на зарубежных технологиях с применением импортных катализаторов (UOP (США), Axens (Франция), CD Tech (США) и др. [22]. А требуемый ассортимент присадок к топливам обеспечивается в большей части закупкой за рубежом (BASF, Afton Chemical Ltd, UOP и др.).

Таким образом, в условиях импортозамещения и сниженном финансировании на модернизацию производств, улучшение эксплуатационных и экологических характеристик топлив возможно за счет применения высокооктановых компонентов и присадок – продуктов нефтехимии.

1.2 Компоненты, добавки и присадки к автомобильным бензинам

Как отмечалось ранее, характеристики бензинового топлива могут быть улучшены за счет применения различных веществ или их смесей, которые в зависимости от количества вовлечения в бензин могут выступать компонентами, добавками и присадками.

Компоненты, добавки и присадки имеют важное значение для улучшения эксплуатационных свойств топлив [23]:

- Улучшают антидетонационные свойства, замедляют процесс детонации, который негативно сказывается на работе двигателя автомобиля.
- Снижают перегрев мотора.
- Улучшают испаряемость бензина, и образование горючей смеси.
- Уменьшают образование отложения в топливной системе, двигателе и прочих механизмах автомобиля.
- Улучшают сгорание топлива, тем самым сокращают содержание вредных веществ в отработанных газах.

Вместе с тем в России добавки и присадки к топливам стали применяться намного позже, чем в других странах, их число не так велико и возможности используются не в полной мере [24]. Наиболее востребованными являются компоненты, добавки и присадки, проявляющие антидетонационные, антиокислительные и моющие свойства. В зависимости от механизма их действия различают присадки объемного, поверхностного действия и многофункциональные (рисунок 1.2.1) [25].

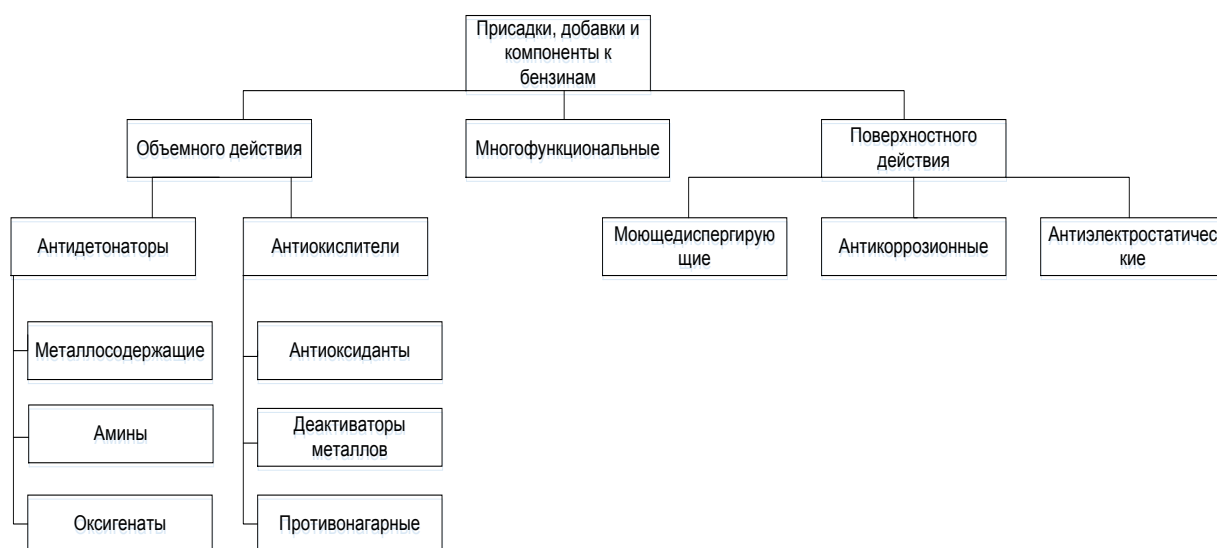


Рисунок 1.2.1 – Классификация присадок, добавок и компонентов к бензинам

Наиболее эффективным и экономически выгодным способом повышения детонационной стойкости бензинов является добавление к ним антидетонаторов (табл. 1.2.1) [24].

Таблица 1.2.1 – Ассортимент антидетонаторов

Тип	Марка	Преимущества и недостатки
на базе соединений свинца	Основной компонент тетраэтилсвинец (ТЭС)	Сильно токсичны. Вредят окружающей среде и человеку. При производстве атобензинов во многих странах не используют. С 2002 г применение в РФ запрещено
на базе ароматических аминов	Экстралин, N-метиланилин, присадки серии АДА	Ядовиты, с неприятным запахом. В случае передозировки возникают повышенные отложения в двигателе и износ деталей цилиндропоршневой группы. С 2016 года использование в России запрещено
на базе соединений ферроцена и марганца	ФК-4, FePo ₃ , Октан-максимум, KB-мотор, SOA, Hites-3000 и его аналоги и др.	Вызывают отложения на свечах. Снижают окислительную стабильность бензинов. В России использовать запрещено по ТР ТС 013/2011.
Оксигенаты (кислородсодержащие соединения)	МТБЭ, ЭТБЭ, МТАЭ и другие простые эфиры, бутиловый, изобутиловый, трет-бутиловый и другие спирты	Вводятся в топливо в концентрации до 15 об.%. Малотоксичные.
Смесевые композиции	Композиции на основе N-метиланилина и оксигенатов иногда с добавками других соединений	Позволяют получить большее повышение октановых чисел, но содержат запрещенный N-метиланилин.
Многофункциональные	Присадка Driain фирмы UOP	Улучшают несколько свойств одновременно, благодаря чему представляют большой экономический интерес. Однако в условиях импортозамещения имеются ограничения.

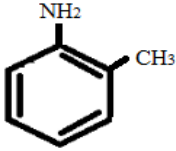
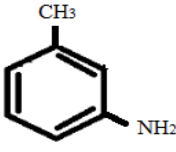
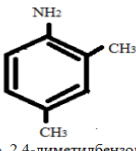
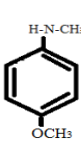
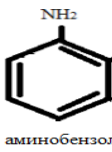
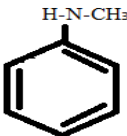
В России на протяжении более чем 20-ти лет на многих НПЗ применялись антидетонаторы на базе монометиланилина (ММА) [26]. Но после законодательного запрета на использование ММА исследования были направлены на создание композиций и производных данного амина. При этом доля запрещенного соединения в антидетонаторе снижалась лишь за счет применения разбавителя (например, изобутанола) и заменой ММА аналогичными по структуре соединениями [27-29]. Состав наиболее распространенных антидетонаторов, которые предлагались на рынке как альтернатива ММА, представлен в таблице 1.2.2.

Таблица 1.2.2 – Массовая доля компонентов в альтернативных ММА антидетонаторах

Альтернативные антидетонаторы				Запрещенный антидетонатор на основе ММА	
1 вариант		2 вариант			
Наименование компонента	Массовая доля, %	Наименование компонента	Массовая доля, %	Наименование компонента	Массовая доля, %
Мета-толуидин (Аминометилбензол)	40-50	1-Амино, 2,4- диметилбензол	60	Монометилан илин	≥98
Орто-толуидин (1-Амино-2-метилбензол)	25-35	4-Метокси-N-метилбензоламин	25	Анилин	≤1,6
Изобутанол (2-Метилпропан-1-ол)	25-35	Аминобензол	12,44	Диметиланилин	≤0,3
		Пропан-2-он	2,5	Диметибензамин	≤0,1
		2,6-Бис(1,1-диметилэтил)-4-метилфенол	0,2-0,9		

Сравнивая структурные формулы предлагаемых альтернативных вариантов, мы видим, что основными компонентами являются структурные аналоги ММА (таблица 1.2.3) и применение в качестве разбавителей спиртов не снижает их токсичность [30].

Таблица 1.2.3 – Структурные формулы антидетонаторов – альтернативных ММА

Альтернативные антидетонаторы		Запрещенный антидетонатор на основе ММА
1 вариант	2 вариант	
 орто-толуидин  мета-толуидин	 1-амино, 2,4-диметилбензол  4-метокси-N-метилбензоламин  аминобензол	

Известное изобретение [31], полученное на добавку к бензину на основе толуидинов и спирта, содержит синергетическую композицию смеси мета - и ортотолуидинов, изобутилового спирта и продукта конденсации растительного масла, диэтаноламина и борной кислоты при следующем соотношении компонентов, мас. %: мета-толуидин - 49-54, орто-толуидин - 24-27, изобутиловый спирт – 16 - 22, продукт конденсации - 3-5.

В качестве альтернативы ММА были проведены исследования N-метил-пара-анизидина (НМПА). N-метил-пара-анизидин – это простой эфир, сочетающий в себе функциональные группы эфира и ароматического амина. НМПА по эффективности превосходит анилин и толуидины, при этом

себестоимость его производства не превышает себестоимость производства толуидинов. На основе N-метил-пара-аниидина разработана октаноповышающая добавка, представляющая собой смесь с кислородосодержащими и ароматическими соединениями [32].

Таким образом, после введения запрета на использование ММА в бензинах 5 класса, топливный рынок нуждается в новых эффективных антидетонаторах. Показано, что применение в качестве антидетонаторов ароматических аминов, альтернативных ММА, является более дорогостоящим и зачастую менее изученным. В последние годы во многих странах мира, а также в России на первое место по применению в качестве добавок и присадок к бензинам вышли оксигенаты – кислородосодержащие вещества, представляющие собой спирты, простые и сложные эфиры. В работах [33-40] показано, что применение оксигенатов в качестве компонентов моторных топлив позволяет улучшить экологические показатели и химмотологические свойства бензинов.

1.3 Оксигенаты – перспективные антидетонаторы

Оксигенаты по сравнению с другими антидетонаторами обладают рядом преимуществ: возможностью получения из возобновляемых источников сырья, высокими антидетонационными свойствами, низкой токсичностью, как самих топлив, так и продуктов сгорания при вовлечении в них оксигенатов [41].

В настоящее время общий объем используемых оксигенатов в России составляет около 1.4% от бензинового фонда, тогда как в США более 10%, а в Европе - около 7% (таблица 1.3.1) [25].

Таблица 1.3.1 – Структура компонентного состава автомобильных бензинов в различных странах

Основные компоненты товарных бензинов, мас.%	Россия	Страны ЕЭС	США
Бензин прямой перегонки	2.3	2.1	2.1
Бутан-бутиленовая фракция	1.4	3.0	3.0
Бензин термического крекинга	0.5	0.5	0.0
Бензин каталитического риформинга	54.1	43.2	28.0
Бензин каталитического крекинга	22.4	28.2	33.5
Бензин гидрокрекинга	3.0	3.0	3.2
Изомеризат	12.6	8.0	4.0
Бензин алкилирования	2.3	5.0	11.2
Оксигенаты	1.4	7.0	15.0

На практике используют: метанол, этанол, бутанол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ), этил-трет-амиловый эфир (ЭТАЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Использование оксигенатов при компаундировании моторных топлив позволяет улучшить их эксплуатационные свойства. Во-первых, повысить их детонационную стойкость, увеличение концентрации кислорода в топливе снижает теплоту сгорания топливовоздушной смеси, отвод тепла из камеры сгорания происходит быстрее, что приводит к снижению максимальной температуры горения. Кроме того, оксигенаты, увеличивая полноту сгорания топлив, снижают содержание токсичных веществ в отработанных газах. Например, введение с оксигенатами 2% кислорода в состав топлива позволяет снизить содержание в отработанных газах вредных углеводородов на 7-10%, улучшая, таким образом, экологические свойства моторных топлив [41].

Сегодня наиболее востребованным в мире из оксигенатов является этиловый спирт (этанол) [42]. Особенно массовое его потребление отмечается в США и Бразилии. Этанол имеет высокое октановое число и получается из

сельскохозяйственных культур. Наиболее широко применяемым сырьем для производства этанола сегодня является кукуруза в США и сахарный тростник в Бразилии. Ведущие автомобильные компании выпускают двигатели с ориентацией на топливо, в котором содержание этилового спирта может достигать 85 об.% [43, 44].

Изучение добавок на основе спиртов, повышающих октановое число бензинов, в России ведется уже несколько десятков лет. Во многих разработках российских ученых [45-49] исследуется влияние этанола на изменение детонационной стойкости низкооктановых углеводородных фракций и низкооктановых смесей индивидуальных углеводородов. При использовании этилового спирта в составе автомобильных бензинов необходимо решить одну из важных технических задач - повысить фазовую стабильность бензин-этанольных смесей. При обводнении и при понижении температуры окружающей среды, в топливе, содержащем этанол, происходит расслаивание на две жидкие фазы, что является недопустимым при эксплуатации топлив. С целью повышения фазовой стабильности топлив рассматриваются различные стабилизаторы и сорастворители, а именно: оксиэтилированные моноалкилфенолы (неонолы), гексаметилентетраамин (уротропин) и монометиланилин (ММА) [50-52], применение которых требует дополнительных затрат. С другой стороны, в России широкое использование этанола ограничивается высокими акцизами на спиртосодержащую продукцию.

В работах [53-55] описано использование метанола при производстве метанол-содержащих топлив для двигателей с искровым зажиганием. Однако, несмотря на высокое октановое число, применение метанола в ряде стран мира, в том числе и России, запрещено. Согласно ГОСТ 32513 в бензине метанол должен отсутствовать.

Следующим оксигенатом, широко используемым в бензине, является МТБЭ, октановое число смешения которого может достигать до 135 ед. в зависимости от состава углеводородов, входящих в бензин. Технология получения МТБЭ основана на одностадийной реакции присоединения метилового

спирта к изобутилену без воздействия высоких температур и давлений, с применением в качестве катализатора ионообменных смол. [56,57]. МТБЭ используется в качестве антидетонационной присадки как самостоятельно, так и в смеси с другими октаноповышающими веществами [57- 61].

Основные производители МТБЭ в России представлены в таблице 1.3.2 [62].

Таблица 1.3.2 – Основные производители МТБЭ в России

Производитель	Мощность, т/год
ГК «Титан» (ПАО «Омский каучук», Омская обл.)	250000
АО «Уралоргсинтез» (г. Чайковский, Пермский край)	204900
ООО «СИБУР-Тобольск» (Тюменская обл.)	155000
ОАО «ЭКТОС-Волга» (ОАО «Каучук», Волжский завод синтетического каучука) (Волгоградская обл.)	149600
ООО «СИБУР-Тольятти» (Самарская обл.)	120000
«Нижекамскнефтехим» (Респ. Татарстан)	90000
АО «Ангарская нефтехимическая компания»	40000
ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» (Респ. Башкортостан)	28600

С 2006 года в США использование МТБЭ запрещено из-за возможного попадания в грунтовые воды. В Европе и странах СНГ МТБЭ продолжает широко использоваться, так как по сравнению с этанолом МТБЭ имеет ряд преимуществ: без ограничений смешивается с любыми углеводородами, негигроскопичен, в процессе хранения и эксплуатации отсутствуют проблемы с расслоением топлива. Однако из-за высокой токсичности МТБЭ в Европе на его замену пришли этанол и этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ). Следует отметить, что техническое перевооружению установок МТБЭ на ЭТБЭ не требует серьезных затрат, но стоимость этилового спирта по сравнению с метанолом накладывает ограничение на массовый переход установок на ЭТБЭ.

Добавление МТБЭ в бензиновые фракции в количестве 10-15% позволяет существенно повысить октановое число (ОЧ) топлива и удовлетворить экологическим требованиям. Однако из-за низкой температуры кипения и высокого давления насыщенных паров, использование МТБЭ ограничивается при производстве автомобильных бензинов. Из-за испарения эфира возможна потеря октанового числа топлива при хранении в летние периоды.

Во многих странах мира содержание в бензине оксигенатов в количестве не менее 2% массовых долей в пересчете на кислород обязательно. Объём производства МТБЭ в РФ недостаточен, чтобы удовлетворить постоянно растущие потребности в оксигенатах. По предварительной оценке, при переходе на Евро-5 потребность в МТБЭ возросла до 2-2.5 млн. т/год, однако российское производство составляет около 1 млн. т/год. [29,61].

Метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) используют как добавку к моторному топливу, повышающую октановое число бензинов. МТАЭ по сравнению с МТБЭ не вызывает раздражения кожи, глаз и дыхательных путей, не накапливается в водных источниках за счет высокой биоразлагаемости. Способствует наиболее полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металла. Получают взаимодействием метанола с изобутиленом. Нефтехимический холдинг САНОРС является одним из основных производителей МТАЭ (производительность 300 тыс. т/год). Производство МТАЭ в САНОРС организовано на базе высокочистого сырья – изопентана с концентрацией не менее 98 мас.%. Это обеспечивает стабильность эксплуатационных характеристик выпускаемой на базе МТАЭ антидетонационной добавки [28]. Однако, ввиду низких объемов производства этой добавки, ее применение в России ограничено.

Запатентована октаноповышающая добавка к автомобильным бензинам, способ получения которой основан на смешении алкил-трет-алкиловых эфиров, выделенных при взаимодействии спирта с изоалкиленсодержащей фракцией. В качестве спирта используют метанол, в качестве изоалкиленсодержащей фракции – изобутиленсодержащую или изоамиленсодержащую фракцию. Выделенный из реакционной массы метил-трет-бутиловый или метил-трет-амиловый эфир

смешивают с непрореагировавшим и отделенным от воды метанолом в следующем соотношении, мас.% [59]:

Метанол.....	4-30
Метил-трет-бутиловый или метил-трет-амиловый эфир....	до 100

Вместе с тем, предложенная технология для реализации потребует дополнительное оборудование - блок смешения эфира и метанола, ввод антикоррозионной присадки. И как уже ранее говорилось, применение метанола на территории России запрещено.

В последние годы особое внимание исследователей привлекают бутиловые спирты и биобутанол, не относящиеся к подакцизным товарам, обладающие более высокой удельной теплотой сгорания, низким давлением насыщенных паров, меньшей токсичностью и коррозионной активностью, биобутанол производят из возобновляемого непищевого растительного сырья [63-65]. Однако освоением производства занимается ряд зарубежных компаний, что в условиях импортозамещения накладывает ряд ограничений на применение биобутанола.

Известно, что бутиловые спирты могут применяться в качестве октаноповышающей добавки к автомобильным бензинам [66, 67]. Использование бутанола по сравнению с этанолом позволяет повысить фазовую стабильность, снижает давление насыщенных паров, повышает теплоту сгорания. Изобутанол может использоваться в приготовлении автомобильных бензинов, выпускаемых в оборот на территории РФ и стран Таможенного союза, до 10 об.% (11 мас.%) согласно ТР ТС 013/2011 [4]. Бутиловые спирты в промышленности получают процессом гидроформилирования (оксосинтеза) пропилена. Для разделения изобутанола и н-бутанола используют ректификацию продукта гидрирования (гидрогенизата) смеси бутанольно-бутилформитной фракции с масляными альдегидами (рисунок 1.3.1). Вместе с тем, объемы производства бутиловых спиртов составляют около 250 тыс. т/год., и в основном их используют в качестве промышленного растворителя.

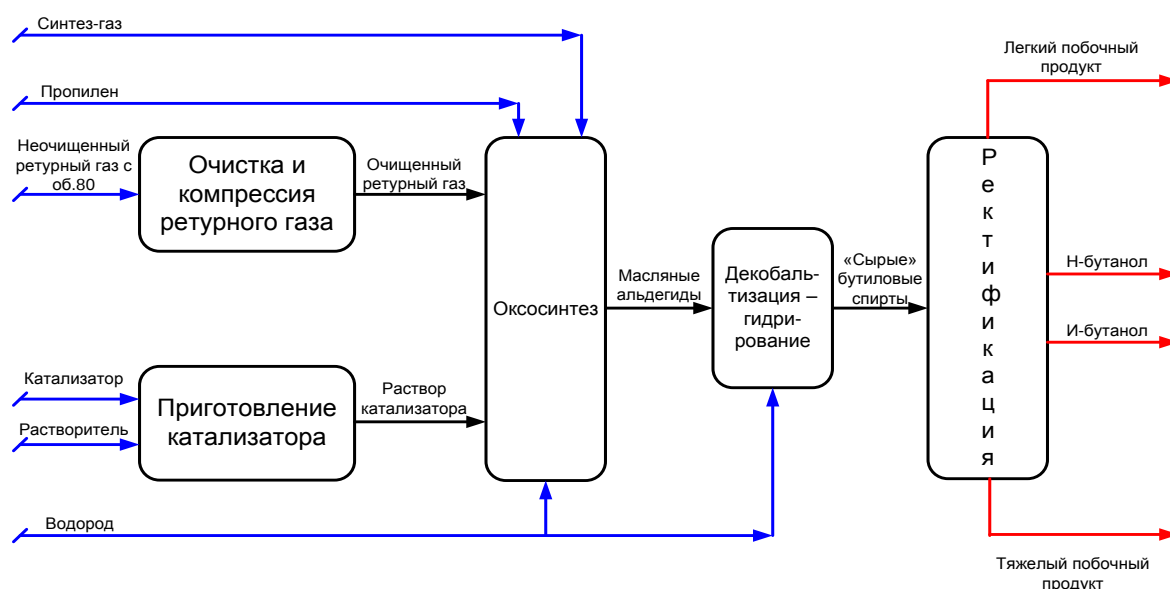


Рисунок 1.3.1 - Блок схема получения бутиловых спиртов

Предлагаемые композиции на основе изобутанола, помимо бутилового спирта могут, содержать углеводороды C_4 - C_5 изо- и нормального строения, а также ароматические соединения (толуол, ксилол и др.), монометиланилин, эфиры, в качестве которых используют диизопропиловый, и/или метил-трет-бутиловый, и/или метил-трет-амиловый, и/или этил-трет-бутиловый, и/или этил-трет-амиловый эфир [65, 66].

В рассмотренных композициях октаноповышающих добавок осуществляется смешение большого числа компонентов или применяются запрещенные соединения. В большинстве случаев требуется закупка ряда компонентов у отдельных поставщиков, что обуславливает сложность получения компонентов добавки в рамках одного предприятия.

Исследуются и побочные продукты производства бутиловых спиртов для применения в качестве антидетонационных добавок [67-69], так как они содержат преимущественно спирты C_4 от 40 до 60 мас.%, примеси эфиров, альдегидов и высококипящих компонентов (простые и сложные эфиры C_5 - C_8 от 5 до 30 мас.%, а также спирты C_8 от 2 до 8 мас.%). Помимо органических соединений побочные продукты могут содержать воду, не отделяемую в процессе простой ректификации из-за азеотропного характера данной смеси, что может привести к ухудшению эксплуатационных свойств товарных топлив, но обнаружить

результаты научных исследований о возможных способах их предварительной подготовки не удалось.

Сегодня с целью расширения ряда оксигенатных добавок исследования ученых направлены на поиск новых химических соединений, улучшающих экологические и эксплуатационные свойства автомобильных бензинов. Так, например, в качестве добавок к топливу были изучены оксид пропилена, дипропилацеталь фурфурола [70-73]. Проведены исследования композиционных составов на основе целлозольвов и карбитолов, оксигенатов и аминов, найдено их оптимальное соотношение и обнаружен синергетический эффект в их совместном действии [74-76].

В работе [77] показано, что в отличие от углеводородов, которые, в зависимости от своего строения имеют либо высокие октановые числа (ОЧ), либо высокие цетановые числа, простые эфиры и ацетали одновременно обладают высокими октановыми и цетановыми числами (последние значительно выше, чем у углеводородов) что определяется скоростью инициирования самовоспламенения [78,79]. Соединения фенольного ряда, также могут быть использованы как оксигенатные добавки как к бензину, так и дизельному топливу [80]. Например, добавка анизола (метилфенилового эфира) к бензину (5%) повышает его октановое число на 4 единицы. Авторами работы [81] установлена возможность использования арилвиниловых эфиров в качестве добавок, повышающих детонационную стойкость бензинов.

Анализ имеющегося литературного материала демонстрирует, что современное производство автомобильных бензинов, направленное на получение топлив экологического класса, определяется, в первую очередь, расширением номенклатурного ряда компонентов, добавок и присадок, обеспечивающих интеграцию нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств за счет вовлечения основных и побочных продуктов нефтехимии в товарные топлива в качестве присадок и добавок с целью повышения маржинальности продукции НПЗ и решения проблем импортозамещения.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами настоящего исследования являлись: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), изо-бутиловый спирт (ИБС), легкокипящий дистилят фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЛДБС), гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина и разработанный на их основе компонент автобензинов; фракция углеводородов C_4 с производства метил-трет-бутилового эфира (PC_4), пентан-амиленовая фракция газофракционирующей установки (ПАФ), основные компоненты бензинов (легкая и тяжелая фракции процесса каталитического крекинга (КК), изомеризат легкой прямогонной нефти (Из), тяжелый риформат прямогонной нефти (ТР), отход товарного производства АО «Ангарская нефтехимическая компания» (ПС), товарные октаноповышающие добавки, синтезированные арилбутилацетали, бензины неэтилированные марок АИ-80, АИ-92, АИ-95. В табл. 1 приведены физико-химические характеристики объектов исследования.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства объектов исследования

№ п/ п	Наименование показателя	МТБЭ	ИБС	ЛДБС	ПС	РС ₄	ПАФ	гексанов ая фракция	легкая фракция процесса КК	тяжелая фракция процесса КК	Из	ТР
1	Плотность при 20°C, кг/м ³	746	802	788	734	449	630	656	704	832	628	820
2	Температура кипения (для индивидуальных), °C или Температура начала кипения, °C	55	107.7	85	36	ниже 0		50	35	137	21	101
3	Октановое число по исследовательскому методу	118	108	85.2	88.8	данных нет		77.3	92.5	91.7	86	97
5	Массовая доля серы, мг/кг	110	1	1	562	3	150	7	500	1600	5	Менее 1
6	Массовая доля воды, %	отсутствие		4.6	0.025	отсутствие		0.0016	-	-	-	-
7	Основной компонентный состав, мас. %	МТБЭ – 99.6	ИБС – 99.9	сумма эфиров- 41.2 Спиртов – 49.3	н-алканы C ₅ -C ₁₀ более 90	сумма парафинов – 50 олефины - 50		сумма углево- дородов C ₆ более 80	парафины- 40 олефины– 35 ароматика- 10 нафтенy - 15	парафины- 17 олефины–3 ароматика- 70 нафтенy - 10	сумма углево- дородов C ₅ более 70	парафины- 23 ароматика- 73 нафтенy - 4

В работе для анализа и испытаний исходных, целевых и промежуточных продуктов применялись как стандартизованные методики определения характеристик нефтепродуктов, так и широкий ряд физико-химических методов исследования: атомно-эмиссионная спектрометрия, газожидкостная хроматография, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, потенциометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, кулонометрия и хромато-масс-спектрометрия.

Элементный анализ выполняли на анализаторе EA 1108 фирмы «FISON», предназначенном для микро-, полумикро- и макроанализа суммарного углерода, водорода, азота, серы и кислорода, присутствующих в широком диапазоне органических и неорганических образцов [82] и на анализаторе Flash EA 1112 Series.

Количественное содержание металлов определяли на приборе ИСП-ОЭС Agilent 5100 фирмы Agilent Technologies методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [83].

ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 фирмы «Bruker», в микрослое (призмы NaCl, LiF) [84] и в тонком слое на спектрометре Bruker JFS-25 в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны при комнатной температуре на приборе Bruker-DPX-400 с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц, растворитель - CDCl_3 . Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C были зарегистрированы относительно CDCl_3 в качестве внутреннего стандарта (δ 7.27 и 77.0 м.д., соответственно).

Массовую долю воды в исходных образцах ЛДБС и лабораторных образцах определяли кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера по ASTM D 6304 на автоматическом титраторе METTLER TOLEDO C20. Аликвоту вводили в емкость для титрования, в которой йод для реакции Карла Фишера генерируется кулонометрически на аноде. После титрования всей воды избыток йода обнаруживали электрометрическим детектором конечной точки, и завершали титрование. На основании стехиометрии реакции 1 моль йода реагирует с 1 моле

воды; таким образом, согласно закону Фарадея, количество воды является пропорциональным общему среднему количеству тока [85].

Массовую долю компонентов в исходном образце ЛДБС и продуктах ректификации определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на газовом хроматографе «Цвет-800» с детектором по теплопроводности, температура термостата детектора 220°C, температура колонок 110°C газ-носитель гелий, расход газа-носителя 50 см³/мин. Колонки 6м x 3мм, сорбент – диатомитовый кирпич с нанесенной на него жидкой фазой Тритон-100 (10% от массы твердого носителя). Массовую долю компонентов рассчитывали методом внутренней нормализации.

Октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) определяли по ГОСТ 8226 [86], по моторному методу (МОЧ) по ГОСТ 511 [87], с использованием в качестве стандартного одноцилиндрового двигателя установку типа УИТ-85.

Коррозионную активность определяли с помощью стального стержня, погруженного в смесь испытуемого лабораторного образца и дистиллированной воды. Испытание заключалось в погружении полированного стального стержня в смесь 300 мл испытуемого образца и 30 мл дистиллированной воды при температуре 35±1°C в течение 4 часов при постоянном перемешивании. Степень коррозии стержня оценивалась визуальным обследованием его поверхности с присвоением баллов по шкале от «0» до «3», где балл «0» характеризовал отсутствие видимых следов коррозии, а балл «3» – наличие признаков сильной коррозионной активности (пятна и потускнения на поверхности стержня занимают более 5% площади) [88].

В экспериментах для отгона воды от ЛДБС использовали аппарат модель М-690 с системой дистилляции со спиралеобразной вращающейся насадкой. Диаметр колонки – 8 мм, высота колонки – 90 см, температура паров с верха колонки – 102°C, рабочее давление – от 1.0 до 0.1 кгс/см², число теоретических тарелок – до 85 шт., материал – стекло.

Газожидкостной хроматографический анализ (ГЖХ) образцов ПС проводили на газовом хроматографе SHIMADZU "GC-2014" с использованием капиллярных колонок GsBP-1msc. Характеристики колонок: длина 30 м и внутренний диаметр 0,25 мм с нанесенной неподвижной фазой 100% диметилполисилоксан, температуру колонок изменяли со скоростью 5°C/мин от 40 до 300°C, детектор ПИД, температура на детекторе 300°C, температура испарителя 300°C, газ-носитель гелий.

Хромато-масс-спектры получили на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE» с хроматографическим вводом пробы. Колонки капиллярные GsBP-1msc длиной 30 метров и внутренним диаметром 0,25 мм, температуру колонок изменяли со скоростью 20°C/мин от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, температура детектора 300 °C, температура ионного источника 200°C, газ-носитель гелий.

Испытания по определению массовой доли серы проводили по ASTM D 4294 на приборе Спектроскан SL с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектрометрии [89].

Плотность определяли по ASTM D 4052 на плотномере METTLER TOLEDO DM 40 [90].

Фракционный состав определяли по ГОСТ 2177 на аппарате для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-1 [91].

Химмотологические и физико-химические характеристики образцов бензинов были получены согласно методам испытания по ГОСТ 32513 – таблица 2.2 – Приложение [5].

Отбор проб нефтепродуктов осуществляли согласно требованиям ГОСТ 14921-78 [92] и ГОСТ 2517-2012 [93].

Эксплуатационные характеристики разработанной новой оксигенатной присадки к автомобильным бензинам оценивали по результатам натурных испытаний, в результате которых отслеживалась работа двигателя и топливной системы автомобиля. С целью подтверждения сохранения качества при

перекачках и приемо-сдаточных операциях проводилась оценка топлива в процессе логистики от производителя к потребителю согласно программе мониторинга автобензинов АЗК/АЗС АО «Иркутскнефтепродукт».

Химико-технологические расчёты проводили с помощью программного обеспечения Aspen HYSYS v10.

Выбор избирательного растворителя производился путем расчета фазового равновесия согласно модели NRTL.

Моделирование оптимального состава рецептур образцов бензинов неэтилированных и оценку экономического эффекта выполняли с помощью программного пакета Aspen PIMS program (Process Industry Modeling System) [94].

Приготовление топливных композиций осуществляли при нормальных условиях (температура 20°C, 1 атм.), далее образцы перемешивались и выдерживались в течение 2-4 часов.

Синтез арилбутилацеталей 3а-г (общая методика).

К фенолу **2** (0.25 моль) добавляли 0.10-0.18 г (0.3-0.6 мол %) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и к полученной смеси в течение 15-20 мин при интенсивном перемешивании добавляли свежеперегнанный виниловый эфир **1** (0.25 моль). Реакция сопровождалась экзотермическим эффектом. Максимальную температуру 60-65 °C регулировали скоростью добавления винилового эфира. По завершении реакции в ходе самопроизвольного снижения температуры до комнатной (~ через 30 мин) катализатор нейтрализовали 0.1 г K_2CO_3 , после удаления соли получали целевой арилбутилацеталь **3**.

Средства измерения, испытательное и вспомогательное оборудование, используемые в работе, прошли процедуру поверки и аттестации согласно ГОСТ 17025 [95].

ГЛАВА 3 НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКА К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ НА БАЗЕ ДОСТУПНОГО ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

3.1 Антидетонационная присадка на базе двухкомпонентной смеси доступных отечественных оксигенатов

Использование оксигенатов в качестве добавок к автомобильным бензинам для улучшения их свойств является мировой тенденцией. В главе 1.3 были описаны основные оксигенаты, применяемые в настоящее время, их преимущества и недостатки. Известно, что метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и бутиловые спирты являются эффективными оксигенатами. МТБЭ имеет низкую температуру кипения и высокое давление насыщенных паров, вследствие чего при хранении топлива в летние периоды он испаряется, что приводит к потере детонационной стойкости и ухудшению эксплуатационных свойств автобензинов. Бутиловые спирты по сравнению с МТБЭ имеют ряд преимуществ. В частности, они обладают низким давлением насыщенных паров и меньшей токсичностью, но объемы их производства не столь высоки [96]. Несмотря на то, что спирты в качестве антидетонационных присадок удовлетворяют экологическим требованиям, предъявляемым к автобензинам, повышенное содержание в них спиртов приводит к перерасходу топлива из-за низкой теплоты их сгорания (табл. 3.1.1).

Таблица 3.1.1 – Основные физико-химические свойства МТБЭ и ИБС

№ п/п	Наименование показателя	МТБЭ	ИБС
1	Плотность при 20°C, кг/м ³	746	802
2	Температура кипения, °C	55	107.7
3	Октановое число по исследовательскому методу	118	108
4	Давление насыщенных паров, кПа при 38°C	61	8.5
5	Растворимость в воде при 20°C, мас.%	1.3	8.5
6	Предельная норма содержания в бензине, об.%	15	10
7	Теплота сгорания, кДж/кг	38220	35520
8	Массовая доля серы, мг/кг	110	1

В ряде работ [74-76] показана возможность повышения эффективности действия оксигенатов за счет проявления синергетических эффектов при их смешении. Исследователями [76] изучен механизм гиперусиления детонационной стойкости изоолефинов, который предположительно объясняется поглощением олефинами активных радикалов, образующихся в процессе низкотемпературного горения. Однако до наших работ комплементарность простых эфиров и спиртов и влияние их смесей на эксплуатационные характеристики при вовлечении в автобензины не исследовались.

На основании вышеизложенного в качестве объектов исследования нами были выбраны промышленно доступные оксигенаты отечественного производителя: спирт изо-бутиловый (ИБС) и МТБЭ [97].

Образцы индивидуальных оксигенатов и их смеси добавляли в модельную топливную смесь в количестве 10 мас.%. Такое количество увеличивает объем легких фракций бензина, что положительно сказывается на пусковых свойствах топлива [25]. Соотношение МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси изменяли с шагом 10 мас.%. У полученных топливных композиций измеряли октановые числа по моторному и исследовательскому методам и рассчитывали прирост ОЧ (табл. 3.1.2).

Таблица 3.1.2 - Зависимость увеличения октанового числа модельной топливной смеси от состава двухкомпонентной смеси

№ образца	Добавка *	Прирост ОЧ	
		Моторный метод (МОЧ)	Исследовательский метод (ИОЧ)
1	ИБС	5.3	6.9
2	МТБЭ	5.9	6.2
3	МТБЭ : ИБС (90 : 10)	5.9	6.3
4	МТБЭ : ИБС (80 : 20)	6.0	7.3
5	МТБЭ : ИБС (70 : 30)	6.6	7.6
6	МТБЭ : ИБС (60 : 40)	6.8	7.8
7	МТБЭ : ИБС (50 : 50)	6.9	7.9
8	МТБЭ : ИБС (40 : 60)	6.9	8.0
9	МТБЭ : ИБС (30 : 70)	7.0	8.2
10	МТБЭ : ИБС (20 : 80)	6.6	8.0
11	МТБЭ : ИБС (10 : 90)	5.5	7.0

* Соотношение МТБЭ : ИБС дано в мас.%

Нами показано, что добавление смеси МТБЭ и ИБС в соотношениях 20÷80 и 80÷20 мас.%, соответственно в количестве 10 мас.% в модельную топливную смесь *n*-гептан – изооктан (ОЧ 70) дает бóльший прирост октанового числа, чем при использовании индивидуальных оксигенатов (6.2 и 6.9 для МТБЭ и ИБС, соответственно). На рисунке 3.1.1 графически продемонстрировано неаддитивное изменение прироста ИОЧ при совместном действии МТБЭ и ИБС. Так, в смеси, содержащей 70 мас.% ИБС и 30 мас.% МТБЭ, наблюдается экстремум значения прироста октанового числа по исследовательскому методу, равный 8.2 ед.

В результате изучения влияния соотношения МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси на изменение антидетонационной активности топливной смеси обнаружен синергетический эффект по октановому числу в диапазоне содержания ИБС с 20 мас.% до 80 мас.%.

Наблюдаемый синергетический эффект исследуемой двухкомпонентной смеси можно объяснить тем, что температура кипения и молекулярно-массовые характеристики компонентов смеси приводят к вовлечению их во все узкие (низкомолекулярные и высокомолекулярные) фракции бензина, что приводит к равномерному увеличению и распределению детонационной стойкости во всех фракциях топлива (коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) близок к 1). С другой стороны, можно предположить, что при смешении МТБЭ и ИБС улучшается сродство с углеводородами бензиновых фракций, что позволяет усилить функцию разрушения пероксидов без взрывного распада или предотвратить их образование.

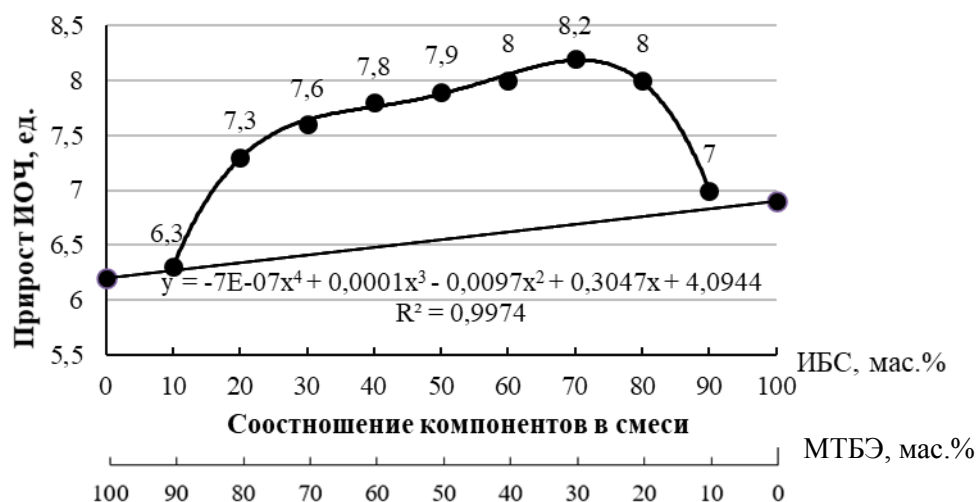


Рисунок 3.1.1. –Зависимость прироста ИОЧ от состава двухкомпонентной смеси

Несмотря на то, что эффект обнаружен в широком интервале, при оптимизации и комплексном исследовании влияния двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС на эксплуатационные свойства бензина найдено оптимальное соотношение равное 50:50, позволившее улучшить действие смеси на бензиновое топливо по сравнению с индивидуальными оксигенатами, а именно:

1. повышена фазовая стабильность (при содержании 50% МТБЭ сродство к воде уменьшается). Так при 20°C растворимость ИБС в воде

составляет 8.5 мас.%, в двухкомпонентной смеси данный показатель снижен до 4.9 мас.%;

2. КРДС близок к 1 (смешение МТБЭ и ИБС в равном соотношении, позволяет смеси равномерно распределиться по всем узким фракциям топлива, в то время как индивидуальные оксигенаты повышают октановые числа одной из фракций начало кипения-100°C или 100°C-конец кипения, что приводит к снижению значения КРДС) [98];

3. уменьшен расход топлива (при содержании 50% МТБЭ теплота сгорания смеси увеличена на 1485 кДж/кг, рис. 3.1.2);

4. уменьшена летучесть (по сравнению с МТБЭ давление насыщенных паров снижено на 26 кПа, что способствует стабильности качества при хранении и транспортировке в летние периоды).

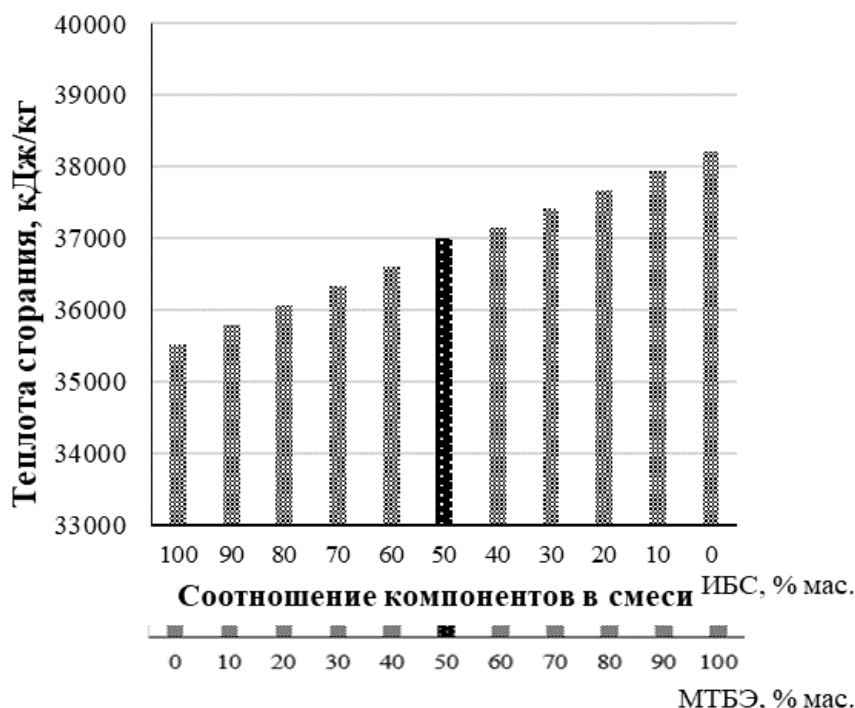


Рисунок 3.1.2 - Теплота сгорания от соотношения компонентов в составе смеси

С помощью расчётов по определению оптимального состава топлива с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в модели PIMS показана

возможность увеличения доли оксигенатов для АИ-92-К5 с 3.5 мас.% до 7.0 мас.%, для АИ-95-К5 с 7.0 мас.% до 13.0 мас.% (табл. 3.1.3).

Таблица 3.1.3 - Состав бензинов, полученных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС

№ п. п.	Наименование компонента	Содержание компонента в бензине, % масс.	
		марка АИ-92-К5	марка АИ-95-К5
Базовые компоненты			
1	Катализат риформинга	45.3	52.0
2	Изо-пентановая фракция	20.0	22.1
3	Бензин каталитического крекинга	2.2	1.2
4	Смесь фракций 70-95°С и изомеризат углеводородов С ₆	10.0	-
5	Компонент бензиновый высокооктановый (алкилат)	1.5	1.5
6	Фракция пентан-амиленовая	2.0	1.1
7	Фракция гексановая	9.0	7.0
8	Фракция бутан-бутиленовая отработанная	1.5	1.0
9	Фракция бутановая	1.5	1.1
10	МТБЭ:ИБС (50:50)	7.0	13.0

Известно, что введение с оксигенатами 2% кислорода в состав топлива, позволяет снизить содержание в отработанных газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов на 7-10%, улучшая, таким образом, экологические свойства моторных топлив [41]. Так как 1% смеси МТБЭ и ИБС (50:50) содержит 0.20 мас.% кислорода, увеличение ее содержания в составе бензинов АИ-92-К5 и

АИ 95-К5 позволило улучшить сгорание топлива и снизить содержание в отработанных газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов на 3.5% и на 6.0% соответственно. При этом наблюдается более равномерное распределение октановых чисел по фракциям. Так для бензина марки АИ-92-К5 – КРДС равен 0.96, для АИ-95-К5 – 0.90, по сравнению с таковыми 0.86, 0.83 и 0.90, 0.87 при применении индивидуальных оксигенатов МТБЭ и ИБС соответственно (рис. 3.1.3). Установлено, что смешение МТБЭ и ИБС обеспечивает смеси широкий температурный интервал кипения следствием чего является равномерное распределение детонационной стойкости по узким бензиновым фракциям.

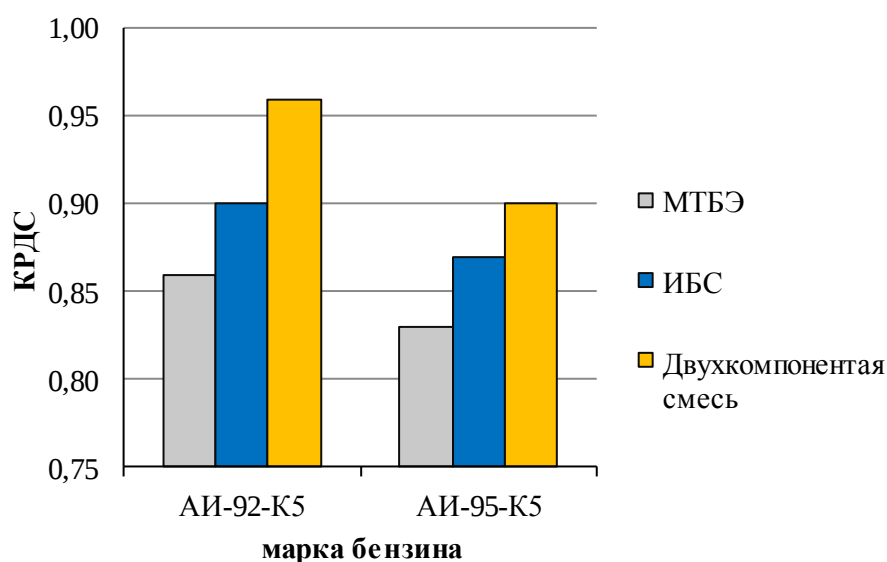


Рисунок 3.1.3 – Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям в товарных бензинах с добавлением индивидуальных оксигенатов и двухкомпонентной смеси

Результаты испытаний опытно-промышленных партий бензинов, приготовленных по рассчитанным рецептурам, подтвердили их соответствие требованиям Технологического регламента ТС 013/2011 и ГОСТ 32513-2013 для экологического класса 5 [4, 5] и квалификационных испытаний (дополнительных

методов оценки эксплуатационных характеристик - табл. 3.1.4, 3.1.5-Приложение).

Мониторинг в течение двух месяцев 2015 года физико-химических и химмотологических характеристик опытно-промышленных образцов бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в соотношении 50:50 показал отсутствие изменений в показателях качества автобензинов (табл. 3.1.6).

Таблица 3.1.6 – Основные эксплуатационные показатели качества бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5 приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси при хранении в летний период

Наименование показателя	АИ-92-К5			АИ-95-К5		
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 1	№ 2	№ 3
Плотность при температуре 15°C, кг/м ³	752.5	752.2	751.7	746.4	746.4	746.4
Октановое число по моторному методу	83.7	83.9	83.7	85.5	85.7	85.7
Октановое число по исследовательскому методу	92.4	92.6	92.4	95.2	95.1	95.0
Массовая доля кислорода, %	2.2	2.2	2.2	2.5	2.3	2.4
Объемная доля оксигенатов, %:						
- ИБС	2.8	2.8	2.5	6.6	6.6	6.6
- МТБЭ	1.9	1.9	1.8	5.6	5.5	5.3

Примечание: № 1 – исходная проба; № 2 – проба, спустя 1 месяц; № 3 – проба, спустя 2 месяца.

Эксплуатационные характеристики автобензина, полученного с вовлечением двухкомпонентной смеси, оценивали по результатам натурных испытаний, в результате которых отслеживалась работа двигателя и топливной системы автомобиля. Натурные испытания – это испытание объекта в условиях, соответствующих условиям его использования по прямому назначению с непосредственным оцениванием или контролем определяемых характеристик [99]. Для этого в течение двух летних месяцев были выделены автомобили, которые заправлялись только автомобильным бензином с вовлечением

двухкомпонентной смеси из специально отведенной топливораздаточной колонки. Ежедневно проводилась оценка технического состояния автомобилей. За весь период проведения натурных испытаний нарушений в работе двигателей (топливной системы) не выявлено (Акт испытания, см. приложение).

С целью подтверждения сохранения качества при перекачках и приемо-сдаточных операциях проводилась оценка топлива, полученного с вовлечением двухкомпонентной смеси, в процессе логистики от производителя к потребителю согласно программе мониторинга автобензинов АЗК/АЗС АО «Иркутскнефтепродукт». В течение шести месяцев проводился мониторинг качества автомобильных бензинов по следующим стадиям (табл. 3.1.7, рис. 3.1.4):



Подтверждено сохранение качества топлива на каждом этапе: увеличение окисляемости не происходит, индукционный период остается на том же уровне, содержание фактических смол увеличивается незначительно (с 8 до 11 мг/100см³ при норме не более 50 мг/100см³). На основе полученных данных в АО «АНХК» организовано производство новой присадки для выпуска импортозамещающей продукции.

Таблица 3.1.7 - Мониторинг октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) бензина марки АИ-95-К5.

Месяц	Место отбора				
	№1 - Резервуар АО "АНХК"	№2 - Ж/д цистерны ООО "Иркутск-терминал"	№3 - Резервуар ООО "Иркутск-терминал"	№4 - Бензовоз	№5 - Топливораздаточная колонка на АЗК/АЗС
06	95.2	95.8	95.7	95.8	95.8
07	95.2	95.6	95.5	95.5	95.7
08	95.2	95.7	95.2	95.7	95.0
09	95.3	95.3	95.4	95.0	95.5

продолжение таблицы 3.1.7

10	95.0	95.0	95.0	95.0	95.3
11	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
12	95.0	95.0	95.8	95.8	95.6

Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга не опускалось ниже значения нормы ГОСТа 32513-2013 [5] (Рис 3.1.4).

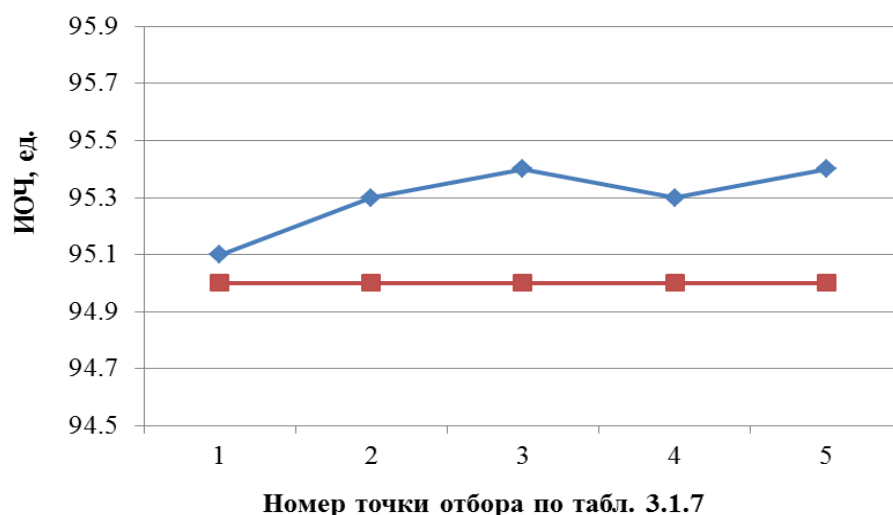


Рисунок 3.1.4 - Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга

Таким образом, при исследовании двухкомпонентной смеси доступных отечественных оксигенатов МТБЭ и ИБС, обнаружен синергетический эффект по октановому числу в диапазоне изменения содержания компонентов от 20 до 80 мас.%. В результате оптимизации и комплексного исследования найдено оптимальное соотношение оксигенатов, равное 50:50, позволившее обеспечить, наряду с проявлением синергетического эффекта по октановому числу (прирост 7.9 единиц), более равномерное распределение октановых чисел по фракциям и стабильность качественных характеристик при транспортировке и хранении товарного топлива. Снижение ДНП двухкомпонентной смеси по сравнению с индивидуальным МТБЭ позволило при составлении рецептур товарных автобензинов использовать ее в большем количестве, а значит улучшить сгорание топлива и уменьшить выбросы в окружающую среду.

На основании полученных данных разработана новая оксигенатная присадка к автомобильным бензинам, представляющая собой двухкомпонентную смесь МТБЭ и ИБС и способ ее получения [100-104].

С целью усиления и расширения спектра действия новой присадки на базе двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС были разработаны рецептуры с использованием монометиланилина (ММА) и антикоррозионной присадки DCI-11 (табл. 3.1.8).

Таблица 3.1.8 - Результаты испытаний модельной топливной смеси при добавлении к ней 10 об.% присадок различного компонентного состава

№	Компоненты присадки, мас.%				Увеличение октанового числа		Степень коррозии (балл)
	ИБС	МТБЭ	ММА	DCI-11	моторный метод	исследовательский метод	
1	20.0	80.0	нет	нет	6.0	7.8	2
2	80.0	20.0	нет	нет	6.6	8.0	
3	15.0	84.485	0.5	0.015	7.4	8.6	0
4	85.0	14.485	0.5	0.015	7.3	8.4	
5	20.0	79.685	0.3	0.015	7.4	8.6	0
6	80.0	19.685	0.3	0.015	7.0	8.2	
7	20.0	79.490	0.5	0.010	8.0	9.2	2
8	80.0	19.490	0.5	0.010	7.5	8.7	
9	20.0	79.485	0.5	0.015	8.0	9.2	0
10	30.0	69.485	0.5	0.015	7.8	9.0	
11	50.0	49.485	0.5	0.015	7.6	8.9	
12	80.0	19.485	0.5	0.015	7.5	8.7	

При этом количество вовлечения ММА в процессе компаундирования автобензинов не превысило чувствительности метода (на уровне следовых). Исследования и оптимизация в широком диапазоне содержания компонентов МТБЭ от 19.485 мас.% до 80.0 мас.%, ИБС от 80.0 мас.% до 20.0 мас.%, ММА от 0.3 до 0.5 мас.% и DCI-11 от 0.010 до 0.015 мас.% позволила усилить по сравнению с присадкой на базе двухкомпонентной смеси антидетонационные (на уровне 1 единицы октанового числа в зависимости от соотношения) и

антикоррозионные свойства (степень коррозии 0 баллов). На базе полученных данных предложена присадка комплексного действия и способ ее получения [105] (рис. 3.1.5).

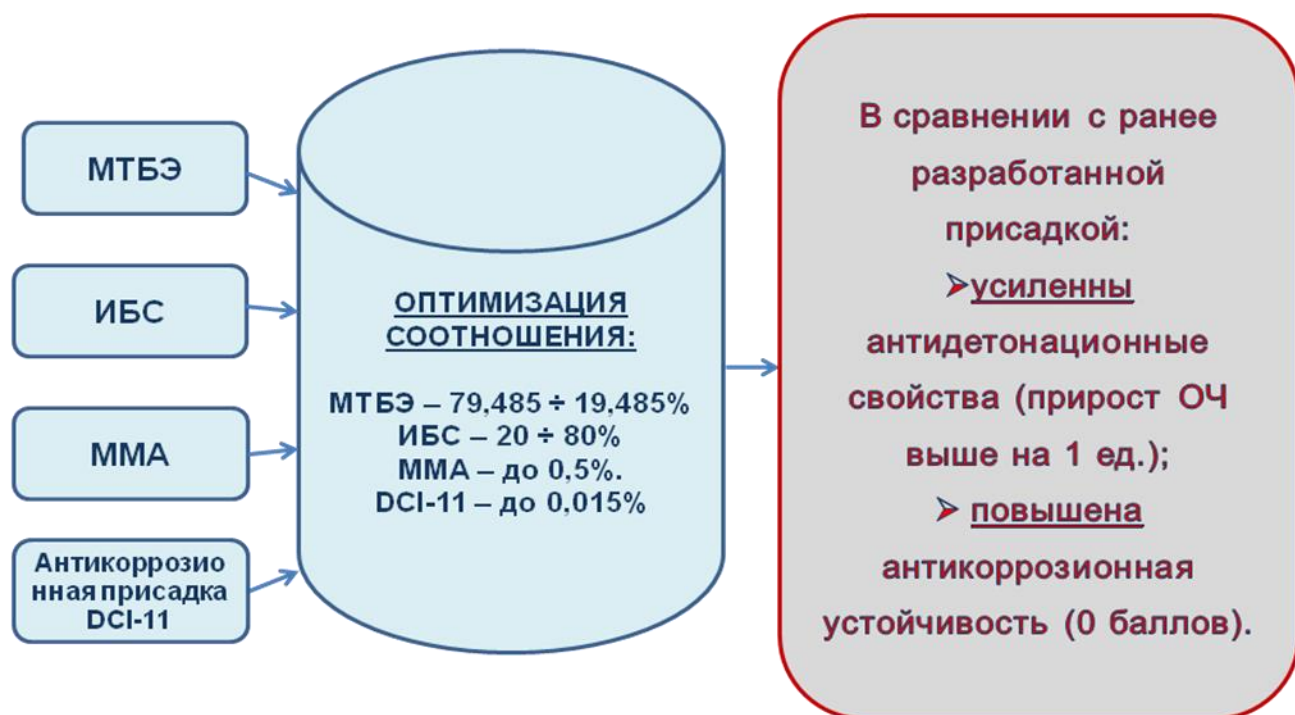


Рисунок 3.1.5 – Присадка комплексного действия

3.2 Химический и химмотологический анализ малотоннажных октаноповышающих добавок к моторным топливам

После запрета на применение ММА разработки многих ученых были направлены на создание композиций и производных ароматических аминов [27]. В настоящее время в розничной продаже имеется большое количество синтетических присадок и добавок к моторным топливам: антидетонационных, моющих, многофункциональных и др., улучшающих эксплуатационные характеристики топлива. При этом сведения о химическом составе добавок зачастую отсутствуют, либо имеют общий характер. Подобный маркетинговый ход не позволяет потребителю объективно оценить влияние добавки на химмотологические свойства топлива, систему двигателя автомобиля и окружающую среду.

До вступления в силу требований Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [4] для повышения октанового числа автомобильных бензинов использовались металлосодержащие антидетонаторы. Такие соединения как, тетраэтилсвинец (ТЭС), ферроцен и циклопентадиенилтрикарбонил марганца (ЦТМ) широко применялись в качестве антидетонаторов. Вместе с тем, использование добавок, содержащих железо, приводит к образованию в камере сгорания двигателя оксидов железа, которые, отлагаясь на электродах свечей зажигания (рисунок 3.2.1), снижают надежность их работы, а накапливаясь в моторном масле, вызывают повышенный износ деталей цилиндропоршневой группы. Марганецсодержащие антидетонаторы вызывают не только нарушения в работе свечей зажигания бензиновых двигателей вследствие замыкания электродов токопроводящим нагаром, но и снижают эффективность работы нейтрализаторов отработавших газов [25]. Присадка - ЦТМ

(метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца) не может использоваться в холодное время года, т.к. имеет высокую температуру застывания (1.5°C).



Рисунок 3.2.1 – Отложения железа на свече зажигания

В результате мониторинга рынка октаноповышающих добавок, были изучены состав, физико-химические свойства 20 образцов добавок и их влияние на химмотологические характеристики топлив. В качестве реперных при оценке отечественного малотоннажного рынка добавок для моторных топлив были выбраны - содержание металлов и «ароматики».

Для детального изучения были выбраны 4 добавки, которые являются наиболее известными и широко применяются автовладельцами. Данные элементного анализа подтверждают высокое содержание углеводородов в исследуемых образцах (таблица 3.2.1). В образце №1, в отличие от №2-3, содержится азот [106].

Таблица 3.2.1 - Данные элементного анализа исследуемых образцов.

Образец	Содержание элементов, %				
	С	Н	N	S	зола
1	85.23	11.65	3.12	отс.	отс.
2	83.96	11.78	отс.	отс.	отс.
3	86.29	13.57	отс.	отс.	отс.
4	85.11	13.67	отс.	отс.	1.22

Вместе с тем, метод элементного анализа не позволяет детектировать элементы и определять их содержание в минорных количествах (10^{-5} - 10^{-6} , %).

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой было проведено качественное и количественное определение содержания металлов во всех образцах (таблица 3.2.2). Установлено, что все добавки содержат марганец и железо. Свинец во всех образцах обнаружен в количествах менее 0,1 мг/кг. Лидером по содержанию металлов в ряду исследуемых добавок является образец №3. Наличие в моторных топливах всех идентифицированных нами в образцах 1-4 металлов запрещено согласно требованиям ГОСТ 32513 [5] и ТР ТС 013/2011 [4]. Несмотря на это, только производители образцов № 2 и 4 указали наличие металлоорганических соединений в их составе.

Таблица 3.2.2 - Содержание металлов в образцах

Номер образца	Состав образцов указанный производителем	Содержание металлов в образцах, мг/кг		
		Марганец	Железо	Свинец
1	Алифатические углеводороды, ароматические амины, металлоорганические соединения	26.1	1.3	менее 0.1
2	Дистилляты нефти, функциональные добавки, составляющие ноу-хау компании	33.3	0.3	менее 0.1
3	Трикарбонильный (метилциклопентадиенил) марганца, обессеренный тяжелый лигроин, авиакеросин, угольный гидрогенизированный растворитель, углеводороды,	115.3	1.8	менее 0.1

продолжение таблицы 3.2.2

	C ₁₀ -C ₁₃ , н-алканы, изоалканы, циклен, ароматизаторы			
4	Многофункциональная антидетонационная присадка, моющая присадка, ингибитор коррозии, средние дистилляты нефти	19	0.25	менее 0.1

Обычно, в октаноповышающих добавках металлы присутствуют в виде органических производных. И действительно в ИК спектрах всех исследуемых образцов имеются полосы поглощения, характерные для карбонильных комплексов переходных металлов: дублет в области 2040-1900 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям связи С-О. В низкочастотной области исследуемых спектров следует отметить наличие полос поглощения, которые можно отнести к колебаниям связей металл-углерод. Как и все полосы поглощения, лежащие в «области отпечатков пальцев» они трудны для интерпретации [107-109]. Углеводородная составляющая добавок представлена в ИК- спектрах полосами поглощения, лежащими в области валентных колебаний связи С-Н (алифатических) - 2800-3000 см⁻¹, и валентных колебаний связи С=С в сопряженных диенах 1500-1550 см⁻¹. ИК- спектр образца № 1 отличается от остальных наличием полосы поглощения в области 1650-1580 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям С=С в замещенном ароматическом кольце, а также дублетом полос поглощения 1380, 1320 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям С-N в ароматических аминах [108].

Согласно рекламе и инструкции по применению, опубликованным изготовителем, добавка должна обеспечивать прирост октанового числа топлива по исследовательскому методу (ИОЧ) на 4-6 единиц. Однако добавление к эталонной смеси (70 об.% изооктана и 30 об.% н-гептана) максимального

количества добавки (согласно инструкции изготовителя) не всегда приводит к ожидаемому результату. Для образцов добавок № 2-4 прирост ИОЧ составил 3.0 единиц, исключение составляет образец № 1 (таблица 3.2.3).

Таблица 3.2.3 Прирост октанового числа по исследовательскому методу, обусловленный добавкой к эталонной смеси образцов, в количестве согласно рекомендации по их применению.

Наименование показателя	Образец добавки			
	1	2	3	4
Количество добавки, об.%	8.0	8.0	3.0	8.0
Прирост ИОЧ, ед.	4.3	3.0	3.0	3.0

В продолжение наших исследований была проведена оценка антидетонационных свойств исследуемых добавок при добавлении (количество в об.% приведено в таблице 3.2.3) их в товарный бензин неэтилированный марки АИ-92-К5 по ГОСТ 32513 [5] (см. рис. 3.2.2). Для всех образцов прирост ОЧ не соответствует заявленным характеристикам производителя.

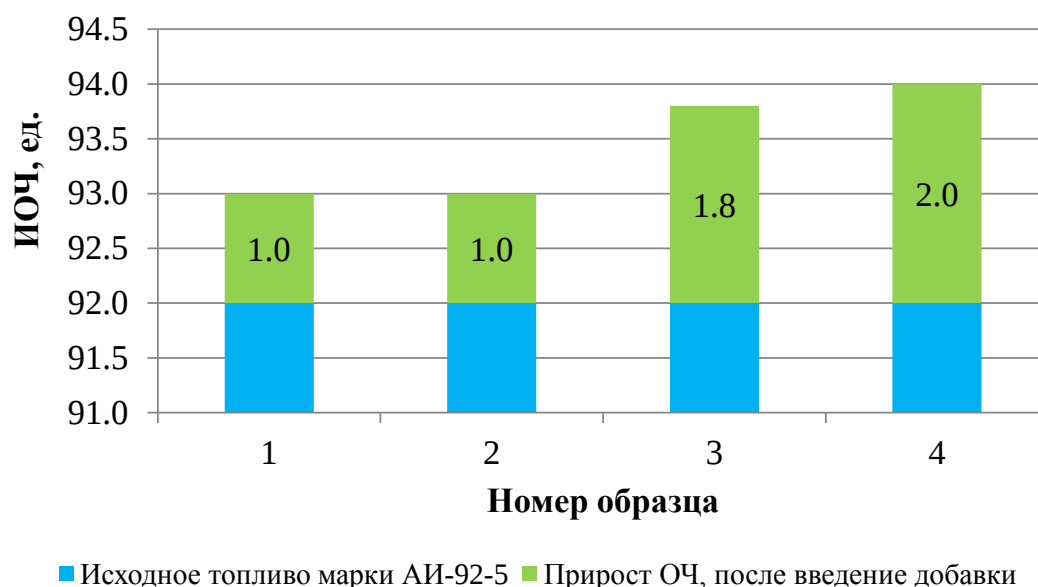


Рисунок 3.2.2 - Значение ИОЧ товарного бензина неэтилированного марки АИ-92-К5 до и после введения добавок (количество приведено в табл. 3.2.3)

Важным показателем для топлив является их химическая стабильность [110]. Нами показано, что через два дня после приготовления в бензине неэтилированном марки АИ-92-К5 с добавлением образца №2 образовался осадок (см. рис. 3.2.3). После перемешивания бензин приобрел темно-коричневую окраску (см. рис. 3.2.4).

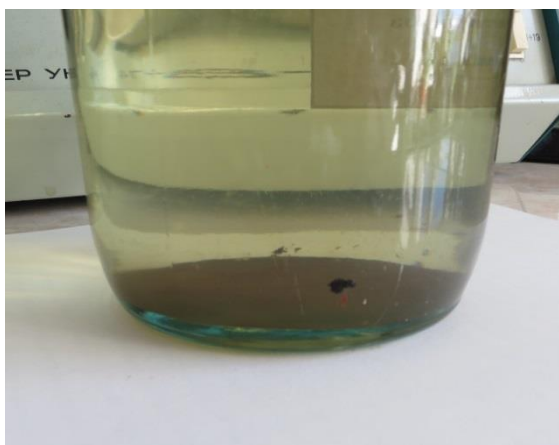


Рисунок 3.2.3 - Бензин марки АИ-92-К5 с добавлением образца №2



Рисунок 3.2.4 - Бензин марки АИ-92-К5 с добавлением образца №2, после перемешивания

Исследование образцов топлив с добавками на соответствие требованиям ГОСТ 32513 [5] показали незначительное увеличение объемной доли ароматических углеводородов и значительное содержание металлов марганца и железа, что закономерно, так как содержание добавки составляет от 3.0 до 8.0 об.% (таблица 3.2.4 - Приложение).

Автовладелец должен понимать, что добавляя «усилитель» моторного топлива (средняя стоимость 1 флакона добавки 300-500 руб.) в бензин марки АИ-92-К5 он НЕ получит топливо с октановым числом 95. Более того он может нанести непоправимый вред своему автомобилю и окружающей среде, при этом затратит средств больше приблизительно в 8 раз, чем в случае заправки топливом высокого качества - марки АИ-95-К5. Необходимо ориентироваться на продукцию крупных производителей, вкладывающих немалые инвестиции в

производство качественной и соответствующей экологическим требованиям продукции.

Анализ применяемых синтетических присадок показал, что они не всегда соответствуют заявленным характеристикам производителя и содержат в своем составе «запрещенные» металлы, что делает актуальным поиск новых классов соединений, обладающих антидетонационными свойствами.

3.3 Арилбутилацетали – новый тип оксигенатных добавок к моторным топливам

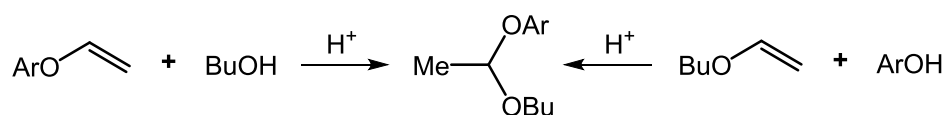
Во всем мире для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является использование оксигенатов. В главе 1 описаны наиболее распространенные оксигенаты спирты, простые и сложные эфиры. Кроме них применение нашли ацетали [77, 78].

С целью поиска новых кислородсодержащих соединений, приемлемых в качестве антидетонационных добавок к моторному топливу, нами были синтезированы арилбутилацетали и проведена оценка их влияния на изменение детонационной стойкости моторных топлив [111].

Среди известных методов получения ацеталей особого внимания заслуживает атом-экономная реакция электрофильного присоединения ОН-реагентов к виниловым эфирам [112]. Этот метод универсален. Варьируя заместители в виниловом эфире и протогенном реагенте, можно получать разнообразные и часто труднодоступные иными путями симметричные и несимметричные ацетали ацетальдегида.

Арилбутилацетали могут быть получены:

- из бутиловых спиртов и арилвиниловых эфиров;
- из бутилвиниловых эфиров и фенолов.



Первая реакция вследствие пониженной электронной плотности двойной связи арилвиниловых эфиров требует жестких условий. Эксперименты показали, что в присутствии 0.5 % мол. трифторуксусной кислоты $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (60°C , 4 ч) *n*-BuOH не присоединяется к винилфениловому эфиру. В спектре ЯМР ^1H не было зафиксировано образование ацетала **3в** даже в следовых количествах. Более

жесткие условия реакции (10 % мол. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 60°C , 8 ч) приводят к побочным процессам, таким как диспропорционирование несимметричного ацетала **3в** и теломеризация арилвинилового эфира, что в итоге снижает выход целевого продукта. Вследствие этого, наработка образцов ацеталей **3** для исследования в качестве добавки к моторным топливам осуществлялась альтернативной реакцией бутилвиниловых эфиров **1а,б** с фенолами **2а,б**.

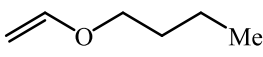
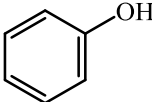
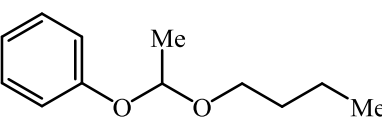
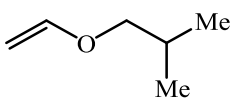
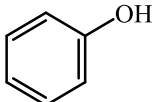
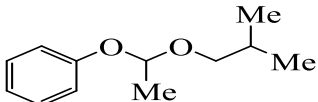
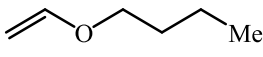
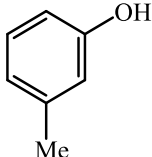
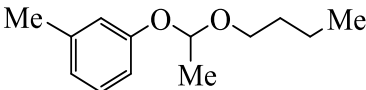
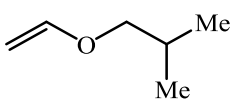
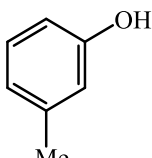
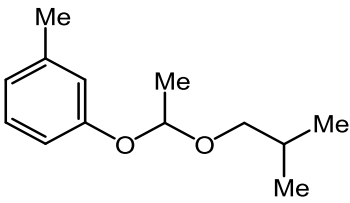
Бутилвиниловые эфиры реагируют с фенолами значительно легче и селективнее. В стандартных условиях (комнатная температура, эквимольное соотношение реагентов, 0.3-0.6 % мол. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) *n*-бутил- **1а** и изобутилвиниловый **1б** эфиры взаимодействуют с фенолом **2а** и *m*-крезолом **2б**, образуя соответствующие арилбутилацетали **3а-г** с количественным выходом (см. таблица 3.3.1).

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ИК спектроскопии по исчезновению полос поглощения ОН-группы фенолов **2** (в области 3400 см^{-1}) и винилоксигруппы эфиров **1** ($3119, 1639, 1612, 1204\text{ см}^{-1}$) в реакционных смесях. Строение и состав синтезированных ацеталей (**3а-г**) были доказаны методами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и элементного анализа. Так в спектрах ЯМР ^1H ацеталей (**3а-г**) имеются мультиплеты протонов фенильной (7.30 (2H, Ph), 7.02 (3H, Ph) м.д.), квартет протонов ацетальной (5.4 м.д) и сигналы протонов алкокси- (3.50 м.д.) и алкильных групп. Наличие только одного квартета протонов метиленовой ($\delta \sim 5.4$ м. д.) и дублета метильной ($\delta \sim 1.5$ м.д.) групп ацетального фрагмента в спектрах ЯМР ^1H свидетельствует об отсутствии диспропорционирования аддуктов в условиях синтеза. В спектрах ЯМР ^{13}C ацеталей (**3а-г**) наряду с сигналами алифатических (13- 31м.д.) и ароматических (120-150 м.д.) атомов углерода присутствуют сигналы атомов углерода ацетальной (99 м.д. ОСНО) и метиленоксигрупп (65.5 м.д. (OCH_2)). Отнесение сигналов подтверждается спектрами ЯМР ^{13}C , снятыми без развязки от протонов.

Синтезированные алкиларилацетали **3а-г** - бесцветные подвижные жидкости с приятным запахом, хорошо растворяются в углеводородах, образуют с бензином гомогенные растворы. Плотность этих соединений ($0.95\text{-}0.97\text{ г/см}^3$)

практически не зависит от строения алкильной и арильной части и близка к плотности арилвиниловых эфиров. Температура кипения составляет 250-270°C, что выше, чем для соответствующих арилвиниловых эфиров. Ожидается, что концентрация кислорода 15.3-16.5% (в бутиловых спиртах 21.6%) будет способствовать уменьшению содержания оксидов и вредных веществ в выхлопных газах (таблица 3.3.1).

Таблица 3.3.1 - Синтез алкилфенильных ацеталей

Виниловый эфир	Фенол	Алкиларилацеталь	Выход 3 (%)
 1a	 2a	 3a	98
 1б	 2a	 3б	99
 1a	 2б	 3в	99
 1б	 2б	 3г	97

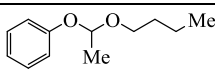
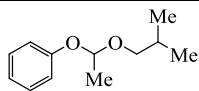
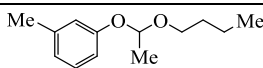
Оценка влияния синтезированных ацеталей **3а-г** на изменение ОЧ проводилась на модельной системе *n*-гептан – изооктан в соотношении 3:7 (ОЧ

70) и базовом топливе, в качестве которого был выбран бензин неэтилированный марки АИ-92-К5 производства АО «АНХК». Данная марка топлива является наиболее распространённой в России [113].

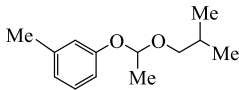
Испытания на стандартной установке показали, что введение ацеталей **3а-г** (3.0 мас.%) в модельную топливную смесь обеспечивает прирост октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) на 1.0-1.2 ед. (таблица 3.3.2).

Все синтезированные ацетали обладают достаточно высокими ИОЧ смешения 103.3-110.0, (близкими по значению к ИОЧ этанола). Хотя спирт обладает хорошими эксплуатационными и экологическим показателями, его широкое применение ограничивается отсутствием фазовой стабильности и высокими акцизами на спиртосодержащую продукцию. Широко применяемый в России при производстве высокооктановых бензинов метил-*трет*-бутиловый эфир имеет ИОЧ равное 118, однако в настоящее время он запрещен к использованию во многих странах из-за токсичности и экологической опасности [114].

Таблица 3.3.2 -ИОЧ смешения ацеталей 3 (3 мас.%) в модельной топливной смеси^а

Добавка	ИОЧ, ед.	Прирост ИОЧ, ед.	ИОЧ смешения, ед.
Без добавки	70.0	-	70.0
 3а	71.0	1,0	103.3
 3б	71.1	1.1	106.7
 3в	71.0	1.0	103.3

продолжение таблицы 3.3.2

 3г	71.2	1.2	110.0
--	------	-----	-------

Примечание: Представленные в таблице 3.5.6 значения ОЧ получены по результатам трех измерений.

Антидетонационные свойства исследуемых добавок (по показателю повышения ИОЧ) убывают в ряду: **3г** > **3б** > **3а** = **3в**.

Как и для большинства антидетонаторов различных классов, эффективность добавок ацеталей **3а-г** к бензину с высоким ИОЧ (90.3) ниже, чем к низкооктановой базовой смеси: при добавке 3 мас.% прирост ИОЧ составил 0.1 – 0.3 ед. (таблица 3.3.3).

Таблица 3.3.3 -ИОЧ смешения ацеталей 3 (3 мас.%) в базовом бензине АИ-92-К5^а

Добавка	ИОЧ, ед.	Прирост ИОЧ, ед.	ИОЧ смешения, ед.
Без добавки	90.3	-	-
3а	90.4	0.1	93.3
3б	90.5	0.2	96.7
3в	90.4	0.1	93.3
3г	90.6	0.3	100.0

Примечание: Представленные в таблице 3.3.3 значения ОЧ получены по результатам трех измерений.

В процессе приготовления автобензинов компаундированием различных компонентов определяющая роль отводится октановым числам смешения, которые отличаются от взвешенной суммы октановых чисел отдельных компонентов [115]. ИОЧ смешения ацеталей составляет 93.3–100.0 ед. Использование соединения **3г** в качестве добавки в количестве 10% позволило повысить октановое число топлива на 3 единицы. Наблюдаемые для модельной

топливной смеси закономерности прироста ИОЧ в зависти от строения вводимой добавки сохраняются и в бензине. Эффективность антидетонационной добавки зависит от алкоксильного радикала: ОЧ смешения ацеталей **3б,г** с разветвленным изобутоксильным радикалом выше значений линейных бутоксипроизводных **3а,в** на 3.4-6.7 ед., при этом метильный заместитель в феноксирадикале проявляет синергетический октаноповышающий эффект. Для бутоксипроизводных ИОЧ не зависит от строения ароматического радикала.

Предложены новые кислородсодержащие добавки - арилбутилацетали-аддукты бутилвиниловых эфиров и фенолов, улучшающие эксплуатационные и экологические характеристики моторных топлив. Установлено, что их эффективность зависит от строения алкоксильного радикала в молекуле арилбутилацетала, и повышается с увеличением разветвленности заместителя [111].

Исследованные арилбутилацетали обладают высокими значениями ИОЧ и как следствие, их добавление в топливо позволяет повысить октановое число (в количестве 10 % на 3 единицы). Кроме того они являются доступными, малотоксичными, перспективными добавками к автомобильному бензину, повышающими детонационную стойкость, энергоэффективность и фазовую стабильность топлив.

3.4 Компонент автомобильного бензинов на базе побочного продукта производства бутиловых спиртов

Разработка компонентов автомобильных бензинов на базе побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии является новым подходом к расширению сырьевой базы, увеличению производства и снижению себестоимости топлива. В работах [97, 116-119] приведены сведения о применении бутиловых спиртов в качестве добавок к моторным топливам. Одним из побочных продуктов производства бутиловых спиртов является легкокипящий дистиллят фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЛДБС). До наших исследований изучение состава, поиск методов повышения фазовой стабильности и оптимизация способов обезвоживания ЛДБС, с целью получения на его основе компонента автобензинов, не проводились. ЛДБС в своем составе содержит значительное количество воды, попадание которой в моторные топлива недопустимо. Избыточная влага в бензинах приводит к расслоению товарного топлива, снижению детонационной стойкости бензинов за счет растворения в водной фазе оксигенатов, повышению коррозионной активности топлив, усложнению процесса эксплуатации автомобилей при отрицательных температурах вследствие помутнения топлива и замерзания избыточной воды в топливной системе. Следовательно, прямое вовлечение ЛДБС в состав товарных автомобильных бензинов без предварительной стадии обезвоживания невозможно.

Вместе с тем, ЛДБС это сложная смесь углеводородов и воды, поэтому вовлечение данного продукта в любой процесс компаундирования требует предподготовки, связанной с выделением органической составляющей.

В связи с этим, разработка способа получения нового компонента моторных топлив на базе легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов с целью расширения сырьевой базы оксигенатов для производства автомобильных бензинов является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования был выбран образец ЛДБС с содержанием воды 4.6 мас.%, отобранный на территории производства бутиловых спиртов АО «АНХК».

Методами ГЖХ и кулонометрического титрования установлено, что ЛДБС это сложная многокомпонентная смесь углеводородов и воды, состава (мас.%): ди(изо-бутиловый) эфир 1.6, изобутилформиат 11.9, ди(н-бутиловый) эфир 27.7, изо-бутиловый спирт 48.0, н-бутиловый спирт 1.3, пентан-гексановая фракция 0.1, изо-маслянный альдегид 0.1, масляный альдегид 0.1, вода 4.6. Найденный состав позволяет рассматривать ЛДБС как перспективный компонент автобензинов, однако наличие воды делает обязательной стадию обезвоживания.

С целью разработки эффективного способа предподготовки (обезвоживания) ЛДБС нами были исследована применимость двух подходов: ректификации с отгоном воды в виде азеотропной смеси (вариант I) и экстрагирования углеводородов из ЛДБС селективным растворителем (вариант II).

В ходе изучения варианта I установлено, что технологические характеристики аппарата М-690 (рисунок 3.4.1) и заданный режим (см. гл. 2 материалы и методы) позволяют удалить из основного продукта (ЛДБС) до 22% водно-органической смеси, содержащей в своем составе 18.1 мас.% воды. В кубе остается ЛДБС с содержанием воды 0.1 мас.%. Вместе с тем, наличие в водно-органическом отгоне низкомолекулярных эфиров и спиртов (таблица 3.4.1) ограничивает применение метода ректификации для обезвоживания ЛДБС, т.к. его реализация требует дополнительных капитальных затрат на очистные сооружения [120-121].

Таблица 3.4.1 – Состав ЛДБС, мас.%

№. п.п.	Наименование компонента	ЛДБС до ректификации	ЛДБС после отгона воды	Водно- органический отгон
1	Ди (изо-бутиловый) эфир	1.6	0.7	6.5
2	Эфиры муравьиной кислоты (изобутилформиат)	11.9	8.4	16.6
3	Дибутиловый эфир	27.7	36.1	7.2
	Сумма эфиров	41.2	45.2	30.3
4	изо-бутиловый спирт	48.0	47.4	50.2
5	н-бутиловый спирт	1.3	1.6	0.2
6	Вода	4.6	0.1	18.1
7	пентан-гексановая фракция	0.1	менее 0.1	0.1
8	изо-маслянный альдегид	менее 0.1	менее 0.1	менее 0.1
9	масляный альдегид	0.1	менее 0.1	0.3
10	неидентифицированные органические соединения	4.6	5.6	0.7
11	Высококипящие углеводороды	0.1	0.1	0.1

Примечание - содержание органических компонентов (№ 1-5 и 7-11) определено методом ГЖХ, воды (№ 6) – кулонометрическим титрованием



Рисунок 3.4.1 – Внешний вид аппарата М-690

Эффективность обезвоживания ЛДБС методом экстракции (вариант II) была теоретически обоснована на основании результатов расчета фазового равновесия модельной системы: элюент – ЛДБС – вода с использованием ПО Aspen Hysys 10v на базе модели фазового равновесия Non-Random Two Liquid (NRTL). Данная модель позволяет выполнять расчеты фазового равновесия как в системах пар-жидкость, так и жидкость-жидкость. Для расчетов использовались коэффициенты бинарного взаимодействия, учитывающие отклонения между взаимодействием компонентов друг с другом в реальных смесях с параметрами, полученными для идеальных растворов. Значения коэффициентов бинарного взаимодействия для рассматриваемых компонентов входили в состав базы данных ПО Aspen Hysys 10v, что позволило без дополнительных исследований

выполнить расчеты фазового равновесия в рассмотренной системе во всем диапазоне концентраций. Результаты выполненных расчетов представлены в виде треугольной диаграммы Гиббса (рис. 3.4.2). Установлено оптимальное соотношение ЛДБС к экстрагенту (гексан) равное 1:9, при котором содержание воды в органической фазе не превышает 0.01%. Сравнение результатов расчетов (NRTL) для различных элюентов - толуола и н-гексана показало, что насыщенный углеводород более эффективен по сравнению с ароматическим. Только 15-кратный избыток толуола по отношению к ЛДБС позволяет достичь 0.01% содержания воды в бинарной смеси элюент-ЛДБС.

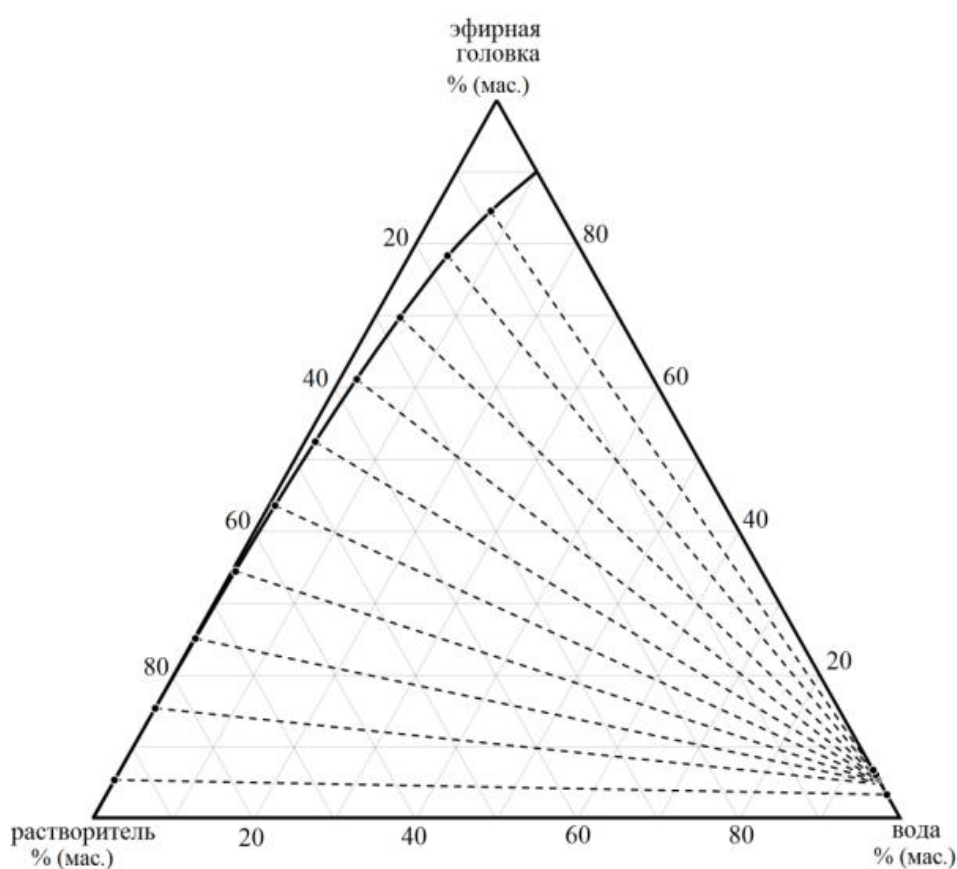


Рисунок 3.4.2 - Результаты расчета фазового равновесия для системы растворитель – эфирная головка–вода при температуре 20°C.

С другой стороны, растворимость воды в циклогексане (69 ppm) и гексане (88 ppm) ~ в 4 раз ниже, чем в толуоле (275 ppm), что способствует бóльшей фазовой стабильности двухкомпонентных углеводородных смесей на основе алифатических элюентов (таблица 3.4.2) [122].

Таблица 3.4.2 – Расчет растворимости в углеводородах

Наименование	a1	a2	a3	Температура, °C	Температура, °C	Растворимость воды, мол.дол.	Молекулярная масса, кг/кмоль	Растворимость воды, ppm
н-гексан	-3.44	-1306	4.82E-03	20	527.67	0.00042140	86	88.2
циклогексан	-3.61	-1263	4.78E-03	20	527.67	0.00032558	84	69.7
бензол	-0.88	-1591	1.98E-03	20	527.67	0.00140489	92	275.1

Данные расчетов фазового равновесия с использованием модели NRTL подтверждаются и хорошо согласуются с экспериментом. В качестве экстрагентов для ЛДБС были выбраны три низкомаржинальных побочных продукта нефтепереработки (табл. 3.4.3):

1 – гексановая фракция (26-80°C) процесса изомеризации легкого прямогонного бензина

2 – прямогонная бензиновая фракция (70-95°C);

3 – гидроочищенная фракция (130–220°C) бензина каталитического крекинга

Таблица 3.4.3 - Углеводородный состав экстрагентов

№	Углеводородный состав, мас.%					
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены	всего алканов
1	23.04	59.13	Менее 0.05	17.64	0.182	82.17
2	34.579	27.535	0.042	35.923	1.92	62.11
3	7.667	28.398	1.04	12.334	50.408	36.07

Исходную ЛДБС, содержащую 4.6 мас.% воды, экстрагировали вышеназванными растворителями в массовом соотношении 1:9 (ЛДБС: экстрагент) и затем сепарировали водный слой методом отстаивания при температуре 20°C. Об окончании разделения слоев судили по визуальному исчезновению помутнения верхнего слоя. Органический слой анализировался на

содержание остаточной влаги кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера (табл. 3.4.4)

Таблица 3.4.4 – Результаты определения содержания воды

Экстрагент	$\omega_{\text{воды}}$ (содержание воды), мг/кг		
	В исходном экстрагенте	В смеси ЛДБС : экстрагент, в момент приготовления	В органическом слое после сепарации
(I)	16	1200	20.0
(II)	44	1940	555.5
(III)	27	1800	670.0

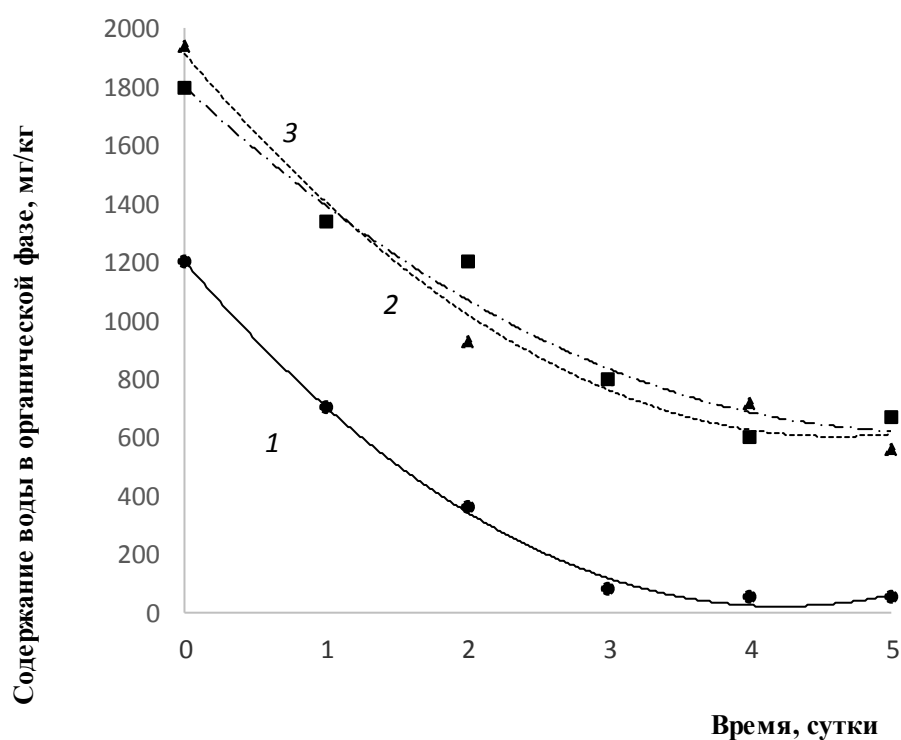


Рисунок 3.4.3 – Эффективность экстракции

Установлено, что гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина (1, рис.3.4.3) уже на 4 суток снижает содержание воды в ЛДБС до 0.01% и является наиболее эффективным экстрагентом по сравнению с

бензиновыми фракциями (экстрагенты 2 и 3, рис.3.4.3), что хорошо коррелирует с соотношением содержания алифатических углеводородов в экстрагентах (1:2:3 = 1:0.8:0.5, табл. 3.4.3). Следует отметить, что в процессе экстракции углеводороды в водную фазу не переходят, количество водной фазы после сепарации не превышает таковое в исходном ЛДБС. Поэтому образующаяся водная фаза для своей утилизации не требует дополнительных очистных сооружений и может быть направлена в общую систему сточных вод предприятия [123].

Эксперимент сравнения по добавке в базовое топливо 8 мас.% изо-бутанола и 8 мас.% экстракта ЛДБС в гексановой фракции, показал, что фазовая стабильность последнего компонента в бензине превышает таковую для изо-бутанола в 9 раз (табл. 3.4.5).

Таблица 3.4.5 Результаты эксперимента сравнения фазовой стабильности топлив с вовлечением ИБС и экстракта ЛДБС в 1

Наименование	Состав образца сравнения с ИБС, г	Состав образца с вовлечением экстракта ЛДБС в 1, г
Базовое топливо	81.922	81.912
<i>ИБС</i>	8.0023	-
<i>Экстракт ЛДБС в гексановой фракции</i>		7.975
H ₂ O (исходное количество)	9.9532	9.9717
H ₂ O (после испытаний)	6.5393	9.5722
% поглощения воды базовым топливом	34.30	4.01

Установлено, что экстракт ЛДБС в гексановой фракции (1) обладает высокой фазовой стабильностью и низким сродством к воде, содержит в своем составе оксигенат и смесь углеводородов с высоким содержанием изо-алканов (59.13%, см. табл. 3.4.3) и может рассматриваться как новый компонент автобензинов.

Изучено влияние природы растворителя на эффективность экстракции и установлено, что углеводороды алифатического ряда обладают лучшим сродством к ЛДБС по сравнению с ароматическими углеводородами, а также

повышают фазовую стабильность топлива при добавлении в него экстракта на основе алифатических элюентов.

На основании расчета и оптимизация состава¹ бензина неэтилированного марки АИ-92-К5 с вовлечением нового компонента на основе ЛДБС найдено количество добавки равное 8 мас.%. Для полученного компонента автомобильных бензинов определили важные эксплуатационные характеристики: октановое число по исследовательскому (ИОЧ), моторному методам (МОЧ) и коррозионную активность (таблица 3.4.6) [103]. Экспериментально показано, что топливо, полученное по данной рецептуре, соответствует требованиям нормативных документов. При этом себестоимость топлива значительно снижается. Экономический эффект¹ при производстве 550 тыс. тонн в год бензина АИ-92-К5 с вовлечением 30,0 тыс. тонн нового компонента составит около 13 млн. руб. в год и может рассматриваться, как способ увеличения маржинальности продукции.

Таблица 3.4.6 - Результаты оценки коррозионной активности и детонационной стойкости (ИОЧ/МОЧ) исследуемых образцов

№	Состав лабораторного образца	Визуальное обследование	Степень коррозии (балл)	ИОЧ / МОЧ
1	ЛДБС	Пятна и потускнения занимают более 5% площади поверхности стержня	3	85.2 / 77.4
2	Гексановая фракция	Пятна и потускнения занимают не более 5% площади поверхности стержня	2	77.0 / 74.6

¹ Расчеты выполнены с использованием ПО Aspen PIMS

продолжение таблицы 3.4.6

3	Гексановая фракция + 10 об.% ЛДБС, после отделения воды (новый компонент на основе ЛДБС)	Пятна и потускнения занимают не более 5% площади поверхности стержня	2	77.8 / 74.9
4	Бензин неэтилированный марки АИ-92-К5+ 8 мас.% нового компонента на основе ЛДБС	Отсутствуют видимые следы коррозии в виде пятен и точек	0	92.0 / 84.1

Для масштабирования процесса получения нового компонента автомобильных бензинов были проведены лабораторные испытания по определению скорости осаждения воды и расчёт сепарационного аппарата.

Для оценки эффективности процесса отстаивания были проведены испытания, необходимые для определения скорости осаждения воды. В опытах использовалась смесь ЛДБС (10 об.%) и гексановой фракции (90 об.%). После смешения компонентов в мерном цилиндре вследствие образования дисперсной водной фазы происходило помутнение смеси. По прошествии некоторого времени в верхней части цилиндра можно было наблюдать образование чистого органического слоя. По скорости перемещения нижней границы этого слоя по высоте цилиндра можно было судить о скорости осаждения капель дисперсной воды. Результаты полученных измерений представлены в таблице 3.4.5.

Таблица 3.4.5 - Результаты испытаний по гравитационному осаждению водной фазы

L-длина пройденного отрезка, м	t - продолжите льность движения на отрезке, с	t _{общая} , с	L _{общий} - общий пройден ный путь, м	v - скорость осаждения, мкм/с
0.0161	1860	1860	0.0161	8.66
0.0242	2520	4380	0.0403	9.60
0.0161	1740	6120	0.0564	9.25
0.0081	2040	8160	0.0645	3.97
v _{средняя} = 8.0 мкм/с				

На основании проведенных исследований для выполнения оценочных расчетов технологического оборудования была принята скорость гравитационного осаждения дисперсной воды равная 8.0 мкм/с. Исходные расходы потоков для расчета аппарата представлены в таблице 3.4.6.

Таблица 3.4.6 - Материальный баланс процесса

Входящие потоки		Исходящие потоки	
Поток	D - расход, кг/ч	Поток	D, кг/ч
ЛДБС	333.3	Компонент автобензина	2686.9
- в том числе вода (5 мас. %)	16.7	- в том числе ЛДБС (10 мас.%)	316.6
гексановая фракция	2370.3	вода	16.7
Итого	2703.6	Итого	2703.6

В таблице 3.4.7 приведены основные физико-химические свойства потоков.

Таблица 3.4.7 - Свойства потоков

Свойство	ЛДБС	Гексановая фракция	Вода	Компонент автобензина
ρ - плотность, кг/м ³	788.1	656.3	1000	669.5
η - вязкость, Па·с	$1.566 \cdot 10^{-3}$	$0.2938 \cdot 10^{-3}$	$0.9227 \cdot 10^{-3}$	$0.3268 \cdot 10^{-3}$

Исходя из измеренной в ходе испытаний скорости осаждения, определили характерный диаметр каплей воды $d=3.8 \cdot 10^{-6}$ м. Так как число Рейнольдса меньше 2 ($Re=6.24 \cdot 10^{-5}$) жидкость имеет ламинарный режим течения. Требуемая поверхность осаждения составляет 181 м² [124].

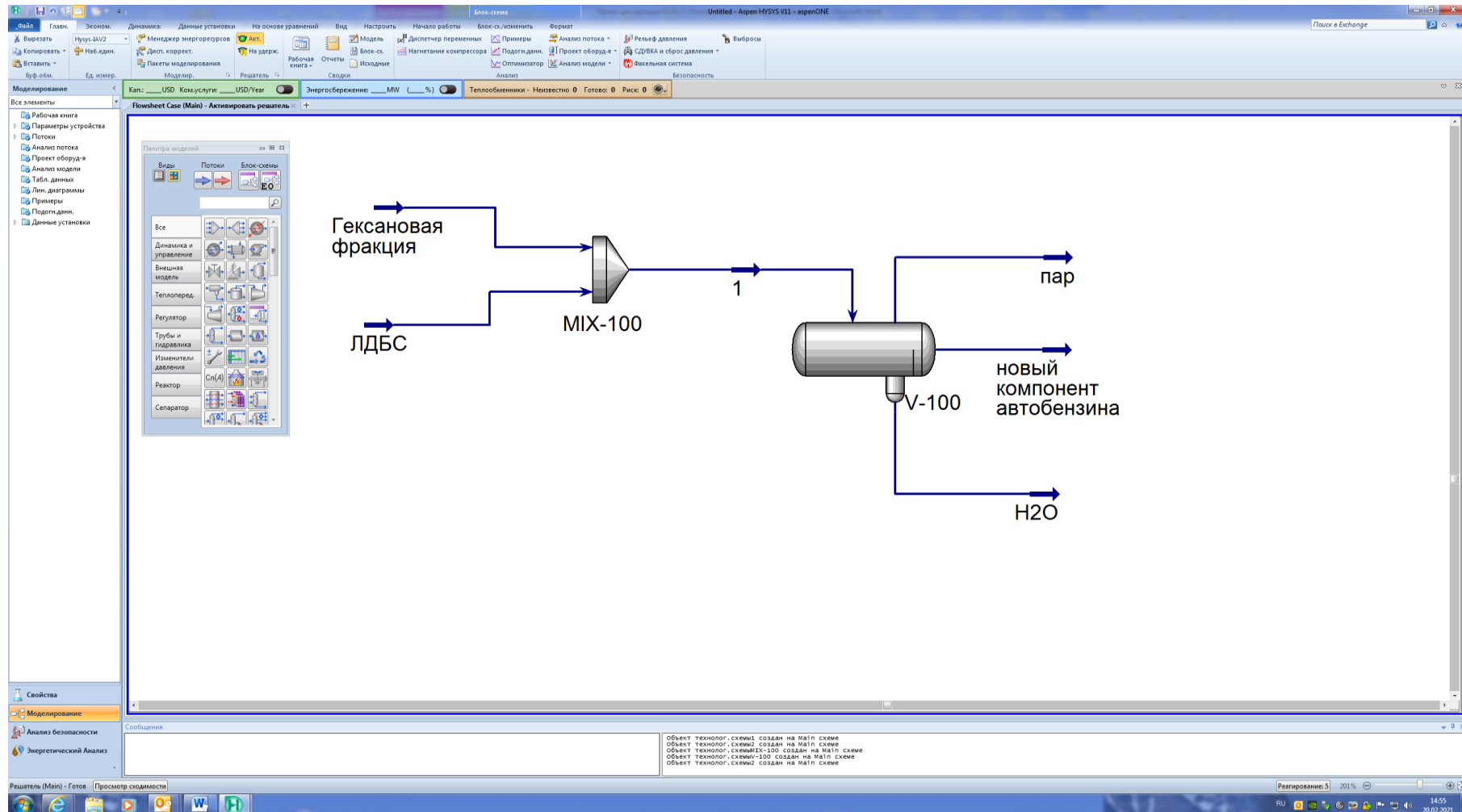
Расчеты показали, что для обеспечения требуемой производительности по обезвоживанию ЛДБС с применением гравитационного осаждения необходима отстойная емкость значительных размеров. Расчётный условный диаметр поверхности осаждения равен 15.1 м., уменьшение размеров требуемого аппарата возможно за счет установки коалесцирующих устройств, которые поспособствуют укрупнению каплей дисперсной воды и, как следствие, увеличению скорости осаждения. В качестве другого способа увеличения скорости осаждения может быть рассмотрен процесс обезвоживания под действием центробежных сил в гидроциклонах или центрифуге.

Наиболее просто в аппаратном исполнении проводить процесс экстракции ЛДБС путем смешения ее с экстрагентом в трубах с помощью стандартного поточного смесителя. Процесс отстаивания образовавшейся водной фазы при этом рекомендуется выполнять в двухфазном сепараторе для разделения эмульсий [124].

На базе полученных расчетов разработана принципиальная технологическая схема получения нового компонента бензинов, заключающаяся в экстракции

ЛДБС гексановой фракцией процесса изомеризации легкого прямогонного бензина в соотношении (1:9) и последующем отделении воды. В качестве исходной смеси в аппарат непрерывно подаётся смесь гексановой фракции и ЛДБС. Сверху сепаратора через центральную трубу отводится смесь гексановой фракции и обезвоженный ЛДБС – компонент автомобильного бензина. Снизу удаляется водная фаза. К достоинствам данного аппарата можно отнести отсутствие движущихся частей и простоту обслуживания (рисунок 3.4.4).

Технологические расчеты основного и вспомогательного оборудования выполнены с помощью ПО Aspen Hysys v.10.



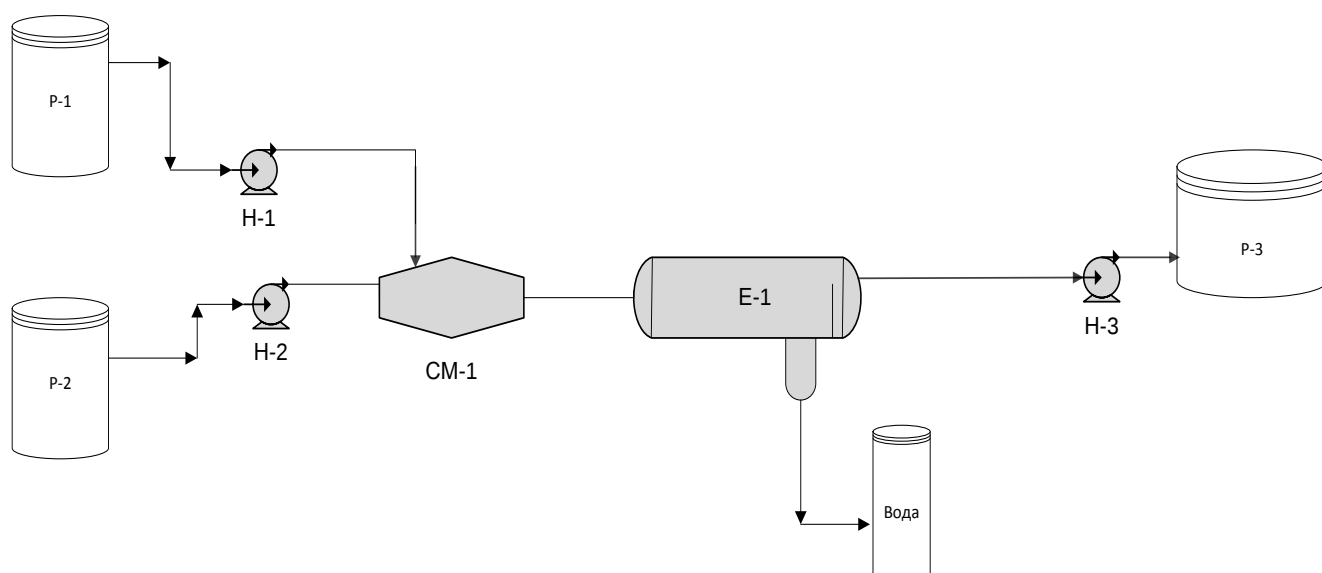


Рисунок 3.4.4 - Принципиальная технологическая схема подготовки ЛДБС: Р-1 – резервуар для ЛДБС, Р-2 – резервуар для гексановой фракции, Р-3 – резервуар для хранения нового компонента автомобильных бензинов, Е-1 – двухфазный сепаратор, СМ-1 – смеситель, Н-1, 2, 3 – насосы.

Для оценки предварительного экономического эффекта с учетом планов производства были проведены расчеты с использованием программы Aspen PIMS. Использование ЛДБС (около 250 тн./мес.) в составе нового компонента позволит получить экономический эффект около 13 млн. руб. в год [125,126].

Таким образом:

- теоретически обосновано и практически подтверждено, что оптимальным методом обезвоживания побочного продукта синтеза бутиловых спиртов является экстракция предельными углеводородами. Выявлена зависимость эффективности экстракции от природы экстрагента, показано, что алифатические углеводороды по сравнению с ароматическими углеводородами обладают лучшим сродством к смеси бутиловых спиртов и эфиров, а фазовая стабильность топлива выше при добавлении в него двухкомпонентной смеси спиртов и предельных углеводородов, по сравнению с таковой для индивидуальных спиртов.
- предложен новый компонент автобензинов на базе побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии (легкокипящего дистиллята

фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов и гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина), обладающий высокой фазовой стабильностью, низким сродством к воде, содержащий в своем составе оксигенаты и смесь углеводородов с высоким содержанием изо-алканов, вовлечение которого в бензин в количестве 8 мас.% приводит к значительному снижению себестоимости продукции при сохранении нормативных показателей. На основе оптимизации методов обезвоживания и подбора экстрагентов разработаны способ и принципиальная технологическая схема получения нового компонента.

3.5 Использование отходов нефтепереработки в качестве компонентов автобензинов

Одним из неизбежных производственных факторов переработки и хранения нефтей и нефтепродуктов являются нефтесодержащие отходы, которые представляют собой смесь воды, механических примесей и органических соединений, большинство из которых токсичны. Во избежание загрязнения окружающей среды все производства, вовлеченные в нефтепереработку и нефтепродуктообеспечение, обязаны перерабатывать или утилизировать опасные отходы своей деятельности [127-129]. Такие методы утилизации, как захоронение и сжигание, влекут за собой вторичное загрязнение объектов окружающей среды [130, 131].

Основными источниками нефтесодержащих отходов в процессе переработки на НПЗ и нефтебазах являются: сырьевые и продуктовые резервуары во время периодического дренажа из них отстоявшейся воды и механических примесей, аварийные разливы и протечки на технологических линиях, а также дренажная вода с установок подготовки нефти (ЭЛОУ) и очистки светлых нефтепродуктов [132, 133].

В качестве объектов исследования нами были выбраны нефтесодержащие отходы товарного производства АО «АНХК» - продукт скважинный (ПС) и нефтепродукты, образующиеся при «подрезке» товарных резервуаров с бензином (ПН). ПС образуется при очистке грунтовых вод от нефтепродуктов, которые попали туда, во время периодического дренажа из резервуаров отстоявшейся воды и механических примесей, от аварийных разливов и протечки на технологических линиях (рис. 3.5.1).

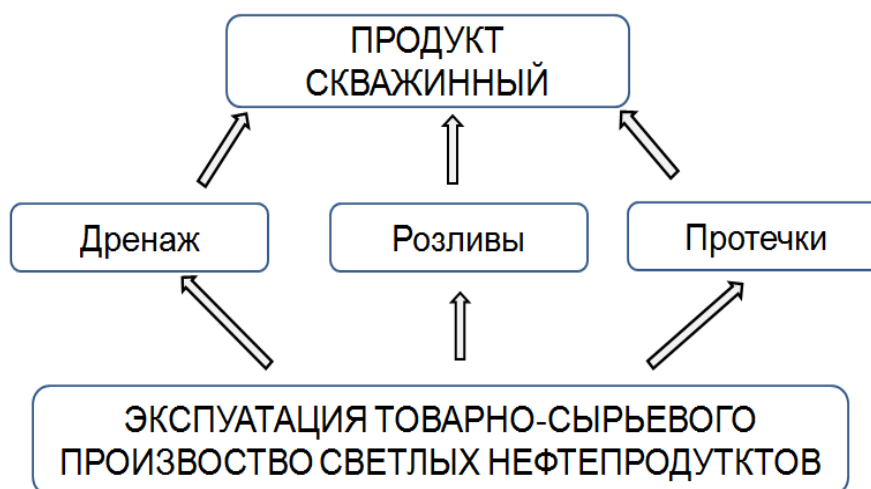


Рисунок – 3.5.1 – Схема формирования ПС товарного производства АО «Ангарская нефтехимическая компания»

Среднее количество нефтесодержащих отходов (ловушечных нефтепродуктов) в АО «АНХК» только за 2017 г составило около 60 тыс. тонн. Основными поставщиками ловушечного нефтепродукта являются: нефтеперерабатывающее производство (НПП) – 7.8 мас.%, производство масел (ПМ) – 5.1 мас.%, товарное производство (ТП) цеха №1 – 2.0 мас.% и цеха №2 – 13.0 мас.%, производство нефтехимии (ПНХ) – 5.1 мас.%. Для повторной переработки ловушечных нефтепродуктов с 1987 года в АО «АНХК» используется установка, на которой методом ректификации получают компоненты автомобильных бензинов, сырья пиролиза, дизельного топлива, мазута (рис. 3.5.2).

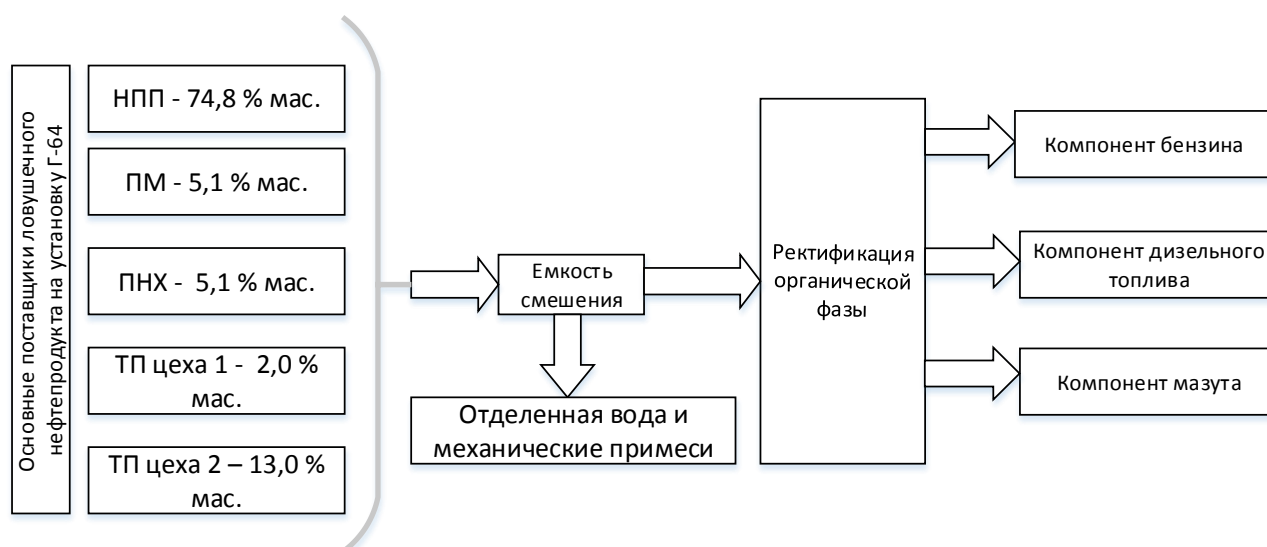


Рисунок 3.5.2 - Блок-схема образования и переработки ловушечного нефтепродукта

По существующей на настоящее время схеме все потоки нефтесодержащих отходов объединяются. В сырьевых резервуарах методом отстаивания от смеси отделятся вода и механические примеси, а органическая фаза идет на ректификацию. Ранее нами была изучена схема формирования потоков ловушечного нефтепродукта в АО «АНХК» и проведен их качественный и количественный анализ. На основании полученных результатов оценили вклад каждого производства в формирование ловушечного нефтепродукта для установки ректификации, дали технологическую и экологическую характеристику утилизируемых потоков на АО «АНХК» [127].

По данным 2017 г на установку переработки ловушечного нефтепродукта направлено 1200 тонн ПС, от транспортировки и переработки которого выброс в окружающую среду вредных веществ составляет более 2 тонн в год.

Вместе с тем, нефтесодержащие отходы содержат ценные углеводороды. Поэтому разработка подходов их извлечения и дальнейшего квалифицированного использования является актуальной задачей. Внедрение подходов позволит снизить потери целевых нефтепродуктов и затраты на переработку и утилизацию отходов, увеличить глубину и эффективность переработки нефти, сократить негативное воздействие на окружающую среду [134 –136].

В связи с этим, поиск и разработка нового эффективного способа разделения ПС и его использования в качестве компонента целевых продуктов НПЗ является актуальной задачей.

Для изучения качественного и количественного состава ПС проводили отбор образцов из емкости хранения Е-78 цеха 1 Товарного производства АО «АНХК» [137], испытания проводили с использованием современных методов анализа [138-140].

Для определения типа органической фазы ПС с помощью газовой хроматографии получили зависимость массового распределения н-парафинов в ПС, выкипающих до 400°C по сравнению нефтью. На газовом хроматографе «Перкин Элмер» со следующими характеристиками: насадочная колонка длиной 1 м, диаметр 0.32 мм, заполненная силихромом, регистрировали углеводороды пламенно-ионизационным детектором. Ход испытания:

- t термостата 50 ~ 400°C со $U=10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$;
- t испарителя 350°C;
- t детектора 350°C.

Долю н-парафинов рассчитывали методом внутренней нормализации.

Качественный состав средней пробы ПС определяли с помощью методов газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс спектрометрии. Идентификацию проводили путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами, имеющимися в базе. При расшифровке масс-спектров соединений, не имеющих в базе, использовали пики в спектре, относительная интенсивность которых составляла не менее 10%. В качестве реперных для масс-спектрометрических исследований нами были использованы модельные соединения, а также вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом. Наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах фрагменты, а также характер расщепления молекулярных ионов были взяты из справочной литературы по масс-спектрометрии [141]. На основании результатов хромато-масс спектрометрии и ГЖХ определить молекулярную массу вещества, установить строение вещества по характеру образующихся фрагментов; сделать

качественный анализ проб (табл. 3.5.2). Хромато-масс спектры образцов ПС были записаны нами с различной степенью усиления, поэтому были выявлены сигналы с малой интенсивностью и тем самым в ПС определены соединения, присутствующие в минорных количествах.

Таблица 3.5.2 - Химический состав ПС цеха 1 ТП

Наименование	Хромато-масс-спектрометрия					ГЖХ
	<u>Алканы</u>	<u>Циклоалканы</u>	<u>Алкены</u>	<u>Арены</u>	<u>Гетероатомные соединения</u>	
ТП, Цех 1	Фракция н.к.-180°C	Фракция н.к.-180°C	Фракция н.к.-180°C	Фракция н.к.-180°C	Фракция н.к.-180°C	Фракция н.к.-180°C
Емк. Е-78	Изобутан; <u>бутан</u> ; <u>пентан</u> ; 2-метилбутан; 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилбутан; 2-метилпентан; 3-метилпентан; <u>гексан</u> ; 2-метилгексан; 2,3-диметилпентан; <u>гептан</u> ; 3-метилгексан; 2,2,4-триметилпентан; 2,2-диметилгексан; 2,5-диметилгексан; 2-метилгептан; 2,4-диметилгексан; 2,3-диметилгексан; 3-метилгептан; 2,4-диметилгептан; <u>октан</u> ; 2,6-диметилгептан; 2,3-диметилгептан; 2,6-диметил октан ; <u>нонан</u> ; 2,3-диметил октан ; <u>декан</u> ; 2,5,5-триметилгептан; додекан	1,3-диметилциклопропан; 1,2-диметилциклопропан; <u>метилциклопентан</u> ; 1,2-диметилциклопентан; 1,3-диметилциклопентан; <u>метилциклогексан</u> ; 1,2,4-триметилциклопентан; <u>этилциклопентан</u> ; 1,2,5-триметилциклопентан; 1-этил-3-метилциклопентан; 1-этил-2-метилциклопентан; 1,3-диметилциклогексан; 1,4-диметилциклогексан; 1,1-диметилциклогексан; <u>этилциклогексан</u> ; 1,3,5-триметилциклогексан; 1,2,4-триметилциклогексан; 1-метил-2-пропилциклопентан; 1-этил-3-метилциклогексан; <u>пропилциклогексан</u>	2-метилпропен-1; <u>бутен-1</u> ; 2-метилбутен-1; <u>пентен-1</u> ; <u>пентен-2</u> ; <u>циклопентен</u> ; 2-метилпентен-1; <u>гексен-1</u> ; <u>гексен-2</u> ; 2,3-диметилбутен-1; 4-метилпентен-2; 3-метилпентен-2; 3-метилгексен-3; 3-метилгексен-2; <u>гептен-2</u>	Бензол; толуол; <u>этилбензол</u> ; <u>п-ксилол</u> ; <u>о-ксилол</u> ; <u>м-ксилол</u> ; <u>изопропилбензол</u> ; <u>пропилбензол</u> ; 1-этил-2-метилбензол; 1-этил-3-метилбензол; 1,2,3-триметилбензол; 1,3,5-триметилбензол; 1-метил-3-пропилбензол; 1-этил-2,5-диметилбензол; 1-этил-2,4-диметилбензол; 1,2,4,5-тетраметилбензол; 1,2,3,4-тетраметилбензол; <u>нафталин</u> ; <u>октагидроинден</u> ; 1-метилиндан; <u>индан</u> ; 5-метилиндан; <u>метилнафталин</u>	<u>Гексиловый эфир</u> <u>уксусной кислоты</u> ; <u>гексиловый эфир</u> <u>бутановой кислоты</u>	<u>Алканы</u> - 55 <u>отн. %</u> <u>Циклоалканы</u> - 10 <u>отн. %</u> <u>Алкены</u> - 1 <u>отн. %</u> <u>Арены</u> - 33 <u>отн. %</u> <u>Гетероатомные соединения</u> – 1 <u>отн. %</u>

Мониторинг ПС в течение 2017 года показал, что продукт нестабилен по цветности (от светло-коричневого до темно-коричневого), содержанию воды (от следовых до 50 мас.% в донных пробах) и серы (0.04 - 0.18 мас.%) (табл. 3.5.3).

Результаты испытаний по определению фракционного состава органической фазы усредненной пробы ПС свидетельствует о значительном преобладании в ней фракций, выкипающих до 180°C. К тому же по характеристикам усредненная проба имеет низкое содержание воды, механических примесей и является ценным источником углеводов.

Таблица 3.5.3 - Качество продукта скважинного за 2017 год

Наименование показателя	Фактическое значение		
	среднее	минимальное	максимальное
Плотность при 15°C, кг/м ³ (ASTM D 4052)	740.0	736.0	750.0
Массовая доля серы, % (ASTM D 4294)	0.0562	0.0400	0.1810
Фракционный состав органической фазы (ГОСТ 2177)			
Температура начала перегонки, °C	36	32	40
Объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре:			
70°C	17.8	14	22
100°C	43.1	41	46
150°C	85	84	86
180°C	96	95	97
Массовая доля воды, % (ГОСТ 2477)	следы	следы	50 (в донных пробах)

На основании данных ХМС исследования построены кривые молекулярно-массового распределения н-алканов в пробах нефти и ПС (рис. 3.5.3), на которых можно выделить три фракционные зоны: зону бензина- C_5 - C_{10} , керосино-дизельную зону - C_{11} - C_{21} и - зону тяжелого остатка -более C_{22} . Сравнительный анализ распределения н-алканов в нефти и ПС показал, что в органической фазе ПС основная доля н-алканов (91.6 мас.%) относится к зоне бензиновых фракций (см. рис. 3.5.3).

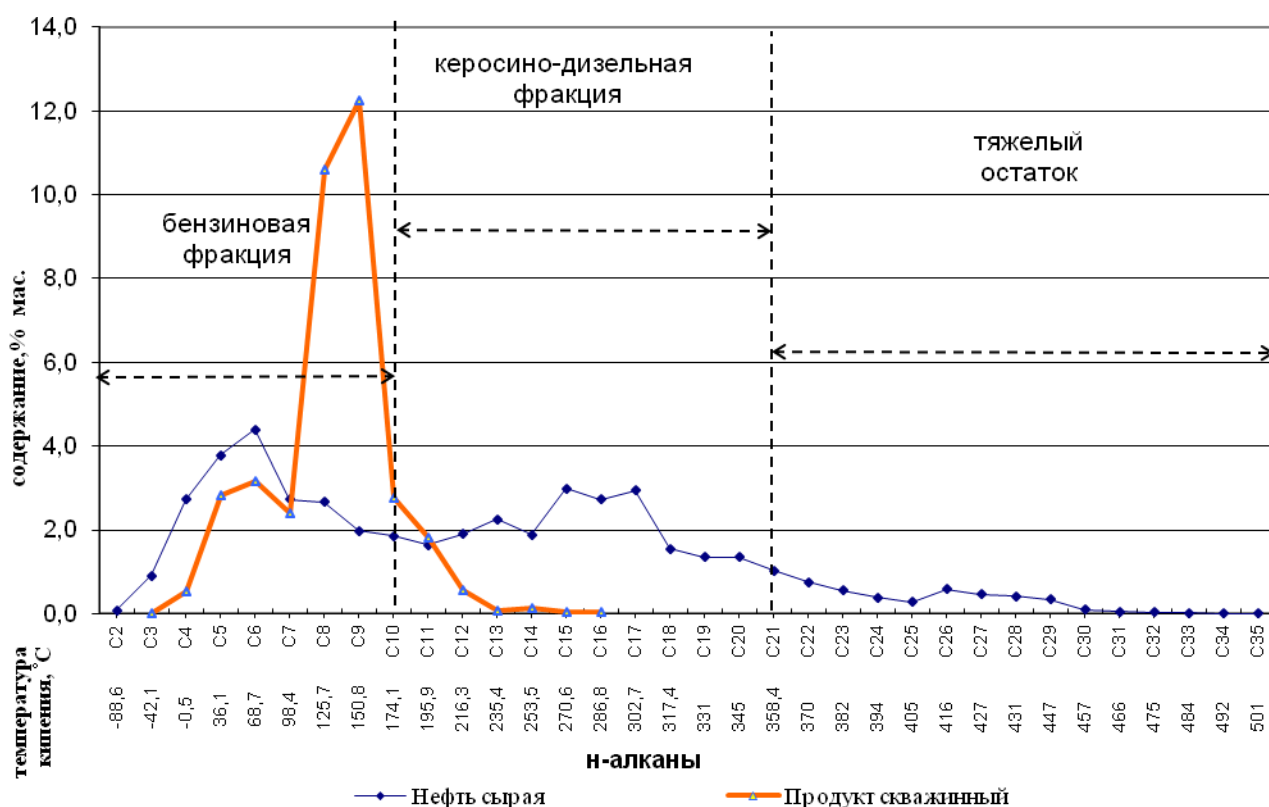


Рисунок 3.5.3 - Содержание н-алканов в продукте скважинном и нефти

Высокое содержание бензиновых фракций, преобладание в углеводородном составе н-алканов C_5 - C_{10} (более 90 мас.%) позволяет предположить возможность использования ПС в качестве компонента автомобильных бензинов без повторной переработки методом ректификации и вывести его из схемы потоков, направляемых на установку переработки ловушечного нефтепродукта [115].

Вместе с тем, ПС не имеет стабильного качества, в основном, по содержанию воды и цветности. В связи с чем, применение ПС при компаундировании товарных бензинов может привести к несоответствию по показателю цвет – чистый и прозрачный (ГОСТ 32513), а наличие воды окажет негативное влияние на химмотологические характеристики (усилит коррозию) [5, 142]. Поэтому разработка метода эффективной подготовки ПС с целью использования его в качестве компонента автомобильных бензинов является актуальной задачей.

Для подбора метода предварительной подготовки ПС были проведены испытания донной пробы с высоким содержанием воды. Найдено, что вода во всех пробах легко отделяется от ПС при отстаивании (при 22-23°C в течение 4 час.). Однако в органической фазе остается 0.025 мас.%, воды. Такое количество недопустимо для моторных топлив, так как может вызывать коррозию конструкционных материалов двигателя автомобиля. При снижении продолжительности отстаивания менее 4 часов эффективность отделения воды снижается, граница раздела между водной и органической фазами не четкая. Вместе с тем, для улучшения степени разделения фаз дополнительных физико-химических или химических воздействий не потребовалось.

С целью использования ПС в качестве компонента автомобильных бензинов нами предложен метод его эффективной подготовки перед вовлечением в топливо. Метод заключается в смешении ПС с побочными нефтепродуктами (ПН), образующимися при «подрезке» товарных резервуаров с бензином в соотношении 1:20. Затем водно–органическую смесь сепарируют. Применение ПН позволило не только эффективно удалить воду из ПС (≤ 0.0038 мас.%, табл. 3.5.4), но и решить проблему цветности.

Таблица 3.5.4 – Результаты испытаний отходов нефтепереработки и их смеси*

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	Исходный ПС	Исходный ПН	Смесь ПС+ ПН
Внешний вид	Чистый, прозрачный	Темно-коричневый	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный
Массовая доля серы, %	не более 0.05	0.0562	0.0284	0.0299
Плотность при 15 кг/м ³	725.0-780.0	740.0	738.0	738.0
Фракционный состав, объемная доля, %:				
до 70°C	15-48	22	31	27
до 100°C	40-70	46	55	51
до 150°C	не менее 75	86	99	98
Конец кипения, °C	не выше 215	184	189	187
Массовая доля воды, %	-	0.025	0.0035	0.0038

*Приведены данные для ПС и ПН, а также их смеси после отделения воды.

Смесь ПС и ПН после отделения от нее воды по своему фракционному составу и нормируемым по ГОСТ 32513 показателям соответствует требованиям, предъявляемым к моторным топливам (табл. 3.5.4), и может быть использована в качестве компонента автобензинов. И действительно, нами установлено, что автобензины, полученные с вовлечением компонента на базе ПС и ПН в количестве 15 об.% (в АИ-80) и 1 об.% (в АИ-92), соответствуют требованиям ГОСТ 32513.

Так в образце АИ-92 значение моторного октанового числа (МОЧ) составляет 83.1, поэтому объемная доля ПС (с МОЧ 79.3) не должна превышать 1 об.%. Введение большего количества может привести к несоответствию по показателю МОЧ (по ГОСТ 32513 - не менее 83.0). На основании максимальной выработки ПС с побочными нефтепродуктами ТП в АИ-80 не будет превышать 15 об.%. Результаты испытаний, полученных лабораторных образцов, соответствуют основным требованиям ГОСТ 32513 [5] (табл. 3.5.5).

⊕ Таблица 3.5.5 - Результаты лабораторных испытаний образцов бензина с вовлечением компонента на базе ПС и ПН

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513 для АИ-92/АИ-80	Исходный ПС	Смесь ПС+ ПН	Лабораторные образцы автобензинов с вовлечением компонента на базе ПС и ПН	
				АИ-92-К2+1 об.%	АИ-80-К2+15 об.%
Внешний вид	Чистый, прозрачный				
Октановое число по исследовательскому методу	не менее 92/80	-	88.8	94.5	84.2
Октановое число по моторному методу	не менее 83/70	-	79.3	83.0	77.0
Массовая доля серы, %	не более 0.05	0.0562	0.0299	0.0290	0.0289
Плотность при 15 кг/м³	725.0-780.0	740.0	738.0	740.8	732.7
Фракционный состав:					
Объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: 70°C	15-48	22	27	27	26.5
100°C	40-70	46	51	50	52.3
150°C	не менее 75	86	98	91.7	88.0
Температура конца кипения, °C	не выше 215	184	187	185.8	184.9
Объемная доля остатка в колбе, %	не более 2.0	-	1.0	1.0	1.0
Массовая доля воды, %	-	0.025	0.0038	менее 0.001	менее 0.001

Для промышленного процесса подготовки ПС с целью его использования в качестве компонента автобензинов нами разработана принципиальная технологическая схема, базирующаяся на процессах смешения и сепарации, и включающая только простое, стандартное оборудование [143].

На территории цеха №1 ТП АО «АНХК» имеются емкости, снабженные уровнемерами водной и углеводородной фазы, для сбора побочных нефтепродуктов. Использование данных емкостей для компаундирования компонентов и сепарации (отстоя) позволит эффективно удалить воду и улучшить качественные показатели компонента топлив (см. рис. 3.5.4).

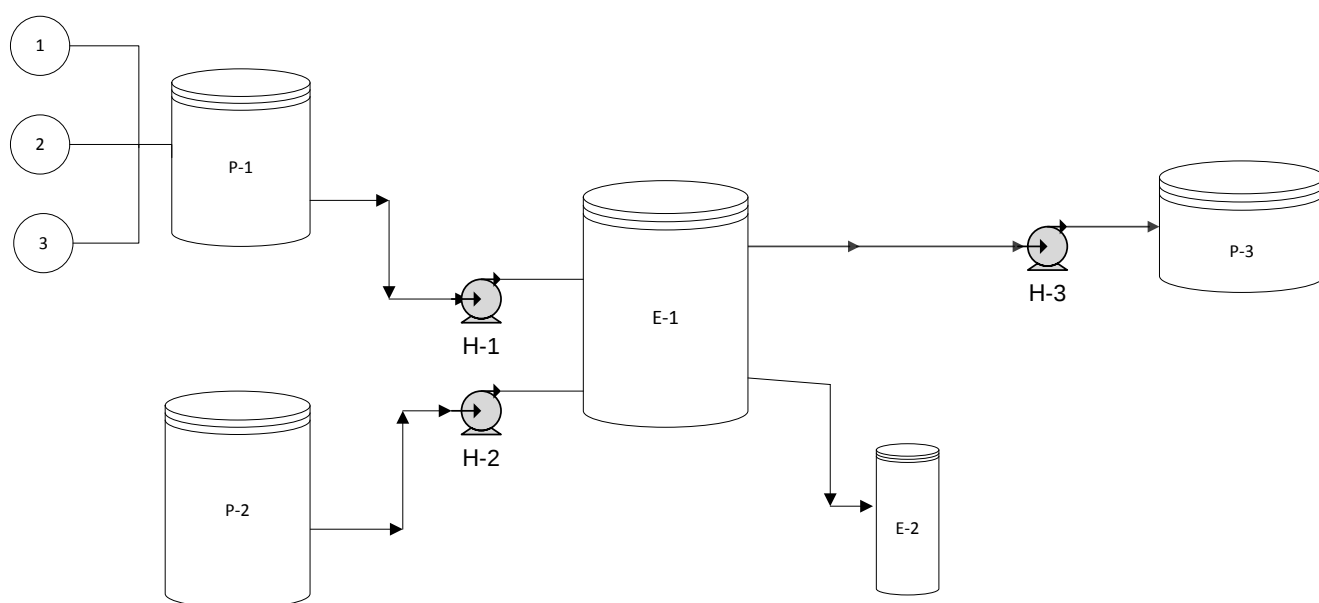


Рисунок 3.5.4 - Принципиальная технологическая схема подготовки скважинного нефтепродукта: 1,2,3 – скважины для очистки грунтовых вод, P-1 – резервуар для накопления продукта скважинного, P-2 – резервуар для побочных продуктов товарного производства, P-3 – резервуар для хранения нового компонента автомобильных бензинов, E-1 – емкость для разделения фаз, H-1, 2, 3 – насосы, E-2 – емкость для водной фазы

По схеме, представленной на рисунке 3.5.4, было организовано проведение промышленных испытаний. ПС из P-1 направлялся на смешение с побочными нефтепродуктами P-2. В емкости E-1, снабженной уровнемером, происходило отстаивание и разделение фаз (водной и органической). Далее водная фаза снизу

Е-1 была отделена, и направлена на очистку сточных вод, а органическая фаза (ПС в смеси с побочными нефтепродуктами) направлена в следующий резервуар Р-3. По полученным результатам, установлено, что полученный компонент соответствует по основным показателям требованиям ГОСТ 32513 для автомобильных бензинов марок АИ-80, АИ-92. Фактический экономический эффект от вовлечения предложенного компонента на основе ПС в автобензины марок АИ-80, АИ-92 (объемом производства около 590 тыс. тн. в год) за 2017 – 2019 составил 6.8 млн. руб. в год.

Вовлечение в автобензины производственных отходов (ПС и ПН) позволяет их эффективно утилизировать и, тем самым, сократить негативное воздействие нефтепереработки на окружающую среду.

Таким образом, установлена техническая возможность использования нефтесодержащих отходов товарного производства в качестве компонента моторных топлив. Разработан экономически и экологически эффективный способ предподготовки и использования смеси ПС и ПН в качестве компонента автомобильных бензинов. Предложенный метод предварительной подготовки водно-органических отходов товарно-сырьевого производства для дальнейшего использования в качестве компонента моторного топлива носит общий характер, и может быть распространен на подобные отходы НПЗ и нефтебаз.

3.6 Способ определения октанового числа смешения газообразных компонентов для производства автомобильных бензинов

Производство автомобильных бензинов, отвечающих современным нормативным требованиям, немислимо без вовлечения в их состав довольно большого количества компонентов, отвечающих за тот или иной химмотологический показатель топлива. Известно, что при компаундировании детонационная стойкость отдельных компонентов отличается от таковой при их смешении [115]. Поэтому при производстве автомобильных бензинов многие компоненты вовлекаются в избытке, чтобы избежать при их компаундировании снижения показателей по качеству топлива в целом («запас по качеству»), что приводит к снижению маржинальности продукции. Крупные нефтеперерабатывающие предприятия чаще всего используют модели линейного программирования, с помощью которых рассчитывают оптимальный состав товарных продуктов с учётом номенклатуры компонентов, экономических показателей производства и существующих нормативных ограничений на товарный нефтепродукт [144-146]. Использование методов математического моделирования позволяет получать достаточно точные значения показателей конечных продуктов, но для этого необходима постоянная корректировка и актуализация используемых программой параметров исходных компонентов на основе физико-химических методов анализа, проводимых в заводских лабораториях [147]. В разделах 3.4 и 3.5 нами показано, что снижения себестоимости моторных топлив можно достичь, вовлекая в качестве компонентов побочные продукты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

В последние годы большое внимание исследователей уделяется проблеме практического использования газообразных побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, что вызвано ростом производства этих отраслей промышленности, сопровождающихся увеличением количества и расширением номенклатурного ряда низкокипящих компонентов.

Одним из направлений применения этих продуктов является вовлечение их в моторные топлива, что позволяет снизить количество вовлекаемых в бензины дорогостоящих высокооктановых компонентов [25]. Вместе с тем, применение в компаундировании газообразных компонентов (ГК) имеет ряд ограничений, вызванных невозможностью определения инструментальными методами детонационной стойкости для ГК.

Октановое число (ОЧ) – показатель детонационной стойкости, для таких компонентов определяется расчетным путем по углеводородному составу. Так, например, побочный газообразный продукт производства метил-трет-бутилового эфира (фракция рафината углеводородов C_4) имеет высокое расчетное значение октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) и низкое содержание серы, но отсутствие значения октанового числа по моторному методу (МОЧ) не позволяет точно определить его количество при смешении автомобильных бензинов (рис. 3.6.1).



Рисунок 3.6.1 – Ограничения при использовании ГК в качестве компонентов автомобильных бензинов

Как правило, товарные автомобильные бензины выпускают с запасом качества по основным показателям (в случае единственной нижней границы поля допуска запас по качеству получают, вычитая значения нижней границы поля допуска из результата измерений характеристики качества) [148]. Наименьший запас обычно бывает по детонационной стойкости. Мерой детонационной стойкости является октановое число. Октановые числа товарных бензинов либо точно соответствуют установленным требованиям, либо превышают их на десятые доли октановой единицы [149]. Использование при составлении рецептур значений ОЧ для газообразных компонентов, рассчитанных по углеводородному составу, приводит к завышенному вложению этих компонентов при компаундировании автомобильных бензинов и, как следствие, к ухудшению эксплуатационных характеристик топлива (в первую очередь, это – давление насыщенных паров (ДНП)) и снижению экономических показателей производства (увеличивается запас качества). Попытки оптимизации эксплуатационных характеристик товарной продукции обычно влекут за собой перерасход дорогостоящих компонентов. В связи с этим разработка нового подхода к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов для создания оптимальных рецептур моторных топлив актуальна.

В качестве объектов исследования нами были выбраны

А) Газообразные компоненты (ГК) автобензинов:

- фракция рафината углеводородов C_4 производства метил-трет-бутилового эфира (РС₄),
- фракция пентан-амиленовая газофракционирующей установки (ПАФ).

Б) Бензины (топливные композиции), компаундированные с использованием ГК.

В) Основные компоненты бензинов, доля вовлечения которых (D) в товарный автомобильный бензин неэтилированный $D \geq 20 \text{ мас}\%$ (компоненты 1-4).

Мониторинг физико-химических показателей ГК проводился в течение 2018 г, при этом было отобрано с соответствующих установок АО «АНХК» и проанализировано 16 проб ГК.

В связи с тем, что ГК имеют низкие значения плотности (453.4 и 634.1 кг/м³), высокие значения ДНП (597.3 и 130.6 кПа) и испаряются при температуре окружающей среды (табл. 3.6.1), ОЧ для этих компонентов не определяют инструментальными методами, а рассчитывают по углеводородному составу (ИОЧ_{ГК}). Показано, что расчётное значение ОЧ по исследовательскому методу для компонента РС₄ изменялось в пределах от 100.9 до 103.5, в среднем составило 102.4, для ПАФ изменялось в пределах от 95.9 до 98.5, в среднем составило 96.8 (табл. 3.6.1).

Таблица 3.6.1 - Среднее значение физико-химических показателей и углеводородного состава ГК за 2018 год

ГК	Углеводородный состав, мас%					Расчётное значение		
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтенны	арены	плотность 15 °С, кг/м ³	ДНП, кПа	ИОЧ _{ГК}
РС ₄	30.1±4.2	22.7±5.6	50.0±4.2	менее 0.05	менее 0.05	453.4±32.4	597.3±7.9	102.3±2.8
ПАФ	4.5±1.6	44.4±10.7	49.9±7.9	1.2±0.5	0.35±0.2	634.1±18.9	139.3±41.3	96.8±2.0

±среднеквадратичная ошибка

Вместе с тем, использование расчётных значений ИОЧ_{ГК} (табл. 3.6.1) при составлении рецептур товарных автомобильных бензинов приводило к расхождению между прогнозируемыми и фактическими значениями ОЧ продукта. Например, для автомобильного бензина неэтилированного марки АИ-92-К5 расхождение между расчетными и фактическими значениями ОЧ составило 0.6 единиц и для АИ-92-К2 отсутствие фактического значения МОЧ для ГК привело к несоответствию требованиям нормативной документации по показателю МОЧ (табл. 3.6.2).

Таблица 3.6.2 - Расчётное и фактическое значение ОЧ для автомобильного бензина неэтилированного марки АИ-92-К5 и АИ-92-К2

Наименование	Значение октанового числа по моторному (исследовательскому методу)			
	Норма по ГОСТ 32513	Расчётное	Фактическое	Δ между расчётным и фактическим значением
АИ-92-К5	Не менее	84.5 (92.0)	83.9 (92.5)	0.6 (0.5)
АИ-92-К2	83.0 (92.0)	83.0 (94.9)	82.5 (94.2)	0.5 (0.7)

В процессе приготовления автомобильных бензинов компаундированием различных компонентов октановые числа смешения ($ОЧ_{см}$) отличаются от среднего арифметического ОЧ отдельных компонентов, взятых для смешения [115]. Существуют различные подходы к учету нелинейной корреляции ОЧ индивидуальных и смесевых составляющих. Эти зависимости определяются с различной степенью точности, и поэтому при расчете рецептур смешения возникает неизбежная погрешность прогноза данного показателя [150-152]. В литературных источниках найдена информация об определении октановых чисел смешения ароматических углеводородов [153], до наших исследований для низкокипящих нефтепродуктов $ОЧ_{см}$ не определялись.

Нами предложено использовать формулу 1 для определения октанового числа ГК в условиях компаундирования в топлива, позволяющую получить более достоверные значения октановых чисел смешения по исследовательскому методу ($ИОЧ_{см}$) и ранее не определяемые октановые числа смешения по моторному методу ($МОЧ_{см}$):

$$ОЧ_{см} = \frac{ОЧ_{БК+ГК} - ОЧ_{БК} \cdot \omega_{БК}}{\omega_{ГК}}, \text{ где} \quad (1)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения ГК ($ИОЧ_{см}$ либо $МОЧ_{см}$);

$ОЧ_{БК}$ – октановое число базового компонента,

$ОЧ_{БК+ГК}$ – октановое число смеси базового компонента и газообразного компонента, определенное по исследовательскому или моторному методу;

ω – доля соответствующего компонента.

Применимость предложенного подхода к составлению точных рецептов топлив была доказана экспериментально при вовлечении ГК в четыре базовые компонента (БК) товарных автомобильных бензинов, а также при составлении на основании полученных данных модельных топливных композиций.

В качестве БК были исследованы основные компоненты автобензинов доля вовлечения которых (D) в товарный бензин $D \geq 20$ мас. %:

- БК 1 - легкая фракция бензина каталитического крекинга (НК-130°C), $D(АИ-92-К2) \geq 60$ мас. %;
- БК 2 - тяжелая фракция бензина каталитического крекинга (130°C-КК), $D(АИ-92-К2) \geq 20$ мас. %;
- БК 3 - изомеризат легкой прямогонной нефти (Из), $D(АИ-92-К5, АИ-95-К5 \text{ и } АИ-98-К5) \geq 30$ мас. %;
- БК 4 - тяжелый риформат прямогонной нефти (ТР), $D(АИ-92-К5, АИ-95-К5 \text{ и } АИ-98-К5) \geq 50$ мас. %.

Для базовых компонентов БК1-4 определили значения ИОЧ, МОЧ и углеводородный состав (табл. 3.6.3), который находится в полном соответствии с химией технологических процессов, применяемых для их получения.

Таблица 3.6.3 - Углеводородный состав БК

№ БК	Углеводородный состав, мас. %					ОЧ	
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены	ИОЧ	МОЧ
1	3.75	33.20	39.94	13.86	8.62	92.6	81.0
2	2.35	18.99	1.95	9.74	64.72	90.4	80.8
3	14.19	82.41	0.04	3.36	менее 0.05	85.5	85.2
4	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	97.5	87.7

Так легкая фракция каталитического крекинга содержит олефины, в компоненте с установки риформинга и в тяжелой фракции каталитического крекинга преобладают ароматические углеводороды. В изомеризате (БК-3) содержится большое количество изо-парафинов. От химического состава бензинов и их компонентов напрямую зависят такие показатели, как ОЧ и «чувствительность топлива» (разница между МОЧ и ИОЧ). Показано, что наибольшими значениями МОЧ и ИОЧ среди исследуемых базовых компонентов обладает БК-4, содержащий максимальное количество аренов. С другой стороны, наибольшим значением «чувствительности» обладают непредельные углеводороды, наименьшей — парафиновые. И действительно высокое содержание изо-парафинов в изомеризате (БК-3) дает низкую «чувствительность топлива» (рис. 3.6.2).

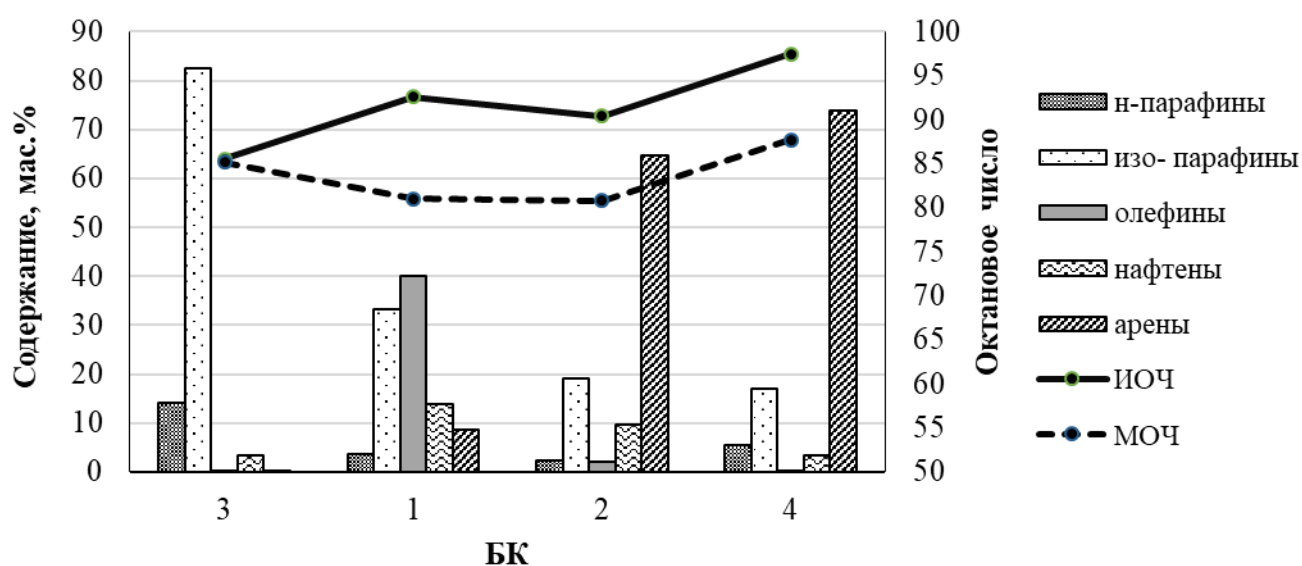


Рисунок 3.6.2 - Углеводородный состав (определен методом ГЖХ) и значение ОЧ (ГОСТ 8226 и ГОСТ 511) базовых компонентов БК (1-4)

В каждый компонент бензина в лабораторных условиях методом барботирования вводили ГК в количестве 3.0 мас.%, определяли ИОЧ и МОЧ

смеси, с использованием методов по ГОСТ 8226 и ГОСТ 511. При этом $\omega_{\text{БК}}$ – доля БК равна 0.97, а $\omega_{\text{ГК}}$ – доля ГК равна 0.03.

Показано, что наличие изо-парафинов в БК-3 приводит наибольшему приросту октанового числа при вовлечении ГК. Для БК-2 и БК-4 наблюдается снижение содержания парафиновых углеводородов, но при этом содержание аренов увеличивается, что обеспечивает прирост ОЧ смеси. Низкое содержание ароматических и парафиновых углеводородов в легкой фракции каталитического крекинга (БК-1) приводит к снижению ОЧ смеси при вовлечении ГК (табл. 3.6.4).

Таблица 3.6.4 - Влияние углеводородного состава БК на прирост ИОЧ при вовлечении ГК (РС₄ и ПАФ)

№ БК	Углеводородный состав, мас.%					ИОЧ БК	ИОЧ БК+РС ₄	Прирост ИОЧ ₁	ИОЧ БК+ПАФ	Прирост ИОЧ ₂
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафены	арены					
1	3.75	33.20	39.94	13.86	8.62	92.6	92.2	-0.4	91.9	-0.7
2	2.35	18.99	1.95	9.74	64.72	90.4	90.7	+0.3	90.5	+0.1
3	14.19	82.41	0.04	3.36	менее 0.05	85.5	86.0	+0.5	86.0	+0.5
4	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	97.5	97.7	+0.2	97.6	+0.1

На основании полученных данных по формуле (1) рассчитывали ИОЧ_{см} и МОЧ_{см} для каждого ГК при вовлечении в БК-1÷БК-4, а также рассчитывали ИОЧ_{ГК} по углеводородному составу (табл. 3.6.5)

Таблица 3.6.5 - Значения ОЧ ГК

БК	ГК	ОЧ смешения ГК, рассчитанное по формуле 1		ОЧ ГК, рассчитанное по углеводородному составу (табл. 3.4.1)	$\Delta = \text{ИОЧ}_{\text{см}} - \text{ИОЧ}_{\text{ГК}}$
		ИОЧ _{см}	МОЧ _{см}	ИОЧ _{ГК}	
-	Фракция пентан-амиленовая	-	-	96.8	-
1		61.6	58.7	-	-35.2
2		94.5	84.9		-2.3
3		111.7	107.6		4.9

продолжение таблицы 3.6.5

4		100.8	97.7		4.0
-		-	-	102.4	-
1	Фракция рафината углеводородов C ₄	74.5	71.8	-	-27.9
2		111.8	80.8		9.4
3		111.5	101.3		9.1
4		110.8	94.2		8.4

Показано, что $\text{ИОЧ}_{\text{ГК}}$ одинаковы для всех БК, не позволяют учитывать процент вовлечения $\text{ГК}(\omega_{\text{ГК}})$ и значительно отличаются от полученных по формуле (1) $\text{ИОЧ}_{\text{см}}$ и $\text{МОЧ}_{\text{см}}$ при вовлечении в БК-1÷БК-4 (рис. 3.6.3).

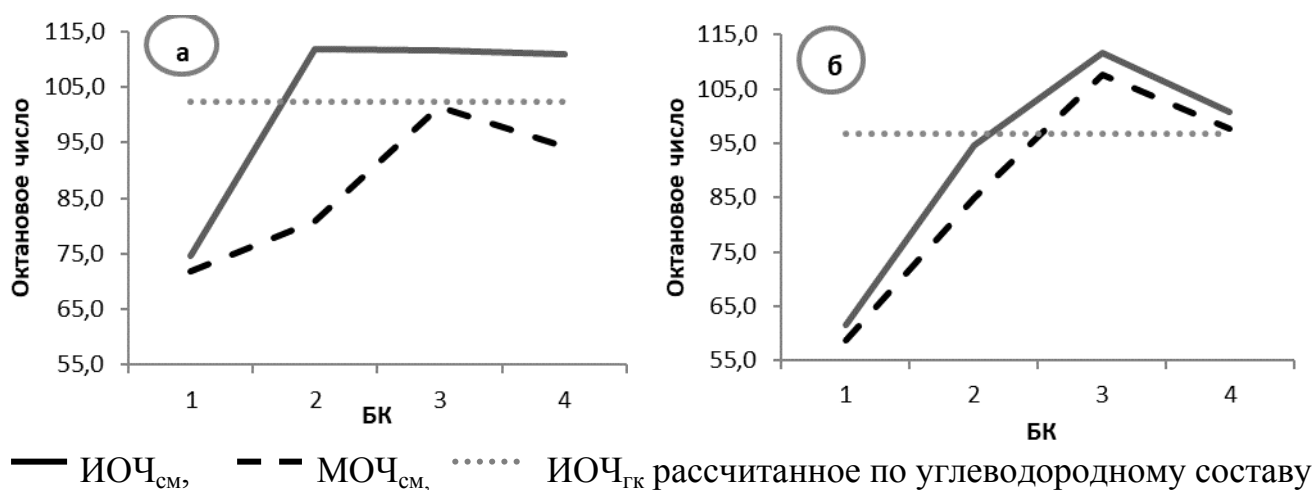


Рисунок 3.6.3 – Октановые числа смешения для ГК, полученные по формуле (1):

а – для РС₄, б – для ПАФ

Установлено, что значение $\text{ОЧ}_{\text{см}}$ для ГК зависит от углеводородного состава базового компонента. Для обеих из исследуемых ГК (РС₄, ПАФ) максимальное $\text{ИОЧ}_{\text{см}}$ наблюдается в БК-3 содержащей изо-парафины, с увеличением доли ароматических углеводородов (БК-2, БК-4) $\text{ИОЧ}_{\text{см}}$ снижается незначительно. Наименьшее $\text{ИОЧ}_{\text{см}}$ по сравнению с $\text{ИОЧ}_{\text{ГК}}$ ГК проявляют при вовлечении в БК-1, в составе которой снижено содержание изо-парафинов и ароматических углеводородов (для ПАФ ниже на 35.2 ед., для РС₄ на 27.9 ед.) (рис. 3.6.4).

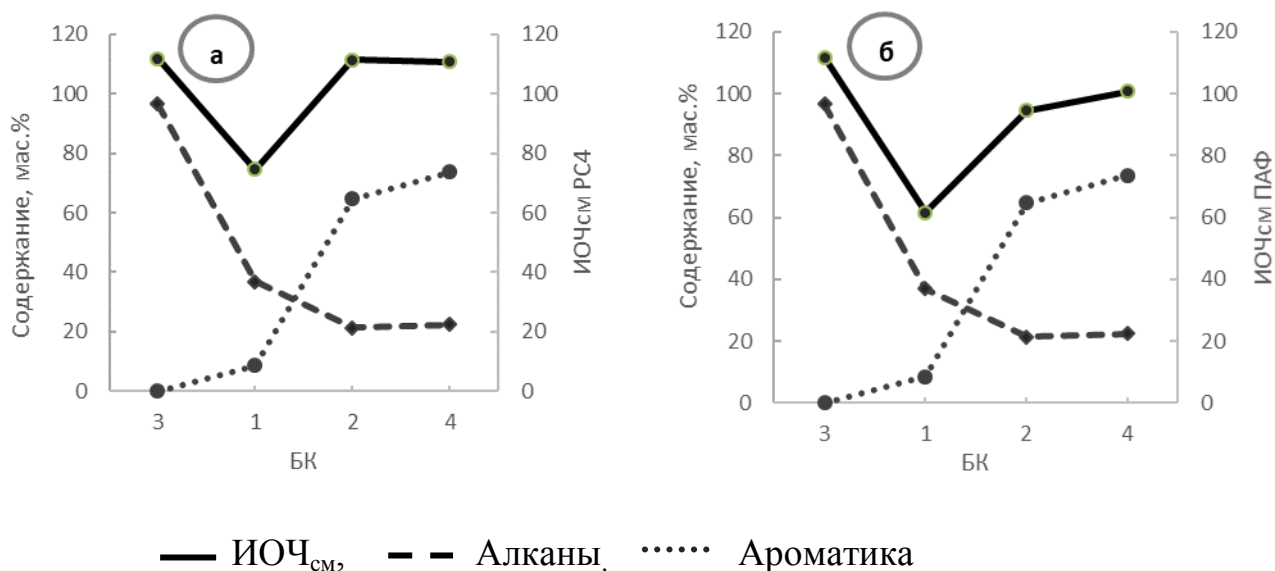


Рисунок 3.6.4 – Октановые числа смешения для ГК, полученные при вовлечении в различные БК: а – для РС4, б – для ПАФ

Применение предложенного подхода к определению октанового числа смешения газообразных компонентов моторных топлив показало зависимость $ОЧ_{см}$ ГК от химического состава БК и позволило определить не только значения $ИОЧ_{см}$, но и $МОЧ_{см}$, определение которого для ГК ранее было невозможным.

Для проверки практического применения разработанного подхода были приготовлены модельные топливные композиции, состоящие из компонентов, которые используются для приготовления автомобильных бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-92-К2. В АИ-92-К5 основным компонентом является ТР с преобладанием ароматических углеводородов, а в композицию АИ-92-К2 в большем количестве добавлена фракция НК-130 с большим содержанием олефинов (табл. 3.6.6).

Таблица 3.6.6 - Компонентный и углеводородный состав топливных композиций

Композиция	Наименование компонента	Содержание, мас%	Углеводородный состав, мас%				
			н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены
№ 1	Тяжелый риформат	40.1	10.11	43.07	1.47	4.46	39.41
	Изомеризат	28.9					
	Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	3.2					
	Защелоченная фракция 130°C-КК	27.8					
№ 2	Тяжелый риформат	38.5	6.47	27.01	19.89	10.24	35.49
	Фракция НК-130°C	50.9					
	Изомеризат	8.4					
	Защелоченная фракция 130°C-КК	2.2					

В каждую топливную композицию в лабораторных условиях вводили РС₄, определяли ИОЧ и МОЧ смеси и рассчитывали ИОЧ_{см} и МОЧ_{см} по формуле 1 (табл. 3.6.7). При этом количество РС₄ увеличили до максимально возможного (8.0 мас.%), позволяющего обеспечить нормативные требования по показателю ДНП в зимний период, не более 100 кПа. Установлено, что ИОЧ_{см}/МОЧ_{см} РС₄ для топливной композиции АИ-92-К5 составило – 106.0/91.4, для АИ-92-К2 – 101.4/87.9.

Таблица 3.6.7 - Значения ОЧ смешения для РС₄

Топливная композиция	Базовой основы			Смеси			Расчетное значение ОЧ _{см}	
	МОЧ	ИОЧ	ДНП	МОЧ	ИОЧ	ДНП	МОЧ _{см}	ИОЧ _{см}
№ 1+8.0 мас% РС ₄	83.3	91.0	60.0	83.9	92.1	92.3	91.4	106.0
№ 2+8.0 мас% РС ₄	82.6	94.8	39.8	83.0	95.3	77.5	87.9	101.4

Использование полученных значений ИОЧ_{см} / МОЧ_{см} для фракции рафината углеводородов С₄ с помощью разработанного подхода позволило получить оптимальные рецептуры бензинов неэтилированных. В составе топлива марки АИ-92-К2 исключен дорогостоящий высокооктановый компонент МТБЭ, для АИ-92-К5 по показателю МОЧ запас качества снижен на 1.3 (от нормируемого значения не менее 83.0) (табл. 3.6.8).

Таблица 3.6.8 - Сравнение рецептур товарных бензинов до и после применения нового подхода определения ОЧ ГК*

Марка	Наименование	Содержание, мас.%	
		с применением известного метода определения ОЧ ГК	с применением нового подхода определения ОЧ ГК
АИ-92-К2	Фракция рафината углеводородов С ₄	6.01	8.08
	МТБЭ	0.31	0
	Тяжелый риформат	22.79	29.6
	Смесь фракции НК-130 и фракции пентан-амиленовой	54.45	49.73
	Фракция 130°С-КК	16.44	12.56
	МОЧ / ИОЧ расчет	83.0 / 94.9	83.0 / 94.5
	МОЧ / ИОЧ факт	82.5 / 94.2	83.0 / 94.2

продолжение таблицы 3.6.8

АИ-92-К5	Фракция рафината углеводородов C ₄	4.45	6.67
	Тяжелый риформат	48.16	52.18
	Гексановая фракция	7.53	10.57
	Изомеризат	29.79	22.71
	Защелоченная фракция 130°С-КК	8.53	5.59
	МТБЭ	1.54	2.28
	МОЧ / ИОЧ расчет	85.5 / 92.1	84.3 / 92.1
	МОЧ / ИОЧ факт	84.9 / 92.5	84.2 / 92.3

* - расчет рецептур выполнен с использованием программы Aspen PIMS

Применение разработанного способа к определению октанового числа смешения газообразных компонентов моторных топлив в условиях компаундирования позволило получить оптимальные рецептуры автомобильных бензинов с вовлечением низкокипящих побочных продуктов, повышена точность прогнозирования состава топлив, улучшающая экономические показатели производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате исследований комплементарности и обнаруженного синергизма оксигенатов (метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и изобутилового спирта (ИБС)), определения условий синтеза арилбутилацеталей из доступных синтонов, обладающих антидетонационными свойствами, реализации эффективных методов предподготовки побочных продуктов синтеза бутиловых спиртов, процесса изомеризации и товарного производства, разработаны новые компоненты и присадки к автомобильным бензинам на базе промышленно доступного отечественного сырья.

2. Обнаружен синергетический эффект при совместном действии двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в соотношениях 20÷80 и 80÷20 мас.%, соответственно), проявляющийся в повышении октанового числа бензиновых фракций до 1.3-2.0 единиц по сравнению с таковым для индивидуальных оксигенатов.

3. Оптимальное соотношение МТБЭ и ИБС, обеспечивающее прирост октанового числа до 7.9 ед, равномерное распределение октановых чисел по фракциям (КРДС - 0,9-0.96), повышение фазовой стабильности, снижение монооксида углерода в отработанных газах, составляет 50:50 (мас.%). Предложена новая антидетонационная присадка (патент РФ № 2641286), внедрена на АО «АНХК».

4. За счет вовлечения 0.015 мас.% антикоррозионной присадки DCI-11 и следовых количеств ММА (0.5 мас.%) в состав двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС усилены антидетонационные свойства смеси и расширен спектр ее действия, предложена новая комплексная присадка к автобензинам, проявляющая антикоррозионные и высокие антидетонационные свойства (патент РФ № 2696774).

5. Синтезированные с выходом до 95% из промышленно доступных фенолов и винилбутиловых эфиров арилбутилацетали обладают высокими ОЧ

смешения 103.3-110.0 ед. (на модельной топливной смеси), 93.3–100.0 (на базовом бензине), обеспечивают при 10% добавлении увеличение на 3 единицы ОЧ бензинов и их фазовую стабильность и являются новыми доступными, малотоксичными оксигенатными добавками, антидетонационные свойства которых зависят от их химической природы и уменьшаются при переходе от заместителей изо-строения к неразветвленным.

6. Оптимальным способом обезвоживания побочных продуктов синтеза бутиловых спиртов является экстракция углеводородами, эффективность которой повышается при увеличении содержания алифатических углеводородов в экстрагенте.

7. Разработан способ получения нового компонента автобензинов на базе побочных продуктов (легкокипящего дистиллята фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов и гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина в соотношении 1:9), вовлечение которого в количестве 8 мас.% приводит к повышению фазовой стабильности топлива и снижению себестоимости продукции (патент РФ № 2685255).

8. Установлена техническая возможность использования в качестве компонента автомобильных бензинов нефтесодержащих отходов, определено оптимальное количество их вовлечения (для АИ-80–15 об.%, для АИ-92–1 об.%), что позволяет решить вопрос утилизации отходов НПЗ и понизить себестоимость топлив, разработана технологическая схема получения нового компонента бензинов.

9. Разработан способ определения октановых чисел смешения низкокипящих продуктов, позволивший определить более точные значения $ИОЧ_{см}$ и ранее не определяемые $МОЧ_{см}$, показано, что $ОЧ_{см}$ ГК зависит от химического состава базовых топлив: наибольшие значения $ОЧ_{см}$ наблюдаются при вовлечении в топлива содержащие преимущественно изопарафиновые углеводороды ($ОЧ_{см}$ для РС4 111.5, для ПАФ 111.7), наличие олефиновых углеводородов в базовом топливе приводит к снижению $ОЧ_{см}$ газообразных компонентов ($ОЧ_{см}$ для РС4 74.5, для ПАФ 61.6).

10. Квалификационные испытания, проверка сохранения качества при приемо-сдаточных операциях согласно программе мониторинга автобензинов АЗК/АЗС АО «Иркутскнефтепродукт» опытно промышленных партий бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с добавкой присадки на базе двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС подтвердили соответствие бензинов требованиям ТС 013/2011 и ГОСТ 32513-2013 для экологического класса 5 и стабильность характеристик в процессе логистики.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. В применении разработанных решений могут быть заинтересованы нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия. В условиях импортозамещения и ужесточения экологических требований использование ресурсов доступных отечественных оксигенатов позволит расширить сырьевую базу. Повышение точности прогнозирования рецептур товарных автобензинов снизит себестоимость продукции. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киргина, М.В. Оптимизация рецептур смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы [Электронный ресурс] / М.В. Киргина // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2019. - №9, стр. 70-74. – Режим доступа: <https://magazine.neftgaz.ru/articles/tsifrovizatsiya/497983-optimizatsiya-retseptur-smesheniya-benzinov-s-ispolzovaniem-kompyuternoy-modeliruyushchey-sistemy/>.
2. Чиркова, Ю.Н. Современные требования к автомобильному бензину [Электронный ресурс] / Ю.Н. Чиркова, И.В. Архипов // «Научно-практический электронный журнал Аллея Науки».-2018.- №5 (21). – Режим доступа: http://www.alley-science.ru/domains_data/files/May_Journal/Oblozhka_Titul_May%201%20tom.pdf.
3. Ашрафов, Р.А., Требования к современным экологически чистым высокооктановым автомобильным бензинам / Р.А. Ашрафов, А.С. Кулиева, В.К. Александров // Научные труды НИПИ НЕФТЕГАЗ ГНКАР. – 2011. - №4. – С. 67-73.
4. Решение Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011г. № 826 «О принятии технического регламента Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту".
5. ГОСТ 32513 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
6. Солодова, Н.Л., Тенденции развития нефтепереработки в России / Н.Л. Солодова, Е.И. Черкасова // Вестник технологического университета. - 2016. - Т.19, №21. – С. 57-63.
7. Буй Ч.Х. Получение высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Буй Чонг Хан. - Уфа, УГНТУ, 2008. - 125 с.

8. Абдульминев, К.Г. Технологии автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами: учебное пособие / К.Г. Абдульминев. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. - 103 с.
9. Левинбук, М.И. Снижение суммарного содержания ароматических углеводородов и бензола в риформатах / М.И. Левинбук // Мир нефтепродуктов. - 2010. - № 6. - С. 7-12.
10. Марышев, В.Б. Удаление бензола из продуктов риформинга. Катализатор и процесс гидроизомеризации бензола / Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. - № 9. - С. 9-10.
11. Хавкин, В.А. Новые технологии производства моторных топлив / В.А. Хавкин // Мир нефтепродуктов. - 2008. - № 2. - С. 8 - 12.
12. Ахметов Т.В. Комбинированная технология гидрирования и изомеризации легких бензиновых фракций: дис. канд. техн. наук: 05.17.07. / Ахметов Тимур Владимирович. - Уфа, УГНТУ, 2011. - 162 с.
13. Каменский А.А. Способ получения высокооктановых бензинов [Электронный ресурс] / А.А. Каменский. – Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/201/2017793.html>.
14. Ершов, М.А. Производство перспективных автомобильных и авиационных бензинов в России / М.А. Ершов, В.Е. Емельянов // Национальный нефтегазовый форум. Москва. - 2014. – 19 с.
15. Сафина, Т.А. Анализ предпочтений потребителей на рынке автомобильного бензина / Т.А. Сафина // Статистика и математические методы в экономике.-2014. - №4. - С. 174-178.
16. Капустин, В.М. Проблемы повышения качества российских бензинов / В.М. Капустин // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - №2. - с.13-15.
17. Бабкин, К.Д. О рациональном использовании октаноповышающих добавок в условиях ужесточения экологических требований к автомобильным бензинам / К.Д. Бабкин, А.Д. Макаров, И.Р. Облащикова // Труды Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.-2016.- № 4 (285) -С. 104-113.

18. Карпов, С.А. Современные аспекты применения антидетонатор в автомобильных бензинах / С.А. Карпов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2006. - №10. – С. 26-33.
19. Khamidullin, R.F Synergistic blend based on glycol ethers as antiknock additives to motor fuels / R.F. Khamidullin, A.V. Sitalo, F.A. Sharaf and other // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Volume 52, Issue 6, pp 762–772.
20. Патент № 2630674 РФ Присадка для снижения потерь бензинов от испарения при их хранении и применении / Назаров С.В., Родионов Н.С., Артёмов В.В., Николаев А.Г. и др.- № 2016110523, Заявл. 22.03.2016; Оpubл. 12.09.17, Бюл. № 3.
21. Волгин, С.Н., Середа В.А. Техничко-экономическое обоснование применения присадок, снижающих скорость испарения бензинов при хранении / С.Н. Волгин, В.А. Середа. - СПб.: Академия прикладных исследований, 2002. – 372 с.
22. Белых, А.С. Катализаторы риформинга. Разработка и освоение технологии производства [Электронный ресурс] / А.С. Белых Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2020. - №3, стр. 38-42. – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/536536-katalizatory-riforming-razrabotka-i-osvoenie-tekhnologii-proizvodstva/>.
23. Магарил, Е.Р. Влияние качества моторных топлив на эксплуатационные и экологические характеристики автомобилей / Е.Р. Магарил. - М: КДУ, 2008. - 164 с.
24. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: справочник / А.М. Данилов.- 3-е изд., доп. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. - 368 с.
25. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М.: Химия, 2015. – 256 с.
26. Емельянов, В.Е. Исследование стабилизирующих свойств N – метиланилина / В.Е. Емельянов, Т.А. Климова // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2014. - №11. – С. 39-40.

27. Кузора, И.Е., Оценка возможности применения отечественных октаноповышающих присадок в АО «АНХК» / И.Е. Кузора, О.В. Старикова, Ж.Н. Артемьева, Д.А. Дубровский, А.А. Ганина // Нефтепереработка и Нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2016.-№8. – С. 45-49.
28. Ефремов, А.А. Высокооктановые эфиры / А.А. Ефремов, В.Е. Песков, Е.В. Ройтман, А.Ю. Фролов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2015. - № 5. - С. 7-12.
29. Лазарев, В.А. Октаноповышающая добавка нового поколения «R&T Остане» / В.А. Лазарев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2014. - №12. – С. 3-5.
30. Ефремов, А.А. Терминология Технического регламента и токсичность автомобильных бензинов / А.А. Ефремов, А.Ю. Евстегнеев, А.Ю. Фролов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2015. - № 10. - С. 13-16.
31. Патент № 2554076 РФ Добавка к бензину и композиция, ее содержащая / Лазарев В.А.; заявитель и патентообладатель ООО "РНТ-компани". – 2014137541/04 Заявл. 17.09.14; Опубл. 27.06.15, Бюл. № 18.
32. Модификатор бензина IFO [Электронный ресурс]: Группа компаний Машинтер – 2016. Режим доступа: <http://mashinter.ru/solutions/sectors/chimistry/ifo/>.
33. Бабкин, К.Д. Применение кислородсодержащих октаноповышающих добавок при производстве бензинов с улучшенными экологическими свойствами / К.Д. Бабкин, А.Д. Макаров // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. - №4. – С. 25-33.
34. Цыганков, Д.В. Системный подход к снижению вредных выбросов автомобильного транспорта при использовании оксигенатных бензинов / Д.В. Цыганков, А.М. Мирошников, Э.Г. Винограй // Вестник КузГТУ. - 2005. - №3. - С. 101-105.
35. Ершов, М.А. Некоторые пути улучшения экологических характеристик автомобильного бензина в России / М.А. Ершов, Е.В. Емельянов,

Е.В. Григорьева, И.Ф. Хабибулин // Экологический вестник России. - 2016. - № 1. - С. 18-20.

36. Ахметов, А.Ф. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова, А.В. Ганцев // Башкирский химический журнал. -2009. -№ 2. -С.160-164.

37. Емельянов, Е.В. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения / Е.В. Емельянов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2010. - №3. – С. 10-16.

38. Емельянов, Е.В. Автомобильные бензины снижение токсичности и выбросов автомобильного транспорта / Е.В. Емельянов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. - №3. – С. 10-11.

39. Менглиев, Ш.Ш. Улучшение качества низкооктанового бензина с добавкой оксигенатов и увеличение его ресурса / Ш.Ш. Менглиев, Г.Р. Нарметова // Химия и химическая технология. - 2016. - № 3. - С. 28-31.

40. Капустин, В.М., Оксигенаты в автомобильных бензинах / В.М. Капустин, С.А. Карпов, А.В. Царев. - М.: КолосС, 2011. - 336 с.

41. Царев, А.В. Повышение экологических и эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов введением оксигенатов / А.В. Царев, С.А. Карпов // Химическая технология (Орган Научного совета РАН по научным основам химической технологии). – 2007. - №7. - С. 324-328.

42. Брагинский, О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России / О.Б. Брагинский // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 137-146.

43. Макарова, В.В. Этиловый спирт в моторном топливе. Справочное пособие / Под ред. Макарова В.В. - М.: ООО «РАУ-Университет», 2005. - 208 с.

44. Ecklund, E.E. Use of alcohol-based fuels / E.E. Ecklund, A.J. Parker, T.J. Timbario, P.W. Mecallum // Proc. 13-th Intersoc. Energy Converse, San Diego, Calt. – 1978. - V.1. - p. 226-232.

45. Ершов, М.А. Результаты испытаний биоэтанольного топлива E30 на полноразмерном инжекторном двигателе в сравнении со стандартными

бензинами / М.А. Ершов, И.Ф. Хабибуллин, Е.В. Григорьева, В.Е. Лазарев, Е.А. Лазарев // Химия и технология топлив и масел. 2017. - №3. - С. 3-10.

46. Григорьева, Е.В. Оценка влияния биоэтанольного топлива Е30 на эластомеры в сравнении со стандартными автомобильными бензинами / Е.В. Григорьева, М.А. Ершов, Т.А. Климова, А.А. Горячева, И.Г. Жигайло // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2018. - №11. - С. 30-34.

47. Асяев, А.Н. Влияние углеводородной фракции и качества спирта на детонационную стойкость этанольного топлива Е85 / А.Н. Асяев, В.Е. Емельянов, Е.А. Никитина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 2. – С. 12-15.

48. Ершов, М.А., Биоэтанол – вопрос открыт / М.А. Ершов, А.Р. Аблаев // Химический журнал – 2016. –№ 6. – С. 38-41.

49. Ершов, М.А., Опыт и перспективы применения биоэтанольных топлив / М.А. Ершов, Е.В. Трифонова, И.Ф. Хабибуллин, Е.В.Емельянов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2014. - № 12. - С. 33-37.

50. Карпов, С.А. Этанол об опыте применения в составе автомобильных бензинов / С.А. Карпов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2006. - №6. - С. 6-7.

51. Борзаев, Б.Х. Многофункциональные добавки к автомобильным бензинам / Б.Х. Борзаев, С.П.Карпов, В.М. Капустин // Химия и технология топлив и масел. – 2007. - №4. – С. 18-20.

52. Сачивко, А.В. Фазовые равновесия в системе углеводороды – этанол - вода при различных температурах / А.В. Сачивко, О.А. Наумова, В.П. Твердохлебов, Д.Г. Ершов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2008. - №10. - С. 29-31.

53. Потанин, Д.А. Разработка и результаты испытаний альтернативных высокооктановых моторных топлив / Д.А. Потанин, М.А. Ершов, М.В. Капустин, А.И. Гусева, Л.А. Гуляева, В.З. Мордкович, Е.В. Григорьева // Нефтепереработка

и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2018. - № 7. - С. 7-11.

54. Эфенди, А.Дж. Способы получения альтернативных видов топлив на основе метанола / А.Дж. Эфенди, А.М. Алиева, Л.Г. Магеррамова, Л.И. Кожарова, И.Г. Меликова, Э.М. Бабаева // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2019. - № 2. - С. 27-32.

55. Потанин, Д.А. Опыт и перспективы использования метанола при производстве автомобильных бензинов / Д.А. Потанин, М.А. Ершов, Е.В. Емельянов, М.В. Капустин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2015. - № 15. - С. 3-5.

56. Страхилева, М.Н. Производство метил-трет-алкиловых эфиров — высокооктановых компонентов бензинов / М.Н. Страхилева, Г.Н. Крымова, Д.Н. Чаплиц, И.П. Павлова, А.М. Баунов // Тематический обзор. М.:ЦНИИТЭНефтехим. – 1988. - №8. - 72 с.

57. Микишев, В.А. Промышленный опыт работы установки синтеза МТБЭ в АО «АНХК» / А.А. Трухина, М.В. Андриянов, М.С. Глазкова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2015. – № 9. – С. 29-31.

58. Патент № SU 1838383 A3 СССР Композиция углеводородного топлива / Бурмистров О.А., Лебедев С.Р., Кузнецова Л.Н и др. - №5022664/04 Заяв. 17.01.92; Оpubл. 30.08.93 Бюл. № 32.

59. Патент № 2620083 РФ Способ получения антидетонационной добавки к автомобильным бензинам и топливная композиция, содержащая добавку, полученную разработанным способом / Ершов М.А.; заявитель и патентообладатель АО "ВНИИ НП". – № 2016125836 Заявл. 29.06.16; Оpubл. 23.05.17 Бюл. № 15.

60. Патент № 2616606 РФ Высокооктановый автомобильный бензин и антидетонационная добавка для его получения / Ершов М. А.; заявитель и патентообладатель АО "ВНИИ НП". – № 2016114447 Заявл. 14.04.16; Оpubл. 18.04.17 Бюл. № 11.

61. Георгиева, Э.Ю. Изучение возможности применения спиртов в качестве высокооктанового компонента бензина каталитического крекинга [Электронный ресурс] / Э.Ю. Георгиева, А.В. Сундуров // «Научно-практический электронный журнал Аллея Науки». - 2018. - №6(22). – Режим доступа: https://www.alley-science.ru/domains_data/files/133June2018/IZUCHENIE%20VOZMOZHNOSTI%20PRIMENENIYa%20SPIRTOV%20V%20KACHESTVE%20VYSKOOKTANOVOGO%20KOMPONENTA%20BENZINA%20KATALITICHESKOGO%20KREKINGA.pdf.

62. Шевченко В.С. Топливные присадки: МТБЭ на пике потребления в России [Электронный ресурс] / В.С. Шевченко // Вестник химической промышленности. – 2016. – Режим доступа: <http://vestkhimprom.ru/posts/toplivnye-prisadki-mtbe-na-pike-potrebleniya-v-rossii>.

63. Сидрачёва, И.И. Исследование возможности вовлечения бутиловых спиртов в бензины производства ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" / И.И. Сидрачёва, А.В. Ситдикова, А.С. Алябьев, И.В. Рогожа // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2009. - № 6. - С. 24-28.

64. Ершов, М.А. Биобутанол в сравнении с другими оксигенатами / М.А. Ершов, Е.В. Емельянов, Т.А. Климова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний – 2012. - №2. – С. 3-6.

65. Патент № US 8968429 B2 США Butanol compositions for fuel blending and methods for the production thereof / Baustian, James J. (St. Charles, IL, US) Wolf, Leslie Raymond (Naperville, IL, US) - № 13/243569 Заявл. 23.09.11; Оpubл. 03.03.15.

66. Патент № 2473670 РФ Комплексная добавка к автомобильным бензинам / Галактионов С.А., Черняев К.П., Еровиченков С.А., Чубриков В.В., Киреев С.И., Пономарев А.Н., Строков И.А. - № 2011143469/04, Заявл. 28.10.2011; Оpubл. 27.01.13, Бюл. № 3.

67. Патент №2603644 РФ Октаноповышающая добавка к автомобильным бензинам и топливная композиция, ее содержащая/ Ершов М.А.;

заявитель и патентообладатель АО "ВНИИ НП". – № 2015145156/04 Заявл. 21.10.15; Оpubл. 27.11.16, Бюл. № 33.

68. Амирханов, М.К. Гидрогенизат производства бутиловых спиртов как компонент автомобильных бензинов / М.К. Амирханов, К.Ш. Амирханов, А.Ф. Ахметов, О.Ю. Белоусова, Р.Ш. Япаев // Башкирский химический журнал. - 2011, том. 18. - № 3. - С. 34-36.

69. Залимова, М.М. Утилизация побочных продуктов и отходов производства бутиловых спиртов / М.М. Залимова, К.Р. Акбашева // Инновационная наука в глобализующемся мире. – 2017. - №4. – С. 94-96.

70. Мирошников, А.М. Исследование влияния оксида пропилена на химическую стабильность и коррозионную активность автомобильных топлив / А.М. Мирошников, Д.В. Цыганков, А.В. Полозова // Вестник КузГТУ. - 2019. - №3. - С. 16-23.

71. Таразано, С.В. Дипропилацеталь фурфурола как новая топливная добавка: синтез и некоторые свойства / С.В. Таразано, Е.В. Григорьева, М.А. Титаренко, Н.А. Климов, М.А. Ершов, П.А. Никульшин // Журнал прикладной химии. – 2018. - № 12. - С. 1735-1740.

72. Цыганков, Д.В. Изучение окиси пропилена в качестве добавки к моторному топливу / Д.В. Цыганков, А.М. Мирошников, И.Б. Текутьев // Вестник КузГТУ. - 2013. - №3. - С. 114-116.

73. Чжан, Дали Влияние оксигенатов на детонационную стойкость и осмоляемость бензина / Дали Чжан, А.В. Шарифуллин, Е.В. Харитонов // Scientific achievements of the third millennium Collection of scientific papers on materials VII International Scientific Conference. 2018. – С. 5-8.

74. Шарифуллин, А.В. Синергетический эффект при использовании смесей оксигенатов и аминов в качестве присадок к прямогонным бензинам / А.В. Шарифуллин, Л.Р. Байбекова, А.И. Дусметова // Химия и технология топлив и масел. – 2016. - №5. - С. 44-48.

75. Никулин, Р.М. Синергетические смеси на основе эфиров гликолей в качестве антидетонационных добавок к моторным топливам / Р.М. Никулин, Х.Э.

Харлампи, Р.Ф. Хамидуллин, А.В. Ситало, Ф.А. Шараф // Химия и технология топлив и масел. - 2016. - № 5. - С. 20-26.

76. Mikhail A. Ershov, Dmitry A. Potanin, Tamer M. M. Abdellatief. Characteristics of Isohexene as a Novel Promising High-Octane Gasoline Booster // Energy & Fuels. - 2020. - № 34. - С. 8139–8149.

77. Максимов, А.Л. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) / А.Л. Максимов, А.И. Нехаев, Д.Н. Рамазанов // Нефтехимия. - 2015. - Т. 55, № 1. - С. 3-24.

78. Опарина, Л.А. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья / Л.А. Опарина, Н.А. Колыванов, Н.К. Гусарова, В.Н. Сапрыгина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2018. - Т. 8, № 1. - С. 19-34.

79. Abou-Rachid, H. On the correlation between kinetic rate constants in the auto-ignition process of some oxygenates and their cetane number: a quantum chemical study / H. Abou-Rachid, L. Bonneviot, G. Xu, S. Kaliaguine // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2003. - vol. 621 - pp. 293-304.

80. McCormick, R.L. Properties of oxygenates found in upgraded biomass pyrolysis oil as components of spark and compression ignition engine fuels / R.L. McCormick, M.A. Ratcliff, E.D. Christensen, L. Fouts, J. Luecke, G.M. Chupka, J. Yanowitz, M. Tian, M.D. Boot // Energy Fuels. – 2015. - vol. 29, pp. 2453-2461.

81. Опарина, Л.А. Виниловые эфиры продуктов каталитической деструкции лигнина как потенциальные добавки к топливам / Л.А. Опарина, О.В. Высоцкая, Н.А. Колыванов, В.Н. Сапрыгина, Е.В. Носова, Б.А. Трофимов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. - 2016. - Том 6, № 3. - С. 7-14.

82. Методика измерений № 444 Катализаторы. Пробы неизвестного состава. Определение элементного состава (азота, углерода, водорода, серы) на элементном анализаторе фирмы «FISON». 2019. – 17 с.

83. UOP 389 Определение микросодержания металлов в органических веществах методом индуктивно связанной плазмы/оптической эмиссионной спектроскопии (ICP-OES). – Санкт-Петербург: ООО «Нормдокс», 2016. – 16 с.
84. Методика измерений № 377 Вещества органические неизвестного состава. Качественная идентификация методом ИК-Фурье спектроскопии. 2015. – 16 с.
85. ASTM D 6304 Стандартный метод испытания для определения содержания воды в нефтепродуктах, смазочных маслах и присадках с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера. – Санкт-Петербург: ООО «Нормдокс», 2017 – 6 с.
86. ГОСТ 8226 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. – М.: Стандартинформ, 2016. – 16 с.
87. ГОСТ 511 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. – М.: Стандартинформ, 2016. – 17 с.
88. СТО 1151164-072-2011 Нефтепродукты. Топлива дизельные. Метод оценки коррозионности автомобильных бензинов и дизельных топлив – 2011. – 5 с.
89. ASTM D 4294 Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектроскопии. – Санкт-Петербург: ООО «Нормдокс», 2016. – 12 с.
90. ASTM D 4052-09 Стандартный метод определения плотности, относительной плотности и плотности API (в градусах американского нефтяного института) жидкостей с помощью цифрового ареометра. – Санкт-Петербург: ООО «Нормдокс», 2019. – 12 с.
91. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Минск, Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 25 с.
92. ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2016. – 16 с.

93. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Стандартиформ, 2014. – 31 с.
94. Available at: <https://www.aspentech.com/en/resources/brochure/aspen-pims-family> (accessed 24 April 2019).
95. ГОСТ 17025 Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий. – М.: Стандартиформ, 2019. – 23 с.
96. Ершов М.А. Исследование биобутанола в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Ершов Михаил Александрович. – М., 2012. – 139 с.
97. Кузора, И.Е. Опыт и аспекты производства бензинов неэтилированных с вовлечением бутиловых спиртов в АО «Ангарская нефтехимическая компания» / И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский, И.Ю. Марущенко, Ж.Н. Артемьева, С.В. Забродина, А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний - 2016. - №10. - С. 25 - 29.
98. ГОСТ 26370-84 Бензины автомобильные. Метод оценки распределения детонационной стойкости по фракциям. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 5 с.
99. ГОСТ 16504-81 Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2011. – 22 с.
100. Патент № 2641286 РФ Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам / Кузора И.Е., Кращук С.Г., Дубровский Д.А., Марущенко И.Ю., Семёнов И.А., Ганина А.А., Артемьева Ж.Н.; заявитель и патентообладатель АО "АНХК". - № 2016127663 Заявл. 08.07.16; Опубл. 17.01.18, Бюл. № 2.
101. Ганина А.А. Получение бензинов неэтилированных с вовлечением кислородсодержащей антидетонационной присадки собственного производства. Тезисы доклада // Сборник работ победителей всероссийского конкурса «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и

организаций топливно-энергетического комплекса 2016. Секция «Переработка углеводов, углехимия, нефтегазохимия», г. Москва, 2016. – С. 94-97.

102. Ганина А.А. Современные автомобильные бензины с присадками на основе отечественного сырья // Пост-релиз шестой международной конференции «Топливные присадки – 2017», г. Москва, Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. - № 10 - С. 42 – 48.

103. Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Деркач Д.С. Современные автомобильные бензины с присадками на основе отечественного сырья. Тезисы доклада // XII Всероссийская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», 12-14 февраля 2018 г., Москва, с. 220.

104. Дубровский, Д.А. Расширение ассортимента присадок к базовым топливам в АО «АНХК». Проблемы и перспективы / Д.А. Дубровский, И.А. Семёнов, И.Е. Кузора, О.В. Старикова, Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова, А.А. Ганина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний - 2018. - №12. - С. 4 - 13.

105. Патент № 2685255 РФ Комплексная присадка к автомобильным бензинам / Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е. - № 2019115460 Заявл. 21.05.19; Оpubл. 06.08.19, Бюл. № 22.

106. Ганина, А.А. Химический и химмотологический анализ малотоннажных октаноповышающих добавок к моторным топливам / А.А. Ганина, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, Д.А. Дубровский, А.Ю. Волегова, О.Б. Догадин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2018. - № 3. - С. 47-49.

107. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Мир, 1971. – 319 с.

108. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. - 541 с.

109. Казицина, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.В. Куплетская. - М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
110. Сафонов, А.С. Автомобильные топлива. Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, И.В. Чечкенов. - СПб.: НПИКЦ, 2002. –264 с.
111. Колыванов, Н.А. Алкиларилацетали – новый тип оксигенатных добавок к моторным топливам / Л.А. Опарина, А.А Ганина, С.Г. Дьячкова // Нефтехимия. – 2020. – Т 60, №1. – С. 148 – 153.
112. Яновская, Л.А. Химия ацеталей / Л.А. Яновская, С.С. Юфит, В.Ф. Кучеров. – М.: Наука, 1975. - 275 с.
113. Емельянов, В.Е. Нужен ли запрет на применение N-метиланилина в производстве автомобильных бензинов? / В.Е. Емельянов, Т.А. Климова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. - № 5. - С. 7-9.
114. Weinberg, M. Methyl-Tert-Butyl Ether. In: *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* / M. Weinberg, E. Schulte-Korne, U. Peters, F. Nierlich. - Weinheim: Viley-VCH, 2010. - 12 p.
115. Иванчина, Э.Д. Интенсификация процессов производства бензинов различных марок на основе учёта межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси и состава перерабатываемого сырья / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Д.В. Храпов, Н.В. Короткова, А.В. Клейменов, В.А. Головачёв // Химия и технология топлив и масел-Научно-технический журнал- АРІ. 1956-2017. - №2. - С. 24 - 32.
116. Сафонов, А.А. Рынок высокооктановых добавок в России / А.А. Сафонов, Ю.Н. Чиркова // Вестник НИЦ МИСИ: Актуальные вопросы современной науки. – 2018. - №10. – С. 10-17.
117. Амирханов, М.К. Гидрогенизат производства бутиловых спиртов как компонент автомобильных бензинов / М.К. Амирханов, К.Ш. Амирханов, А.Ф. Ахметов, О.Ю. Белоусова, Р.Ш. Япаев // Башкирский химический журнал. - 2011, том. 18. - № 3. - С. 34 - 36.

118. Хомина, Л.С. Опыт применения гидрогенизата бутиловых спиртов в технологии приготовления автомобильных бензинов современных спецификаций / В.А. Микишев, С.В. Забродина, Н.В. Тютрина, Д.А. Цветков, К.К. Симонов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. - №9. – С. 38.

119. Ишмияров, М.Х. Перспективы развития новых технологий получения различной товарной продукции на основе бутиловых спиртов и отходов производства / М.Х. Ишмияров, Х.Х. Рахимов, М.Н. Рогов, Н.П. Жилиев, А.П. Хворов, Т.А. Федорова, Е.П. Хворова, И.И. Сабылин // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2003. - № 10. - С. 46.

120. Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е. Использование бутиловых спиртов и побочных продуктов их производства в приготовлении моторных топлив. Тезисы доклада // Сборник трудов Международного юбилейного конгресса, посвященного 60-летию Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН «Фаворский-2017», 2017, г. Иркутск, с. 35.

121. Дьячкова С.Г., Ганина А.А., Деркач Д.С. Использование побочных продуктов производства бутиловых спиртов в приготовлении моторных топлив. Тезисы доклада // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященная 55-летию кафедры автоматизации производственных процессов «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», 2017, г. Иркутск, с. 150-152.

122. Technical Data Book – Petroleum Refining. – API. 1997 – 1983 p.

123. Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Деркач Д.С. Разработка способа подготовки побочного продукта производства бутиловых спиртов для использования в качестве компонента моторных топлив. Тезисы доклада // Сборник XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», 26 – 27 апреля 2018 г., г. Иркутск, с. 147.

124. Комиссаров, Ю.А. Процессы и аппараты химической технологии, учебное пособие для вузов / Ю.А. Комиссаров, Л.С. Гордеев, Д.П. Вент; Под ред. Ю.А. Комиссарова. - М.: Химия, 2011. – 327 с.

125. Патент № 2685255 РФ Новый компонент автомобильных бензинов и способ его получения / Корняков М.В., Ганина А.А., Кузора И.Е., Дьячкова С.Г., Дубровский Д. А., Семёнов И.А. - № 2018122034 Заявл. 14.06.18; Опубл. 17.04.19, Бюл. № 11.

126. Ganina, A.A. Developing a method for producing a new component of automobile gasolines on the basis of a by-product of petrochemistry / A.A. Ganina, I.E. Kuzora, S.G. Dyachkova, D.A. Dubrovsky, I.A. Semenov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2020. – Vol. 54. – No. 4 - pp. 452-458.

127. Дьячкова, С.Г. Схема и состав потоков формирования нефтепродукта ловушечного установки Г-64 ОАО «АНХК» / С.Г. Дьячкова, Г.В. Боженков, Е.В. Рудякова, Н.Д. Губанов, И.Е. Кузора, С.Е. Сморгчов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. - №3. - С. 35-41.

128. LiYu, MeiHan, Fang He A review of treating oily wastewater// Arabian Journal of Chemistry, Volume 10, Supplement, May 2017. – pp. 1913-1922.

129. Ручкина, О.И. Экологические технологии: обзор основных направлений использования нефтеотходов в качестве вторичного сырья / О.И. Ручкина // Инженерная экология - 2004. - № 1. - С. 35-59.

130. Russo, M.V. A resource-based perspective on corporate environmental performance and profitability / M.V. Russo, P.A. Fouts // Academy of Management Journal. - 1997. - Т. 40. № 3. - С. 534-559.

131. Минигаимов И.Н., Файзуллин А.Ф. Пути решения экологических проблем на предприятиях транспорта нефти и нефтепродуктов // Нефтепереработка и нефтехимия - 2005: Материалы международной науч. практ. конф. – У: ГУП ИНХП РБ, 2005. – С. 350-351.

132. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть четвертая. Общезаводское хозяйство / В.М. Капустин, М.Г. Рудин, А.М. Кудинов. – М.: Химия, 2017. – 320 с.

133. Parkash, S. Refining Processes Handbook / S. Parkash. - Gulf Professional Publishing, 2003. - 688 p.
134. Andreev, D.Y. Effect of intensification of production of petroleum products on production costs and cost reduction / D.Y. Andreev, S.G. Lopatina // Chemistry and technology of fuels and oils. – 1972. - № 5. – pp. 359 – 362.
135. Vedenkin D.A., Samoshin R.E., Zuev O.Y. Laboratory complex for processing of oily waste using microwave technology // 2015 International Conference on Antenna Theory and Techniques: Dedicated to 95 Year Jubilee of Prof. Yakov S. Shifrin, ICATT 2015 - Proceedings 10. 2015. С. 7136898.
136. Monteiro, S.N. Effect of oily waste addition to clay ceramic / S.N. Monteiro, C.M.F. Vieira // Ceramics International. - 2005. - Т. 31. № 2. - С. 353-358.
137. Ганина, А.А. Использование побочных потоков товарного производства нефтепродуктов / А.А. Ганина, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, Д.А. Дубровский, Д.Н. Седлов // Научный журнал Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология- 2019. - Т. 9, № 3. - С. 536–546.
138. Прудникова, Е.В. Идентификация источников сброса нефтепродуктов в сточные воды НПЗ / Е.В. Прудникова, О.Ю. Мозилина, В.И. Парашенко, В.С. Мельников // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2008. - №1. - С. 35-38.
139. Colin, F.Poole The essence of chromatography / F.Poole Colin // Department of chemistry, Wayne State University, Detroit, MI 48202, USA, 2003. – 901 p.
140. Karasek, F.W. Basic gas chromatography-mass spectrometry: principles and techniques / F.W. Karasek, R.E. Clement // University of Watrloo, Ontario, Canada, 2003. - 195 p.
141. Вульфсон, Н.С. Масс спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Т. Заикин, А.Л. Микая. - М.: Химия, 1986. – 312 с.
142. Сафонов, А.С. Автомобильные топлива. Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, И.В. Чечкенов. – СПб.: НПИКЦ, 2002. – 264 с.

143. Комиссаров, Ю.А. Процессы и аппараты химической технологии, учебное пособие для вузов/ Ю.А. Комиссаров, Л.С. Гордеев, Д.П. Вент; Под ред. Ю.А. Комиссарова. – М.: Химия, 2011. – 1230 с.

144. Цодиков, Ю.М. Эффективность применения метода последовательного линейного программирования для решения задач планирования производства на нефтеперерабатывающем заводе / Ю.М. Цодиков // Проблемы управления. - 2018. - № 6. - С.55-66.

145. Бабкин, К.Д. Разработка математической модели для определения антидетонационных свойств бензинов с кислородсодержащими октаноповышающими добавками / К.Д. Бабкин, А.Д. Макаров // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2019. - № 5. - С. 9-15.

146. Денисов, К.Ю. Проблема запаса качества и прогнозирования октанового числа при компаундировании товарных бензинов / К.Ю. Денисов, И.А. Хайрутдинов, Р.Ф. Камалитдинова, С.К. Чуракова // Нефтегазопереработка. Материалы международной научно-практической конференции. – 2016. - С.44-45.

147. Петухов, М.Ю. Подходы к ЛП-моделированию производства НПЗ для целей планирования / М.Ю. Петухов, А.Б. Боронин, А.С. Хохлов // Автоматизация в промышленности. - 2016. - № 2. - С. 22-28.

148. ГОСТ Р ИСО 3951-5-2009 Статистические методы. Процедуры выборочного контроля по количественному признаку. Часть 5. – М.: Стандартиформ, 2010. – 43 с.

149. Гуреев, А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение. Учебное пособие для вузов / А.А. Гуреев, В.С. Азев. - Москва: Нефть и газ, 1996. - 444 с.

150. Николайчук, Е. Исследование соответствия измеренных и прогнозируемых программой RPMS октановых чисел бензиновых смесей, соответствующих стандарту ЕВРО V / Е. Николайчук, В. Сратиев, И. Шишкова, М. Миткова, А. Нелюбин, П. Парамонов, А. Обрывалина // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2017. - № 1. - С. 3-6.

151. Wen, Yu Gasoline Blending System Modeling via Static and Dynamic Neural Networks / Yu Wen, America Morales // International Journal of modeling and simulation. - 2004. - V.24, No 3. - P. 151 – 160.

152. Горбунов, С.С. Учёт нелинейности рецептур смешения топлив в программном комплексе оптимального планирования и оптимизации рецептур смешения топлив / С.С. Горбунов, А.А. Алексанян, В.А. Костандян, А.Ф. Егоров // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 2019. - № 2. - С. 9-12.

153. Ахметов, А.Ф. Октановое число смешения ароматических углеводородов в товарных бензинах / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, А.В. Ганцев, Д.В. Ганцев // Нефтегазовое дело. - 2011. - Т. 9. - № 3 С. 95–97.

154. Ганина А.А., Артемьева Ж.Н., Легина А.С., Дьячкова С.Г. Вовлечение побочных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности в товарные топлива. Тезисы доклада // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» 24-26 апреля 2019, г. Иркутск, с. 123.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Методы испытаний образцов бензина

Таблица 2.2 – Методы испытаний образцов бензина

Наименование показателя	Наименование нормативного документа
Октановое число по исследовательскому методу	ГОСТ 8226 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа
Октановое число по моторному методу	ГОСТ 511 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа
Концентрация свинца, мг/дм ³	ГОСТ EN 237 Нефтепродукты жидкие. Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии
Плотность при температуре 15°C, кг/м ³	ГОСТ Р 51069 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром
Концентрация серы, мг/кг	ГОСТ ISO 20884 Топлива автомобильные. Метод определения серы рентгенофлуоресцентной спектроскопией с дисперсией по длине волны, ГОСТ Р EN ISO 20846 Нефтепродукты. Определение содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции
Устойчивость к окислению, мин.	ГОСТ 52068 Бензины. Определение стабильности в условиях ускоренного окисления (индукционный период)
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³ бензина	ГОСТ 1567 Нефтепродукты. Бензины автомобильные и топлива авиационные. Метод определения смол выпариванием струей
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °C), единицы по шкале	ГОСТ 6321 Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке
Внешний вид	Визуально
Объемная доля углеводородов, %	ГОСТ 32507 Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового состава методом капиллярной газовой хроматографии
- олефиновых	
- ароматических	
Объемная доля бензола, %	
Массовая доля кислорода, %	
Объемная доля оксигенатов, %	ГОСТ EN 13132 Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок, ASTM D 5441 Стандартный метод испытаний для анализа метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) с помощью газовой хроматографии
- метанола	
- этанола	
- изопропилового спирта	
- изобутилового спирта	
- третбутилового спирта	
- эфиров (C ₅ и выше)	
- других оксигенатов	
Объемная доля монометиланилина (N-метиланилина), %	ГОСТ 32515 Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии

продолжение таблицы 2.2

Концентрация железа, г/дм ³	ГОСТ 32514 Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа
Концентрация марганца, мг/дм ³	ГОСТ Р 51925 Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии
Давление насыщенных паров (ДНП), кПа	ГОСТ 1756 Нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров
Фракционный состав:	ГОСТ 2177 Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава
объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: 70°C (И70)	
100°C (И100)	
150°C (И150), не менее	
конец кипения, °C, не выше	
остаток в колбе, % (по объему),(цвет остатка)	
Коррозионная активность	СТО 081151164-072-2011 «Нефтепродукты. Топлива дизельные. Метод оценки коррозионности автомобильных бензинов и дизельных топлив»

Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5

Таблица 3.1.4 - Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС 50:50

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	АИ-92-К5	АИ-95-К5
ИОЧ, не менее	92.0 / 95.0	92.4	95.2
МОЧ, не менее	83.0 / 85.0	83.7	85.5
Концентрация смол промытых растворителем, мг/дм ³ (мг/100 см ³) бензина, не более	50 (5)	10 (1.0)	10 (1.0)
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10	8.0	6.0
Объемная доля бензола, %, не более	1	0.2	0.1
Массовая доля кислорода, %, не более	2.7	2.7	2.7
Объемная доля углеводородов, %: ароматических, не более	35.0	33	32.4
Объемная доля олефиновых, не более	18	1.2	1.3
Объемная доля оксигенатов, %, не более			
метанола	1.0	отсутствие	отсутствие
этанола	5.0	менее 0.17	менее 0.17
изопропилового спирта	10.0	менее 0.17	менее 0.17
трет-бутилового спирта	7.0	менее 0.17	менее 0.17
изобутилового спирта	10.0	3.5	6.3
эфиров (C5 и выше)	15.0	3.3	6.8
других оксигенатов	10.0	менее 0.17	менее 0.17
Испытание на медной пластинке (3 ч при 50°C)	Класс 1	Класс 1	Класс 1

продолжение таблицы 3.1.4

Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный
Плотность при 15°C, кг/м ³	725.0-780.0	752.5	746.4
Концентрация свинца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация марганца, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация железа, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Объемная доля монометиланилина, % не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Давление насыщенных паров, кПа в пределах	35-100	62.5	64.9
Фракционный состав объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре 70°C 100°C 150°C, не менее конец кипения, °C, не выше объемная доля остатка в колбе, % не более	15-50 40-70 75 215.0 2.0	31 54 91 181.7 1.2	38 59 91 183.1 1.2

Таблица 3.1.5 - Результаты квалификационных испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС 50:50

№ п/п	Наименование показателя	Норма по [10]	АИ-92-К5	АИ-95-К5
1	Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС), не менее	0.78	0.96	0.90
	октановое число фракции, перегоняющейся до 100°C (ОЧИ ₁₀₀), не менее	80	91.9	91.2
2	Химическая стабильность бензина: сумма продуктов окисления (СПО), мг на 100 см ³ бензина, не более	100	38.5	38.5
3	Коррозионная активность в условиях конденсации воды: потеря массы стальной пластины, г на м ² , не более	5	1.1	1.1
4	Склонность к образованию отложений во впускной системе: количество отложений, мг, не более	100	41	53
5	Удельная теплота сгорания, кДж (ккал) /кг	не нормируется	41977 (10026.03)	42059 (10045.62)
6	Фазовая стабильность: температура помутнения, °С, не выше Для бензинов, применяемых при температуре: - не ниже 0°C - ниже 0°C	-5 -25	ниже -60	ниже - 60
7	Совместимость с резинами: Набухание, %, не более Вымывание, %, не более Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ , не более	30 12 15	15.3 7.0 8.2	15.3 8.1 9.4

Основные показатели качества, модифицированного добавками и базового бензина марки АИ-92-К5

Таблица 3.2.4 – Основные показатели качества, модифицированного добавками и базового бензина марки АИ-92-К5

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513-2013 [5]	Бензин марки АИ-92-К5	Бензин марки АИ-92-К5 с добавками			
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Октановое число, не менее						
ИОЧ	92.0	92.0	93.0	93.0	93.8	94.0
МОЧ	83.0	84.0	86.2	85.9	85.8	86.1
Объемная доля бензола, % не более	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Массовая доля кислорода, % не более	2.7	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Объемная доля ароматических углеводородов, % не более	35.0	34.6	34.9	35.3	35.6	35.2
Объемная доля оксигенатов, % не более						
метанола	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
этанола	5.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
изопропилового спирта	10.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
трет-бутилового спирта	7.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17

продолжение таблицы 3.2.4

изобутилового спирта	10.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
эфиров (C5 и выше)	15.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
других оксигенатов	10.0	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17	менее 0.17
Концентрация свинца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутст вие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация марганца, мг/кг	отсутствие	отсутствие	25.58	36.39	33.04	6.50
Концентрация железа, мг/кг	отсутствие	отсутствие	0.16	0.09	0.40	0.04

Патент № 2641286 РФ Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам



Патент № 2696774 РФ Комплексная присадка к автомобильным бензинам



Патент № 2685255 РФ Новый компонент автомобильных бензинов и способ его получения



Акт по оценке технического состояния автомобилей

АКТ от 13.08.2015

по техническому состоянию автомобилей а/к №5

С 15.06 по 13.08.2015 ООО «АТПр» были выделены следующие автомобили для натурных испытаний автомобильных бензинов с КАДП

№ п/п	Марка, модель	Гос. номер	Год выпуска	Объем двигателя, см ³	Тип двигателя	Общий пробег км. за время испытаний	Заключение
1	ГАЗ-3221	О275МТ	2001	2300	Бензиновый (карбюратор)	2085	Нарушений в работе двигателя (топливной системы) не выявлено
2	ГАЗ-3110	А107КН	2001	2300	Бензиновый (карбюратор)	4258	Нарушений в работе двигателя (топливной системы) не выявлено
3	ГАЗ-32213	К923ГТ	2009	2300	Бензиновый (карбюратор)	4359	Нарушений в работе двигателя (топливной системы) не выявлено

Составил механик а/к №5



А.А. Сухорученко

Акт внедрения кислородсодержащей антидетонационной присадки к автомобильным бензинам

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Кислородсодержащей антидетонационной присадки к автомобильным бензинам

Настоящим подтверждаю, что разработанная Ганиной Анной Александровной Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам используется в АО «Ангарской нефтехимической компании».

Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам применяется для производства автомобильных бензинов Евро-5. Предложенная присадка позволяет уменьшить потерю октанового числа вследствие испарения при хранении топлива и эксплуатации автотранспорта в летние периоды. Использование присадки приводит к более равномерному распределению октанового числа по фракциям. Разработанный состав присадки позволяет вовлекать её в большем количестве в автомобильные бензины по сравнению с чистым метил-трет-бутиловым эфиром.

В ходе эксплуатации присадки подтверждено, что она обладает всеми заявленными требованиями.

Главный инженер АО «АНХК»

Э.А. Рыбаков

Главный технолог АО «АНХК»

Д.А. Цветков



Акт внедрения в производство продукта скважинного

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

По вовлечению продукта скважинного в приготовление экспортных автомобильных бензинов марок АИ-92-К2 и АИ-80-К2

Настоящим подтверждаю, что проведенные исследования и разработанная Ганиной Анной Александровной схема вовлечения продукта скважинного (ПС) в приготовление экспортных автомобильных бензинов марок АИ-92-К2 и АИ-80-К2 используется в АО «Ангарской нефтехимической компании».

В АО «АНХК» с целью защиты водного объекта река Ангара от загрязнений размещены кусты дренажных скважин для сбора нефтепродуктов с грунтовых вод. Извлеченный продукт скважинный отводился на установку Г-64 цеха 8/14 НПП, для повторной переработки обводненных продуктов.

В результате проведенных исследований разработан эффективный способ использования ПС без затрат на повторную переработку в качестве компонента экспортных автомобильных бензинов.

Экономический эффект от вовлечения продукта скважинного в приготовление экспортных автомобильных бензинов в период с 2017 по 2019 год составил 6841 тыс. руб.

Главный инженер АО «АНХК»

Главный технолог АО «АНХК»



Э.А. Рыбаков

Д.А. Цветков

Диплом Всероссийского конкурса «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса

