

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

На правах рукописи



Ковалева Екатерина Борисовна

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКИ К
ВЫСОКООКТАНОВЫМ АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ**

1.4.12 «Нефтехимия»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Дьячкова Светлана Георгиевна

Томск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНОГО ТОПЛИВА. ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ (Обзор литературы)	12
1.1 Современные требования, предъявляемые к автомобильным бензинам.....	12
1.2 Современное состояние производства автобензинов	17
1.3 Октанповышающие добавки при компаундировании автомобильных бензинов.....	24
1.4 Методы улучшения эксплуатационных свойств автобензинов	27
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (Экспериментальная часть).....	35
2.1. Объект исследования	35
2.2. Методы исследования	37
ГЛАВА 3 МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКИ К ВЫСОКООКТАНОВЫМ АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ (Обсуждение собственных результатов)	43
3.1 Двухкомпонентные смеси простых эфиров и спиртов	43
3.2 Новый многофункциональный компонент автобензинов на базе трехкомпонентной композиции	60
3.3 Ацетилимидазолы – новый тип многофункциональных антидетонационных присадок к автомобильным бензинам	73
3.4 Высокооктановый компонент для производства автобензинов марки АИ-100-К5	80
3.5 Новый подход к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов автомобильных бензинов	95

3.6 Трансформация антиокислительных присадок и топливно-дисперсной системы в процессе совместного хранения.	106
ВЫВОДЫ	115
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А	147
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	148
ПРИЛОЖЕНИЕ В	149
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	150
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В последнее время наряду с ростом потребления автобензинов наблюдается тенденция к ужесточению требований к их качеству. Весьма существенными характеристиками являются не только высокая детонационная стойкость бензина в целом, но и равномерное распределение октанового числа по фракциям, полнота сгорания топлива, снижение эмиссии отработанных газов в атмосферу, окислительная стабильность, энергоэффективность. Производство автомобильных бензинов, эксплуатационные и экологические свойства которых отвечают требованиям мирового уровня, является важной задачей российской нефтеперерабатывающей промышленности, обеспечивающей ее конкурентоспособность. Вместе с тем традиционные технологии производства высокооктановых компонентов бензинов на базе вторичных процессов являются капиталоемкими и энергозатратными, а полученные в результате этих процессов компоненты требуют дополнительных стадий очистки от непредельных и гетероатомных соединений и, как правило, улучшают только один из показателей моторных топлив. В решение вопросов расширения сырьевой базы моторных топлив, получения высокооктановых компонентов бензина большой вклад внесли исследователи Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Маннанова Г.И., Губайдуллин И.М. и др.), Уфимского государственного нефтяного технического университета (Самойлов Н.А., Доломатов М.Ю., Ахметов А.Ф.), Казанского национального исследовательского технологического университета (Солодова Н.Л., Хасанов И.Р., и др.). Оптимизации процесса риформинга посвящены работы сотрудников СПбГТИ (ТУ) (Гайле А.А., Клементьев В.Н. и др.), Волгоградского государственного технического университета (Небыков Д.Н., Альмохсен М.А., Игумнов А.С. и др.), Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирск (Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И. и др.). Исследования сотрудников Института химии нефти СО РАН, г. Томск (Восмерилов А.В. и др.) посвящены разработке эффективных

отечественных катализаторов для вторичных процессов нефтепереработки. Большое значение для производства высокооктановых автобензинов экологического класса 5 имеют присадки. Вместе с тем отечественное производство присадок покрывает не более половины потребности в них. Запрет на использование в качестве присадок монометиланилина и металлокомплексных соединений привел к повсеместному потреблению оксигенатов (спиртов, простых эфиров), призванных улучшать товарные свойства топлив. Однако, оксигенаты незначительно повышают детонационную стойкость, имеют высокое сродство к воде и узкий интервал температур кипения, неравномерно распределяются по фракциям топлива (снижают коэффициент распределения детонационной стойкости автобензина). Активные исследования по изучению влияния оксигенатов на эксплуатационные и экологические характеристики автобензинов, а также создание композиционных смесей проводятся в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина г. Москва (Капустин М.В., Ершов М.А., Емельянов Е.В., и др.), Казанском национальном исследовательском технологическом университете (Шарифуллин А.В., Харлампиди Х.Э. и др.). Моделированию вторичных процессов и исследованию компонентов и присадок к топливам посвящены исследования сотрудников Томского технического университета (Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Богданов И.А.).

Однако, несмотря на многочисленные исследования в данной области, на сегодняшний день, вопрос обеспечения производства высокооктанового автомобильного бензина с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками остается открытым, поскольку совершенствование процессов получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина требует значительных инвестиций, а оксигенаты в качестве присадок недостаточно эффективны. В связи с этим, создание новых соединений, композиционных смесей и высокооктановых компонентов широкого спектра действия с целью расширения сырьевой базы моторных топлив, остается актуальной задачей, а способность полученных компонентов и присадок улучшать сразу несколько эксплуатационных и экологических характеристик автобензинов является

определяющим требованием при их разработке.

Цель работы:

Цель настоящей работы заключалась в разработке новых компонентов и присадок широкого спектра действия для расширения сырьевой базы производства и улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов.

В данной работе сформулированы и решены следующие задачи:

1. Комплексное исследование углеводородного состава, физико-химических и термодинамических характеристик и комплементарности оксигенатов, низкокипящих и высокооктановых компонентов автобензинов вторичного происхождения, и разработка на базе полученных данных композиционных составов, являющихся новыми многофункциональными компонентами, обеспечивающими улучшение эксплуатационных и экологических свойств моторных топлив.

2. Синтез новых классов многофункциональных присадок к моторным топливам и их компонентам, улучшающих несколько эксплуатационных характеристик автобензинов.

3. Получение высокооктанового компонента автобензинов на базе математического моделирования, экспериментальных исследований и оптимизации процесса каталитического риформинга, обоснованного предложенной и аналитически подтвержденной формализованной схемой трансформации углеводородов.

4. Изучение трансформация антиокислительных присадок и топливно-дисперсной системы в процессе совместного хранения.

Методология и методы исследования

Экспериментальные исследования проведены на базе современного аналитического оборудования Испытательного центра – Управления контроля качества АО «АНХК», кафедры химической технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ». Квалификационные испытания опытно-промышленных образцов проведены по программе испытаний АО «ВНИИ НП». Физико-химические характеристики и эксплуатационные свойства объектов исследования определены с использованием

стандартных методов испытаний (ГОСТ, ASTM, СТО, ТУ и др.) и современных программных средств с применением газожидкостной хроматографии; хромато-масс-, рентгенофлуоресцентной и атомно-абсорбционной спектроскопии; ИК- и ЯМР- (^1H и ^{13}C) спектроскопии; спектрофотометрии. Методология исследований базируется на изучении влияния физико-химических и термодинамических характеристик оксигенатов, октанповышающих катализаторов и их композиций на эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов, создание на базе выявленных закономерностей новых многофункциональных компонентов и присадок широкого спектра действия для моторных топлив.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Обнаружен синергетический эффект по октановому числу и найдена зависимость коэффициента распределения детонационной стойкости от термодинамических характеристик компонентов при совместном введении в автобензины смеси метил-*трет*-бутилового эфира и изобутилового спирта в широком диапазоне их соотношений (от $20 \div 80$ до $80 \div 20$ мас. %), что позволило разработать новый многофункциональный компонент для производства моторных топлив.

2. Впервые установлено, что синтезированные 4-ацетилимидазолы являются новым классом октанповышающих соединений, антидетонационная активность и энергоэффективность которых превышает эти показатели для известных оксигенатов и N-гетероциклов, что можно объяснить внутримолекулярным синергетическим эффектом оксигенатного и азотсодержащего структурных фрагментов в молекуле 4 - ацетилимидазолов.

3. На основе найденной зависимости качественных показателей фракций катализатора риформинга от соотношения их отбора и температуры на входе в реакторы, предложена оптимизация технологии риформинга (Топтим - $483\text{ }^\circ\text{C}$, отбор бензольной фракции - 12 %), получен многофункциональный компонент для производства бензина АИ-100-К5, активный по нескольким показателям эксплуатационных свойств (ИОЧ / МОЧ = $99.5 / 89.5$; КРДС = 0.96, повышает

фазовую и химическую стабильность, ($\Delta T_{\text{пом}} = 35^{\circ}\text{C}$, $\Sigma_{\text{прод.окисл}} = 8$), расширяющий сырьевую базу высокооктановых автобензинов.

4. На базе предложенного нового подхода к определению октановых чисел смешения (ОЧсм) низкокипящих компонентов (НК) автобензинов установлена зависимость этого показателя от углеводородного состава базовых топлив, высокое содержание изопарафинов (до 82 %) в базовом топливе увеличивает на 10 %, олефины (до 40 %) снижают на 27 - 36 %, а ароматические углеводороды (65 - 74 %) незначительно повышают ОЧсм низкокипящих компонентов по сравнению с этим показателем, полученным расчетным методом на основании углеводородного состава НК.

5. Впервые зафиксировано образование межмолекулярных водородных связей между углеводородами топлива и антиокислительной присадкой фенольного типа, объясняющих ее действие как ингибитора радикальных процессов и детектируемых в ИК-спектрах компаундов при хранении, как появление новых полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильной группы и отсутствующих в исходных продуктах и их смесях в момент приготовления

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования многофункциональных компонентов и присадок к высокооктановым автобензинам в зависимости от состава, физико-химических свойств и термодинамических характеристик углеводородных составляющих топливных композиций.

2. Представления о внутри- и межмолекулярном синергизме по показателю детонационной стойкости в моно- и поликомпонентных композициях октанповышающих компонентов и присадок к моторным топливам.

3. Комплекс фундаментально-прикладных и технологических способов и решений по расширению сырьевой базы и оптимизации состава автобензинов на основе низкокипящих компонентов и нефтепродуктов вторичного происхождения.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. В результате обнаруженного синергетического эффекта по октановому числу двухкомпонентной смеси (ИБС + МТБЭ) и улучшения целого перечня эксплуатационных и экологических характеристик моторных топлив, при вовлечении смеси (ИБС : МТБЭ = 50 : 50 мас. %) в количестве 7.0 мас. % и 13.0 мас. %, разработан новый многофункциональный компонент моторных топлив широкого спектра действия, эффективность которого была доказана лабораторными и натурными испытаниями.

2. На основе анализа физико-химических и термодинамических характеристик в комплексе с оптимизацией комбинаторного вовлечения углеводородных составляющих предложен и запатентован новый многофункциональный компонент автобензинов, в состав которого входят: алкилат – 50 ÷ 70 мас. %, МТБЭ – 15 ÷ 25 мас. %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. %, вовлечение которого в состав топлива в интервале концентраций от 25.0 до 45.5 мас. %, повышает октановое число, энергоэффективность и полноту сгорания топлива, оптимизирует коэффициент детонационной стойкости (КРДС ~ 1) топливной композиции (патент № 2801868 РФ).

3. Получены новые присадки комплексного действия к автобензинам и их компонентам вторичного происхождения – 4-ацетилимидазолы, вовлечение которых в базовое топливо в количестве 1 - 2 мас. % приводит к приросту ИОЧ до 2.7 ед, а добавка к тяжелому риформату в количестве 0.15 мас. % обеспечивает прирост ИОЧ на 1.4 – 1.5 ед. 4-Ацетилимидазолы обеспечивают более высокую энергоэффективность топливных систем за счет высокой удельной теплоты сгорания по сравнению с известными азот- и кислородсодержащими присадками.

4. Предложена оптимизация технологии каталитического риформинга, заключающаяся в повышении температуры на входе в реакторы до 483 °С и увеличении отбора бензольной фракции до 12 %, позволившая получить тяжелый риформат – многофункциональный, высокооктановый компонент автобензинов (ИОЧ / МОЧ = 99.5 / 89.5), при вовлечении которого в бензин АИ-100-К5,

улучшаются эксплуатационные и экологические характеристики последнего: снижается образование отложений на впускных клапанах и нагар в камере сгорания двигателя, оптимизируется распределение детонационной стойкости по фракциям, снижается содержание серы до 8.0 мг/кг, бензола - до 0.38 об. %, ароматических и олефиновых углеводородов до 28.6 и 4.2 об. %, соответственно (получен Акт внедрения).

5. Предложен расчетный метод определения детонационной стойкости для низкокипящих компонентов автомобильных бензинов в условиях компаундирования, позволивший получить более достоверные значения октановых чисел смешения компонентов, повысить точность составления рецептур, снизить «запас по качеству» автобензинов по показателю октановое число (патент № 2793147 РФ).

Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами

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».

Настоящая работа была поддержана именными стипендиями Правительства РФ (№ 68-О от 10.02.2023г.); Президента РФ по приоритетным направлениям (№ 499-О от 06.07.2023г.); Губернатора Иркутской области (№ 382-р от 29.11.2023г.), Грантом Ученого совета ИРНИТУ № 02Ф_2021, 2021 год.

Результаты работы вошли в НИОКР с ООО «ИНК» (договор № 3133/91-02/21), а также в проект, удостоенный диплома III степени XXIV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (2023 г).

Вклад соискателя

Все представленные в диссертации результаты расчетов и экспериментов получены лично автором или при его участии. Автор принимал непосредственное участие в определении целей и задач исследования, поиске и систематизации

литературных данных по теме диссертации за последние годы, планировании, проведении и обработке полученных результатов эксперимента, представлении результатов исследования на конференциях различного уровня и подготовке публикаций.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены, и обсуждены на следующих научных конференциях: X, XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 2020 г., 2024 гг.); V, VI Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения» (г. Краснодар, 2021-2022 гг.); XIV, XV научно-практической конференции «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2021 г., 2023г.); XXII, XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных (г. Томск, 2021 г. 2023 г.), XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (г. Томск. 2024 г.).

Публикации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка из 218 наименований. Работа изложена на 151 странице текста, содержит 38 таблиц и 22 рисунка и Приложения, включающие копии дипломов, патентов и акта внедрения.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка из 218 наименований. Работа изложена на 151 странице текста, содержит 38 таблиц, 22 рисунка и Приложения, включающие копии дипломов, патентов и акта внедрения.

ГЛАВА 1 РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНОГО ТОПЛИВА. ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ (Обзор литературы)

1.1 Современные требования, предъявляемые к автомобильным бензинам

Автомобильный бензин является одним из самых крупнотоннажных продуктов современной нефтепереработки. По различным оценкам, их доля в общем объеме производства углеводородного топлива составляет от 40 % до 60 % [1]. Спрос на автомобильный бензин в России превысил допандемийный уровень 2019 года и продолжает расти [2, 3].

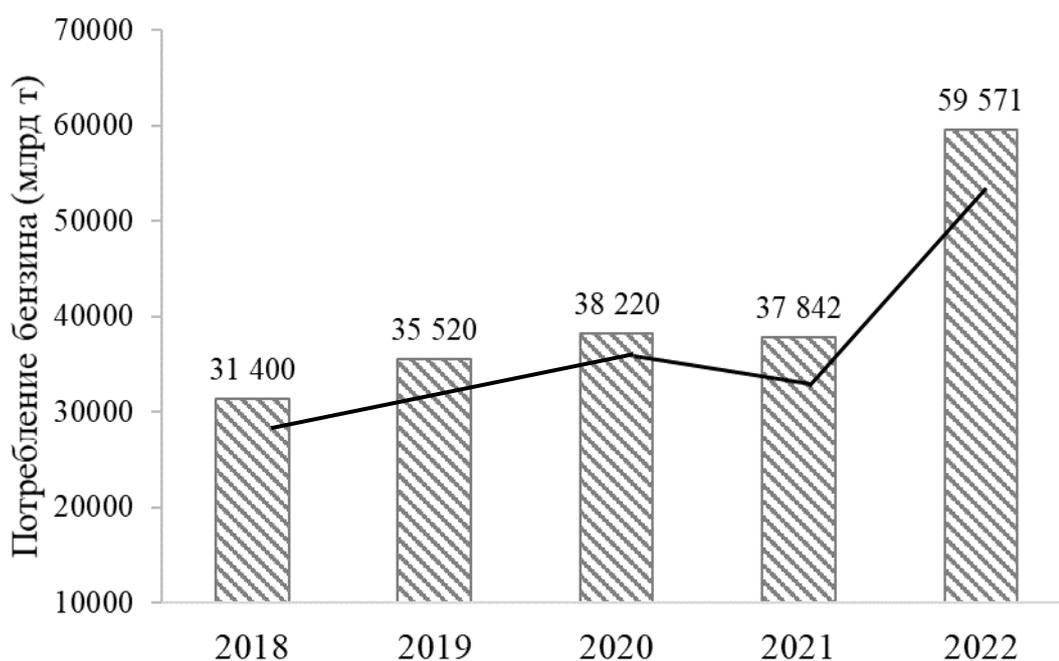


Рисунок 1.1 – Спрос на автомобильный бензин в России

Автомобильный бензин по своему компонентному составу – один из наиболее сложных из всех нефтепродуктов. Компонентный состав бензина изменяется в соответствии с климатическими и сезонными требованиями к показателям его испаряемости, а также зависит от марки вырабатываемого бензина. На всех российских нефтеперерабатывающих заводах, как правило, одновременно вырабатываются автомобильные бензины нескольких марок, компонентный состав которых заметно различается. Автобензин представляет собой горючую смесь легких углеводородов, выкипающих при температуре не выше 215°C и используется в качестве топлива для транспортных средств,

оснащенных двигателями внутреннего сгорания с искровым воспламенением [4, 5].

Основным драйвером развития нефтепереработки в последние десятилетия является устойчивая тенденция к ужесточению эксплуатационных, а также экологических характеристик моторных топлив.

Европейское экономическое сообщество (ЕЭС) определило ряд ограничений к требованиям автомобильных бензинов, которые заключаются в снижении доли содержания в высокооктановых моторных топливах: серистых соединения, ароматических и олефиновых углеводородов, бензола, эмиссии продуктов неполного сгорания: оксидов азота и диоксида серы, монооксида углерода, углеводородов и твердых частиц [6, 7]. Данные характеристики отражены во Всемирной топливной хартии (Worldwide Fuel Charter) [8, 9].

Вступление России в европейские экологические программы и стандарты потребовало организации производства автомобильных бензинов с учетом этих требований. Основные характеристики моторных топлив согласно требованиям ЕЭС, указаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики автомобильного бензина согласно требований Европейского экономического сообщества

Показатель	Содержание серы, ppm, не более	Содержание углеводородов, об. %, не более			Содержание кислорода, мас. %, не более	Объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре, не менее		ДНП, кПа, не более
		арены	олефины	бензол		100°C	150 °C	
Евро-2	500.0	-	-	5.0	-	-	-	-
Евро-3	150.0	42.0	18.0	1.0	2.3	46.0	75.0	60.0
Евро-4	50.0	35.0						
Евро-5	10.0							

Для поддержания безопасности условий труда в России существуют санитарные нормы, ограничивающие концентрацию вредных веществ в воздухе. Основой для них служат предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. В таблице 1.2 приведены предельно допустимые концентрации компонентов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания [10].

Таблица 1.2 – Перечень основных загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу в результате деятельности автомобильного транспорта, ПДК и класс опасности этих веществ

Компоненты выхлопного газа	Класс опасности	ПДК м.р., мг/м ³	ПДК ср.сут., мг/м ³
Диоксид азота (NO ₂)	2	0.20	0.04
Оксид азота (NO)	3	0.40	-
Сажа (углерод черный)	3	0.15	0.05
Диоксид серы (SO ₂)	3	0.50	0.05
Оксид углерода (CO)	4	5.00	3.00
Бензпирен (C ₂₀ H ₁₂)	1	-	10 ⁻⁶
Взвешенные вещества	3	0.50	0.15

Примечание: ПДК м.р. - предельно допустимая максимальная разовая концентрация вредных веществ в атмосферном воздухе населённых мест.; ПДК ср.сут. - среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населённых мест.

В Российской Федерации с 2016 года выпускается высокооктановый автомобильный бензин экологического класса 5 различных марок. Основными регулирующими документами являются Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 [4] и ГОСТ 32513 [5]. Требования нормативных документов к качеству бензинов класса 5, допускаемых к реализации на территории РФ приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Требования НД к качеству бензинов класса 5, допускаемых к реализации на территории РФ

Показатель	Норма	
	ТР ТС 013/2011	ГОСТ 32513-2013
Октановое число, не менее		
по исследовательскому методу	80.0	Индивидуально для каждого марок бензина
по моторному методу	76.0	
Концентрация:		
свинца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие
железа, мг/кг	отсутствие	отсутствие
марганца, мг/кг	отсутствие	отсутствие
Плотность при 15 °С, кг/м ³	–	725.0 – 780.0
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10.0	10.0
Объемная доля, %, не более:		
ароматических углеводородов	35.0	35.0
бензола	1.0	1.0
монометиланилина	отсутствие	отсутствие
Объемная доля оксигенатов, %, не более:		
Метанол	отсутствие	отсутствие
Этанол	5.0	5.0
Изопропиловый спирт	10.0	10.0
Изобутиловый спирт	10.0	10.0
Трет-бутиловый спирт	7.0	7.0
Эфиры (С ₅ и выше)	15.0	15.0
Другие оксигенаты (с температурой конца кипения не		

Показатель	Норма	
	ТР ТС 013/2011	ГОСТ 32513-2013
выше 210°С)	10.0	10.0
Массовая доля кислорода, %, не более	2.7	2.7
Давление насыщенных паров (ДПН), кПа		
летнего класса	35 - 80	35 - 80
зимнего класса	35 - 100	35 - 100
Фракционный состав: объемная доля испарившегося бензина, % при температуре		
70°С (И70)	—	15.0 – 48.0 (класс А, В) 15.0 – 50.0 (класс С, D, E, F)
100°С (И100)	—	40.0–70.0
150°С (И150), не менее	—	75.0
Конец кипения, °С, не выше	—	215.0

Согласно нормативных документов, в бензинах экологического класса 5 содержание бензола – не более 1.0 об. %, серы – не более 10.0 ppm, ароматических углеводородов – не более 35.0 об. %, кислорода – не более 2.7 мас. %. До 100°С перегоняется не менее 40 об. % бензина, а до 150°С – не менее 75 % об., внесен запрет на применение металлоорганических добавок и монометиланилина [4, 5].

В России переход на производство бензина, соответствующего евростандартам, не потребовал кардинального технического перевооружения, но привел к необходимости совершенствования процессов технологий их производства, что в свою очередь требует больших материальных затрат.

1.2 Современное состояние производства автобензинов

Производство автомобильных бензинов — это сложный многоступенчатый комплекс технологических процессов, включающий первичную переработку нефти, вторичные процессы, а также компаундирование — процесс смешения полученных компонентов. В качестве сырья для производства служат прямгонные бензиновые фракции, а в зависимости от процессов переработки нефти, освоенных на нефтеперерабатывающих предприятиях, и соответствующего набора установок, в состав бензина может вовлекаться от 8 до 12 компонентов первичной и вторичной переработки нефти, что позволяет не только максимально увеличить выход бензина из перерабатываемой нефти, но и обеспечить высокий уровень его эксплуатационных и экологических свойств и соответствующих показателей качества, отвечающих требованиям современных автомобилей [11-13].

К основным компонентам товарных бензинов относятся бензин риформинга, бензин каталитического крекинга, бензин изомеризации, алкилат, а также высокооктановые кислородсодержащие добавки [14-18]. При производстве высокооктановых компонентов следует осуществлять оценку существующих процессов путем анализа доступности сырьевых ресурсов, физико-химических и экологических характеристики получаемых продуктов и себестоимости производства. В таблице 1.4 рассмотрены вторичные процессы нефтепереработки получения высокооктановых компонентов бензина и сопоставление их характеристик и характеристик кислородсодержащих добавок к моторным топливам [14-18].

Таблица 1.4 – Вторичные процессы НП получения высокооктановых компонентов бензина и сопоставление их характеристик

Технология получения основных компонентов бензина	Основные компоненты высокооктанового бензина
<p>Процесс каталитического риформинга</p> <ul style="list-style-type: none"> • Превращение низкооктановых алканов в высокооктановые арены при высокой температуре и давлении на платинорениевом алюмооксидном катализаторе 	<p>Бензин риформинга</p> <ul style="list-style-type: none"> • + Высокие ОЧ, низкое содержание серы, доступность сырья • - Высокое содержание ароматических УВ
<p>Процесс каталитического крекинга</p> <ul style="list-style-type: none"> • Получение высокооктановых компонентов бензина и жирного газа из вакуумных газойлей или их смесей с мазутом 	<p>Бензин каталитического крекинга</p> <ul style="list-style-type: none"> • + Высокое ИОЧ, доступность сырья • - Низкое МОЧ, высокое содержание серы
<p>Производство изомеризата</p> <ul style="list-style-type: none"> • Превращение низкооктановых малоразветвленных и нормальных алканов в их более разветвленные изомеры, имеющие более высокие ОЧ 	<p>Бензин изомеризации</p> <ul style="list-style-type: none"> • + Высокое ОЧ, стабильность, низкое содержание серы, ароматических и олефиновых УВ • - Высокая себестоимость
<p>Получение алкилата</p> <ul style="list-style-type: none"> • Получение высокооктановых компонентов автомобильного бензина из непредельных углеводородных газов 	<p>Алкилат</p> <ul style="list-style-type: none"> • + Высокое ОЧ, стабильность, низкое содержание серы, невысокая чувствительность • - Высокая себестоимость, ограниченные ресурсы сырья
	<p>Кислородсодержащие добавки</p> <ul style="list-style-type: none"> • + Высокое ОЧ, низкая себестоимость, отсутствие сернистых примесей • - Загрязнение грунтовых вод, ограниченные ресурсы сырья

Примечание: ОЧ - октановое число, ИОЧ-исследовательское октановое число, МОЧ- моторное октановое число; УВ - углеводороды.

Лидирующее место среди компонентов автомобильного бензина занимает высокооктановый продукт каталитического риформинга – риформат. Риформат по своему углеводородному составу преимущественно состоит из ароматических и насыщенных соединений, низкого содержания олефиновых углеводородов – до 1.0 мас. %, характеризуется высоким октановым числом по исследовательскому методу: порядка 97 - 103 единиц и низким содержанием массовой доли серы – менее 1 мг/кг (0,0001 %). Высокое содержание ароматических углеводородов в риформате ограничивает его вовлечение в автобензины, что обусловлено установлением нормы по содержанию ароматических углеводородов в товарных бензинах (≤ 35.0 об. %) [5] и оказывает негативное влияние на экологию: высокое содержание оксидов азота и несгоревших углеводородов в отработавших газах, склонность к нагарообразованию, ароматические углеводороды обладают канцерогенными свойствами, а бензол - высокой токсичностью. В работе [19] описан процесс выделения аренов $C_6 - C_8$ из катализата риформинга экстракцией смешанным экстрагентом (триэтиленгликоль – сульфолан) применение которого, позволило снизить содержание бензола в основном высокооктановом компоненте автомобильных бензинов до уровня менее 0.5 мас. %. В процессе каталитического риформинга не обходится без использования катализаторов. Имеется большой перечень работ, посвященных усовершенствованию каталитических систем, что приводит к оптимизации процесса каталитического риформинга и позволяет снизить содержание ароматических соединений в риформате, последние из которых работы ученых [20 – 22]. Исследователи Томского политехнического университета [23] усовершенствована математическая модель процесса риформинга со стационарным слоем катализатора.

Вторым крупным источником высокооктанового компонента автобензинов является процесс каталитического крекинга. Бензин каталитического крекинга обладает относительно высоким октановым числом по исследовательскому методу: порядка 90 - 93 единиц и низким содержанием ароматических углеводородов (30 – 40 мас. %), но высокое содержание серы (порядка 1000 мг/кг) и олефиновых углеводородов (25 - 35 мас. %) недопустимо для бензинов

экологического класса 5. В работе [24] проведена многокритериальная оптимизация процесса каталитического крекинга с определением оптимальности по содержанию ароматических и олефиновых соединений в бензине каталитического крекинга. Показано, что для повышения качества бензина каталитического крекинга следует стремиться к максимизации температуры реакции.

В настоящее время низкотемпературная изомеризация является одним из рентабельных процессом получения высокооктановых компонентов автобензина [16]. Изомеризат не содержит ароматических и олефиновых углеводородов, бензола, сернистых соединений. Вместе с тем, октановое число изомеризата ниже, чем у бензинов каталитического риформинга и крекинга (86.0 / 84.5 единиц ИОЧ / МОЧ), однако преимуществом является – низкая «чувствительность топлива» (разница между ИОЧ и МОЧ). Использование изомеризата в качестве компонента автомобильного бензина приводит к увеличению октановых характеристик легкой части бензина, сокращению разницы между исследовательским и моторным октановым числом и к снижению содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, в товарном топливе. Авторами [25 - 27] показано, что введение и модернизация колонны деизогексанизации оказывает влияние на повышение октанового числа изомеризата путем использования рециклов и предварительной очистки сырья от изомеризованных углеводородов.

Алкилат – смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе сернокислотного алкилирования олефинов, является идеальным компонентом бензинов, поскольку имеет высокое октановое число (до 96 единиц) по исследовательскому и (до 92 единиц) по моторному методам, не содержит сернистых примесей и бензола. Но не смотря на его преимущества, имеет высокую себестоимость и ограниченные ресурсы сырья. В настоящее время внимание исследователей [28 - 30] направлено на поиск перспективных процессов аликилирования с целью совершенствования процесса. Одним из способ модернизации процесса является применение твердых кислотных катализаторов.

Реализация данных процессов получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина потребует значительных инвестиций.

При компаундировании моторных топлив на базе рассмотренных основных компонентов высокооктанового бензина, соответствующих нормативным документам на бензины экологического класса 5, все же не обходится без введения присадок, добавок и компонентов, призванных улучшать товарные свойства топлив. Применение присадок, добавок и компонентов приводит к улучшению целого ряда эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов: улучшению антидетонационных свойств, снижению перегрева двигателя, улучшению испаряемости бензина и образованию горючей смеси, уменьшению образования отложений в топливной системе и нагара в камере сгорания, а также к улучшению сгорания топлива, что позволяет снизить содержание вредных веществ в отработанных газах [31]. На рисунке 1.2 представлена классификация наиболее востребованных присадок, добавок и компонентов в зависимости от механизма их действия.

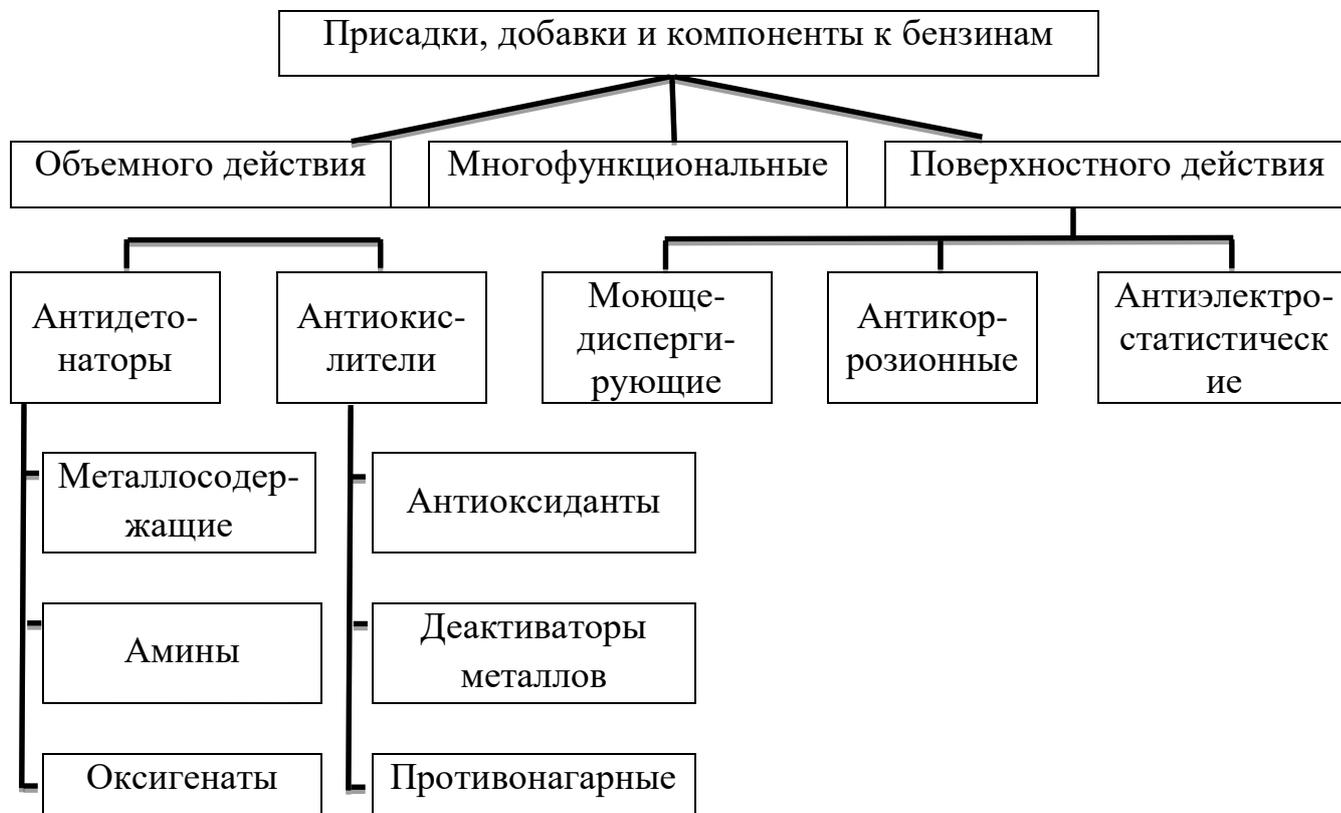


Рисунок 1.2 – Классификация присадок, добавок и компонентов к бензинам в зависимости от механизма их действия

Многофункциональные присадки предназначены для одновременного улучшения нескольких свойств моторного топлива, при этом механизм действия этих присадок различен. В литературных источниках имеются исследования влияния полифункциональных присадок к автомобильному бензину для улучшения его экологических и эксплуатационных характеристик. Например, в качестве добавки к топливу был изучен оксид пропилена [32] и его влияния на химическую стабильность и коррозионную активность автомобильных топлив. В работе [33] изучено действие бинарных присадок (спиртов и неароматических аминов) на детонационную стойкость и осмоляемость бензинов. При изучении азотсодержащих гетероциклов в качестве антидетонаторов установлено, что помимо антидетонационных свойств гетероциклы обладают антикоррозионными свойствами и могут использоваться как ингибиторы коррозии в топливах [34, 35]. В работе [36] изучено влияние оксигенатов МТБЭ и МТАЭ на детонационную стойкость и испаряемость бензинов летнего и зимнего классов. Помимо преимуществ увеличения детонационной стойкости автобензинов, установлено, что вовлечение кислородсодержащих присадок приводит к снижению потерь от испарения при хранении топлива. Научный коллектив лаборатории реологии нефти Института химии нефти СО РАН г. Томск разрабатывает композиции к высокопарафинистым нефтям ингибирующего действия [37, 38].

Механизм действия присадок, добавок и компонентов разный, но связующим является их способность улучшать эксплуатационные и экологические свойства автомобильных бензинов. Наиболее эффективным и экономически выгодным способом повышения детонационной стойкости бензинов является добавление к ним антидетонаторов [39]. После запрета [4, 5] на применение в качестве антидетонационных присадок N-метиланилина и металлоорганических добавок к топливам, оксигенаты рассматриваются как основная их альтернатива. Введение их в состав моторных топлив позволяет улучшить эксплуатационные свойства моторных топлив и снизить содержания токсичных углеводородов и монооксида углерода в выхлопных газах [40]. Вместе с тем, оксигенаты обладают рядом недостатков [41]: пониженной теплотой

сгорания, высокой теплотой испарения, низкой агрегативной устойчивостью в бензиновых композициях, что ограничивает их введение в топлива. Согласно нормативным документам [4, 5] оксигенаты могут вовлекаться в автомобильные бензины в концентрации от 5.0 до 15.0 об. %, при этом содержание кислорода в топливе не должно превышать 2.7 мас. %. Установлено, что такое количество оксигенатов не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателя [42].

Помимо доведения эксплуатационных и экологических свойств автомобильных бензинов до требований мирового уровня, увеличивается потребность в наращивании выпуска бензинов с октановым числом 95 и выше, спрос на которые непрерывно растет [6, 7]. Выпуск высокооктанового автомобильного бензина привлекает особое внимание исследователей, технологов и автопроизводителей, так как позволяет найти компромисс между снижением расхода топлива, сокращением вредных выбросов в атмосферу и сохранением мощности двигателей [31, 43]. Вместе с тем, выпуск бензина растет медленнее спроса [3]. Повысить глубину переработке нефти, с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов, можно использованием катализаторов. Катализаторы — это вещества, которые инициируют и ускоряют химические процессы получения продуктов, однако с уходом зарубежных производителей, переход на собственные технологии производства катализаторов является приоритетным направлением. Исследования сотрудников Института химии нефти СО РАН лаборатории каталитической переработки легких углеводородов г. Томск посвящены разработке эффективных отечественных катализаторов для процессов нефтепереработки [44, 45].

Таким образом, увеличение роста объема производства высокооктановых автомобильных бензинов высокого качества обеспечивается новыми облагораживающими процессами получения бензиновых компонентов, вовлечением в состав бензинов кислородсодержащих соединений (оксигенатов). Однако, модернизация установок вторичных процессов получения высокооктановых компонентов бензинов требует существенных инвестиций в

нефтеперерабатывающие предприятия России [46], а используемые оксигенаты недостаточно эффективны [31]. Отмечены преимущества многофункциональных присадок, что определяет актуальность разработки композиционных составов для улучшения целого ряда эксплуатационных характеристик топлив.

1.3 Октанповышающие добавки при компаундировании автомобильных бензинов

Как говорилось ранее, запрет на монометиланилин и металлокомплексные соединения привел к повсеместному использованию в качестве антидетонационных присадок к бензинам кислородосодержащих веществ (оксигенатов), представляющих собой спирты, кетоны, простые и сложные эфиры и др. [41, 47]. В качестве оксигенатов нашли широкое применение: метанол, этанол, бутиловые спирты и эфиры – метил-*трет*-бутиловый (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый (ЭТБЭ), диизопропиловый (ДИПЭ) и другие, поскольку имеют высокие значения октановых характеристик.

На сегодняшний день наиболее доступным высокооктановым кислородосодержащим соединением являются метанол. В работах [48 - 50] описаны способы получения альтернативного высокооктанового топлива для двигателей с искровым зажиганием на основе метанола. Наряду с высокими антидетонационными свойствами, метанол проявляет высокую гигроскопичность и в процессе сгорания образует альдегиды, что способствует образованию смога. Вместе с тем, метанол токсичен, химически агрессивен ко всем металлам, содержит воду, а высокая температура испарения значительно снижает температуру в камере сгорания, что затрудняет работу бензинового двигателя при пуске [51 - 56]. Перечисленные недостатки ограничивают применение метанола в ряде стран мира (метанол запрещен к применению на территории стран таможенного союза) [4], в том числе и в России.

Этиловый спирт нашел применение в качестве антидетонатора еще в 1934 г. в Европе и в настоящее время является наиболее востребованным в мире из всех

оксигенатов. Этанол имеет наиболее хорошие октановые характеристики, имеет не нефтяное происхождение (биоэтанол получают из сахаро-крахмалосодержащего сырья), а также выигрывает и по токсичности. Вопросу влияния этилового спирта на эксплуатационные характеристики топлив уделяется внимание исследователей [57 – 66]. Однако, введение этанола и метанола в автомобильные бензины приводит к расслаиванию топлива на две жидкие фазы при обводнении и при понижении температуры окружающей среды, что недопустимо при их эксплуатации. В связи с чем, при использовании метилового и этилового спиртов в составе автомобильных бензинов необходимо использовать стабилизирующие агенты, чтобы повысить фазовую стабильность топлив.

Бутиловые спирты в качестве октанповышающих присадок к моторным топливам привлекают внимание ученых [67 - 71] поскольку обладают лучшими эксплуатационными свойствами, в сравнении с метанолом и этанолом: более низким давлением насыщенных паров, высокой теплотой сгорания, большей сохраняемостью, меньшей токсичностью и не относятся к подакцизным товарам. Вместе с тем, введение бутиловых спиртов в товарные топлива приводит к снижению фазовой стабильности последних, а объемы производства бутиловых спиртов в России не высоки [72].

Простые и сложные эфиры нашли наибольшее применение в качестве октанповышающих присадок к моторным топливам, в частности широко распространен в России метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). МТБЭ обладает высоким октановым числом по исследовательскому методу 115 - 135 единиц, хорошей смешиваемостью с бензиновыми фракциями, негигроскопичен, в процессе хранения и эксплуатации отсутствуют проблемы с расслоением топлива. Введение 10 - 15 мас. % МТБЭ в автомобильный бензин приводит к увеличению октанового числа бензина в среднем на 6 -12 единиц, способствует более полному сгоранию топлива, снижению нагарообразования и предотвращению коррозии металлических конструкций [73]. Метил-*трет*-бутиловый эфир используется в качестве антидетонационной присадки как самостоятельно, так и в смеси с другими октаноповышающими веществами [74 - 76]. Однако, несмотря на все

преимущества, более низкая, чем у углеводов, теплота сгорания (38220 кДж/кг) [77] и также как у бутиловых спиртов, низкий объём производства – являются недостатком МТБЭ. Вместе с тем, использование МТБЭ в качестве антиокислителя автобензинов запрещено в ряде стран. Метил-*трет*-бутиловый эфир был обнаружен в различных водоемах США и питьевой воде [78]. В связи с остро встающим вопросом экологической безопасности применения МТБЭ исследования ученых направлено на этиловый и бутиловый эфиры *трет*-бутанола и диизопропиловый эфир [79, 80].

Стоит отметить, что объем используемых оксигенатов в России на порядок ниже остальных стран и составляет около 1.4 % от бензинового фонда, тогда как в США более 10.0 %, а в Европе - около 7.0 % [31]. В качестве альтернативы оксигенатным добавкам, исследования ученых направлены на поиск новых химических соединений. Изучены и находят применение: бутилкарбитол, этилкарбитол, этилцеллозолье, бутилцеллозолье (моноэфиры гликолей). Добавление 3% бутилкарбитола в бензин с исследовательским октановым числом 92 единицы, приводит к увеличению детонационной стойкости до требуемого качества [81, 82]. В работах [79, 83] проведены исследования для получения автомобильных топлив на основе ацеталей, полученных из спиртов C₁ - C₅ и формалина, ацетальдегида, ацетона или метилэтилкетона, а также из производных глицерина и фурана. Авторами [84] проведена оценка влияния арилбутилацеталей на изменение детонационной стойкости моторных топлив. Исследователями [85] установлена возможность использования в качестве добавок, повышающих детонационную стойкость бензинов - арилвиниловые эфиры. Проведены исследования композиций на основе ароматических аминов и азотсодержащих гетероциклов, оксигенатов и аминов, целлозольвов и карбитолов, изучены их антидетонационные свойства, найдено оптимальное соотношение и обнаружен синергетический эффект в их совместном действии [82, 86 - 89]. Установлено, что соединения фенольного ряда, также могут быть использованы как оксигенатные добавки к бензину [90]. Авторами [91] было изучено влияние производных фурфурола на антидетонационные свойства прямогонного бензина. Установлено,

что наиболее выраженными антидетонационными свойствами обладает фурфуриламин.

Таким образом, в производстве высокооктановых автомобильных бензинов особое значение имеют оксигенаты, призванные улучшать товарные свойства топлив. Вместе с тем, оксигенаты в качестве присадок недостаточно эффективны: незначительно повышают детонационную стойкость, имеют высокое сродство к воде и узкий интервал температур кипения, неравномерно распределяются по фракциям топлива и имеют низкий объем производства. В связи с чем, комплексное исследование углеводородного состава, физико-химических и термодинамических характеристик и комплементарности оксигенатов, с целью создания композиционных смесей различного функционального назначения, а также синтез новых многофункциональных присадок к топливам, остается актуальной задачей.

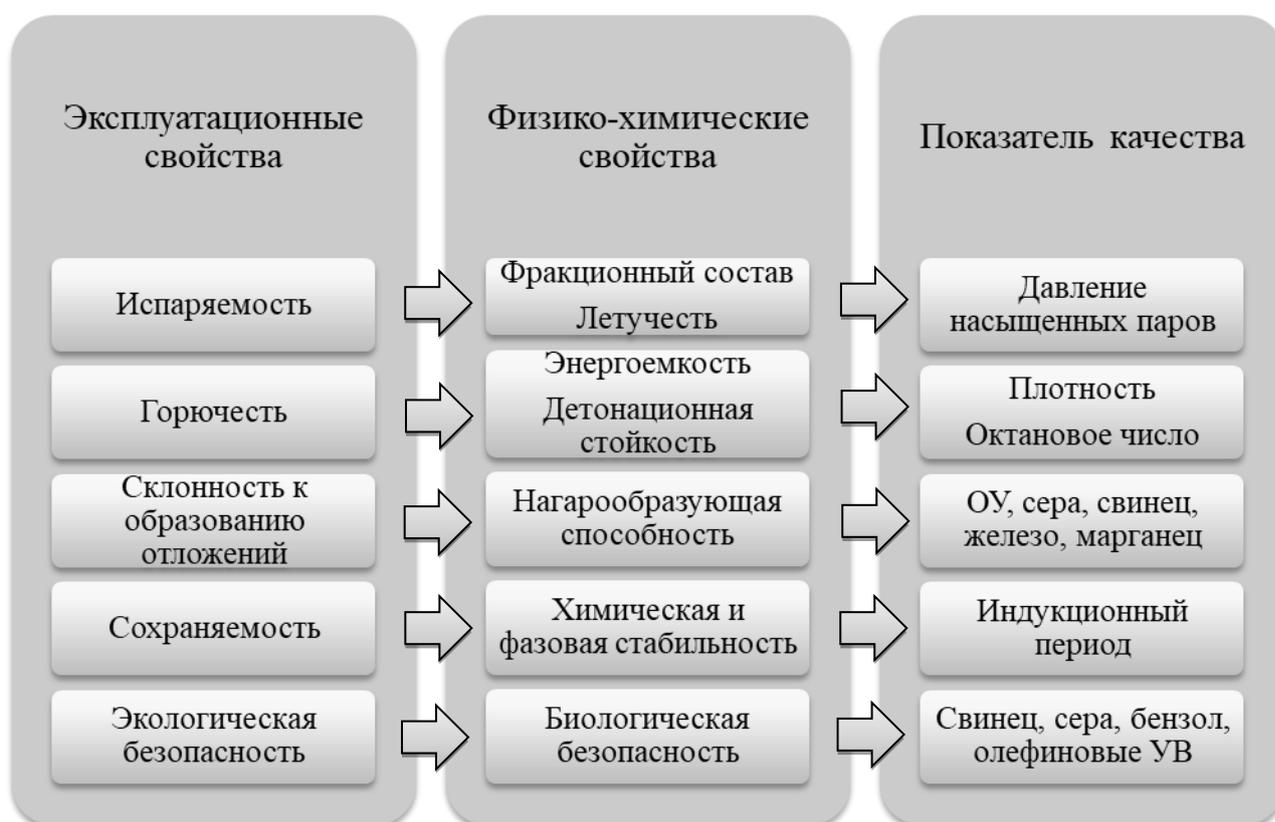
1.4 Методы улучшения эксплуатационных свойств автобензинов

На работу двигателя оказывает влияние качество автомобильного бензина. Применение некачественного бензина приводит к образованию паровых пробок, потере мощностных характеристик, перегреву двигателя, увеличению расхода горючего, а также к повышению нагара и смолистых отложений на деталях двигателя.

Оценить степень действия изменений в химическом и углеводородном составе топлива на показатели работы двигателя можно определением широко разнообразия свойств и показателей качества бензина. Улучшение эксплуатационных свойств и показателей качества бензина обеспечивает повышение технико-экономических и экологических показателей двигателей. В таблице 1.5 представлена связь эксплуатационных свойств и показателей качества автомобильного бензина, оказывающих влияние на работу двигателя [31].

Каждое эксплуатационное свойство автомобильного бензина характеризуется своим физико-химическим свойством и своим показателем качества.

Таблица 1.5 – Связь эксплуатационных и физико-химических свойств автомобильных бензинов



Примечание: ОУ - олефиновые углеводороды, УВ - углеводороды

Одним из наиболее важных физико-химических свойств бензина является детонационная стойкость, на основе которой определяется сорт топлива и его применимость в двигателях. Детонация – это процесс взрывного неконтролируемого самовоспламенения смеси топлива и воздуха в цилиндрах двигателя. Длительная эксплуатация двигателя с детонацией приводит к увеличению его износа: происходит прогорание поршневых колец, разрушается изоляция, появляются трещины, выгорают поршни и клапаны [92]. Мерой дотационной стойкости служит октановое число, определяющая способность бензина противостоять самовоспламенению, вызывающему детонацию. Основным вектором развития производства топлив для автомобильной техники

является повышение октанового числа, поскольку высокое октановое число позволяет снизить расход топлива и сократить вредные выбросы в атмосферу [16]. Для производства высокооктанового автомобильного бензина используют высокооктановые компоненты, а также кислородсодержащих добавок – вещества, которые при вовлечении в товарные бензины существенно повышают его октановое число [93]. Исследователями [36, 94, 95] показана возможность применения оксигенатов в качестве антидетонационных присадок к моторным топливам.

Вместе с тем важной характеристикой автомобильных бензинов является не только высокая детонационная стойкость бензина в целом, но и равномерное распределение октанового числа по фракциям. Подаваемое в двигатель топливо испаряется в две стадии: сначала его низкокипящие фракции, а потом более высококипящие, при этом, если антидетонационные свойства обеих фракций равноценны, сгорание протекает в нормальном режиме. Оценочным показателем служит коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) [96]. Метод определения коэффициента распределения детонационной стойкости заключается в определении исследовательского октанового числа для узких фракций (температура начала кипения-100°C и 100°C-температура конца кипения) бензина. КРДС рассчитывается как отношение полученных данных. Чем ближе значение этого коэффициента к единице, тем равномернее распределение детонационной стойкости по фракциям бензинов [81]. В работах [97 - 100] описано влияние оксигенатов, а также новых химических соединений в качестве антидетонационных присадок, на коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям.

Стабильность топлива характеризует его способность не расслаиваться, сохранять основные свойства и состав при транспортировке, хранении и применении. Разграничивают физическую и химическую стабильность моторных топлив. Под физической стабильностью понимают склонность бензина противостоять потерям от испарения. Испаряемость топлива зависит от его качества и оказывает влияние на работу двигателя: скорость запуска,

распределение топлива по цилиндрам, склонность бензина к образованию паровых пробок, полноту сгорания [31]. Испарение бензина при транспортировке и хранении приводит к изменению его состава и свойств, и как следствие, к ухудшению эксплуатационных характеристик двигателей. Физическая стабильность контролируется следующими показателями качества: плотностью, давлением насыщенных паров и фракционным составом.

Снижение потерь от испарения можно достичь соблюдением основных требований к техническим средствам хранения и транспортирования, а также с помощью конструктивного усовершенствования резервуаров: тепловой защиты, использования плавающих крыш и понтонов, эксплуатации дисков-отражателей и другое. Однако, в качестве наиболее экономически выгодных способов снижения испарения нашли применение присадки на основе поверхностно-активных веществ различной химической природы. Авторами работ [101 - 104] предложено использовать присадки на основе поверхностно-активных веществ, позволяющие сократить потери светлых нефтепродуктов от испарения при их хранении, за счет образования на поверхности топлива прочной адсорбционной пленки, затрудняющей выход молекул легкокипящих углеводородов.

Под химической стабильностью понимают способность топлива сохранять химический состав, быть устойчивым к окислению и смолообразованию при хранении. Входящие в состав топлива углеводороды под действием кислорода окисляются, что приводит к химическим изменениям в бензине. Окислению при хранении подвергаются углеводороды всех типов, но с различной скоростью. Наибольшему окислению подвержены те углеводороды, в которых (вследствие особенностей строения) облегчена делокализация остающегося неспаренного электрона. Это прежде всего молекулы с системой сопряжённых π -связей (двойных связей непредельных углеводородов, связей атомов углерода в бензельном кольце). Аналогичный, хотя и меньший эффект, имеет место при сопряженных σ - π - или σ - σ -связях [105, 106]. Окислений бензин изменяет свой цвет, имеет резкий запах, образует слой смолистых продуктов и осадков на дне и стенках тары. При использовании такого бензина в двигателе образуется нагар,

который в свою очередь ведет к детонации двигателя и способствует снижению его надежной работы. Смолы отлагаются на деталях топливной системы, ухудшая смесеобразование. Авторами [34] проведен обзор существующих методов исследования стабильности топлив. Нормируемыми показателями для оценки химической стабильности бензинов на сегодня являются: индукционный период окисления [107] и концентрация фактических смол [108]. Контроль содержания фактических смол является показателем степени окисленности бензина в момент испытания. Индукционный период топлива характеризует способность бензина сохранять свойства неизменными при длительном хранении. Вместе с тем, стандартный метод определения индукционного периода [107] имеет ряд недостатков: длительность (~20ч) проведения испытания и высокая трудоемкость, повышенные требования техники безопасности в связи с использованием кислорода, использование особенного аппаратного оформления и затрат на кислород. В связи с чем, внимание исследователей направлено на разработку новых способов определения индукционного периода окисления топлив, последним из которых является способ экспресс-оценки индукционного периода по математической зависимости с предварительным определением содержания непредельных углеводородов [109].

Для повышения химической стабильности бензинов нашли применение антиокислительные присадки. Метод улучшения качества топлив введением присадок весьма экономичен, не требует вмешательств в сложный технологический процесс переработки. Действие антиоксидантов заключается в снижении интенсивности смолоотложения и замедлению реакций полимеризации и поликонденсации ненасыщенных гетероатомных примесей. В настоящее время используются различные антиокислительные присадки к автомобильному бензину, так в работе [110] изучено влияние п-фенилендиамина (ПФДА) на термическое окисление бензина, в качестве показателя качества бензина служил показатель преломления. Авторами работ [111-113] предложено применение многофункциональных присадок для улучшения антиокислительных свойств

бензина. Например, в работе [110] были исследованы антиокислительные свойства моющей присадки HiTEC 6473 к автомобильным бензинам, в результате которых обнаружено, что моющая присадка является ингибитором автоокисления углеводородов и может рекомендоваться в качестве полифункциональной присадки в автобензинам.

Содержание серы в товарных топливах строго регламентируется поскольку оказывает негативное влияние на его характеристики [64]. Как говорилось в работе ранее, в бензинах класса 5 содержание серы должно быть не более 10 мг/кг. Ужесточение требований к данному показателю связано с его негативным влиянием на эксплуатационные свойства бензина. Так, сера, сероводород и меркаптаны, даже при низких температурах, проявляют коррозионную агрессивность при совместимости с конструкционными материалами, а сгорание тиофенов, сульфидов и высших меркаптанов приводит к образованию оксидов серы, действие которых вызывает быстрый коррозионный износ двигателя, а их выбросы загрязняют атмосферу [114]. На сегодняшний день универсальным способом снижения содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах является процесс гидроочистки, в ходе которого происходит разрушение сероорганических соединений с образованием углеводородов и сероводорода. Однако, процесс гидроочистки эффективен для снижения общего уровня серы, в то время как серосодержащие гетероциклы труднее, чем алифатические сульфиды и тиолы поддаются деструкции в условиях гидроочистки. Для удаления этих компонентов необходим более жесткий режим работы реакторного блока гидроочистки с использованием более совершенных катализаторов, что является экономически невыгодным. Также имеет место частичный крекинг углеводородного сырья, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств нефтепродукта, снижению выхода целевого продукта, снижению активности катализатора. Вместе с тем, применение процесса гидроочистки требует для своей реализации больших капитальных затрат и сложности в эксплуатации: процесс протекает в среде водорода с применением катализаторов при высоких температуре и давлении [115, 116]. В литературных

источниках, наряду с методом гидроочистки, известны различные способы снижения сероорганических соединений в светлых нефтепродуктах. Методы экстракции, адсорбции и окисления являются наиболее распространенными методами удаления сернистых соединений из нефтяных фракций [117 - 123].

Экстракционные методы очистки бензиновых фракций от сернистых соединений [117, 113] основаны на их извлечении с помощью различных растворителей. В окислительном обессеривании [119 - 121] снижение содержание общей серы происходит под действием окислителя. Серосодержащие соединения окисляются до сульфоксидов и сульфонов с последующим их удалением. Анализ литературных источников [119, 122, 123] показал, что перспективным методом сероочистки топлива является процесс адсорбции, обладающий высокой степенью очистки. Процесс протекает при умеренной температуре и атмосферном давлении, не требует использования молекулярного водорода, что обеспечивает безопасность производства.

Добиться минимального содержания серы и сернистых соединений в моторных топливах можно комбинацией различных безводородных методов обессеривания, однако они имеют ряд недостатков: экстракционные методы требуют большого расхода реагента и его избирательности, а для высокого уровня очистки необходим ряд повторяющихся циклов экстракции, что приводит к потерям топлива. Большой расход газа на регенерацию адсорбента, при адсорбционных процессах очистки, и его сжигание приводит к сильному загрязнению атмосферы, а высокая стоимость применяемых окислителей ограничивает применение окислительной десульфуризации в промышленных масштабах.

Наличие ароматических и олефиновых углеводородов в автомобильном бензине приводит к высокой нагарообразующей способности: повышению склонности топлив к образованию отложений во впускной системе и в камере сгорания двигателя, а также оказывают негативное влияние на экологию. Как говорилось ранее ароматические углеводороды обладают канцерогенными свойствами, а бензол и продукты сгорания олефинов - высокой токсичностью,

снижение которых в моторных топливах способствует уменьшению содержания токсичных продуктов в отработавших газах. Исследователями [124] было рассмотрено влияние содержания непредельных и ароматических углеводородов на экологические и эксплуатационные характеристики автомобилей через нормируемый показатель качества - плотность. Установлена прямая линейная связь между выбросами углекислого газа и плотности моторных топлив. В работах [125, 126] показана возможность снижения бензола в автомобильном бензине согласно Евро-5 при проведении гидроизомеризации с использованием катализатора AlNiW-Cl. Снижение ароматических углеводородов и бензола в автомобильном бензине до требований Евро-5 возможно методом адсорбции [127] с использованием в качестве адсорбента – силикагель КСК и цеолиты NaX.

Анализ имеющегося литературного материала демонстрирует, что автомобильный бензин остается высококачественным продуктом нефтеперерабатывающей промышленности. Наблюдается тенденция к ужесточению эксплуатационных и экологических требований к их качеству. Большое внимание исследователей посвящено решению вопроса оптимизации вторичных процессов, с целью получения высокооктановых компонентов бензина и исследованию влияния оксигенатов на эксплуатационные и экологические характеристики топлив. Однако оптимизация установок вторичных процессов капиталоемкий процесс, а оксигенаты в качестве присадок недостаточно эффективны: незначительно повышают детонационную стойкость, имеют высокое сродство к воде и узкий интервал температур кипения, неравномерно распределяются по фракциям топлива. В связи с этим, создание новых соединений, композиционных смесей и высокооктановых компонентов широкого спектра действия с целью расширения сырьевой базы моторных топлив, остается актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (Экспериментальная часть)

2.1. Объект исследования

Объектом настоящего исследования являлись нефтепродукты вторичного происхождения: бензин каталитического крекинга; легкая и тяжелая высокооктановые фракции процесса каталитического крекинга (при разделении бензина КК); изомеризат (продукт процесса изомеризации бензиновых фракций - смесь насыщенных алифатических углеводородов изостроения); катализат процесса риформинга и продукты его фракционирования, в т.ч. тяжелый риформат (смесь преимущественно ароматических и насыщенных углеводородов); компонент бензиновый высокооктановый – алкилат (смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе сернокислотного алкилирования олефинов). Промышленно доступные оксигенаты отечественного производства: метил-*трет*-бутиловый эфир, изо-бутиловый спирт; антиокислительная присадка (Агидол-1): 4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенол; синтезированные 4- ацетилимидазолы; бензины неэтилированные марок АИ-92-К5, АИ-95-К5, АИ- 98-К5 и бензин высокооктановый АИ-100-К5; низкокипящие компоненты автобензинов: фракция рафината углеводородов С₄ производства метил-*трет*-бутилового эфира, состоящая преимущественно из бутанов и бутиленов и фракция пентан-амиленовая газофракционирующей установки, состоящая преимущественно из углеводородов изостроения С₅. В таблице 2.1 приведены физико-химические характеристики некоторых из объектов исследования.

Таблица 2.1 – Основные физико-химические свойства объектов исследования

Компонент	$\rho_{20^{\circ}\text{C}}$, кг/м ³	Т кип. °С	Фракц.состав		ОЧИ	ОЧМ	М. д. серы, мг/кг
			Т н.к., °С	Т к.к., °С			
Оксигенаты:							
Метил-трет-бутиловый эфир	740.0	55.0	-	-	116.0	100.0	52.0
Изобутиловый спирт	802.0	107.7	-	-	110.0	102.0	1.0
Углеводородные фракции:							
Бензин каталитического крекинга	708.0	-	36.0	202.0	95.6	85.4	1035.0
Легкая фракция процесса КК	719.5	-	35.0	150.0	92.0	80.0	550.0
Тяжелая фракция процесса КК	836.0	-	150.0	210.0	91.0	80.0	1600.0
Изомеризат	635.0	-	21.0	68.0	86.0	84.5	9.0
Тяжелый риформат	822.0	-	101.0	203.0	97.0	86.6	менее 1
Фракция рафината углеводородов С ₄	449.0	ниже 0	-	-	данных нет	10.0	3.0
Пентан-амиленовая фракция	630.0	ниже 0	-	-	данных нет	150.0	250.0
Алкилат	711.0	-	35.0	190.0	96.1	91.8	5.0

2.2. Методы исследования

В работе для анализа и испытаний исходных, целевых и промежуточных продуктов наряду со стандартизованными методиками определения характеристик нефтепродуктов применялись физико-химические методы исследования, такие как газожидкостная хроматография (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрия (ХМС), ИК- и ЯМР-спектроскопия, спектрофотометрия.

ГЖХ топлив проводили на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2»:

1 вариант- на кварцевой капиллярной колонке «Agilent HP-1TP-1» длиной 100 м и внутренним диаметром 0,25 мм, с нанесенной неподвижной фазой (100% метилсиликон) толщиной 0,5 мкм. Программируемое (двухступенчатое) трехступенчатое изменение температуры колонки (от 90°C до 270°C) от 0°C до 250°C Пламенно–ионизационный детектор с температурой (250°C) 270°C, газ-носитель: гелий марки А [128 - 131].

2-ой вариант -с двумя переключающимися колонками и контроллером, на двух кварцевых капиллярных колонках «Agilent», первая колонка длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной трис-цианоэтокси-пропановой пленкой толщиной 0,4 мкм. Вторая колонка длиной 25 м и внутренним диаметром 0,25 мм покрытая метисилоксановой пленкой толщиной 0,4 мкм. Программируемое изменение температуры колонок от 40°C до 120°C Пламенно–ионизационный детектор. Газ-носитель: гелий марки А [132, 133].

ХМС получены на спектрометре SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE» с хроматографическим вводом пробы. Колонки капиллярные «GsBP-1msc» длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, скорость изменения температуры колонок составляла 20°C/мин в диапазоне от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, температура катарометра 300°C, ионного источника 200°C, газ-носитель – гелий. Идентификация проводилась сравнением полученных масс-спектров со спектрами, имеющимися в базе данных NIST Chemistry WebBook. В качестве реперных для масс-спектрометрических исследований были использованы модельные соединения и 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 [134 - 136].

ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 фирмы «Bruker», в микрослое (призмы NaCl, LiF) [137] и в тонком слое на спектрометре Bruker JFS-25 в области 400-4000 см⁻¹.

Спектрофотометрический анализ топлив проводили на фотоколориметре типов КФК-2МП с пределами измерения светопропускания от 100 % до 5 % (от 0 до 2 по шкале оптической плотности), с абсолютной погрешностью не более 1 % и ценой деления по шкале пропускания 0,5 %, обеспечивающий измерение оптической плотности в области (420 ± 20) нм [138].

Содержание серы оценивали по ГОСТ Р 51947 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [139]. РФС проводили на анализаторах Спектроскан SW-D3, а также Спектроскан-S, путем помещения испытуемого образца в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения, измерения характеристики энергии возбуждения и сравнения полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов [140].

Атомно-абсорбционную спектрометрию топлив проводили на пламенном спектрометре XplorAA, обеспечивающим автоматическую установку длины волны и оснащенный лампой с полым свинцовым катодом и ацетиленом для создания ацетилено-воздушного пламени [141, 142].

Производные 4-ацетилимидазола: 5-метил-2-толил-4-ацетилимидазол (1а); 5-метил-2-фенил-4-ацетил имидазол (1б), были синтезированы исходя из 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона и бензиламина по методике [143].

Отбор исходных компонентов, используемых для компаундирования лабораторных образцов, проводился по ГОСТ 2517 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб» [144].

Отбор проб сжиженных углеводородных газов, находящихся под избыточным давлением собственных паров, осуществляли согласно требованиям ГОСТ 14921-78 [145].

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

Степень достоверности результатов подтверждена систематическим характером исследований, большим количеством экспериментов, воспроизводимостью и согласованностью их результатов, полученных с применением стандартных методов испытаний, метрологически обеспеченного аналитического оборудования и современного программного обеспечения.

Моделирование оптимального состава рецептур автобензинов выполняли с помощью программного обеспечения по календарному планированию, представляющего собой систему моделирования нефтепереработки по экономико-технологическому направлению – методом линейного программирования (ЛП) осуществляется построение моделей планирования процессов нефтепереработки для получения экономически выгодных планов работы производства, в том числе оценка альтернатив сырой нефти, промежуточных компонентов, продуктов, технологий и рынков [146].

Оценка качественных, эксплуатационных характеристик топливных композиций проводилась согласно государственным стандартам с применением стандартизированных методик, испытательного оборудования и средств измерений, указанных в ГОСТ 32513- 2013 [5]. Квалификационные испытания опытно-промышленного образца автомобильного бензина марки АИ-100-К5 проведены по программе испытаний АО «ВНИИ НП», включающей показатели, методы и нормы квалификационной оценки, ТР ТС 013/2011 [4] и СТО 44905015-005-2017 [147]. Стандарты на методы испытаний приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Стандартизированные методики проведения исследований

Наименование показателя	НД на метод исследования
Октановое число по исследовательскому методу	ГОСТ 8226 - 2022 [148]
Октановое число по моторному методу	ГОСТ 511- 2022 [149]
Концентрация свинца, мг/дм ³	ГОСТ EN 237 - 2013[141]
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/100 см ³ бензина	ГОСТ 1567– 97 [108]
Индукционный период бензина, мин	ГОСТ 4039- 88 [107]
Массовая доля серы, мг/кг	ГОСТ Р 51947-2002 [139] ГОСТ ISO 20884[140]
Объемная доля углеводородов, % - олефиновых - ароматических	ГОСТ 32507-2013 [129]
Объемная доля бензола, %	
Массовая доля кислорода, %	ГОСТ EN 13132 [132]
Объемная доля оксигенатов, % - метанола - этанола - изопропилового спирта - изобутилового спирта - третбутилового спирта - эфиров (C ₅ и выше) - других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210°C)	ГОСТ EN 13132 [132] ASTM D 5441 [150]
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	ГОСТ 6321– 92 [151]
Внешний вид	По п. 8.2 ГОСТ 32513 [5]
Плотность, кг/м ³	ГОСТ Р 51069– 97 [152]
Концентрация марганца, мг/дм ³	ГОСТ Р 51925-2011 [153]

Наименование показателя	НД на метод исследования
Концентрация железа, г/дм ³	ГОСТ 32514-2013 [138]
Объемная доля монометиланилина (N-метиланилина), %	ГОСТ 32515- 2013 [130]
Давление насыщенных паров (ДНП), кПа	ГОСТ 1756-2000 [154]
Фракционный состав: объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: 70°С (И70) 100°С (И100) 150°С (И150), не менее конец кипения, °С, не выше остаток в колбе, % (по объему),(цвет остатка)	ГОСТ 2177-99 [155]
Максимальный индекс паровой пробки (ИПП)	По п. 8.3 ГОСТ 32513[5]
Содержание водорастворимых кислот и щелочей (рН)	ГОСТ 6307 - 75 [156] (индикаторный метод)
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива	ГОСТ 5985– 79 [155]
Содержание механических примесей, мас. %	ГОСТ 6370 -2018 [158] (гравиметрический метод)
Фазовая стабильность – температура помутнения, °С для бензинов, применяемых при температуре: не ниже 0 °С ниже 0 °С	ГОСТ 5066 - 2018 [159]
Химическая стабильность: сумма продуктов окисления, мг/100 см ³ бензина	ГОСТ 22054 - 76 [160]
Окислительная стабильность: концентрация потенциальных смол, мг на 100 см ³ бензина	ГОСТ 33300 - 2015 [161]
Коррозионная активность в условиях конденсации воды, г/м ²	ГОСТ 18597 - 73 [162]

Наименование показателя	НД на метод исследования
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	ГОСТ 21261 –21 [163] (калориметрический метод)
Распределение детонационной стойкости по фракциям, коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям (КРДС)	ГОСТ 26370 – 84 [96]

ГЛАВА 3 МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ И ПРИСАДКИ К ВЫСОКООКТАНОВЫМ АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ (Обсуждение собственных результатов)

Современные тенденции получения компонентов и присадок к нефтепродуктам ориентированы на композиционный характер их состава (два или более активных веществ), что обуславливает многофункциональность их действия. Нами проведено комплексное исследование комплементарности, физико-химических и термодинамических характеристик смесей оксигенатов, композиций высокооктановых компонентов автобензинов вторичного происхождения и оксигенатов, определены закономерности влияния вышеперечисленных параметров композиций на эксплуатационные характеристики моторных топлив. На базе полученных данных разработаны рецептуры новых компонентов и присадок к моторным топливам, активных по нескольким показателям эксплуатационных свойств и существенно расширяющих сырьевую базу автобензинов в условиях импортозамещения.

Известно, что под компонентом понимают вещество, добавляемое к автобензинам, в количестве > 5.0 мас. %, а под присадкой ≤ 2.0 мас. %.

3.1 Двухкомпонентные смеси простых эфиров и спиртов

В главе 1.3 были описаны основные октанповышающие добавки при компаундировании автомобильных бензинов, их преимущества и недостатки. Известно, что бутиловые спирты (БС) и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) являются эффективными оксигенатами. Применение бутанола по сравнению с этанолом позволяет повысить фазовую стабильность, снизить давление насыщенных паров, повысить теплоту сгорания топлива [71, 164]. Согласно ТР ТС 013/2011 изо-бутанол может вовлекаться в автомобильные бензины до 10 об. % (11 мас. %) [4]. Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) [74-76, 97, 172], обладает высокой детонационной стойкостью, октановое число смешения

которого может достигать до 135 ед. в зависимости от углеводородов, входящих в бензин [173]. Однако более низкая, чем у углеводородов, теплота сгорания (38220 кДж/кг) является недостатком МТБЭ [77]. МТБЭ имеет низкую температуру кипения и высокое давление насыщенных паров [31], вследствие чего при хранении топлива в летний период он испаряется, что приводит к потере детонационной стойкости и ухудшению эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. Бутиловые спирты по сравнению с МТБЭ имеют ряд преимуществ. В частности, они обладают низким давлением насыщенных паров и меньшей токсичностью и являются многотоннажным продуктом отечественной промышленности [72, 174]. Несмотря на то, что автобензины с добавками спиртов удовлетворяют экологическим требованиям, высокое содержание спиртов в топливе приводит к перерасходу топлива, что объясняется низкой теплотой их сгорания [31], а также приводит к снижению фазовой стабильности бензина из-за сродства спиртов к воде. Однако производство моторных топлив, соответствующих нормативным документам на бензины класса 5, не обходится без введения высокооктановых кислородсодержащих компонентов - оксигенатов.

Основные физико-химические характеристики метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) и изобутилового спирта (ИБС) представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные физико-химические свойства МТБЭ и ИБС

Наименование показателя	Кислородсодержащее соединение	МТБЭ	ИБС
Плотность при 20°C, кг/м ³		740.0	802.0
Температура кипения, °C		55.0	107.7
Октановое число по исследовательскому методу		118.0	108.0
Давление насыщенных паров, кПа при 38°C		60.7	3.3
Растворимость в воде при 20°C, мас. %		1.3	8.5
Предельная норма содержания в бензине, об. %		15.0	10.0
Теплота сгорания, кДж/кг		38220	35520
Массовая доля серы, мг/кг		52.0	1.0

В ряде работ [82, 88, 98] показана возможность повышения эффективности действия оксигенатов за счет проявления синергетических эффектов при их смешении. В работе [93] обнаружены синергетические эффекты в совместном действии на основе низкомолекулярных целлозольвов и карбитолов в качестве антидетонационных добавок. Автором [16] исследован синергизм изоолефиновых углеводородов, приводящий к эффекту гиперусиления детонационной стойкости бензина. Данное явление ранее наблюдалось при добавлении спиртов и олефинов в автомобильный бензин [165, 166]. В работе [33] обнаружен синергетический эффект бинарной присадки, состоящей из спиртов и неароматических аминов. Однако, до наших исследований информация о синергетическом эффекте по показателю детонационной стойкости смеси простых эфиров и спиртов при их вовлечении в автобензины отсутствовала.

Разработка новых оксигенатов, представляющих собой многокомпонентные смеси кислородсодержащих структур, являются уникальным, перспективным подходом к присадкам нового поколения, позволяющим скомпиллировать два диаметрально противоположных требования к топливам – увеличение удельной мощности двигателя и снижение выбросов отработавших газов.

Объектами исследования служили промышленно доступные кислородсодержащие соединения (оксигенаты отечественного производства): изобутиловый спирт (ИБС) и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), способные увеличивать детонационную стойкость и полноту сгорания топлив, эталонная смесь – н-гептан - изооктан (соотношение долей изооктан: н-гептан равно 70:30), бензин неэтилированный марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5.

С целью изучения влияния физико-химических характеристик ИБС и МТБЭ при их смешении, образцы индивидуальных оксигенатов и их смеси добавляли в эталонную смесь – н-гептан - изооктан (соотношение долей изооктан : н-гептан равно 70:30) в количестве 10 мас. %, данное количество увеличивает объем легких фракций бензина, что положительно сказывается на пусковых свойствах [31]. Соотношение оксигенатов в композиционной смеси изменяли с шагом 10 мас. %. У полученных топливных композиций измеряли октановые числа по

моторному и исследовательскому методам, и рассчитывали прирост октанового числа (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Зависимость увеличения октанового числа эталонного топлива (соотношение долей изооктан: н- гептан равно 70:30) от состава композиционной смеси

Соотношение компонентов, мас. %	Прирост ОЧ	
	Исследовательский метод (ИОЧ)	Моторный метод (МОЧ)
ИБС	6.9	5.3
МТБЭ	6.2	5.9
ИБС: МТБЭ (10 : 90)	6.3	5.9
ИБС : МТБЭ (20 : 80)	7.3	6.0
ИБС : МТБЭ (30 : 70)	7.6	6.6
ИБС : МТБЭ (40 : 60)	7.8	6.8
ИБС :МТБЭ (50 : 50)	7.9	6.9
ИБС : МТБЭ (60 : 40)	8.0	6.9
ИБС : МТБЭ (70 : 30)	8.2	7.0
ИБС : МТБЭ (80 : 20)	8.0	6.6
ИБС : МТБЭ (90 : 10)	7.0	5.5

Впервые установлено, что добавление композиционной смеси в количестве 10.0 мас. % в широком интервале соотношений ИБС (от 80 до 20 мас. %) и МТБЭ (от 20 до 80 мас. %) приводит к увеличению детонационной стойкости эталонного топлива (соотношение долей изооктан : н- гептан равно 70:30). Смесь оксигенатов дает бóльший прирост октанового числа, чем при использовании индивидуальных соединений (6.9 и 6.2 ΔИОЧ; 5.3 и 5.8 ΔМОЧ для ИБС и МТБЭ, соответственно).

На рис. 3.1 графически продемонстрировано неаддитивное изменение прироста ИОЧ при совместном действии ИБС и МТБЭ. Так, в смеси, содержащей 70 мас. % ИБС и 30 мас. % МТБЭ, наблюдается экстремум значения прироста октанового числа по исследовательскому методу, равный 8.2 единицы.

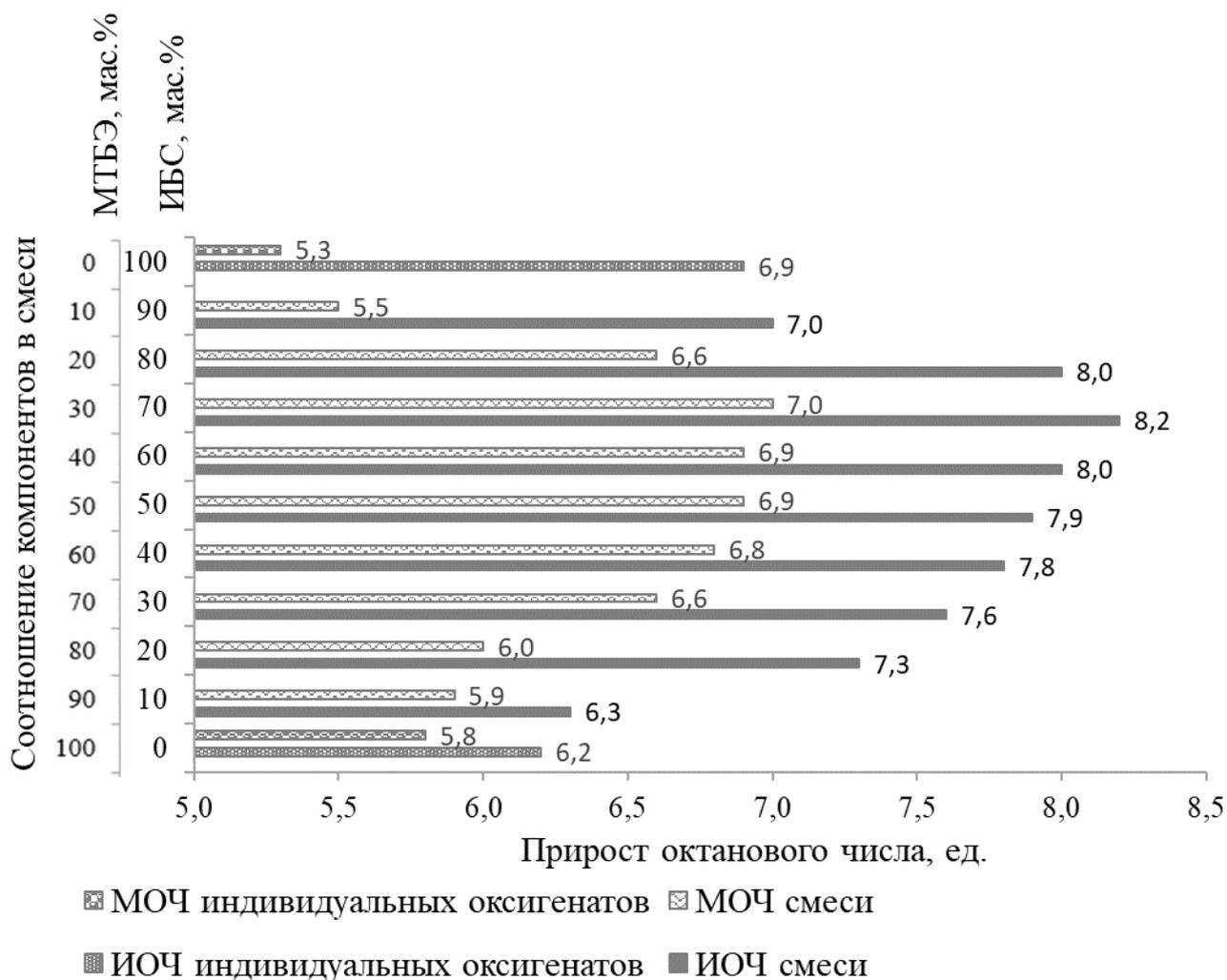


Рисунок 3.1 - Зависимость прироста ОЧ (исследовательский/моторный методы) от состава композиционной смеси

В результате изучения влияния физико-химических характеристик изобутилового спирта и метил-*трет*-бутилового эфира при их смешении в композиционной смеси на изменение антидетонационной стойкости впервые обнаружен синергетический эффект по октановому числу в широком диапазоне содержания компонентов – ИБС от 80 до 20 мас % и МТБЭ от 20 до 80 мас. %.

С целью изучения влияния разработанной композиционной смеси на эксплуатационные свойства бензинов, с помощью программного обеспечения для календарного планирования – экономико-технологическая система моделирования нефтепереработки [146] был рассчитан оптимальный состав топлив с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ в количестве для

автомобильного бензина АИ-92-К5 7.0 мас. %, для бензина марки АИ-95-К5 – 13.0 мас. %.

Программное обеспечение для календарного планирования – инструмент построения методом линейного программирования (ЛП) моделей планирования процессов нефтепереработки для создания оптимальных планов, включая оценку альтернатив сырой нефти, промежуточного сырья, сырья, получаемого за границами рассматриваемой установки, технологий, продуктов и рынков

В программе описан весь процесс переработки – все установки завода, смешение промежуточных и товарных материальных потоков, потребление топлива, потери, потребление реагентов, присадок и катализаторов, логистические ограничения.

При расчете оптимального состава автомобильных бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ были использованы следующие исходные данные:

- показатели качества компонентов для приготовления автобензинов, указанных в таблице 3.3 (исследовательское и моторное октановое число, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; давление насыщенных паров, кПа; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100°C, %);

- показатели качества разработанной двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ с соотношением компонентов от 20÷80 мас. % до 80-20 мас. % (исследовательское и моторное октановое число, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100°C, %);

- физико-химические и эксплуатационные показатели автомобильных бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 в соответствии с требованиями ГОСТ 32513-2013.

Рассчитанный состав автомобильного бензина марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ представлен в таблице 3.3.

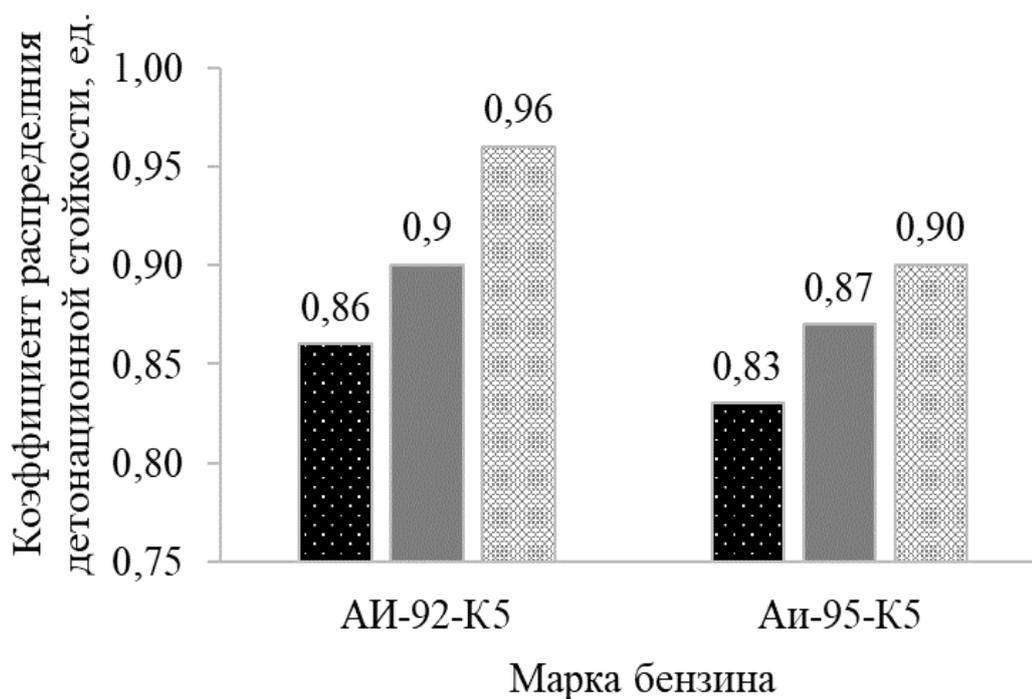
Таблица 3.3 – Состав автомобильного бензина, полученный с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ

Наименование компонента	Содержание компонента в бензине, мас. %	
	марка АИ-92-К5	марка АИ-95-К5
Тяжелый риформат	45.3	52.0
Изопентановая фракция	20.0	22.1
Бензин каталитического крекинга	2.2	1.2
Смесь фракций 70-95°C и изомеризат углеводородов C ₆	10.0	-
Компонент бензиновый высокооктановый (алкилат)	1.5	1.5
Фракция бутан-бутиленовая отработанная	1.5	1.0
Фракция бутановая	1.5	1.1
Фракция пентан-амиленовая	2.0	1.1
Фракция гексановая	9.0	7.0
Состав композиции ИБС : МТБЭ мас. % (50:50)	7.0	13.0

В результате комплексного исследования влияния композиционной смеси ИБС и МТБЭ на эксплуатационные свойства бензина найдено оптимальное и эффективное соотношение композиции, равное 50 : 50 мас. %, позволившее обеспечить улучшение целого ряда эксплуатационных и экологических свойств. Получено, что ИБС и МТБЭ при смешении друг с другом позволяют приобрести смеси широкий температурный интервал кипения, что обеспечивает равномерное распределение детонационной стойкости по узким бензиновым фракциям, а введение с оксигенатами в состав топлива кислорода, позволяет снизить содержание в отработанных газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов.

При вовлечении двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ в соотношении компонентов равном 50 : 50 мас. % в топлива наряду с увеличением детонационной стойкости (прирост 7.9 единиц) установлено:

1. повышен коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям (за счет равного распределения композиционной смеси по всем узким фракциям топлива) [90]. КРДС составил для марки АИ-92-К5 – 0.96, для АИ-95-К5 – 0.90, по сравнению со значениями 0.86, 0.83 и 0.90, 0.87, соответственно, при индивидуальном применении МТБЭ и ИБС (рис.3.2);



■- МТБЭ; ■- ИБС; ▨- состав композиции: (ИБС:МТБЭ мас.%) – (50:50).

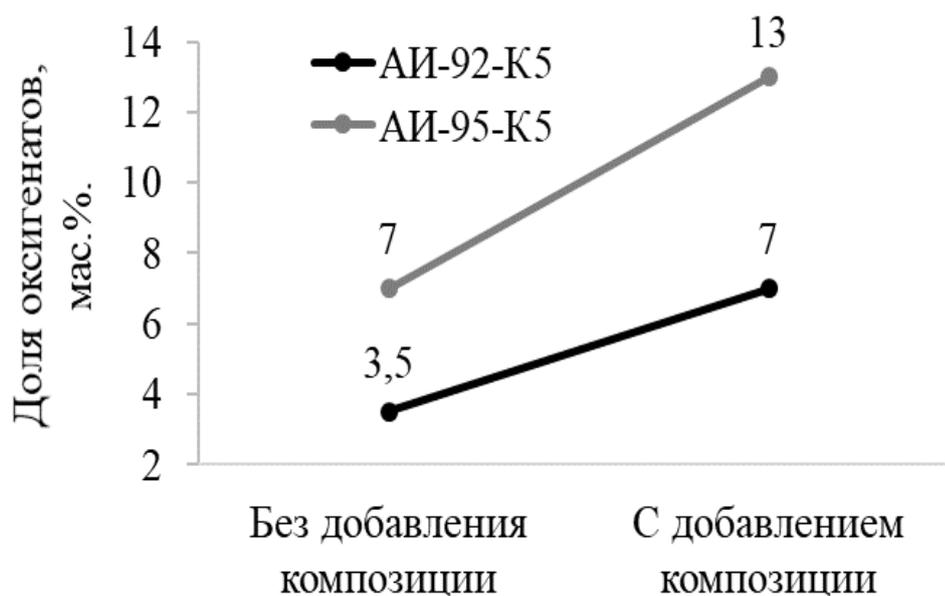
Рисунок 3.2 – Изменение коэффициента распределения детонационной стойкости в товарных бензинах от состава композиционной смеси и индивидуальных оксигенатов

Равномерность распределения октанового числа по фракциям можно объяснить тем, что температура кипения и молекулярно-массовые характеристики компонентов смеси обуславливают вовлечение их во все узкие (низкомолекулярные и высокомолекулярные) фракции бензина, что приводит к равномерному увеличению и распределению детонационной стойкости во всех фракциях топлива (КРДС близок к 1) [40].

2. повышена фазовая стабильность (за счет снижения растворимости ИБС в композиционной смеси до 4.9 мас. % в сравнении с водой – 8.5 мас. %);

3. повышена стабильность эксплуатационных характеристик при транспортировке и хранении товарного топлива за счет уменьшения летучести (снижено давление насыщенных паров композиционной смеси по сравнению с МТБЭ на 26 кПа);

4. улучшено сгорание топлива и снижено содержание в отработавших газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов (за счет увеличения доли оксигенатов, в том числе кислорода (1 % композиции ИБС и МТБЭ при соотношении 50 : 50 мас. % содержит 0.20 мас. % кислорода,) товарных бензинах для АИ-92-К5 на 3.5 мас. %, для АИ-95-К5 на 6.0 мас. % соответственно) (рис. 3.3), что позволило значительно улучшить экологические показатели топлива;



Состав композиции (ИБС:МТБЭ мас.%) – (50:50).

Рисунок 3.3 – Содержание оксигенатов в товарных бензинах без добавления и с добавлением композиции в АИ-92-К5 в количестве 7.0 мас. %, в АИ-95-К5 – 13.0 мас. %

5. снижен расход топлива (за счет увеличения теплоты сгорания смеси на 1485 кДж/кг) (рис. 3.4).

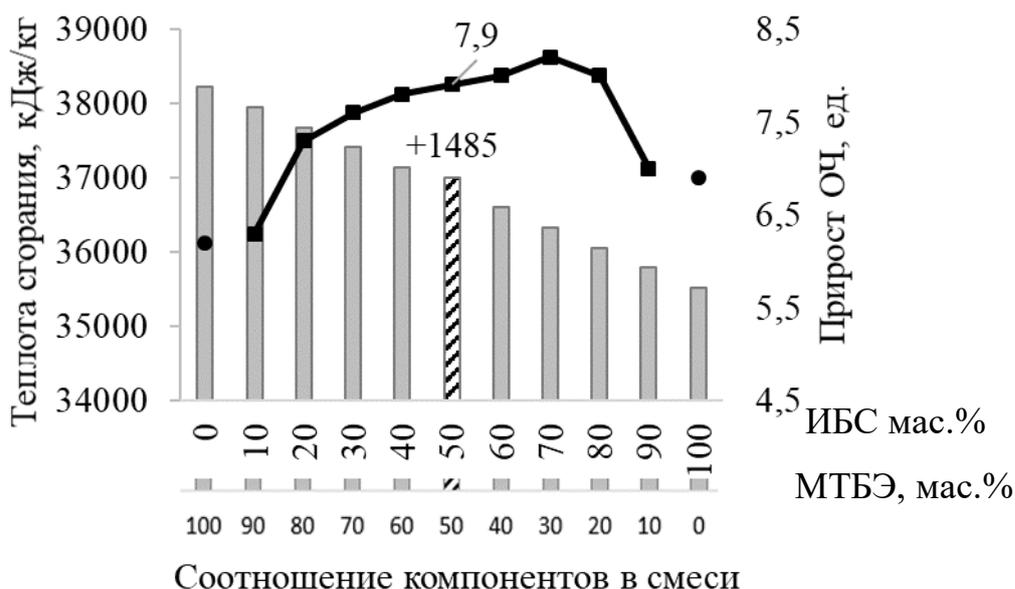


Рисунок 3.4 – Изменение ИОЧ и теплоты сгорания композиционной смеси от соотношения компонентов

Результаты испытаний опытно-промышленных партий бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с добавлением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении равном 50 : 50 мас. %, приготовленные по рецептуре таблицы 3.3, подтвердили соответствие требованиям Технологического регламента ТС 013/2011 и ГОСТ 32513-2013 для экологического класса 5 [4, 5] (табл. 3.4) и дополнительным методам оценки эксплуатационных характеристик при квалификационных испытаниях (табл. 3.5).

Таблица 3.4 – Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении компонентов 50 : 50 мас. %

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
-исследовательское октановое число, не менее	92.0 / 95.0	92.4	95.2	ГОСТ 8226 [148]
- моторное октановое	83.0 / 85.0	83.7	85.5	ГОСТ 511

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
число, не менее				[149]
Концентрация смол промытых растворителем, мг/дм ³ (мг/100 см ³) бензина, не более	50 (5)	10 (1.0)	10 (1.0)	ГОСТ 1567 [108]
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	ГОСТ 4039 [107]
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10	8.0	6.0	ГОСТ ISO 20884 [140]
Объемная доля бензола, %, не более	1	0.2	0.1	ГОСТ 32507 (метод Б) [129]
Массовая доля кислорода, %, не более	2.7	2.7	2.7	ГОСТ EN 13132 [132]
Объемная доля углеводородов, %: ароматических, не более олефиновых, не более	35.0 18	33 1.2	32.4 1.3	ГОСТ 32507 (метод Б) [129]
Объемная доля оксигенатов, %, не более метанола этанола изопропилового спирта трет-бутилового спирта изобутилового спирта эфиров (C ₅ и выше)	1.0 5.0 10.0 7.0 10.0 15.0	отсутствие менее 0.17 менее 0.17 менее 0.17 3.5 3.3	отсутствие менее 0.17 менее 0.17 менее 0.17 6.3 6.8	ГОСТ EN 13132 [132]

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
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	ГОСТ 6321 [151]
Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	ГОСТ 32513 [5]
Плотность при 15°C, кг/м ³	725.0-780.0	752.5	746.4	ГОСТ Р 51069– 97 [152]
Концентрация свинца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ EN 237 [141]
Концентрация марганца, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ Р 51925 [153]
Концентрация железа, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 32514 [138]
Объемная доля монометиланилина, %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 52515 [130]
Давление насыщенных паров, кПа в пределах	35-100	62.5	64.9	ГОСТ 1756 [154]
Фракционный состав: объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: 70°C (И70) 100°C (И100) 150°C (И150), не менее конец кипения, °C, не выше	15-50 40-70 75 215.0	31 54 91 181.7	38 59 91 183.1	ГОСТ 2177 [155]

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
объемная доля остатка в колбе, % не более	2.0	1.2	1.2	

Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении 50 : 50 мас. % подтвердили соответствие требованиям технических условий на автомобильные неэтилированные бензины экологического класса К5.

Таблица 3.5 – Результаты квалификационных испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении компонентов 50 : 50 мас. %

Наименование показателя	Норма	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС), (не менее)	0.78	0.96	0.90	ГОСТ 26370 [96]
октановое число фракции, перегоняющейся до 100°C (ОЧИ ₁₀₀), не менее	80	91.9	91.2	ГОСТ 8226 [148]
Химическая стабильность бензина: сумма продуктов окисления (СПО), мг на 100 см ³ бензина, не более	100	38.5	38.5	ГОСТ 22054 [160]
Коррозионная активность в условиях конденсации воды: потеря массы стальной пластины, г на м ² , не более	5	1.1	1.1	ГОСТ 18597 [162]

Наименование показателя	Норма	АИ-92-К5	АИ-95-К5	Метод испытания
Склонность к образованию отложений во впускной системе: количество отложений, мг, не более	100	41	53	СТО АНН 40488460- 001
Удельная теплота сгорания, кДж (ккал) /кг	не нормируе тся	41977 (10026)	42059 (10045)	ГОСТ 26370 [96]
Фазовая стабильность: температура помутнения, °С, не выше Для бензинов, применяемых при температуре: - не ниже 0°С - ниже 0°С	-5 -25	ниже - 60	ниже - 60	ГОСТ 5066 (Метод Б) [159]
Совместимость с резинами: Набухание, %, не более Вымывание, %, не более Концентрация фактических смола, мг на 100 см ³ , не более	30 12 15	15.3 7.0 8.2	15.3 8.1 9.4	СТО 11605031- 110

Получено, что наработанные на основании данных по моделированию состава автомобильных бензинов различных марок (табл. 3.3) опытно-промышленные образцы топлив, включающие в свой состав двухкомпонентную смесь ИБС и МТБЭ при соотношении 50 : 50 мас. %, полностью соответствует нормативным требованиям и нормам квалификационных испытаний, установленным для эксплуатационных свойств автомобильного бензина марок АИ- 92-К5 и АИ-95-К5.

Мониторинг в течение двух месяцев физико-химических и химмотологических характеристик опытно-промышленных образцов автомобильных бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении 50 : 50 мас. %, показал отсутствие изменений по основным показателям качества при хранении в летний период в течение 2 месяцев (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Основные эксплуатационные показатели качества автомобильных бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении компонентов 50 : 50 мас. %, 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 [167]. 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.

С целью подтверждения сохранения качества автомобильного бензина при перекачках, приемо-сдаточных операциях проводилась оценка топлива, полученного с вовлечением двухкомпонентной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении компонентов 50 : 50 мас. %, в процессе логистики от производителя к потребителю согласно программе мониторинга АЗК / АЗС АО «Иркутскнефтепродукт». В течение шести месяцев проводился мониторинг качества автомобильных бензинов по следующим стадиям: из резервуара на территории АО «АНХК»; из ж/д цистерны по прибытию на территорию ООО «Иркутск-терминал»; из резервуара, после слива ж/д цистерн на территории ООО «Иркутск-терминал»; из автобензовоза при отправке на АЗК / АЗС; из топливораздаточной колонки (ТРК) на АЗК / АЗС. (табл. 3.7, рис. 3.5).

Таблица 3.7 – Мониторинг октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) бензина марки АИ-95-К5 с вовлечением композиционной смеси ИБС и МТБЭ при соотношении компонентов 50:50 мас. %

Номер точки отбора	Стадия движения от производителя до потребителя (точка отбора)	ИОЧ /Месяц отбора проб						
		июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
1	Резервуар АО "АНХК"	95.2	95.2	95.2	95.3	95.0	95.0	95.0
2	Ж/д цистерны ООО "Иркутск-терминал"	95.8	95.6	95.7	95.3	95.0	95.0	95.0

Номер точки отбора	Стадия движения от производителя до потребителя (точка отбора)	ИОЧ /Месяц отбора проб						
		июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
3	Резервуар ООО "Иркутск-терминал"	95.7	95.5	95.2	95.4	95.0	95.0	95.8
4	Авто/бензовоз	95.8	95.5	95.7	95.0	95.0	95.0	95.6
5	ТРК на АЗК/АЗС	95.8	95.7	95.0	95.5	95.3	95.0	95.6

Подтверждено сохранение качества на каждом этапе, увеличение окисляемости не произошло, индукционный период остался на том же уровне, а содержание фактических смол увеличилось незначительно с 8 до 11 мг/100см³ (при норме не более 50 мг/100см³). На основании полученных данных разработана новая многофункциональная присадка к автомобильным бензинам, представляющая собой композиционную смесь ИБС и МТБЭ [168].

Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга не опускалось ниже значения нормы ГОСТ 32513-2013 [5] (рис. 3.5).

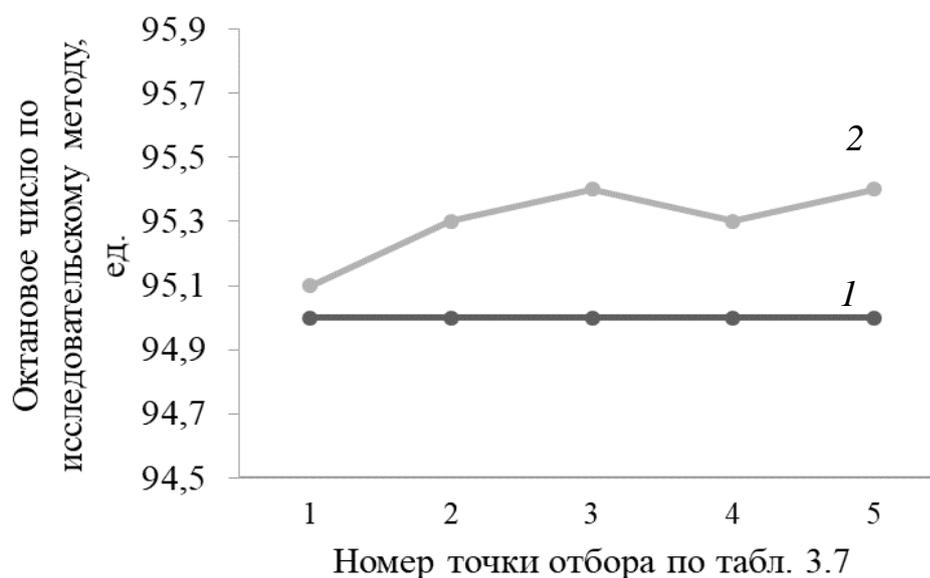


Рисунок 3.5 – Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга:
1 – норма по ГОСТ 32513; 2 – среднее значение табл. 3.7

Таким образом, в результате обнаруженного синергетического эффекта по октановому числу ИБС и МТБЭ в широком интервале соотношений от $80 \div 20$ до $20 \div 80$ мас. %, и улучшения целого перечня эксплуатационных и экологических характеристик автомобильных бензинов, при вовлечении в их состав двухкомпонентной смеси в количестве 7.0 мас. % и 13.0 мас. %, разработана новая многофункциональная присадка к автомобильным бензинам широкого спектра действия, при соотношении компонентов: ИБС – 50 мас.%, МТБЭ – 50 мас. %, эффективность использования которой, в качестве антидетонационной присадки, была доказана лабораторными, натурными и другими испытаниями.

3.2 Новый многофункциональный компонент автобензинов на базе трехкомпонентной композиции

Оксигенаты обеспечивают увеличение детонационной стойкости и полноту сгорания моторных топлив, при этом, не всегда достигается равномерное распределение октанового числа в узких бензиновых фракциях [81, 169, 170], определяемое как коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС). Этому показателю отводится важная роль, так как от него зависит стабильность (бесперебойность) и надежность работы двигателя внутреннего сгорания от такта впрыска топлива в цилиндры ДВС до такта выпуска продуктов сгорания, учитывая в четырехтактных двигателях внутреннего сгорания такты сжатия и рабочего хода. КРДС определяется как отношение полученных по исследовательскому методу октановых чисел (ИОЧ) фракций бензина, выкипающих в пределах: температура начала кипения - 100°C и 100°C -температура конца кипения [96]. Стоит отметить, что по техническим характеристикам и эксплуатационным свойствам, экономичному расходу и экологичности применения с точки зрения полноты сгорания (снижения выброса в атмосферу продуктов неполного сгорания) лучшим моторным топливом является бензин, у которого коэффициент распределения детонационной стойкости равен 1 [171]. Вместе с тем, большинство из используемых в настоящее

время оксигенатов и присадок на их основе имеют узкий интервал температур кипения и неравномерно распределены по фракциям топлива. Использование индивидуальных оксигенатов в приготовлении автобензинов приводит к неравномерности распределения детонационной стойкости по фракциям и к снижению общей теплоты сгорания топлива, что ведет к увеличению расхода топлива [31]. Одним из высокооктановых компонентов автобензинов является алкилат – смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе серноокислотного алкилирования олефинов. Алкилат – идеальный компонент бензина, поскольку имеет высокие октановые числа по исследовательскому (не ниже 95.0) и моторному (не ниже 92.0) методам, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы, имеет широкий фракционный состав [175], однако значения ОЧ алкилата ниже, чем у исследуемых оксигенатов. В связи с этим решением проблемы производства автобензинов, отвечающих мировым стандартам, в том числе по КРДС, будет являться разработка композиционных смесей, способных за счет компонентов, входящих в их состав равномерно распределяться в узких фракциях, улучшая тем самым эксплуатационные характеристики моторных топлив.

В качестве объектов исследования нами были выбраны промышленно доступные оксигенаты (МТБЭ и ИБС) и компонент бензиновый высокооктановый – алкилат (смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе серноокислотного алкилирования олефинов), автомобильные бензины экологического класса 5, типовая базовая основа которых имеет следующий состав (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Состав базовой основы бензина экологического класса

Наименование	Массовая доля, мас. %	Интервал температур кипения (Тнк – Ткк), °С
тяжелый риформат	50	101 - 204
изомеризат	25	30 - 70
гидрогенизат защелоченный фракции БКК	25	130 - 210

Примечание: БКК – бензин каталитического крекинга.

В ходе исследования образец базовой основы был разделен на узкие фракции с последующим определением для каждой из них октановых чисел по исследовательскому [148] и моторному методам [149] (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Октановые числа узких бензиновых фракций базовой основы бензина

Пределы выкипания фракции, °С	Октановые числа	
	МОЧ	ИОЧ
н.к.-80	82.0	83.4
80-100	63.4	65.5
100-120	87.6	98.6
120-150	89.3	103.1
150-180	101.8	106.9

Определение октановых чисел узких фракций базовой основы (табл. 3.9) показало неравномерность распределения детонационной стойкости (КРДС базы = 0.72). Так, наибольшим октановым числом обладают фракции 100°С - конец кипения (табл. 3.9), что обусловлено наличием в высококипящих фракциях базовой основы ароматических углеводородов тяжелого риформата, а также изопарафинов и олефинов бензина каталитического крекинга.

С целью оптимизации значения коэффициента распределения детонационной стойкости (равномерного распределения октанового числа внутри узких низкокипящих и высококипящих фракций топлива) к составу базовой основы необходимо добавить соединения, имеющие температуру кипения $\leq 100^{\circ}\text{C}$, обладающие достаточно высокой детонационной стойкостью и не запрещенные нормативными документами по содержанию в бензинах. В качестве таких соединений нами были выбраны промышленно доступные кислородсодержащие соединения (оксигенаты отечественного производства): изобутиловый спирт (ИБС) и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), и смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе сернокислотного алкилирования олефинов – алкилат (компонент бензиновый высокооктановый), в

таблице 3.10 представлены их физико-химические свойства и углеводородный состав.

Таблица 3.10 – Физико-химические свойства индивидуальных компонентов

Компонент Наименование Показателя качества	Алкилат	МТБЭ	ИБС
Октановое число по исследовательскому методу	96.1	116.0	110.0
Моторному методу	91.8	100.0	102.0
Углеводородный состав, об. %:			
ароматические углеводороды	0.7	–	–
олефиновые углеводороды	0.3	–	–
Фракционный состав:			
Температура начала кипения, °С	31.0	55.0	108.0
объемная доля испарившегося образца, % при температуре:			
70°С (И70)	15.0	100.0	0.0
100°С (И100)	34.0	100.0	0.0
150°С (И150)	95.0	100.0	100.0
Конец кипения, °С	191.5	–	–
Остаток в колбе, % об.	1.0	–	–
Давление насыщенных паров, кПа	50.2	60.7	3.3

Анализ фракционного состава компонентов, показал, что 34 % об. алкилата перегоняется при температуре 100°С, 95 об. % перегоняется при температуре 150°С, что позволяет предположить об относительно равномерном распределении различных углеводородов по фракциям. Вместе с тем, алкилат практически полностью состоит из изопарафинов, обладающих высоким октановым числом по исследовательскому методу [176], выкипающих в пределах 60 - 110°С, что дает

возможность в получение автомобильных бензинов с равномерной антидетонационной характеристикой [177]. Введение в автомобильные бензины высокооктановой добавки в виде эфиров - МТБЭ, который имеет октановое число порядка 116 единиц, а температуру кипения 55°C позволит существенно улучшить антидетонационные свойства легкокипящих составляющих бензина (фракции начало кипения - 100°C) [31]. Изобутиловый спирт, напротив, является высококипящим кислородсодержащим органическим соединением и имеет температуру кипения выше 100°C . Применение которого в качестве высокооктановой добавки к бензинам приведет к повышению октанового числа фракции 100°C - конец кипения. Бутиловые спирты по сравнению с МТБЭ имеют ряд преимуществ. В частности, они обладают низким давлением насыщенных паров [178], оказывая стабильность качественных характеристик при хранении товарного топлива.

Учитывая обнаруженный нами синергетический эффект по октановому числу, термодинамические характеристики смеси ИБС + МТБЭ (см. разд.3.1.) и основываясь на физико-химических характеристиках индивидуальных компонентов предполагаем, что создание композиционной смеси с бóльшим содержанием насыщенных парафинов, приведет к равномерному распределению детонационной стойкости в автомобильных бензинах.

Для установления оптимального состава композиционной смеси варьировалось соотношение компонентов: Алкилат, МТБЭ, ИБС. Оценочным показателем к оптимизации служил – коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям, полученный в лабораторных условиях для образцов бензина с вовлечением композиционной смеси (табл. 3.11, 3.12). Для этого с помощью программного обеспечения для календарного планирования [146] был смоделирован состав автомобильных бензинов с вовлечением композиционной смеси в АИ-95-К5 в количестве 25.0 мас. % и в АИ-98-К5 – 45.5 мас. %, при соотношении компонентов: алкилат – $40 \div 80$ мас. %, МТБЭ – $10 \div 30$ мас. %, ИБС – $10 \div 30$ мас. %. При расчете состава автомобильных бензинов марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5 с вовлечением композиционной смеси Алкилат, МТБЭ, ИБС

были использованы следующие исходные данные:

- показатели качества компонентов для приготовления автобензинов, указанных в таблице 3.8 (исследовательское и моторное октановое число, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; давление насыщенных паров, кПа; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100°C, %);

- показатели качества разработанной композиционной смеси при соотношении компонентов: алкилат – 40 ÷ 80 мас. %, МТБЭ – 10 ÷ 30 мас. %, ИБС – 10 ÷ 30 мас. %. (исследовательское и моторное октановое число, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100 °С, %);

- физико-химические и эксплуатационные показатели автомобильных бензинов марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5 в соответствии с требованиями ГОСТ 32513-2013.

Таблица 3.11 – Показатели качества топливных композиций на базе автомобильного бензина АИ-95-К5 и композиционной смеси Алкилат : МТБЭ: ИБС в количестве 25.0 мас. %

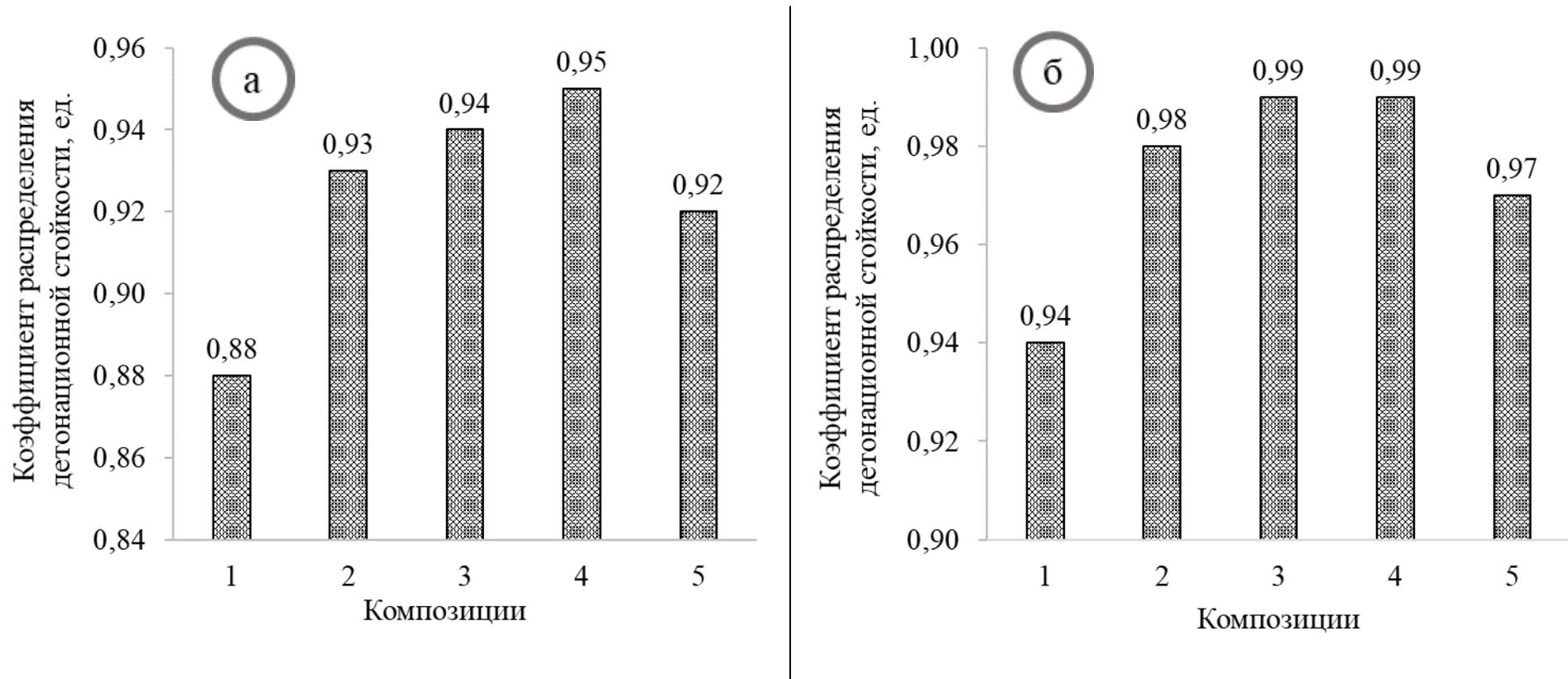
Наименование показателя	Топливная композиция				
	АИ-95-К5 + 25.0 мас. % композиционной смеси				
Соотношение компонентов Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %	(40:30:30)	(50:25:25)	(60:20:20)	(70:15:15)	(80:10:10)
ИОЧ фракции НК-100°C	91.5	91.9	92.2	92.8	93.1
ИОЧ фракции 100°C – КК	104.2	98.9	98.4	97.5	100.8
КРДС	0.88	0.93	0.94	0.95	0.92

Таблица 3.12 – Показатели качества топливных композиций на базе автомобильного бензина АИ-98-К5 и композиционной смеси Алкилат : МТБЭ : ИБС в количестве 45.5 мас. %

Наименование показателя	Топливная композиция				
	АИ-98-К5 + 45.5 мас. % композиционной смеси				
Соотношение компонентов Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %	(40:30:30)	(50:25:25)	(60:20:20)	(70:15:15)	(80:10:10)
ИОЧ фракции НК-100°С	97.9	97.0	97.9	98.5	99.1
ИОЧ фракции 100°С – КК	103.9	99.2	99.2	99.0	101.7
КРДС	0.94	0.98	0.99	0.99	0.97

Для оценки распределения детонационной стойкости по фракциям полученные образцы автомобильных бензинов АИ-95-К5 и АИ-98-К5 в лабораторных условиях были разделены на узкие фракции начало кипения – 100°С (НК – 100°С) и 100°С – конец кипения (100°С - КК) (ГОСТ 26370) [96] с последующим определением для каждой из них октанового числа исследовательским методом (ГОСТ 8226) [148]. На основе полученных данных был рассчитан коэффициент распределения детонационной стойкости (табл. 3.11, 3.12).

На рисунке 3.6 графически продемонстрировано изменение коэффициента распределения детонационной стойкости автомобильного бензина марки АИ-95-К5 с вовлечением композиционной смеси в количестве 25.0 мас. % и автобензина АИ-98-К5 с вовлечением смеси в количестве – 45.5 мас. %, при соотношении компонентов высокооктановой композиции: алкилат – 40 ÷ 80 мас. %, МТБЭ – 10 ÷ 30 мас. %, ИБС – 10 ÷ 30 мас. %.



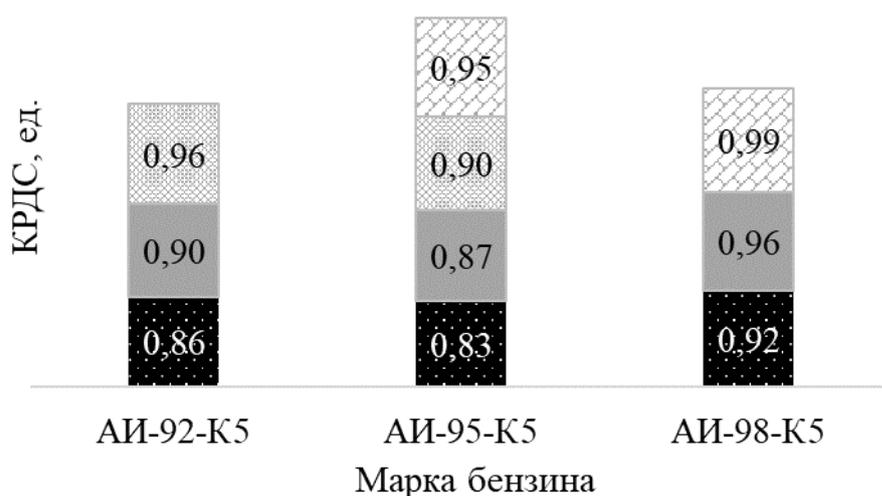
Состав композиции (Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %):

1 – (40:30:30); 2 – (50:25:25); 3 – (60:20:20); 4 – (70:15:15); 5 – (80:10:10)

Рисунок 3.6 – Зависимость КРДС автомобильных бензинов от состава высокооктановой композиции (Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %): (а) АИ-95-К5 + 25.0 мас. % композиции, (б) АИ-98- К5 + 45.5 мас. % композиции

Установлено, что оптимальное и эффективное соотношение композиционной смеси равно - алкилат – 50 ÷ 70 мас. %, МТБЭ – 15 ÷ 25 мас. %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. % соответственно, увеличивающее детонационную стойкость автомобильных бензинов, позволяющее в равной мере увеличить октановое число узких низкокипящих и высококипящих фракций, входящих в состав бензиновой смеси, т.е. значение коэффициента распределения детонационной стойкости, близко к максимуму – 1, что, в свою очередь, обеспечивает нормальную работу двигателя на переменных режимах. (рис. 3.6 а, б).

В результате применения композиционной смеси в диапазоне содержания компонентов: алкилат– 50 ÷ 70 мас. %, МТБЭ – 15 ÷ мас. 25 %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. % в качестве многофункционального кислородсодержащего компонента в составе топлива показано, что он обеспечивает более равномерное распределение октановых чисел по фракциям равное для образца автобензина АИ-95-К5 – 0.95, для АИ-98-К5 – 0.99 (рис. 3.7), по сравнению со значениями 0.90 и 0.96, соответственно для бензинов без вовлечения компонента.



■- МТБЭ; ■- ИБС; ▨- композиционная смесь ИБС:МТБЭ (50:50); ▩- композиционная смесь Алкилат:МТБЭ:ИБС (70:15:15)

Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям образцов бензина от индивидуальных оксигенатов и состава композиционных смесей

Выбрав самый оптимальный вариант композиционной смеси алкилат : МТБЭ : ИБС 70:15:15 были проведены испытания приготовленных бензинов АИ-95-К5 и АИ-98-К5 на соответствие нормативной документации [4, 5], данные по бензина приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Качество автомобильных бензинов АИ-95-К5 и АИ-98-К5 с вовлечением композиционной смеси Алкилат:МТБЭ:ИБС (70 : 15 : 15)

Наименование компонента		АИ-95-К5	АИ-98-К5
Наименование показателя качества	Норма	Фактическое значение	
Октановое число:			
- по исследовательскому методу	95.0/98.0	95.1	98.0
- по моторному методу	85.0/88.0	86.0	88.7
Концентрация свинца, мг/дм ³	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Концентрация фактических смол, промытых растворителем, мг/дм ³	50(5)	8	10
Содержание серы, мг/кг	10.0	8.8	9.7
Объемная доля бензола, %	1.0	0.6	0.6
Объемная доля углеводородов, %			
- олефиновых	18.0	0.3	0.9
- ароматических	35.0	33.9	34.2
Общее содержание органически связанного кислорода, мас. %	2.7	2.1	2.7
Объемная доля оксигенатов, %			
- метанола;	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
- этанол;	5.0	Менее 0.17	Менее 0.17
- изопропиловый спирт;	10.0	Менее 0.17	Менее 0.17
- изобутиловый спирт;	7.0	4.7	Менее 0.17
- третбутиловый спирт;	10.0	Менее 0.17	Менее 0.17
- эфиров (С ₅ и выше);	15.0	5.0	14.9
- других оксигенатов (с	10.0	Менее 0.17	Менее 0.17

температурой конца кипения не выше 210°C)			
Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный
Коррозия медной пластинки (3 ч. при 50°C)	Класс 1	Класс 1	Класс 1
Концентрация марганца, мг/дм ³	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Массовая концентрация железа, мг/дм ³	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Концентрация N-метиланилина, об.%	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Фракционный состав, объемная доля испарившегося бензина, % при температуре:			
- 70°C (И70)	15-48	24.5	19.0
- 100°C (И100)	40-70	43.5	41.0
- 150°C (И150)	75.0	85.5	87.5
- конец кипения °C;	215.0	191.0	194.0
- объемная доля остатка в колбе, %	2.0	1.0	1.0
Длительность индукционного периода, мин.	360	360	360
Объем окисленного бензина, см ³		4.0	4.0
Коэффициент распределения детонационной стойкости		0.95	0.99

Результаты испытаний образцов бензинов марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5 с вовлечением композиционной смеси Алкилат : ИБС : МТБЭ при соотношении 70 : 15 : 15 мас. % подтвердили соответствие требованиям технических условий на автомобильные неэтилированные бензины экологического класса К5.

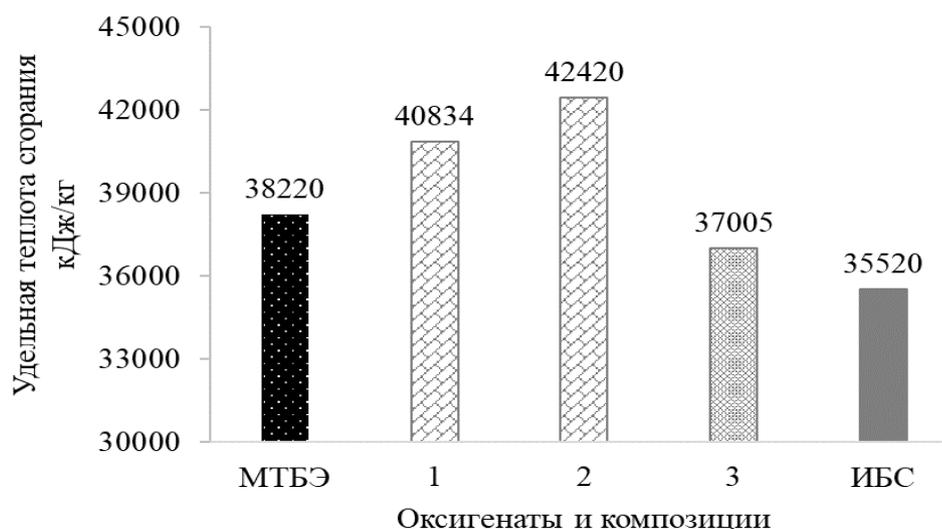
Не менее важный эксплуатационный показатель двигателя – расход топлива, на который значительное влияние оказывает его теплота сгорания. Для композиционной смеси с соотношением компонентов: алкилат– 50 ÷ 70 мас. %,

МТБЭ – 15 ÷ мас. 25 %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. % была рассчитана удельная теплота сгорания (табл. 3.14).

Таблица 3.14 – Теплота сгорания от соотношения компонентов в составе смеси

Состав композиции, мас. %	ИБС	МТБЭ	ИБС:МТБЭ (50:50)	Алкилат: МТБЭ:ИБС, (50:25:25)	Алкилат: МТБЭ:ИБС, (70:15:15)
Наименование показателей					
Удельная теплота сгорания, кДЖ/кг	35520	38220	37005	40834	42420
Δ	–	–	+1485	+5314	+6900

Показано, что удельная теплота сгорания трехкомпонентной смеси на 19 % больше по сравнению с индивидуальными оксигенатами, использование данного компонента в составе автобензинов позволит повысить энергоэффективность топлива (рис. 3.8).



Состав композиции (Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %):

1 - (50:25:25); 2 - (70:15:15);

Состав композиции (МТБЭ:ИБС): 3 - (50:50)

Рисунок 3.8 – Зависимость удельной теплоты сгорания от состава композиционных смесей и индивидуальных оксигенатов

Полученные результаты доказывают существование улучшенной энергоэффективности автомобильного топлива, позволяющей повысить полноту сгорания автомобильных бензинов.

Таблица 3.15 – Эксплуатационные показатели образцов бензинов с вовлечением композиционной смеси

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32513	Значения, полученные для образцов бензина						
		1	2	3	4	5	6	7
Номер образца								
Массовая доля компонента, мас. %	-	23.0	25.0	30.5	35.5	40.5	45.5	47.5
Содержание кислорода в бензине, мас. %	не более 2.7	2.0	2.2	2.5	2.4	2.5	2.7	2.8
Октановое число по исследовательскому методу	не менее 95.0	94.0	95.2	95.9	96.5	97.2	98.0	98.5
КРДС	-	0.90	0.95	0.96	0.96	0.97	0.99	0.95
Увеличение удельной теплоты сгорания относительно базовой основы, кДж/кг		+9391	+10208	+12454	+14496	+16537	+18579	+19396

В результате исследования влияния композиционной смеси на эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов нами разработан и предложен новый высокооктановый компонент автобензинов (Патент РФ № 2801868)

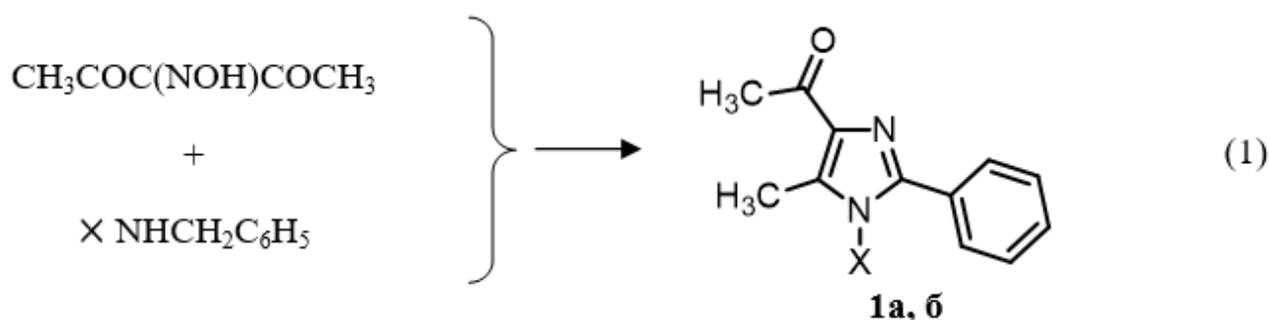
Установлено, что вовлечение в автомобильные бензины марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5, имеющие типовой базовый состав (табл.3.8), многофункционального кислородсодержащего компонента в диапазоне содержания компонентов - алкилат– 50 ÷ 70 мас. %, МТБЭ – 15 ÷ мас. 25 %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. % соответственно, в процессе компаундирования бензинов в интервале концентраций от 25.0 до 45.5 мас. %, обеспечивает равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям (КРДС составил для марки АИ-95-К5 – 0.95, для АИ-98-К5 – 0.99) (образцы 2-6) и способствует повышению энергоэффективности топлива за счет увеличения удельной теплоты сгорания (табл. 3.15).

3.3 Ацетилимидазолы – новый тип многофункциональных антидетонационных присадок к автомобильным бензинам

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов используется большое количество синтетических присадок и добавок к моторным топливам: многофункциональных, антидетонационных, моющих, антиокислительных и др. Многофункциональные присадки обычно представляют собой смесь различных по направленности свойств соединений. Наиболее распространенными являются оксигенатные присадки к автобензинам: спирты, ацетали, простые и сложные эфиры [179]. Действие оксигенатов в первую очередь направлено на увеличение полноты сгорания топлива, а их термодинамические характеристики обеспечивают детонационную стойкость за счет оптимизации коэффициента распределения детонационной стойкости бензина. После запрета на применение в качестве антидетонационной присадки к моторным топливам монометиланилина внимание исследователей были направлены на создание композиций на основе ароматических аминов и азотсодержащих гетероциклов [86, 180, 181]. В работе [180] обнаружены антидетонационные свойства соединений ряда бензимидазола, добавка которых в бензин ~ 1.0 % резко снижает

количество вредных выхлопных газов, дает повышение октановых чисел при низких оборотах и не приводит к большому расходу бензина. Механизм действия азотсодержащих присадок к топливам заключается в том, что присадка замедляет предпламенные реакции в камере сгорания, что приводит к увеличению детонационной стойкости моторных топлив [86]. Более того, азотсодержащие соединения обладают антикоррозионными свойствами и могут использоваться как ингибиторы коррозии в топливах [35]. В связи с вышесказанным, очевидной становится актуальность создания многофункциональных присадок для моторных топлив на базе одного соединения, наличие в молекуле которого двух и более фрагментов, способных априори улучшать различные эксплуатационные характеристики топлив, несомненно является перспективной задачей не только молекулярного дизайна, но и изучения комплементарности разных по действию функциональных групп и фрагментов одной молекулы на эксплуатационные характеристики автобензинов.

С целью поиска новых присадок к моторным топливам были синтезированы производные 4-ацетилимидазола: 1а - 1,5-диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол; 1б - 5-метил-2-фенил-1Н-4-ацетил-имидазол исходя из 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона и бензиламина по методике [143].



1: X= а – CH₃; б – H.

Строение соединений (1) доказаны методами ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии и хромато-масс спектрометрии, а состав элементным анализом. Так, для 1,5-диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол (1а): Т. пл. 200–202°С. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 7.52–7.55 м (2H), 7.47–7.37 м (3H), 3.51 с (3H), 2.56 с (3H), 2.55 с (3H). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м.д.: 196.52, 146.64 (2C_{гетероцикла}),

136.70, 135.80, 130.24, 129.24, 129.15, 128.72 ($6C_{\text{ароматич.}}$), 31.64 (C_{H_3}), 27.54 (C_{H_3}), 10.64 (C_{H_3}). Масс-спектр ИЭ m/z : 214 $[M]^+$ (100%), 213 $[M-H]^+$ (66.96%), 199 $[M-C_{\text{H}_3}]^+$ (97.65%). Найдено, %: С 72.87; Н 6.59; N 13.07. $C_{13}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 72.61; Н 6.62; N 12.97. Для 5-метил-2-фенил-1Н-4-ацетил-имидазол (1б): Т. пл. 124–125°C. Спектр ЯМР1Н (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 12.84 с (1Н), 7.80–7.90 м (2Н), 7.43–7.49 м (2Н), 7.34–7.40 м (1Н), 2.51 с (3Н), 2.46 с (3Н). Спектр ЯМР13С (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 195.15, 144.02 (2Сгетероцикла), 137.22, 135.36, 129.18, 125.50 ($6C_{\text{ароматич}}$), 27.56 (C_{H_3}), 11.74 (C_{H_3}). Масс-спектр ИЭ m/z : 200 $[M]^+$ (60%), 185 (100%) $[M-C_{\text{H}_3}]^+$, 130 (27%). Найдено, %: С 71.98; Н 6.04; N 13.99. $C_{12}H_{12}N_2O$ Вычислено (%): С 71.06; Н 6.07; N 13.59.

Таблица 3.16. Компонентный состав базового топлива (БТ)

Наименование компонента	Массовая доля компонента, %мас.
Тяжелый риформат	33.9
Изомеризат легкой прямогонной нефти	35.5
Рафинат фракции углеводородов C_4	3.8
Фракция НК-130°C зацелоченная	26.8

Таблица 3.17 – Углеводородный состав* базового топлива, автомобильного бензина АИ-92-К5 и тяжелого риформата, мас. %

Продукт	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены	оксигенаты	неидентичные
Базовое топливо	15.85	36.87	0.79	2.98	43.17	-	0.34
Аи-92-К5	13.59	37.25	0.84	3.32	41.38	3.22	0.40
Тяжелый риформат	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	-	0.25

*- углеводородный состав определен методом капиллярной газовой хроматографии.

Оценка влияния синтезированных 4-ацетилимидазолов (1а, б) на октановое число (ОЧ) проводилась на базовом топливе (БТ) без содержания оксигенатов в его составе, поскольку наличие других октанповышающих компонентов в топливе, оказывает влияние на его детонационную стойкость. В качестве базового топлива была выбрана базовая основа автомобильного бензина экологического класса К5 марки АИ-92-К5 (табл. 3.16, 3.17), а также на тяжелом риформате – продукте фракционирования катализата процесса риформинга (табл. 3.17)

Сочетание в молекулах 1а, б карбонильной группы и азотсодержащего гетероцикла позволило предположить не только антидетонационную активность исследуемых соединений, но и внутримолекулярный синергетический эффект оксигенатной и азотсодержащей функций.

Таблица 3.18. Антидетонационные характеристики (ед.) исследуемых образцов топлив

Образец	ОЧИ, ед.	Прирост ИОЧ, относительно АИ-92-К5, ед.	Прирост ИОЧ, относительно БТ, ед.	ИОЧ смешения, ед.
АИ-92-К5	92.2	-	1.0	-
Базово топливо (БТ)	91.2	-	-	
БТ+ 1.0 мас. % соединения 1а	92.8	0.6	1.6	251.2
БТ + 2.0 мас. % соединения 1а	93.9	1.7	2.7	361.2
БТ + 1.0 мас. % ацетона	92.3	0.1	1.1	201.2
БТ + 1.0 мас. % присадка - N содержащий гетероцикл [35]	92.7	0.5	1.5	241.2
БТ + 1.0 мас. % N-метиланилина	94.2	2.0	3.0	391.0 [31, 182]

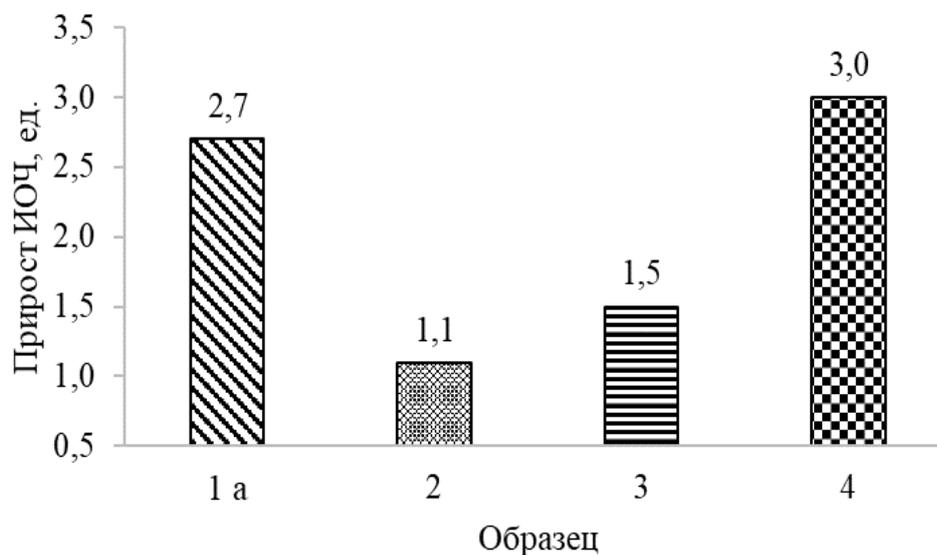
Действительно, добавление 1.0 мас. % соединения 1a в базовую основу бензина АИ-92-К5 обеспечивает прирост исследовательского октанового числа на 1.6 единицы (таблица 3.18 опыт 3). Использование соединения 1a в качестве добавки в количестве 2.0 мас. % позволило повысить октановое число топлива на 2.7 единицы, что значительно превышает результаты при использовании в качестве добавки ацетона, пиперидина (табл. 3.18 опыты 4 - 6) и сравнимо с результатом действия N- метиланилина (табл. 3.18 опыты 4, 7). Рассчитанное на основании полученных данных исследовательское октановое число смешения для соединения 1a сопоставимо с таковым для N- метиланилина [31, 182] превышает данный показатель для кетонов и азотсодержащих гетероциклов (табл. 3.18).

Тяжелый риформат является одним из основных высокооктановых компонентов автомобильного бензина. Технологический поток тяжелого риформата характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов и имеет исследовательское октановое число 98.5 единицы. Однако, для выпуска автомобильного бензина марки АИ-100-К5 необходим тяжелый риформат с ИОЧ не менее 99.5. Нами установлено, что добавка к тяжелому риформату соединений 1a,б в количестве 0.15 мас. % обеспечивает высокий прирост октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) на 1.4 -1.5 единиц, позволяя получить тяжелый риформат заданного качества (табл. 3.19), использование которого при компаундировании моторных топлив дает возможность производить автомобильный бензин марки АИ-100-К5 требуемого качества.

Таблица 3.19 – Антидетонационные характеристики 4-ацетилимидазол в тяжелом риформате (в количестве 0.15 мас. %)

Присадка	ИОЧ, ед.	Прирост ИОЧ, ед.
Без присадки	98.5	-
1a	99.9	1.4
2б	100.0	1.5

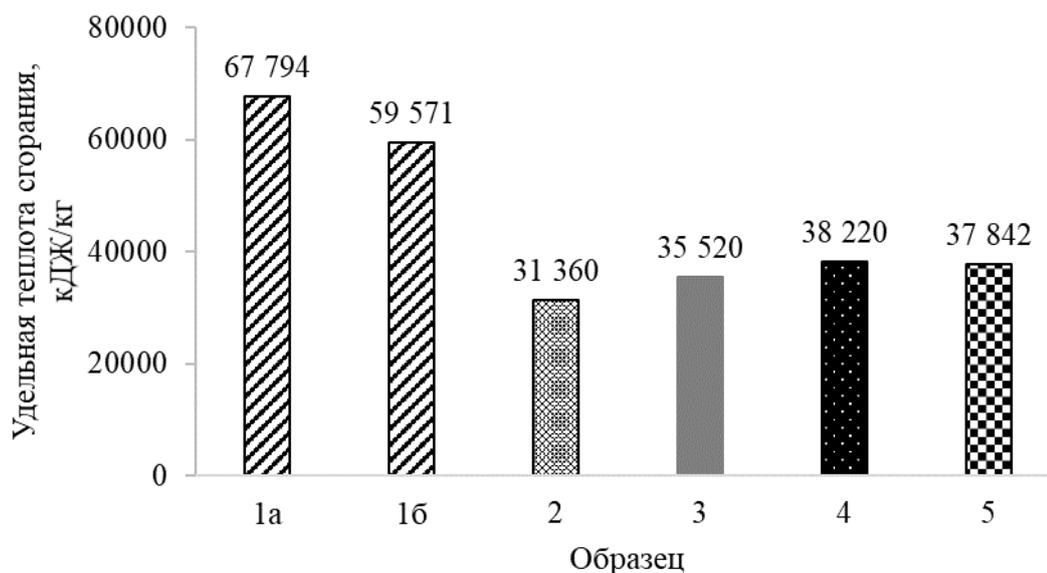
Значения прироста исследовательского октанового числа соединений, применяемых в качестве октанповышающих добавок к моторным топливам представлены на рисунке 3.9



1а - 1,5-диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол; 2 - ацетон; 3 – N- содержащий гетероцикл; 5-N-метиланилин

Рисунок 3.9 – Прирост исследовательского октанового числа соединений, применяемых в качестве октанповышающих добавок к моторным топливам

Не менее важный эксплуатационный показатель двигателя – расход топлива, на который оказывает значительное влияние его теплота сгорания. Для синтезированных гетероциклов 1а,б была рассчитана удельная теплота сгорания [183] и проведено сравнение данной технической характеристики с таковой для известных присадок, ряда оксигенатов (рис.3.10 образцы 2 - 4) и монометиланилина (рис. 3.10, образец 5). Установлено, что расчетная теплота сгорания 4- ацетилимидазолов 1а,б, сочетающих в молекуле оксигенатную и азотсодержащую функцию, почти в два раза больше (рис. 3.10, 1а, 1б), чем у оксигенатов и N-метиланилина. Следовательно, добавка 4-ацетилимидазолов повышает энергоэффективность топлива и снижает его расход по сравнению с этими показателями для автобензинов с добавкой самых известных антидетонационных присадок.



1a - 1,5-диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол; 1б - 5-метил-2-фенил-1Н-4-ацетилимидазол; 2 - ацетон; 3 - изобутиловый спирт; 4- метил-*трет*-бутиловый эфир; 5-N-метиланилин

Рисунок 3.10 – Удельная теплота сгорания соединений, применяемых в качестве октанповышающих добавок к моторным топливам

Высокие физико-химические свойства 4- ацетилимидазолов (энергоёмкость и детонационная стойкость) можно объяснить внутримолекулярным синергетическим эффектом двух октанповышающих структурных фрагментов в молекулах исследуемых соединений. До наших работ подобный эффект не был обнаружен и зарегистрирован так отчетливо.

Таким образом, исследованные 4-ацетилимидазолы за счет наличия в составе карбонильной группы и азотсодержащего гетероцикла проявили внутримолекулярный синергетический эффект на эксплуатационные характеристики моторного топлива. Установлено, что образцы присадок обеспечивают достаточно хороший прирост октанового числа, обладают высокими октановыми числами смешения, удельной теплотой сгорания и могут являться перспективными многофункциональными присадками к автомобильному бензину его компонентам для улучшения экологических и эксплуатационных характеристик.

3.4 Высокооктановый компонент для производства автобензинов марки АИ-100-К5

В последние годы возможность расширения сырьевой базы и оптимизации состава моторных топлив с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов привлекает особое внимание исследователей, технологов и автопроизводителей, так как позволяет найти компромисс между снижением расхода топлива, сокращением вредных выбросов в атмосферу и сохранением мощности двигателей [31, 43, 84, 184]. Совсем недавно на рынке появился более экологичный и обладающий улучшенным составом автомобильный бензин марки АИ-100-К5. Автобензин АИ-100-К5 – высокооктановое топливо, предназначенное для применения в высокофорсированных двигателях прямого впрыска, а также в двигателях, предусматривающих использование бензина с октановым числом выше 95 единиц. Применение бензина АИ-100-К5 способствует увеличению мощности двигателя, повышению динамики разгона, снижению уровня вибрации и шума. Дополнительным преимуществом является легкий пуск двигателя автомобиля при низких температурах. Это определяет заинтересованность производителей и потребителей в этом виде топлива. Высокие экологические характеристики топлива обусловлены использованием компонентов с низким содержанием серы, бензола и олефинов. Вместе с тем сырьевая база бензина АИ-100-К5 крайне ограничена, а на многих НПЗ вообще отсутствует. В этой связи оптимизация технологии каталитического риформинга с целью улучшения характеристик высокооктановых компонентов катализата, разработка и совершенствование рецептур автомобильного бензина марки АИ-100-К5 на базе доступного отечественного сырья, является важной технологической задачей, обеспечивающей устойчивость рынка моторных топлив в условиях импортозамещения.

Разработка оптимального состава автомобильного бензина марки АИ-100-К5 осуществлена на базе доступного отечественного сырья. В качестве компонентов предложено использовать катализат процесса риформинга и

продукты его фракционирования, в т.ч. тяжелый риформат (смесь преимущественно ароматических и насыщенных углеводородов); изомеризат (продукт процесса изомеризации бензиновых фракций - смесь насыщенных алифатических углеводородов изостроения); низкокипящий компонент автобензинов: фракцию рафината углеводородов C₄ производства метил-*трет*-бутилового эфира, состоящую преимущественно из бутанов и бутиленов; компонент бензиновый высокооктановый – алкилат (смесь насыщенных углеводородов, получаемых в процессе сернокислотного алкилирования олефинов) и оксигенатную добавку отечественного производства: метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), которые при компаундировании в автомобильные бензины АИ-95-К5, АИ-98-К5 обеспечивают соответствие топлива нормативным требованиям.

С помощью программного обеспечения для календарного планирования [146] был смоделирован оптимальный состав автомобильного бензина АИ-100-К5, включающий данные компоненты, с оптимизацией их детонационной стойкости.

При расчёте состава высокооктанового автомобильного бензина марки АИ-100-К5 были использованы следующие исходные данные:

- показатели качества компонентов для приготовления автобензина, указанных в таблице 3.20 (исследовательское октановое число, ед.; моторное октановое число, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; давление насыщенных паров, кПа; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100°C, %).

- физико-химические и эксплуатационные показатели высокооктанового автомобильного бензина марки АИ-100-К5 в соответствии с требованиями СТО 44905015-005-2017.

Для компонентов автобензина экспериментально определены октановые числа по исследовательскому и моторному методу (табл. 3.20).

Таблица 3.20 – Компонентный состав автомобильного бензина марки АИ-100-К5, октановое число топлива и его компонентов

Компонент	Массовая доля компонента, мас. %	Октановое число (ИОЧ/МОЧ)	
		Эксперимент	Расчет
Тяжелый риформат	36.3	97.2 / 87.1	99.5 / 89.5
Изомеризат	3.6	85.4 / 79.7	86.4 / 80.4
Рафинат фракции углеводородов C ₄	4.5	105.2 / 90.1	106.0 / 91.0
Компонент бензиновый высокооктановый (алкилат)	40.5	97.1 / 93.5	96.4 / 92.7
Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	15.1	115.0 / 95.1	116 / 96
Автомобильный бензин АИ-100-К5		99.7 / 89.8	100.6 / 90.8

Установлено, что при вовлечении расчетного количества предлагаемых нами компонентов в автомобильные бензины марки АИ-100-К5 для достижения нормативных показателей требуется не только оптимизация компонентного состава топлива, но и улучшение некоторых характеристик компонентов, основная из которых – детонационная стойкость. Так, согласно расчетам, тяжелый риформат, вовлекаемый в высокооктановый автобензин, должен иметь показатель “Октановое число” (ИОЧ/МОЧ), равный 99.5 / 89.5. Вместе с тем фактически вовлекаемый тяжелый риформат имеет более низкие значения – 97.2 / 87.1. Экспериментально найденный показатель детонационной стойкости для оставшихся из предложенных нами компонентов хорошо коррелирует с расчетным (табл. 3.20).

Нами предложено скорректировать характеристики тяжелого риформата, в частности, повысить его детонационную стойкость, за счет оптимизации технологического режима процесса каталитического риформинга (рис. 3.11).

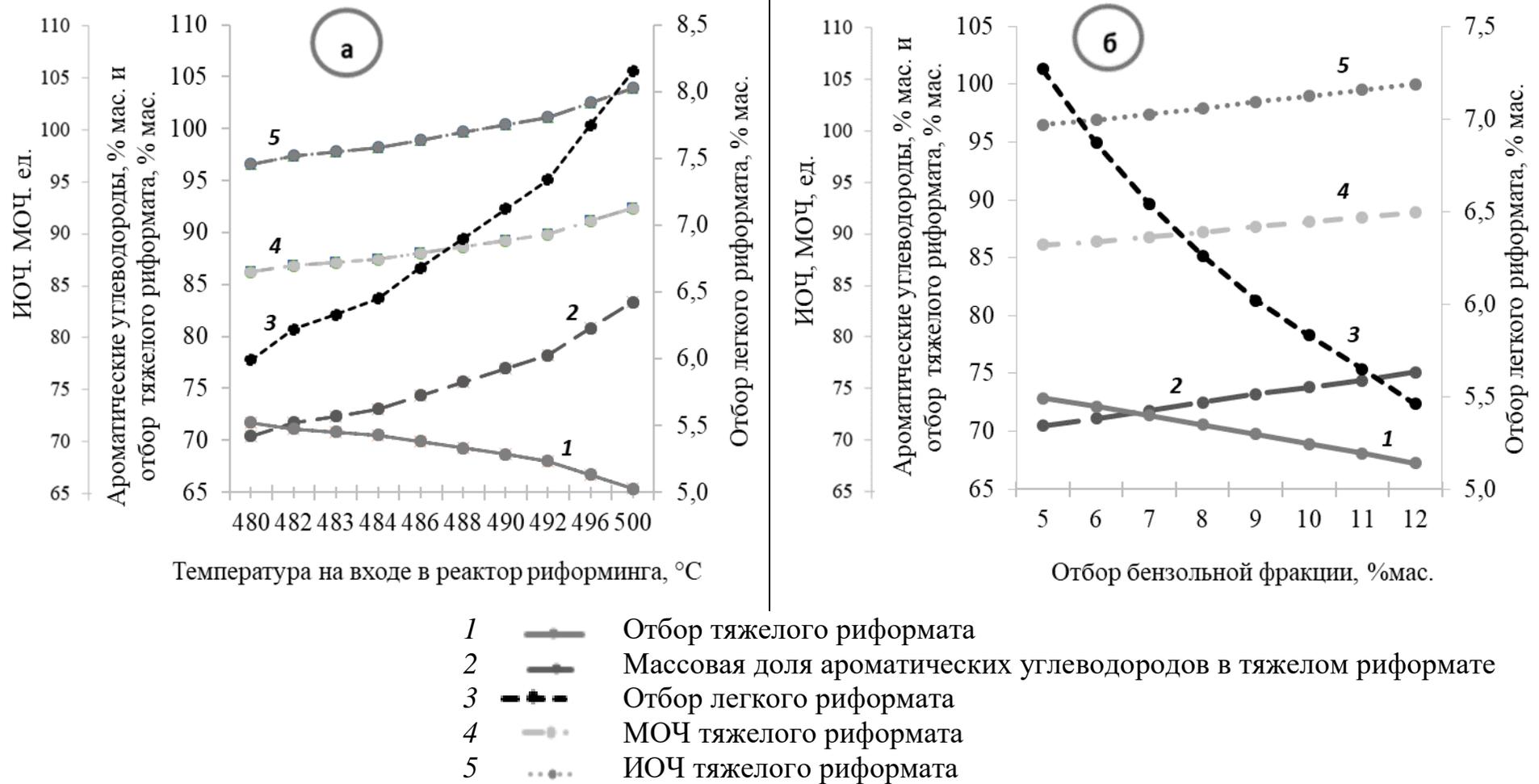


Рисунок 3.11 – Зависимость отборов продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы риформинга (а) и от изменения отбора бензольной фракции (б)

С помощью программного обеспечения для моделирования на базе инженерной модели установки каталитического риформинга были проведены расчетные исследования. Программное обеспечение для моделирования – это программный пакет, предназначенный для моделирования в стационарном режиме, проектирования химико-технологических производств, контроля производительности оборудования, оптимизации и планирования бизнеса в области добычи и переработки углеводородов и нефтехимии. Калибровка исходной модели проводилась на базе фактических данных при этом отклонение расчетных значений от фактических не превышало 1 % (а именно, максимальное отклонение по материальному балансу составило 0.02 %, по основным технологическим и аналитическим показателям от 0 до 1 %).

Определена зависимость отборов продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы риформинга в диапазоне от 480 до 500 °С (рис. 3.11 а) и от отбора бензолсодержащей фракции (5 до 12 мас. %) (рис. 3.11 б).

Первым шагом к увеличению детонационной стойкости тяжелого риформата – одного из основных компонентов автомобильного бензина АИ-100-К5, стало повышение температуры на входе в реакторы риформинга. Установлено, что с повышением температуры процесса выход тяжелого риформата снижается (рис. 3.11, а, кривая 1), а отбор легкого риформата увеличивается (рис. 3.11, а, кривая 3). При этом возрастает массовая доля ароматических углеводородов (в том числе бензола) в тяжелом риформате (рис. 3.11, а, кривая 2) и, как следствие, увеличивается его октановое число (рис. 3.11, а, кривые 4, 5).

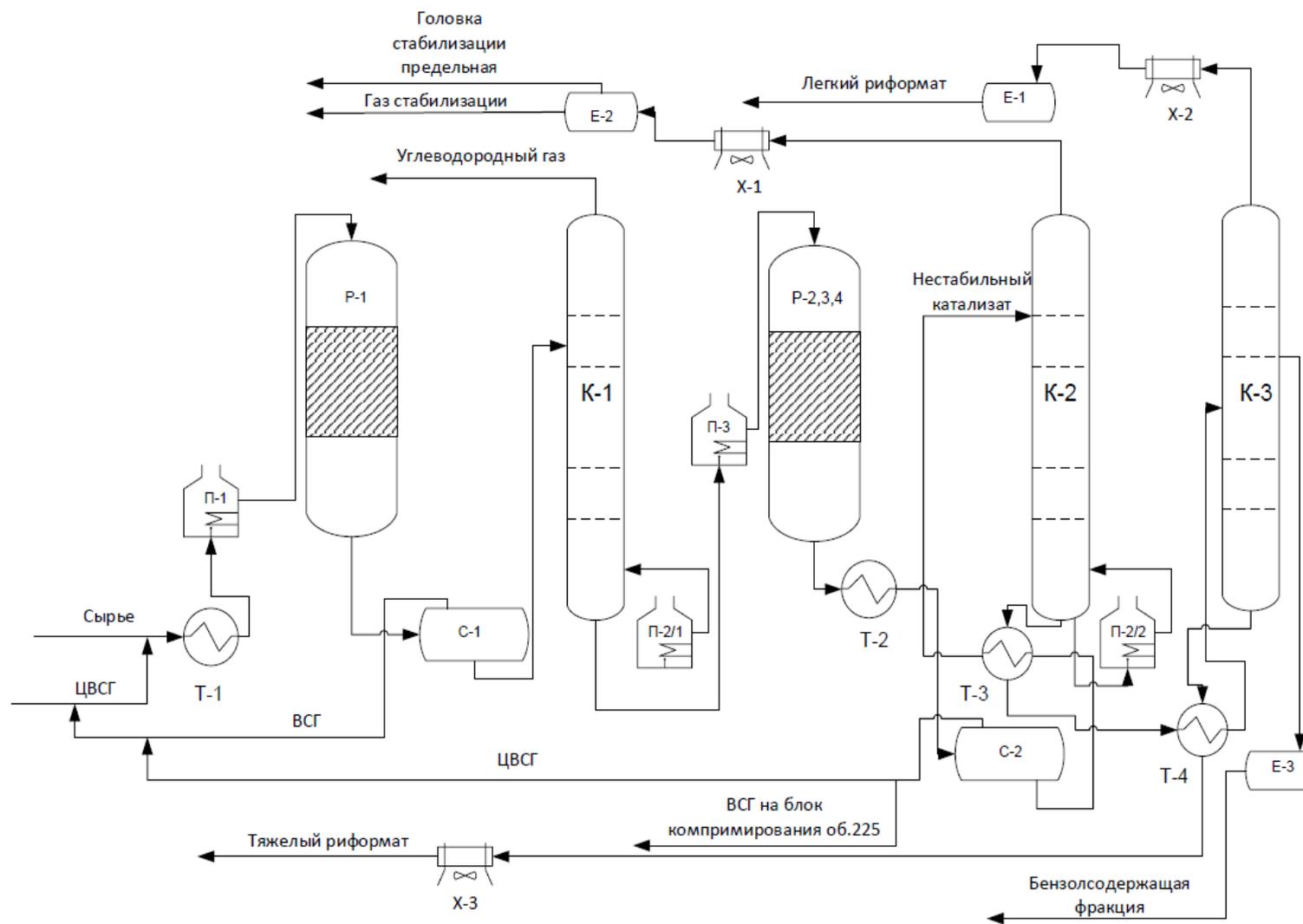
Исследования в интервале температур входа в реакторы 480 - 500°С позволили определить оптимальные условия процесса. Показатели качества тяжелого риформата при температуре 482°С: ИОЧ – 97.4, МОЧ – 86.8, массовая доля ароматических углеводородов – 71.7 %, отбор тяжелого риформата – 71.12 %; при температуре 483°С: ИОЧ – 97.8, МОЧ – 87.1, массовая доля ароматических углеводородов – 72.3 %, отбор тяжелого риформата – 70.82 %; при

температуре 484°C: ИОЧ – 98.2, МОЧ – 87.4, массовая доля ароматических углеводородов – 73.0 %, отбор тяжелого риформата – 70.51 %.

Из расчетных данных следует, что температура на входе в реакторы 483°C позволяет повысить октановое число тяжелого риформата на 0.4 единицы. Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению массовой доли ароматических углеводородов в тяжелом риформате (с 72.3 до 83.3 мас. % рис.3.11 а), что чревато несоответствием по качеству АИ-100-К5. Без корректировки режима риформинга по температуре добиться значений октанового числа тяжелого риформата требуемого качества невозможно. Поддерживание температуры на входе в реакторы осуществляется на уровне ($\pm 0.2 - 0.3^\circ\text{C}$) с помощью клапанов регулирования давления топливного газа к печам риформинга с использованием автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП). На основании данных расчетов, требований по минимизации энергозатрат, а также норм по содержанию ароматических углеводородов в товарных бензинах (≤ 35.0 об. %, ГОСТ 32513-2013 [5]) температура на входе в реакторы блока риформинга увеличена до 483°C.

Согласно существующей технологической схеме установки каталитического риформинга (рис. 3.12), выходящая из реактора (Р-4) газопродуктовая смесь охлаждается в теплообменнике (Т-2) и поступает в сепаратор высокого давления (С-2), где происходит ее разделение на водородсодержащий газ (ВСГ) и нестабильный катализат, который поступает в стабилизационную колонну (К-2) для удаления легких углеводородов.

Стабильный катализат из нижней части колонны (К-2) после последовательного охлаждения в теплообменнике (Т-3) и нагрева в теплообменнике (Т-4) подается в ректификационную колонну (К-3) для разделения на три фракции с фактическими пределами выкипания: легкий риформат (34 – 73°C), бензолсодержащая фракция (58 – 95°C), тяжелый риформат (97 – 201°C). Полученные, при фракционировании катализата, легкий и тяжелый риформат различаются по углеводородному составу и детонационной стойкости.



(Т-1)–(Т-4) – теплообменники;
 (П-1)–(П-3) – печи;
 С-1, С-2 – сепараторы;
 (Е-1)–(Е-3) – емкости;
 (Х-1)–(Х-3) – аппараты воздушного охлаждения /холодильники;
 Р-1 – реактор гидроочистки;
 К-1 – стабилизационная колонна нестабильного гидрогенизата;
 (Р-2)–(Р-4) – реакторы риформинга;
 К-2 – стабилизационная колонна нестабильного катализата с выделением легких углеводородов;
 К-3 – ректификационная колонна для разделения стабильного катализата на три фракции: легкий риформат, бензолсодержащая фракция, тяжелый риформат.

Рисунок 3.12 – Блок-схема установки каталитического риформинга

На основании данных математического моделирования процесса риформинга, определена зависимость отборов продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы риформинга в диапазоне от 480 до 500°C (рис. 3.11). Показано, что повышение температуры на входе в реакторы риформинга (с 480 до 500°C) приводит к увеличению суммарного отбора легкого риформата и бензолсодержащей фракции, а также к повышению массовой доли ароматических углеводородов (в том числе бензола, который очень токсичен и канцерогенен) в тяжелом риформате. При температуре на входе в реакторах риформинга 500°C массовая доля бензола увеличивается до 1.8 %, снизить содержание бензола в тяжелом риформате возможно за счет увеличения отбора бензолсодержащей фракции при фракционировании катализата [185].

Нами определена зависимость выхода продуктов риформинга и их качественных показателей от отбора бензолсодержащей фракции в диапазоне от 5 до 12 мас. % (рис. 3.11, б). Установлено, что увеличение отбора бензолсодержащей фракции позволяет снизить выход легкого риформата (рис. 3.11, б, кривая 3), повысить значение октанового числа (рис. 3.11, б, кривые 4, 5) и снизить массовую долю бензола в тяжелом риформате до 1.5 %. Предложено увеличить отбор бензолсодержащей фракции с фактического рабочего значения 9 – 10 % до 12 %.

На основании анализа продуктов фракционирования катализата риформинга предложена формализованная схема превращений углеводородов сырья риформинга, происходящих при повышении температуры процесса, объясняющая качественные и количественные изменения во фракционном составе катализата (рис. 3.13).

С увеличением температуры процесса риформинга преимущественно протекают реакции дегидроциклизации алканов (рис. 3.13, направление 3), изомеризации алифатических и циклических алканов (рис. 3.13, направление 2) и дегидрирования циклогексанов (рис. 3.13, направление 4), что приводит к образованию ароматических углеводородов и, как следствие, увеличивается

октановое число катализата. Гидрогенолиз и гидрокрекинг алифатических и замещенных ароматических углеводородов приводит к образованию бензола, легкокипящих и газообразных продуктов (рис. 3.13, направление 1). Тяжелые ароматические углеводороды формируют высококипящую фракцию катализата, в то время как низкокипящая фракция будет обогащаться легкими и газообразными алканами.

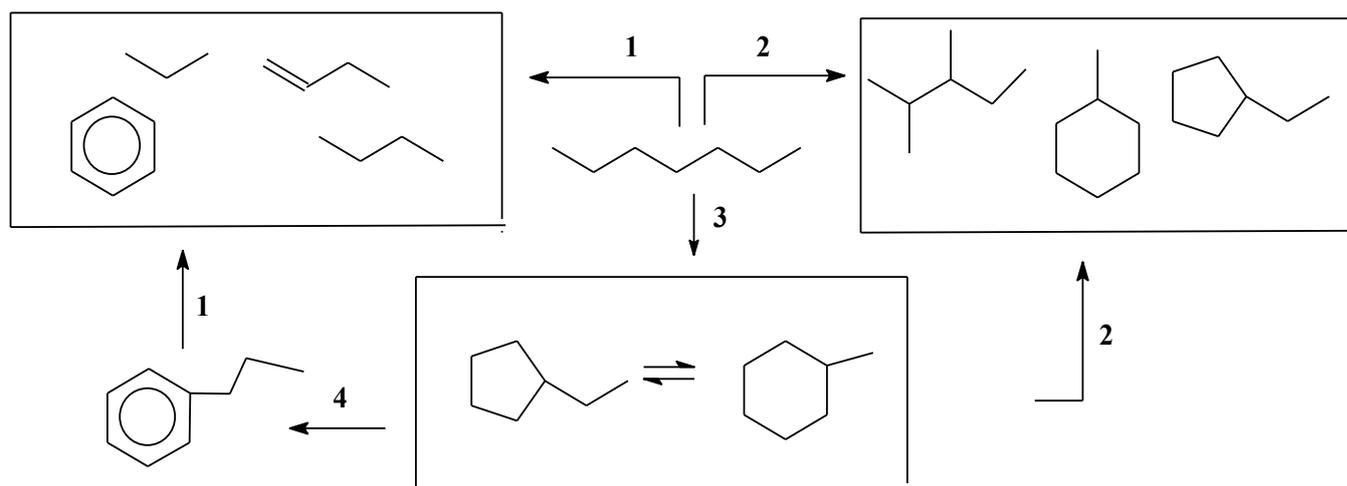


Рисунок 3.13 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе риформинга.

Суммарный тепловой эффект реакций риформинга складывается из эндотермического эффекта реакций ароматизации и экзотермического эффекта реакций гидрокрекинга. Следовательно, увеличение температуры в реакторах риформинга позволит повысить степень ароматичности катализата и, как следствие, октановое число тяжелого риформата. Но при этом реакция гидрокрекинга приведет к образованию низших газообразных алканов.

На основании данных по моделированию состава автомобильного бензина высокооктанового экологического класса К5 марки АИ-100-К5 (табл. 3.20) наработана опытно-промышленная партия топлива, изучены его физико-химические и эксплуатационные характеристики и проведены квалификационные испытания.

Установлено, что качество опытно-промышленного партии полностью отвечает требованиям ТР ТС 013/2011 [4], СТО 44905015- 005- 2017 [147] и

нормам, установленным для эксплуатационных свойств автомобильного бензина АИ-100-К5, определяемых квалификационными методами (табл. 3.21, 3.22).

Таблица 3.21 – Показатели качества опытно-промышленной партии автомобильного бензина АИ-100-К5

Показатель	Норма		Результат испытаний АИ-100-К5	Метод испытания
	ТР ТС 013/2011	СТО 44905015- 005-2017		
Октановое число по исследовательскому методу, не менее	80.0	100.0	100.7	ГОСТ 8226 [148]
Октановое число по моторному методу, не менее	76.0	90.0	90.0	ГОСТ 511 [149]
Концентрация: свинца, мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ EN 237 [141]
железа, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 32514 [138]
марганца, мг/кг	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ Р 51925 [153]
Плотность при 15°C, кг/м ³	–	725.0–775.0	737.1	ГОСТ Р 51069– 97 [152]
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10	10.0	8.0	ГОСТ ISO 20884 [140]
Индукционный период, мин, не менее	–	600	600	ГОСТ 4039 [107]
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/дм ³ (мг на 100 см ³) бензина, не более	–	50 (5)	8 (1)	ГОСТ 1567 [108]
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °C), ед. по шкале	–	класс 1	класс 1	ГОСТ 6321 [151]
Внешний вид	–	чистый,	чистый,	п.8.2 СТО

Показатель	Норма		Результат испытаний	Метод испытания
	ТР ТС 013/2011	СТО 44905015-005-2017	АИ-100-К5	
		прозрачны й	прозрачный	44905015-005 [147]
Объемная доля бензола, %, не более	1	1.0	0.38	ГОСТ 32507 [129]
Массовая доля кислорода, %, не более	2.7	2.7	2.44	ГОСТ EN 13132 [132]
Объемная доля углеводородов, %, не более:				ГОСТ 32507 [129]
олефиновых	18	18.0	4.2	
ароматических	35	35.0	28.6	
Объемная доля оксигенатов, %, не более:				ГОСТ EN 13132 [132]
Метанол	отсутствие	отсутствие	отсутствие	
Этанол	5	5.0	менее 0.17	
Изопропиловый спирт	10	10.0	менее 0.17	
Изобутиловый спирт	10	10.0	менее 0.17	
Трет-бутиловый спирт	7	7.0	менее 0.17	
Эфиры (C ₅ и выше)	15	15.0	13.4	
Другие оксигенаты (с температурой конца кипения не выше 210°C)	10	10.0	менее 0.17	
Объемная доля монометиланилина, %	отсутствие	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 32515 [130]
Содержание водорастворимых кислот и щелочей (рН)	–	отсутствие	отсутствие	ГОСТ 6307 [156]
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	–	0.80	0.05	ГОСТ 5985 [157]
Давление насыщенных паров (ДПН), кПа	35–100 (80)	35.0–100.0(80)	75.0	ГОСТ 1756 [154]
Фракционный состав: Объемная доля	–			ГОСТ 2177 (метод А)

Показатель	Норма		Результат испытаний АИ-100-К5	Метод испытания
	ТР ТС 013/2011	СТО 44905015- 005-2017		
испарившегося бензина, % при температуре 70°С (И70) 100°С (И100) 150°С (И150), не менее Конец кипения, °С, не выше Остаток в колбе, % (по объему), не более		15.0–50.0 40.0–70.0 75.0 215.0 1.5	24.0 46.5 90.5 193.5 1.0	[155]
Максимальный индекс паровой пробки (ИПП) (10ДНП+7(И70))	–	Не нормируется ^а	918	п. 8.3 СТО 44905015-005 [147]
Класс испаряемости бензина: А, В, С и С1, D и D1, E и E1, F и F1	–	–	F	

Примечание: ^а Для бензинов классов А, В, С, D, E и F индекс паровой пробки не нормируется.

Таблица 3.22 – Результаты квалификационных испытаний опытно-промышленной партии автомобильного бензина марки АИ-100-К5

Показатель	Норма	Результат испытаний	Метод испытания
Содержание механических примесей, мас. %, не более	0.005	0.00001	ГОСТ 6370 [158]
Фазовая стабильность – температура помутнения, °С, не выше, для бензинов, применяемых при температуре: не ниже 0 °С ниже 0 °С	–5 –25	ниже –60	ГОСТ 5066 [159]
Концентрация фактических смол	30	1	ГОСТ 1567

Показатель	Норма	Результат испытаний	Метод испытания
(непромытых растворителем), мг/100 см ³ бензина, не более			[108]
Химическая стабильность: сумма продуктов окисления, мг/100 см ³ бензина, не более	100	8	ГОСТ 22054 [160]
Окислительная стабильность: концентрация потенциальных смол, мг на 100 см ³ бензина, не более	30	2	ГОСТ 33300 [163]
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутст вие	отсутствие	ГОСТ 6307 [156]
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ бензина, не более	0.8	отсутствие	ГОСТ 5985 [157]
Коррозионная активность и защитные свойства, баллы: в присутствии 30 мл дистиллированной воды в присутствии 0.1 мл дистиллированной воды	– –	3/3 ^a 1/1 ^a	СТО 11605031- 006
Совместимость с резинами: Набухание, % Вымывание, % Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ бензина	– – –	20.4/25.0 ^a 14.2/14.6 ^a 7/7 ^a	СТО 11605031- 110
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	41.0	43.0	ГОСТ 21261 [163]
Распределение детонационной стойкости по фракциям, не менее: коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям (КРДС) октановое число фракции, перегоняющейся до 100°С (ИОЧ100), для бензина типа АИ-100	0.78 88	0.96 103.7	ГОСТ 26370 [96]

Примечание: ^a В числителе приведены результаты испытаний опытно-промышленной партии бензина, в знаменателе – товарного бензина.

Важной характеристикой автомобильных бензинов является коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям (КРДС), который определяется как отношение полученных по исследовательскому методу октановых чисел (ИОЧ) фракций бензина, выкипающих в пределах: температура начала кипения – 100°С (НК – 100°С) и 100°С – температура конца кипения (100°С – КК) [81, 96, 169, 170]. Нами показано (табл. 3.22), что для испытуемой опытно-промышленной партии автомобильного бензина марки АИ-100-К5 значение коэффициента распределения детонационной стойкости по фракциям близко к идеальному [31] и равно 0.96, что свидетельствует о стабильности антидетонационных свойств бензина в условиях его фракционирования во впускном коллекторе двигателя.

Для стендовых испытаний по подтверждению эксплуатационных характеристик автомобильного бензина был использован двигатель Mercedes-Benz M 102 E. В таблице 3.23 приведены результаты сравнительных стендовых испытаний образцов автомобильных бензинов АИ-100-К5 и АИ-98-К5 (бензин сравнения) по методу СЕС F-05-93 для оценки склонности к образованию отложений на впускных клапанах и нагара в камере сгорания двигателя.

Таблица 3.23 – Результаты определения отложений на впускных клапанах и нагара в камере сгорания

Показатель	Результат испытаний		Δ (АИ-100-К5 – АИ-98-К5)
	АИ-98-К5 (бензин сравнения)	АИ-100-К5	
Склонность бензина к образованию отложений на впускном клапане, мг/клапан	132.0	104.5	–27.5
Склонность бензина к образованию нагара в камере сгорания, мг/двигатель	5480	5150	–330

На основании моторно-стендовых испытаний установлено, что автомобильный бензин АИ-100-К5 обладает пониженной склонностью к образованию отложений на впускных клапанах и нагара в камере сгорания

двигателя. Как известно, подобные отложения в двигателе приводят к снижению мощности, ухудшению его топливной экономичности и экологических показателей. Таким образом, снижение низкотемпературных и высокотемпературных отложений в двигателе повышает его надежность.

Влияние образцов автомобильных бензинов АИ-100-К5 и АИ-98-К5 (бензин сравнения) на мощностные и экологические показатели работы автомобильной техники, а также на топливную экономичность определялось по СТО 11605031-059-2012 (табл. 3.24).

Таблица 3.24 – Результаты сравнительных стендовых испытаний автомобильных бензинов АИ-100-К5 и АИ-98-К5 по оценке изменения мощностных и экономических показатели и эмиссии вредных веществ двигателя

Показатель	Единицы измерения	Результат испытаний		Δ (АИ-100-К5 – АИ-98-К5)
		АИ-98-К5 (бензин сравнения)	АИ-100-К5	
Мощность при полной нагрузке	кВт	43.8	44.2	0.4
Минимальный удельный расход топлива	кг/(кВт*ч)	0.296	0.289	-0.007
Объемная доля СО	об. %	0.14	0.12	-0.02
Объемная доля СН	м. д.	96	88	-8
Объемная доля NO _x	м. д.	1052	1009	-43

Таким образом, в результате проведенной оптимизации технологии риформинга (в повышении температуры на входе в реакторы до 483° и увеличении отбора бензольной фракции при фракционировании катализата с фактического рабочего значения 9 - 10 % до 12 %) нами получен многофункциональный компонент автобензинов (тяжелый риформат) обладающий высокой детонационной стойкостью (ИОЧ / МОЧ – 99.5 / 89.5), оптимальным распределением детонационной стойкости по фракциям (КРДС ~ 1), обеспечивающий производство топлива АИ-100-К5, обладающего улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками (снижено содержание серы до 8.0 мг/кг, бензола до 0.38 об. % и объемной доли

ароматических и олефиновых углеводородов до 28.6 и 4.2 об. % соответственно). В результате моторно-стендовых испытаний автобензина АИ-100-К5, полученного с вовлечением многофункционального компонента –тяжелого риформата, установлено, что бензин АИ-100-К5 обладает пониженной склонностью к образованию отложений на впускных клапанах и нагара в камере сгорания двигателя.

3.5 Новый подход к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов автомобильных бензинов

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 [186].

Одним из направлений применения этих продуктов является вовлечение их в моторные топлива, что позволяет снизить количество вовлекаемых в бензины дорогостоящих высокооктановых компонентов [31]. Ранее нами показано, что снижения себестоимости моторных топлив можно достичь, вовлекая в качестве компонентов побочные продукты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств [187, 188]. Вместе с тем, применение в компаундировании низкокипящих компонентов (НК) имеет ряд ограничений, вызванных невозможностью определения инструментальными методами детонационной стойкости для НК. Октановое число (ОЧ) – показатель детонационной стойкости, для таких компонентов определяется расчетным путем по углеводородному составу. Так, например, низкокипящий компонент автобензинов – фракция рафината углеводородов C_4 производства метил-*трет*-бутилового эфира (состоящая преимущественно из бутанов и бутиленов) 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.

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) [189]. 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 [190]. Низкий запас по качеству подталкивает исследователей на разработку альтернативных методов определения детонационной стойкости. Авторами [191] предложена методика прогнозирования октановых чисел исследовательским методом бензиновых фракций, основанная на идентификации компонентного состава методом хроматографии и хромато-масс-спектрометрии и оценке октановых чисел индивидуальных углеводородов по моделям “структура-свойство” Quantitative structure property relationship (QSPR).

Использование при составлении рецептур значений ОЧ для низкокипящих 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 [192-194]. В связи с этим разработка нового подхода к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов для создания оптимальных рецептур моторных топлив актуальна.

Для исследования были выбраны: А) Низкокипящие компоненты: фракция рафината углеводородов C_4 (PC_4) производства метил-*трет*-бутилового эфира,

состоящая преимущественно из бутанов и бутиленов и фракция пентан-амиленовая (ПАФ) газофракционирующей установки, состоящая преимущественно из углеводородов изостроения C_5 ;

Б) Бензины (топливные композиции), компаундированные с использованием низкокипящих компонентов;

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

– БК 1 - легкая фракция бензина каталитического крекинга (НК-130°C), $D(\text{АИ-92-К2}) \geq 60$ мас. %;

– БК 2 - тяжелая фракция бензина каталитического крекинга (130°C-КК), $D(\text{АИ-92-К2}) \geq 20$ мас. %;

– БК 3 - изомеризат легкой прямогонной нефти (Из), $D(\text{АИ-92-К5}, \text{АИ-95-К5} \text{ и } \text{АИ-98-К5}) \geq 30$ мас. %;

– БК 4 - тяжелый риформат прямогонной нефти (ТР), $D(\text{АИ-92-К5}, \text{АИ-95-К5} \text{ и } \text{АИ-98-К5}) \geq 50$ мас. %.

Средние значения физико-химических показателей и углеводородного состава исследуемых низкокипящих компонентов приведены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Физико-химические характеристики и углеводородный состав НК

Низкокипящий компонент	Углеводородный состав, мас %					Расчётное значение ИОЧ _{НК}
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены	
РС ₄	30.1	22.7	50.0	менее 0.05	менее 0.05	102.3
ПАФ	4.5	44.4	49.9	1.2	0.35	96.8

Примечание: РС₄ - фракция рафината углеводородов С₄ производства метил-трет-бутилового эфира, состоящая преимущественно из бутанов и бутиленов;

ПАФ - фракция пентан-амиленовая газофракционирующей установки, состоящая преимущественно из углеводородов изостроения C_5

В процессе приготовления автомобильных бензинов компаундированием различных компонентов октановые числа смешения (ОЧ_{см}) отличаются от среднего арифметического октанового числа отдельных компонентов, взятых для смешения [195,196]. 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 [197-199]. В литературных источниках найдена информация об определении октановых чисел смешения ароматических углеводородов [200], до наших исследований для низкокипящих нефтепродуктов октановые числа смешения не определялись.

Нами предложен и запатентован метод определения октанового числа смешения низкокипящих компонентов автобензинов, позволяющий учесть нелинейную корреляцию октанового числа индивидуальных и смесевых составляющих, сущность которого заключается в дополнительной пробоподготовке НК методом барботирования в базовые компоненты (БК) бензинов или базовое топливо (БТ), с последующим определением октанового числа последних инструментальными методами. Полученные величины ОЧ для БК либо БТ использовали в расчете ОЧ_{см} низкокипящих компонентов по формуле:

$$\text{ОЧ}_{\text{см}} = \frac{\text{ОЧ}_{\text{БК(БТ)+НК}} - \text{ОЧ}_{\text{БК(БТ)}} \cdot \omega_{\text{БК}}}{\omega_{\text{НК}}},$$

где ОЧ_{см} – октановое число смешения НК; ОЧ_{БК(БТ)+НК} – октановое число базового компонента (топлива) с добавлением НК; ОЧ_{БК(БТ)}} – октановое число базового компонента (топлива); ω – доля соответствующего компонента.

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

Таблица 3.26 – 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

В качестве базовых компонентов были исследованы основные компоненты автомобильных бензинов доля вовлечения которых (D) в товарный бензин $D \geq 20$ мас. %. Для базовых компонентов БК 1 - 4 определили значения исследовательского и моторного октанового числа и углеводородный состав (табл. 3.26), который находится в полном соответствии с химией технологических процессов, применяемых для их получения.

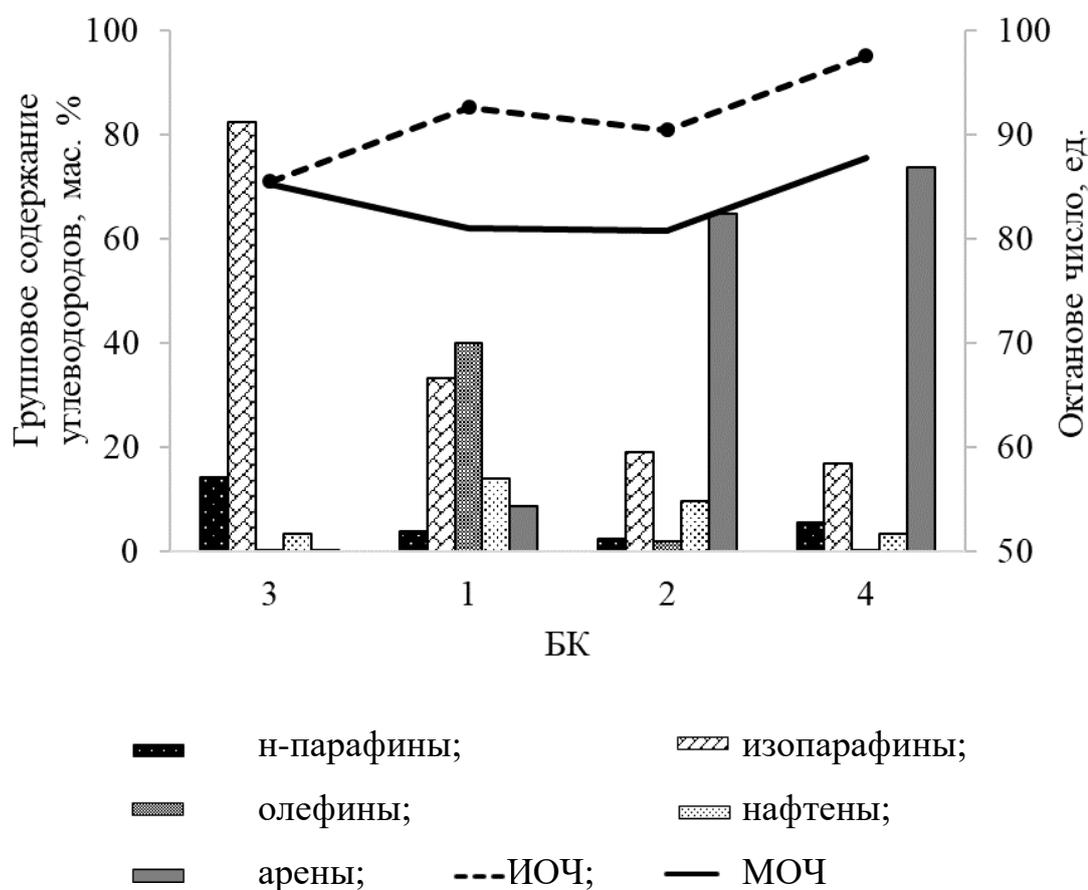


Рисунок 3.14 – Углеводородный состав и значение октанового числа базовых компонентов (1 - 4)

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 изопарафинов. От химического состава бензинов и их компонентов напрямую зависят такие показатели, как ОЧ и «чувствительность топлива» (разница между моторным и исследовательским октановыми числами). Показано, что наибольшими значениями моторного октанового числа и исследовательского октанового числа, среди исследуемых базовых компонентов, обладает БК-4, содержащий максимальное количество ароматических углеводородов. С другой стороны, наибольшим значением «чувствительности» обладают непредельные углеводороды, наименьшей — парафиновые. И действительно высокое содержание изопарафинов в изомеризате (БК-3) дает низкую «чувствительность топлива» (рис. 3.14).

В каждый компонент бензина в лабораторных условиях методом барботирования вводили низкокипящий компонент в количестве 3.0 мас. %, определяли исследовательское октановое число и моторное октановое число смеси, с использованием методов по ГОСТ 8226 [148] и ГОСТ 511 [149]. При этом $\omega_{БК}$ – доля базового компонента равна 0.97, а $\omega_{НК}$ – доля низкокипящего компонента равна 0.03.

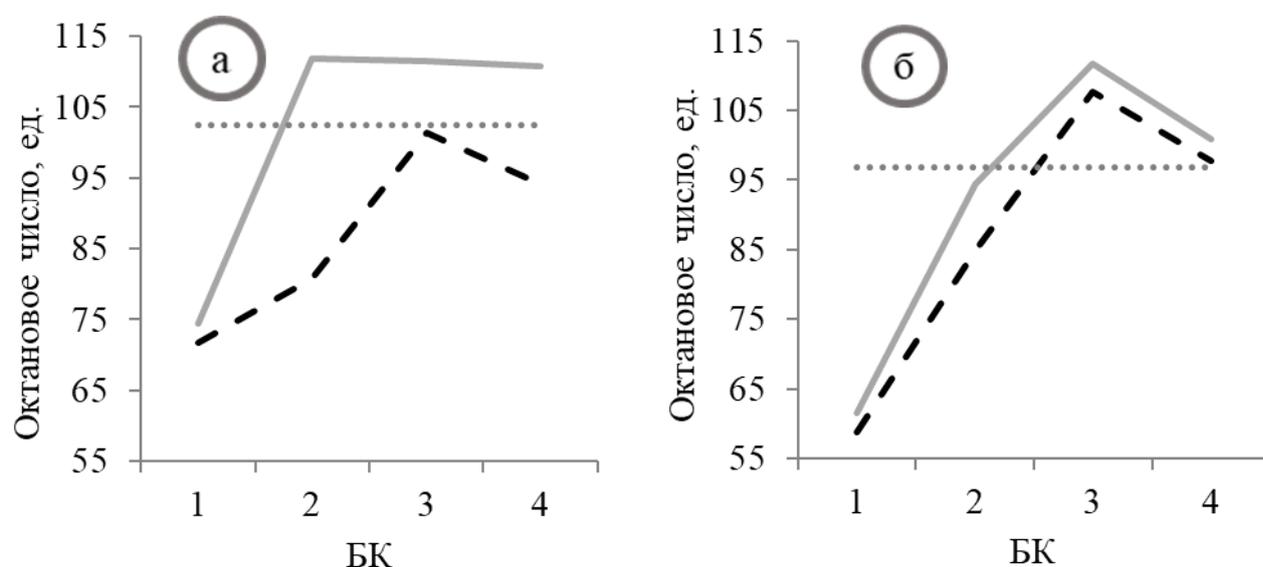
Таблица 3.27 – Влияние углеводородного состава базового компонента на прирост исследовательского октанового числа при вовлечении НК (РС₄ и ПАФ)

№ БК	Углеводородный состав, мас.%					ИОЧ БК	ИОЧ БК+ РС ₄	Прирост ИОЧ ₁	ИОЧ БК+ ПАФ	Прирост ИОЧ ₂
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	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

Примечание: РС₄ - фракция рафината углеводородов С₄; ПАФ - пентан-амиленовая фракция

Показано, что наличие изопарафинов в БК-3 приводит наибольшему приросту октанового числа при вовлечении низкокипящих компонентов. Для БК-2 и БК-4 наблюдается снижение содержания парафиновых углеводородов, но при этом содержание ароматических углеводородов увеличивается, что обеспечивает прирост октанового числа смеси. Низкое содержание ароматических и парафиновых углеводородов в легкой фракции каталитического крекинга (БК-1) приводит к снижению октанового числа смеси при вовлечении низкокипящих компонентов (табл. 3.27).

На основании полученных данных по формуле (1) рассчитывали исследовательское октановое число смешения и моторное октановое число смешения для каждого низкокипящего компонента при вовлечении в БК-1÷БК-4, а также рассчитывали исследовательское октановое число низкокипящего компонента по углеводородному составу. Показано, что исследовательское октановое число низкокипящих компонентов одинаковы для всех БК, не позволяют учитывать процент вовлечения НК($\omega_{НК}$) и значительно отличаются от полученных по формуле (1) исследовательского и моторного октановых чисел смешения при вовлечении в БК-1÷БК-4 (рис. 3.15).



— ИОЧ_{см}, - - МОЧ_{см}, ИОЧ_{нк} рассчитанное по углеводородному составу

Рисунок 3.15 – Октановые числа смешения для НК, полученные по формуле (1): (а)– для Рафината С₄, (б) – для ПАФ

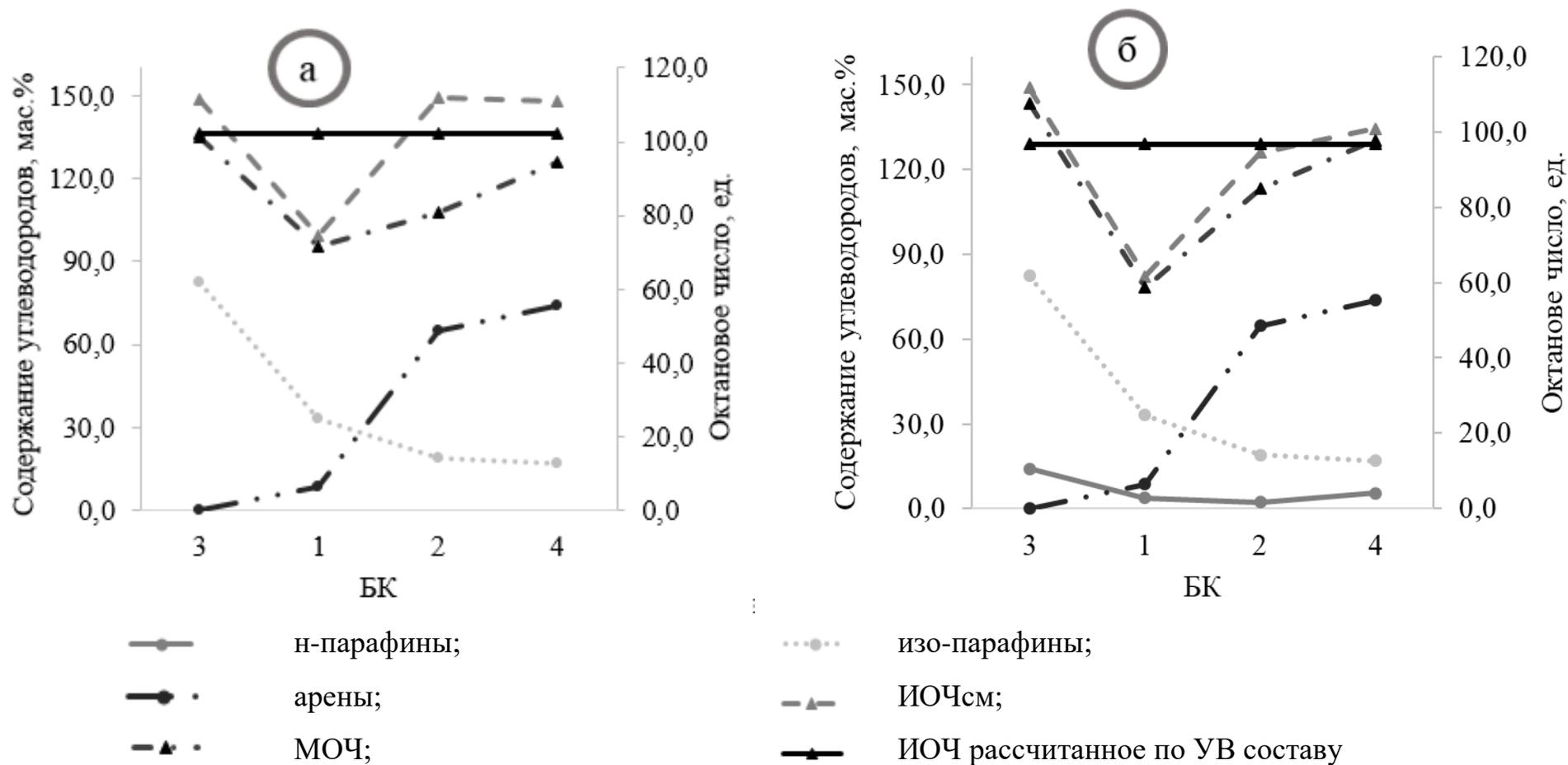


Рисунок 3.16 – Октановые числа смешения для НК, полученные при вовлечении в различные БК: (а) – для фракции рафината углеводородов С₄, (б) – для пентан-амиленовой фракции

Установлено, что значение ОЧсм для НК зависит от углеводородного состава базового компонента. Для обеих из исследуемых НК (фракция рафината углеводородов C_4 , пентан-амиленовая фракция) максимальное ИОЧсм наблюдается в БК-3 содержащей изопарафины, с увеличением доли ароматических углеводородов (БК-2, БК-4) ИОЧсм повышается незначительно. Наименьшее ИОЧсм по сравнению с ИОЧгк НК проявляют при вовлечении в БК-1, в составе которой снижено содержание изопарафинов и ароматических углеводородов (для пентан-амиленовой фракции ниже на 35.2 единицы., для фракции рафината углеводородов C_4 на 27.9 единицы) (рис. 3.16). Применение предложенного подхода к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов моторных топлив показало зависимость октанового числа смешения низкокипящего компонента от химического состава базового компонента и позволило определить не только значения исследовательского октанового числа смешения, но и моторное октановое число смешения, определение которого для низкокипящих компонентов 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 тяжелый риформат с преобладанием ароматических углеводородов, а в композицию АИ-92-К2 в большем количестве добавлена фракция НК-130 °С с большим содержанием олефиновых углеводородов (табл. 3.28).

Таблица 3.28 – Углеводородный состав топливных композиций

Композиция	Углеводородный состав, мас. %				
	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены
№ 1	10.11	43.07	1.47	4.46	39.41
№ 2	6.47	27.01	19.89	10.24	35.49

В каждую топливную композицию в лабораторных условиях вводили низкокипящий компонент: фракцию рафината углеводородов C_4 производства метил-*трет*-бутилового эфира, состоящая преимущественно из бутанов и

бутиленов, определяли исследовательское и моторное октановое число смеси и рассчитывали ИОЧ_{см} и МОЧ_{см} по формуле 1 (табл. 3.29). При этом количество фракции рафината углеводородов С₄ увеличили до максимально возможного (8.0 мас. %), позволяющего обеспечить нормативные требования по показателю «Давление насыщенных паров» в зимний период, не более 100 кПа.

Установлено, что исследовательское и моторное октановые числа смешения фракции рафината углеводородов С₄ для топливной композиции АИ-92-К5 составило – 106.0 / 91.4, для АИ-92-К2 – 101.4 / 87.9.

Таблица 3.29 – Значения ОЧ смешения для фракции рафината углеводородов С₄

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

Примечание: ДНП – давление насыщенных паров

Использование полученных значений исследовательское и моторное октановые числа смешения для фракции рафината углеводородов С₄ с помощью разработанного подхода позволило получить оптимальные рецептуры автомобильных бензинов. Расчет рецептур выполнен с использованием программного обеспечения для календарного планирования [146], в качестве исходных данных были использованы:

- показатели качества компонентов для приготовления автобензинов, указанных в таблице 3.30 (исследовательское октановое число, ед.; моторное октановое число, ед.; октановое число смешения, ед.; содержание общей серы, мг/кг; плотность при 15°C, г/см³; давление насыщенных паров, кПа; объемная доля ароматических углеводородов, об. %; объемная доля бензола, об. %; объемная доля испарившегося образца при температуре 100°C, %).

- физико-химические и эксплуатационные показатели бензинов для марок АИ-92-К2 и АИ-92-К5 в соответствии с требованиями ГОСТ 32513-2013.

Таблица 3.30 – Сравнение рецептур товарных бензинов до и после применения нового подхода определения ОЧ НК

Марка	Наименование	Содержание, мас.%	
		ОЧ НК рассчитанное по УВ составу	ОЧ НК рассчитанное новым методом
АИ-92-К2	Фракция рафината углеводородов C ₄	6.01	8.08
	МТБЭ	0.31	0
	Тяжелый риформат	22.79	29.6
	Смесь фракции НК - 130 и ПАФ	54.45	49.73
	Фракция 130°C - 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
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°C - 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

В составе автомобильного бензина марки АИ-92-К2 исключен дорогостоящий высокооктановый компонент метил-*трет*-бутиловый эфир, для АИ-92-К5 по показателю «Моторное октановое число» запас качества снижен на 1.3 (от нормируемого значения не менее 83.0) (табл. 3.30).

Применение разработанного способа к определению октанового числа смешения низкокипящих 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.

3.6 Трансформация антиокислительных присадок и топливно-дисперсной системы в процессе совместного хранения.

Химическая стабильность, а именно устойчивость к процессам окисления и смолообразования в условиях хранения и эксплуатации является одним из важных эксплуатационных свойств топлив [105,106, 187]. Вместе с тем, стремление производителей к увеличению глубины переработки нефти и маржинальности продукции приводит к все более широкому вовлечению в дизельные, судовые и моторные топлива компонентов вторичного происхождения [201, 202]. Нефтепродукты вторичных процессов характеризуются высоким содержанием ненасыщенных и ароматических соединений, способных легко окисляться и вступать в ионные, перициклические и радикальные реакции, что влечет за собой снижение стабильности топлива при хранении. Решение этой проблемы – применение антиокислительных присадок (АОП). Обычно при вовлечении антиокислительных присадок стабильность и ее мера - индукционный период автобензинов увеличиваются. Большинство АОП относятся к соединениям фенольного ряда, применение которых в качестве антиоксидантов и ингибиторов радикальных процессов обусловлено способностью фенолов выступать донорами водорода, стабилизируя углеводородные, либо пероксидные радикалы. Ранее методом ЭПР нами были доказаны радикальная природа процессов, происходящих при хранении топлив, и ингибирующее действия на них АОП [201]. Однако, к дестабилизации нефтепродуктов при хранении могут приводить не только процессы, протекающие по гомолитическому, но и по

электроциклическому и гетеролитическому механизму. В настоящее время сведения о механизме действия антиокислительных присадок на нефтепродукты очень ограничены, носят чисто эмпирический характер и не опираются на экспериментальные исследования, объясняющие схему превращений углеводородов в топливно-дисперсной системе.

В настоящее время наиболее доступной и широко используемой в промышленности для стабилизации нефтепродуктов топлив антиокислительных присадок является Агидол-1 [4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенол] [105, 187, 203]. В качестве нефтепродукта вторичного происхождения нами был исследован бензин каталитического крекинга (БКК), который в настоящее время не только применяется в качестве компонента моторных топлив (вовлечение бензина каталитического крекинга в автомобильные бензины марок АИ-92, АИ-95, АИ-98 составляет от 20 до 50 %) [204-205], но и является перспективным сырьем для расширения сырьевой базы процессов переработки нефтяного сырья [206]. Бензин каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием непредельных и ароматических углеводородов. В связи с этим, процессы химической дестабилизации топлив в процессе хранения и эксплуатации на примере бензина каталитического крекинга будут проявляться наиболее отчетливо.

С целью изучения превращений, происходящих с компонентами топливно-дисперсной системы в процессе хранения, к 1500 дм³ бензина каталитического крекинга вводили антиокислительную присадку Агидол-1 в количестве 100 ppm; пробу помещали в тару из прозрачного стекла и оставляли на хранение при естественном освещении. Пробы отбирали и анализировали в день смешения и через 7, 14, 21, 28, 49 и 85 суток.

Добавление в бензин каталитического крекинга присадки Агидол-1 в количестве 100 ppm позволило повысить стабильность бензина, в частности увеличить его индукционный период с 745 минут до 1045 минут, что подтверждает эффективность действия антиокислительной присадки. Вместе с тем, методом газо-жидкостной хроматографии (ASTM D 6730) [207] нами установлено, что при хранении образцов бензина каталитического крекинга с

добавкой Агидола-1 происходит изменение углеводородного состава бензина (табл. 3.31), при этом также снижается содержание антиокислительной присадки Агидол-1 в образцах. Поскольку количество вводимой антиокислительной присадки Агидол-1 в бензин каталитического крекинга составило небольшое количество 0.0100 мас. %, для возможности отслеживания снижения ее содержания в образцах БКК+АОП поставленных на хранение, ее концентрация определялась до четвертого знака после запятой.

Таблица 3.31 – Групповой состав образцов «Бензин каталитического крекинга + антиокислительная присадка» и содержание в них Агидол-1 при хранении.

Время хранения образца (сутки)	Парафины, мас. %	Изопарафины, мас.%	Олефины, мас. %	Нафтены, мас. %	Ароматика, мас. %	Агидол-1, мас. %
0	3.90	27.18	27.02	10.81	30.74	0.0105
7	3.92	26.96	27.37	10.91	30.46	0.0103
14	3.86	26.80	26.96	10.68	31.10	0.0094
21	3.89	27.03	27.27	10.72	30.74	0.0073
28	3.84	26.89	26.96	10.78	31.21	0.0064
49	3.86	26.86	26.30	11.11	31.67	0.0062
85	3.85	26.87	26.70	11.02	31.56	0.0061

Известно, что химическая стабильность бензинов в первую очередь зависит от его углеводородного состава. Химическим превращениям при хранении подвергаются углеводороды всех типов, но с различной скоростью [208]. Олефины в большей степени, чем другие углеводороды подвергаются трансформации при хранении. Непредельные углеводороды с сопряженными двойными связями могут давать при окислении циклические перекиси и полимерные перекиси, поэтому окисление непредельных углеводородов часто сопровождается образованием продуктов полимеризации [106]. И действительно,

нами показано, что содержание олефиновых углеводородов в образце «Бензин каталитического крекинга + антиокислительная присадка Агидол-1» снижается на 0.6 мас. % за 85 дней (табл. 3.31)

Нами обнаружена зависимость между строением входящих в состав топлива олефиновых углеводородов и их стабильностью. Методом ГЖХ проведен качественный и количественный анализ углеводородов в образцах «Бензин каталитического крекинга + антиокислительная присадка Агидол-1» в процессе хранения.

Установлено, что максимальной трансформации, приводящей к смолообразованию, подвергаются олефины с 4 атомами углерода: цис-транс-изомеры бутена-2 (рис. 3.17 а), а также бутен-1, изобутилен (рис. 3.17 б). Олефины C_5 (3-метилбутен-1, пентен-1, цис-транс- изомеры пентена-2, 2-метилбутен-2) уменьшаются в несколько меньшем диапазоне (0.07 мас. %, 0.04 мас. %, 0.04 мас. %, 0.07 мас. %, 0.09 мас. % соответственно).

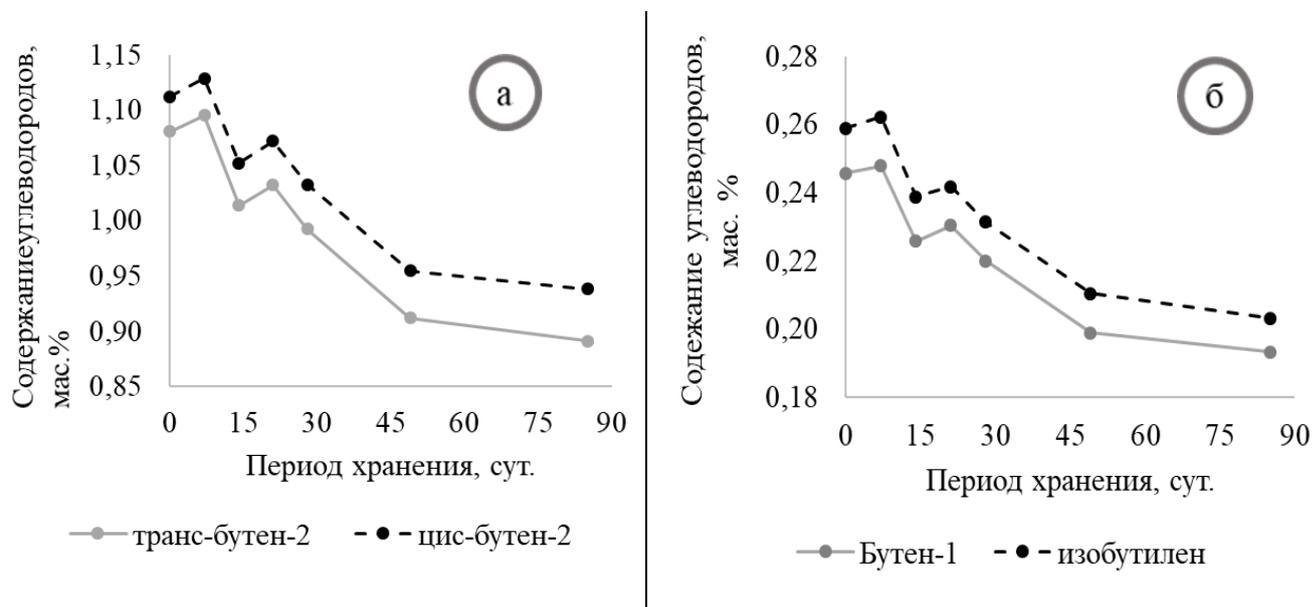


Рисунок 3.17 – Изменение содержания индивидуальных олефиновых углеводородов в образце БКК+АОП при его хранении

Увеличение содержания ароматических углеводородов в образцах на 0.8 мас. % при хранении в течение 85 дней можно объяснить дегидроциклизацией алканов и олефинов C_5 , а это перициклический процесс, а не радикальный,

поэтому не ингибируется антиокислительной присадкой (рис. 3.18). Подтверждением является прирост (от 10 до 54 отн. %) содержания алкилбензолов (рис. 3.18 а-г). При этом, на примере нафталина зафиксировано увеличение концентрации в образцах при хранении конденсированных ароматических структур (рис. 3.18 а).

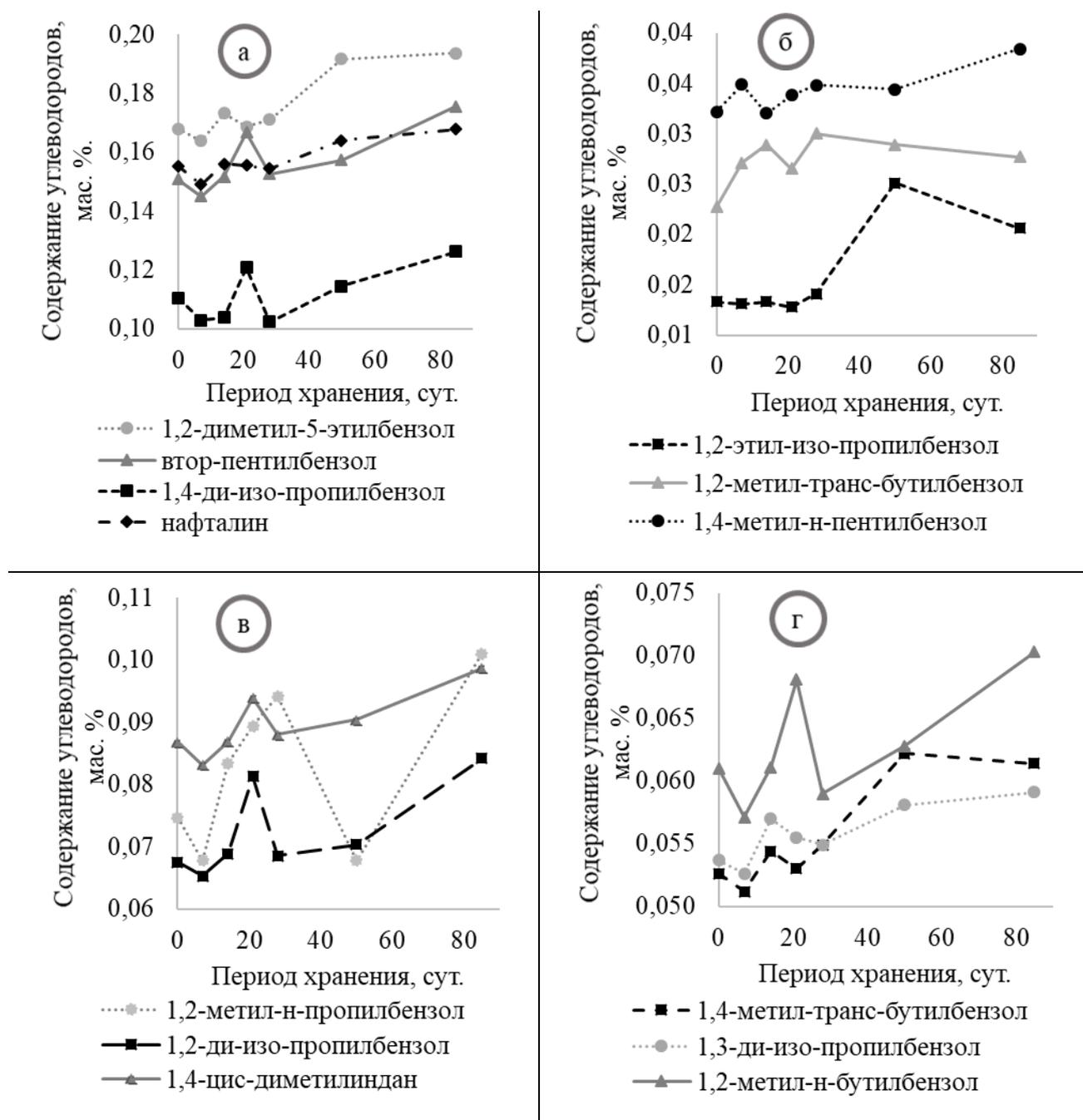


Рисунок 3.18 – Изменение содержания индивидуальных ароматических углеводородов в образце БКК+АОП при его хранении

Следует отметить, что при более длительном хранении содержание ароматических углеводородов может снижаться за счет ее превращения в аддукты

конденсации и уплотнения. Содержание парафинов и нафтенов в исследуемых образцах за период хранения в течении 85 дней практически не изменилось, что связано с их высокой стойкостью к радикальным, электрофильным и перициклическим реакциям.

В последние годы определению содержания Агидола-1 в нефтепродуктах было уделено особое внимание исследователей. Для этого применялись методы: высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, тонкослойная хроматография, потенциометрическое титрование и др. [209-217].

Методом ИК-спектроскопии нами впервые зафиксировано образование межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой антиокислительной присадки - Агидол-1 и углеводородами нефтепродукта. В ИК-спектре Агидола-1 (в растворе четыреххлористого углерода) имеется полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям фенольного гидроксила при 3650 см^{-1} , а также полосы поглощения валентных колебаний С-Н алифатических ($2800 - 3000\text{ см}^{-1}$) и С-Н ароматических ($3100-3000\text{ см}^{-1}$) групп, с двумя слабоинтенсивными обертонами при ($1720, 1640\text{ см}^{-1}$). Валентные колебания С - С ароматических групп при 1500 и 1450 см^{-1} перекрываются с полосами поглощения деформационных (для ОН) и ножничных (CH_2) колебаний (рис. 3.19).

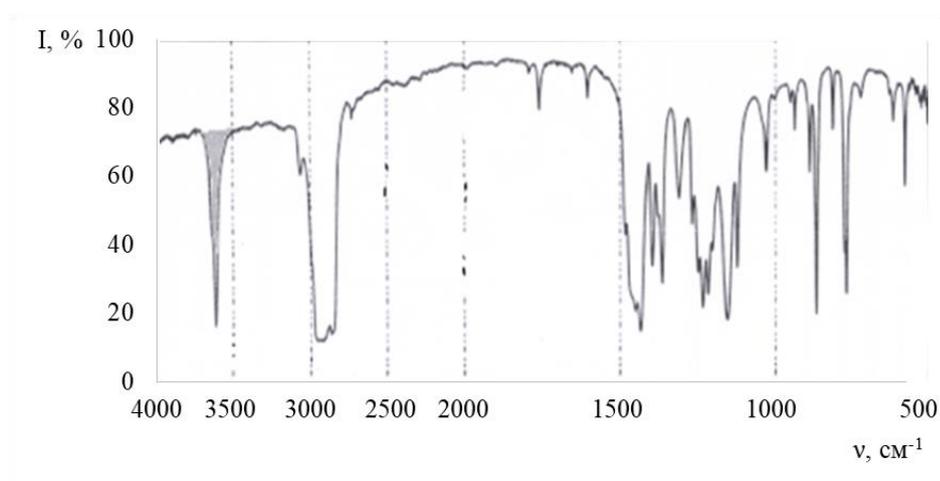


Рисунок 3.19 – ИК-спектр Агидол-1 [4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенол]

У незамещенных фенолов и спиртов полосы поглощения ОН-группы находятся в более длинноволновой области ($3200 - 3400\text{ см}^{-1}$), что вызвано

образованием межмолекулярных водородных связей с участием ОН-групп [218]. Объемные *трет*-бутильные заместители с одной стороны экранируют гидроксильную группу в молекуле Агидола-1 и препятствуют образованию водородных связей между одноименными молекулами, а с другой стороны выводят фенольный гидроксил из сопряжения с бензольным кольцом, снижая его кислотность. Поэтому межмолекулярные водородные связи в чистом Агидоле-1 (в неполярных растворителях) не образуются, и в ИК-спектре наблюдается только характеристическая полоса ОН-группы мономера при 3650 см^{-1} .

Иная картина наблюдается при вовлечении 4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенола (Агидола-1) в топливно-дисперсную систему бензина каталитического крекинга (рис. 3.20).

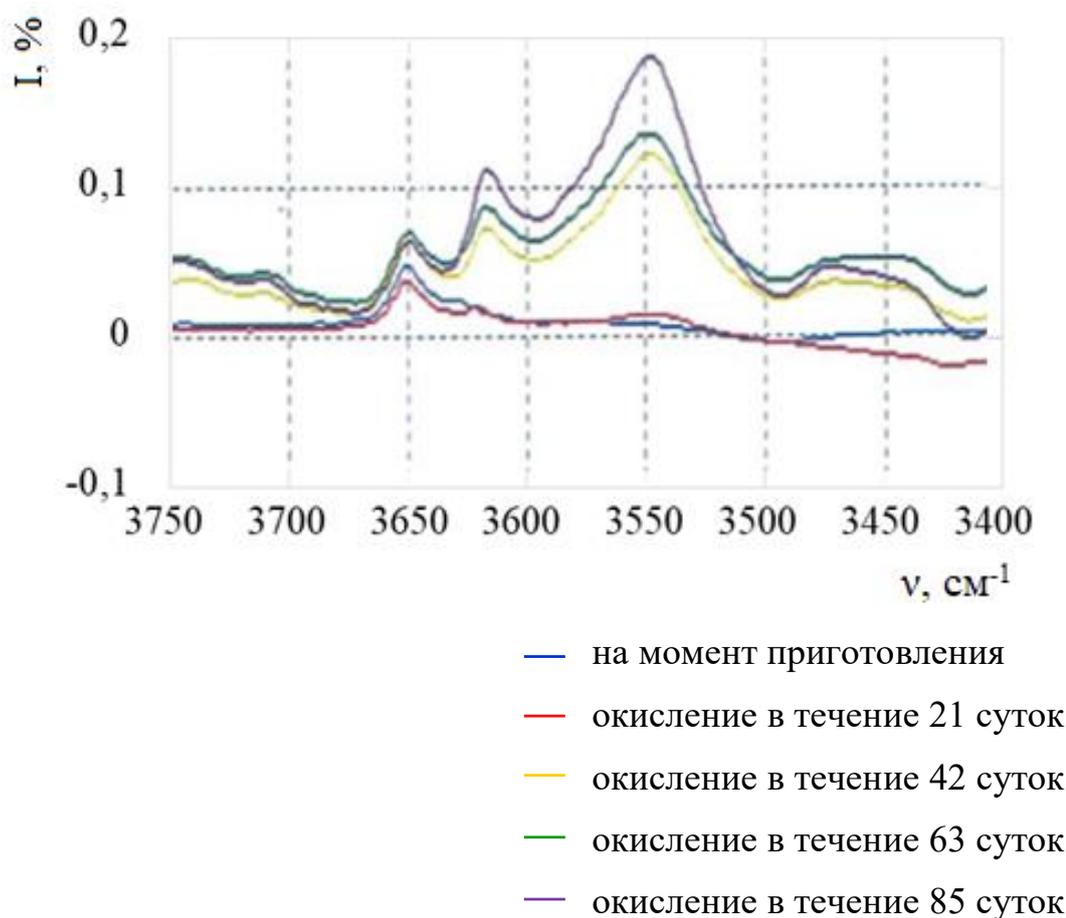
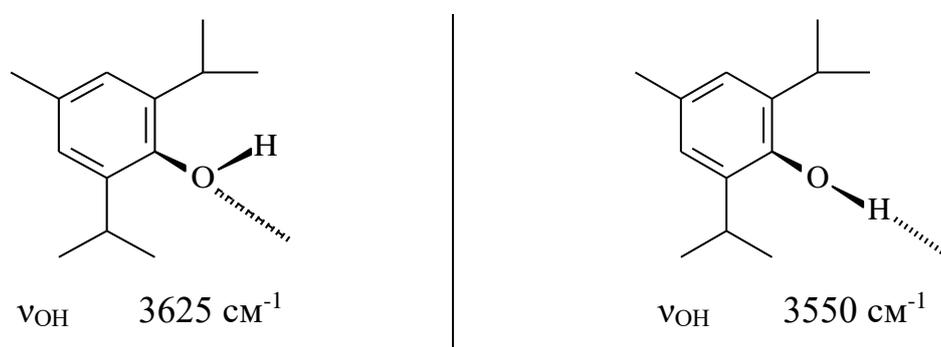


Рисунок 3.20 – ИК-спектры (в области $4000\text{-}3400\text{ см}^{-1}$) образцов БКК+АОП при хранении

В ИК-спектрах образцов, поставленных на хранение, наблюдается появление низкочастотных полос поглощения, отсутствующих как в исходных

Агидоле-1 и бензине каталитического крекинга, так и в образце «Бензин каталитического крекинга + антиокислительная присадка Агидол-1» в момент приготовления. При этом интенсивность новых полос увеличивается со временем, а интенсивность полосы поглощения ОН чистого Агидола-1 (3650 см^{-1}) снижается.

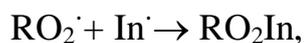
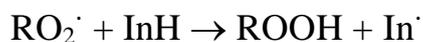
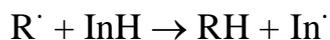
Появившиеся при хранении в ИК-спектрах образцов БКК+АОП полосы поглощения при 3625 и 3550 см^{-1} можно отнести [218] к валентным колебаниям ОН-группы молекулы Агидола-1, вступившей в межмолекулярные связи (и в первую очередь водородные):



Способность молекулы Агидола-1 выступать в качестве протонодонора объясняет его действие как ингибитора радикальных процессов. А в качестве акцепторов в топливно-дисперсной системе бензина каталитического крекинга могут служить π -электроны ароматического кольца или олефиновой двойной связи.

Особое внимание заслуживает изменение концентрации ингибитора при хранении образца «Бензин каталитического крекинга + антиокислительная присадка» (табл. 3.31). С одной стороны, обнаруженное снижение детектируемой методом ГЖХ концентрации антиокислительной присадки в топливно-дисперсной системе объясняется образованием устойчивых аддуктов между присадкой и углеводородами нефтепродукта за счет образования межмолекулярных водородных связей, что впервые было достоверно доказано методом ИК-спектроскопии. Эти межмолекулярные аддукты не детектируются методом ГЖХ как исходный Агидол-1. С другой стороны, механизм действия ингибиторов радикальных процессов (и в частности окисления) заключается в

том, что на первой стадии цепного процесса ингибиторы (InH) взаимодействуют с радикалами $RO_2\cdot$ и $R\cdot$. При этом в реакционной среде уменьшается не только концентрация свободных радикалов, но и ингибитора:



где $R\cdot$, $RO_2\cdot$ – свободные радикалы, InH – ингибитор.

Таким образом, установлено, что трансформация при совместном хранении нефтепродуктов вторичного происхождения и антиокислительных присадок фенольного типа, призванных увеличить стабильность топлив, протекает как процесс донорно-акцепторных взаимодействий. Образование межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой Агидола-1 и углеводородами нефтепродукта, достоверно доказанное методом ИК-спектроскопии, приводит к образованию устойчивых аддуктов и ингибирует радикальные процессы. Вместе с тем процессы, не связанные с гомолитическим разрывом связей (перициклические либо ионные) не ингибируются АОП, что подтверждается изменением углеводородного состава топливно-дисперсной системы при хранении в присутствии антиокислительной присадки.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен синергетический эффект по октановому числу при совместном действии смеси метил-*трет*-бутилового эфира и изобутилового спирта (от 20 ÷ 80 до 80 ÷ 20 мас. %), на базе которой предложен новый компонент моторных топлив многофункционального действия, 7 - 13%-ое вовлечение последнего в бензины повышает их детонационную стойкость ($\Delta 7.9$ ед), фазовую стабильность, оптимизирует КРДС, снижает в отработанных газах содержание СО и углеводородов на 3.5 и 6.0 %, соответственно.

2. На основе оптимизации комбинаторного вовлечения в топлива оксигентов и алкилата, фиксируемой как улучшение эксплуатационных свойств, предложен и запатентован новый компонент автобензинов, композиция - алкилат : МТБЭ : ИБС = (50 ÷ 70) : (15 ÷ 25) : (15 ÷ 25) мас. %, вовлечение которой в топливо в количестве 25.0 - 45.5 % приводит к увеличению детонационной стойкости и равномерности распределения ее по фракциям бензина на 0.03 - 0.05 ед., к повышению энергоэффективности (удельная теплота сгорания на 19 % выше, чем для индивидуальных оксигенатов).

3. Впервые показано, что синтезированные с выходом до 86 % из 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-дионов и бензиламина 4-ацетилимидазолы обладают антидетонационными свойствами, высокими ОЧ смешения (251 - 361 ед.) и удельной теплотой сгорания (59570 - 67793 кДж/кг), обеспечивают при 1 - 2 % вовлечении в базовое топливо и 0.15 % в тяжелый риформат прирост ОЧ до 2.7 ед. и 1,5 ед., соответственно, и являются новыми многофункциональными октанповышающими присадками для автобензинов и их компонентов.

4. Установлена зависимость качественных и количественных показателей продуктов риформинга от условий процесса: повышение температуры на входе в реакторы на 20°C увеличивает отбор легких фракций катализата на 2 %, ОЧ тяжелого риформата ~ 7 ед., содержание в нем ароматики на 13 % и может быть снижено за счет изменения отборов ректификации (3.0 : 2.0 : 23.2 →

4.0 : 1.8 : 22.4), а именно увеличения количества бензолсодержащей фракции с 9 до 12 %.

5. Методом математического моделирования проведена и внедрена в производство оптимизация технологии каталитического риформинга, заключающаяся в повышении температуры на входе в реакторы до 483°C, отбора бензолсодержащей фракции катализата на 3 % и приводящая к получению тяжелого риформата с низким содержанием бензола (1.5 мас. %), высокой детонационной стойкостью (ИОЧ / МОЧ = 99.5 / 89.5), являющимся многофункциональным компонентом для производства бензина АИ-100-К5, квалификационные и моторно-стендовые испытания которого показали его экологичность (содержание серы 8.0 мг/кг, бензола 0.38 об. %), КРДС \approx 1, пониженную склонностью к образованию отложений на впускных клапанах и нагара в камере сгорания двигателя.

6. Предложен и запатентован расчетный метод определения октанового числа смешения низкокипящих компонентов (НК) автобензинов, учитывающий нелинейную корреляцию октановых чисел индивидуальных и смесевых составляющих и позволивший получить ранее не определяемые значения МОЧ_{см} и более точные ИОЧ_{см} для низкокипящих компонентов, что привело к оптимизации рецептур бензинов, и снижению запаса по качеству при вовлечении низкокипящих компонентов в топлива.

7. Установлено, что ОЧ_{см} низкокипящих компонентов зависит от углеводородного состава базового топлива: преобладание изопарафинов (до 82 %) и ароматических углеводородов (65 - 74 %) в топливе приводит к высоким значениям ОЧ_{см} (ОЧ_{см}_{РС4} - 111.5, ОЧ_{см}_{ПАФ} - 111.7), в то время как наличие в нем до 40 % олефинов приводит к более низким значениям ОЧ_{см} низкокипящих компонентов (ОЧ_{см}_{РС4} - 74.5, ОЧ_{см}_{ПАФ} - 61.6).

8. На основе комплексного исследования совместной трансформации антиокислительных присадок (АОП) и бензинов впервые зафиксировано образование межмолекулярных водородных связей между углеводородами топлива и присадкой объясняющих ее действие в качестве ингибитора и

детектируемых в ИК-спектрах смеси как появление новых полос поглощения ОН - группы при 3625 и 3550 см^{-1} , установлено, что входящие в состав топлива олефины C_4 легко олигомеризуются, дегидроциклизация олефинов с бóльшим числом атомов углерода, а также алканов приводит к росту содержания алкилбензолов от 10 до 54 отн. %.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Потенциальными потребителями разработанных решений будут являться сотрудники научно-исследовательских институтов, нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий страны, занимающихся проблемами нефтехимии, переработки углеводородного сырья. Материалы настоящей работы могут быть использованы в ВУЗах подготовке специалистов по направлению «Химическая технология».

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

100°С-КК	– 100°С-температура конца кипения
130°С-КК	– тяжелая фракция бензина каталитического крекинга
ААС	– атомно-абсорбционная спектрометрия
АО «АНХК»	– АО «Ангарская нефтехимическая компания
АО «ВНИИНП»	– АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
АОП	– антиокислительная присадка
АСУТП	– автоматизированная система управления технологическим процессом
АУ	– ароматические углеводороды
БК	– базовый компонент
БКК	– бензин каталитического крекинга
БТ	– базовое топливо
ВОК	– высокооктановый компонент
ВСГ	– водородсодержащий газ
ГЖХ	– газожидкостная хроматография
ГОСТ	– государственный стандарт
ДНП	– давление насыщенных паров
ИБС	– изобутиловый спирт
Из	– изомеризат легкой прямогонной нефти
ИК	– инфракрасное излучение
ИОЧ	– октановое число по исследовательскому методу
ИП	– индукционный период
ИРНТУ	– Иркутский национальный исследовательский технический университет
КРДС	– коэффициент распределения детонационной стойкости
МОЧ	– октановое число по моторному методу

МТБЭ	– метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир
ММА	– монометиланилин
НИОКР	– научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы
НК	– низкокипящий компонент
НК-100°С	– температура начала кипения-100°С
НК-130°С	– легкая фракция бензина каталитического крекинга
ООО «ИНК»	– ООО «Иркутская нефтяная компания»
ОУ	– олефиновые углеводороды
ОЧ	– октановое число
ОЧ _{см}	– октановое число смешения
ОН-	– гидроксильная группа
ПАФ	– пентан-амиленовая фракция
РС ₄	– фракция рафината углеводородов С ₄
РФ	– Российская федерация
РФС	– рентгенофлуоресцентная спектрометрия
СТО	– Стандарт организации
ТР	– тяжелый риформат
ТР ТС	– технический регламент Таможенного союза
ТУ	– технические условия
УВ	– углеводороды
ХМС	– хромато-масс-спектрометрия
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефтяная отрасль России: итоги 2016 г. и перспективы на 2017-2018 гг. Часть 2: нефтепереработка и сбыт. – Москва : VYGONConsulting, 2017. – 38 с.
2. Adviser. Государство. Бизнес. Технологии. Статья: Нефтепродукты в мире. [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://www.tadviser.ru/index.php> – (Дата обращения: 02.03.2023).
3. Спрос на бензин и дизельное топливо в России превысил уровень 2019 года [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа: <https://www.forbes.ru/biznes/448819-spros-na-benzin-i-dizel-noe-toplivo-v-rossii-prevysil-uroven-2019-goda> – (Дата обращения: 13.05.2023).
4. Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" (ТР ТС 013/2011) [Электронный ресурс]: [утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 года N 826 с изменениями на 19 декабря 2019 года]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902307833>. – (Дата обращения: 19.01.2021).
5. ГОСТ 32513–2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2019. – 17 с.
6. 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 – (Дата обращения: 16.06.2023).
7. Федюшкин, И.О. Влияние показателей качества бензина на окружающую среду / И.О. Федюшкин, Е.А. Корякина // Школа науки. – 2019. – №6 (17). – С. 18-20.

8. Worldwide fuel chapter. Gasoline and diesel fuel [Электронный ресурс] – 2019. – Режим доступа: <https://www.acea.be/publications/article/worldwide-fuel-charter-2019-gasoline-and-diesel-fuel>. – (Дата обращения: 19.06.2023).

9. Лазарев, И.С. Переход России к производству высококачественного бензина европейского качества и логистические аспекты его перевозки / И.С. Лазарев, А.Н. Кабанов // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29. – № 2 (161). – С. 123-125.

10. ОДМ 218.2.099-2019 Методические указания по особенностям проведения инженерно-экологических изысканий при проектировании автомобильных дорог общего пользования. – М. : Росавтодор, 2019. – 115 с.

11. Киргина, М.В. Оптимизация рецептов смешения бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы [Электронный ресурс] / М.В. Киргина // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2019. – № 9. – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/tsifrovizatsiya/497983-optimizatsiya-retseptur-smesheniya-benzinov-s-ispolzovaniem-kompyuternoy-modeliruyushchey-sistemy/> – (Дата обращения: 30.06.2023).

12. Головина, Е.С. Разработка и применение комплексного показателя качества процесса компаундирования автомобильных бензинов / Е.С. Головина // Контроль качества продукции. – 2023. – № 9. – С. 56-58.

13. Поздяев, В.В. Оптимальное компаундирование бензинов / В. В. Поздяев, В. Е. Сомов, Н. В. Лисицын, Н. В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53-57.

14. Капустин, В.М., Новые технологии производства высокооктановых бензинов [Электронный ресурс] / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева, Р.В. Хакимов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2015. – № 4 (40). – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/tekhnologii/668507-novye-tekhnologii-proizvodstva-vysokooktanovykh-benzinov/> – (Дата обращения: 07.07.2023).

15. Солодова, Н.Л. Тенденции развития нефтепереработки в России / Н.Л. Солодова, Е.И. Черкасова // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 21. – С. 57-63.

16. Абделлатив, Т.М.М. Применение высокооктановых изоолефиновых углеводородов при производстве автомобильного бензина: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Абделлатив Тамер Мохамед Махмуд. – М., 2021. – 122 с.

17. Золотарев, С.М. Влияние процесса изомеризации на производство автомобильных бензинов и нефтеперерабатывающую отрасль в целом / С.М. Золотарев // В сборнике: студенческий научный форум. – 2023. – С.33-35.

18. Rakhimov, M.N. Component Composition of High-Octane Automobile Gasolines / M.N. Rakhimov, M.E. Luneva // Online Edition «Oil and Gas Business». – 2022. – V.20. – №. 4. – P. 171-192.

19. Гайле, А.А. Перспективные методы разделения и очистки нефтепродуктов с использованием селективных растворителей (Обзор) / А.А. Гайле, В.Н. Клементьев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 46 (72). – С. 39-45.

20. Альмохсен, М.А. Современные технологии каталитического риформинга [Электронный ресурс] / М.А. Альмохсен, Д.Н. Небыков // «Научно-практический электронный журнал Аллея Науки». – 2019. – Т.3. – № 5 (32). – Режим доступа: https://alley-science.ru/domains_data/files/02May19/-SOVREMENNYE%20TEHNOLOGII%20KATALITICHESKOGO%20RIFORMINGA.pdf – (Дата обращения: 18.08.2023).

21. Белый, А.С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти / А.С. Белый // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 23-28.

22. Смоликов, М.Д. Интегрированные процессы риформинга и изомеризации бензиновых фракций для производства экологически чистых автобензинов / М.Д. Смоликов, Д.И. Кирьянов, В.А. Шкуренок, Л.И. Бикметова, Е.А. Белопухов, С.С. Яблокова, К.В. Казанцев, А.С. Белый, А.В. Лавренов, Д.О. Кандрашев, А.В. Клейменов // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22. – №1. – С. 40-56.

23. Пчелинцева, И.В., Совершенствование математической модели процесса каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора / И.В. Пчелинцева, Е.Н. Ивашкина, Е.С. Чернякова, Д.Б. Тажмуликов, В.А. Чузлов // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24. – № 4. – С. 78-93.

24. Маннанова, Г.И. Параметры многокритериальной оптимизации процесса каталитического крекинга / Г.И. Маннанова // Вестник Башкирского университета. – 2022. – Т. 27. – №.4. – С. 1001-1006.

25. Игумнов, А.С. Вариант совершенствования установки изомеризации бензиновых фракций / А.С. Игумнов, Е.А. Солнышкина, С.М. Леденев // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 6. – С. 193-193.

26. Игумнов, А.С. Анализ установки изомеризации легких бензиновых фракций / А.С. Игумнов, Е.А. Солнышкина, С.М. Леденев // Современные наукоемкие технологии. – 2012. – № 12. – С. 57-57.

27. Арсланов, А.Н. Перспективы развития процесса изомеризации. / А.Н. Арсланов, А.И. Абдуллин // Вестник технологического университета. – 2015. –Т. 18. – № 9. – С. 39-40.

28. Герзелиев, И.М. Синтез перспективного для промышленного процесса катализатора алкилирования изобутана бутиленами / И.М. Герзелиев, В.А. Темникова, З.А. Сайтов, Д.Ф. Асылбаев, М.Н. Басханова // Наногетерогенный катализ. – 2020. –Т. 5. – № 2. – С. 156-161.

29. Солодова, Н.Л. Перспективные процессы алкилирования изопарафинов олефинами / Н.Л. Солодова, И.Р. Хасанов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 9. – С. 117-121.

30. Калиев, А.Ж. Перспективные процессы алкилирования с целью получения высокооктановых компонентов бензина / А.Ж. Калиев // Молодой ученый. – 2022. – № 2 (397). – С. 47-49.

31. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В.М. Капустин. – М.: Химия, 2015. – 256 с.

32. 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 (133). – С. 16-23.

33. 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.

34. Мирзаев, А.А. Методы испытаний антиокислительных присадок к автомобильным бензинам / А.А. Мирзаев, У.А. Усипбаев, С.С. Пернебеков // Инновационные подходы в науке и образовании: теория, методология, практика. – 2017. – С. 257-264.

35. Патент № WO2017/137519, Великобритания. Топливные композиции с присадками / Али Рана, Филип Сорин Василе. Заявл. 11.02.2016; Оpubл. 17.08.2017.

36. 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 (289). – С. 25-33.

37. Галушкина, З.К. Влияние ингибирующей композиции на реологические свойства высокопарафинистой нефти [Электронный ресурс] / З.К. Галушкина, И.В. Прозорова // Деловой журнал Neftegaz.RU – 2024. – № 2 (146). – С. 54-57. – Режим доступа: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/promyslovaya-khimiya/818350-vliyanie-ingibiruyushchey-kompozitsii-na-reologicheskie-svoystva-vysokoparafinistoy-nefti/?ysclid=m2ie6z4zz4925189894>– (Дата обращения: 10.01.2024).

38. Патент РФ № 2784664, Российская Федерация. Присадка ингибирующего действия для парафинистых и высокопарафинистых нефтей Изобретение относится к ингибирующим присадкам / С. В. Кудряшов, Н.В. Юдина, И.В. Прозорова, Я.А. Козленко, А.Ю. Рябов, А.Н. Очередько, А.В. Лещик, О.А. Казанцев, А.П. Сивохин. – № 2021132479; Заявл. 08.11.2021; Оpubл. 29.11.2022.

39. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: справочник / А.М. Данилов.- 3-е изд., доп. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. - 368 с.

40. Даулет, М.А. Значение использования оксигенатов для повышения детонационной устойчивости автомобильных бензинов / М.А. Даулет, Е.Г. Гиладжов // Вестник науки. – 2021. – Т. 3. – № 12 (45). – С. 193-204.

41. Томин, А.В. Комплексная оценка эффективности применения оксигенатов в автомобильных бензинах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Томин Александр Викторович. – М., 2013. – 107 с.

42. Егоров, В.Н. Применение оксигенатов в моторных топливах для ДВС с искровым зажиганием / В.Н. Егоров, Е.В. Василевкин, А.В. Апельинский // Известия МГТУ «МАМИ». – 2013. – № 1 (15). – Т.1. – С. 78-82.

43. Бензин АИ-100: лить или не лить? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.zr.ru/content/articles/920573-benzin-ai100-lit-ili-ne-lit/> – (Дата обращения: 25.07.2023).

44. Величкина, Л.М., Исследование совместного влияния постсинтетической щелочной обработки и модифицирования никелем цеолита типа mfi на динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонного бензина / Л.М. Величкина, Е.Ю.Герасимов, А.В. Восмерилов // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67. – № 8. – С. 50- 58.

45. Восмерилов, А.А. Исследование влияния постсинтетических обработок цеолита на его физико-химические и каталитические свойства в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды / А.А. Восмерилов, Л.Н. Восмерилова, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2024. – Т. 17. – № 3. – С. 419-428.

46. 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.

47. Ершов, М.А. Обзор рынка октаноповышающих добавок к бензинам / М.А. Ершов, Т.А. Климова // Современная АЗС. – 2016. – № 11. – С. 3-5.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. Хайрутдинов, О.И. Пути решения проблемы производства экологически чистых бензинов в условиях современного топливно-энергетического комплекса республики Казахстан [Электронный ресурс] / О.И. Хайрутдинов, Г.М. Сидоров // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2018. – № 5. – Режим доступа: https://ogbus.ru/files/ogbus/issues/5_2018/ogbus_5_2018_p30-57.pdf – (Дата обращения: 15.09.2023).
52. Sun, Y. Investigation on the explosion limits and flame propagation characteristics of premixed methanol-gasoline blends / Y. Sun, X. Qian, M. Yuan, Q. Zhang, Z. Li // Case Studies in Thermal Engineering. – 2021. – № 26. – P.101000.
53. Miganakallu, N. Effect of water – methanol blends on engine performance at borderline knock conditions in gasoline direct injection engines / N. Miganakallu, Z. Yang, R. Rogoz, L.J. Kapusta, C. Christensen, S. Barros, J. Naber // Applied Energy. – 2020. – № 264. – P. 13.

54. Prasad, B.S.N. Impact of changing compression ratio on engine characteristics of an SI engine fueled with equi-volume blend of methanol and gasoline / B.S.N. Prasad, J.K. Pandey, G.N. Kumar // *Energy*. – 2020. – № 191. – P. 25.

55. Sharma, N. Experimental investigations of noise and vibration characteristics of gasoline-methanol blend fuelled gasoline direct injection engine and their relationship with combustion characteristics / N. Sharma, C. Patel, N. Tiwari, A.K. Agarwal // *Applied Thermal Engineering*. – 2019. – № 158. – P. 113754.

56. Wang, C. Methanol as an octane booster for gasoline fuels / C. Wang, Y. Li, C. Xu, T. Badawy, A. Sahu, C. Jiang // *Fuel*. – 2019. – № 248. – P. 76-84.

57. Ершов, М.А. Результаты испытаний биоэтанольного топлива Е30 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.

58. 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.

59. Ершов, М.А., Биоэтанол – вопрос открыт / М.А. Ершов, А.Р. Аблаев // *Химический журнал* – 2016. – № 6. – С. 36-39.

60. Mohammed, M.K. Effect of ethanol-gasoline blends on SI engine performance and emissions / M.K. Mohammed, H.H. Balla, Z. M. H. Al-Dulaimi, Z.S. Kareem, M.S. Al-Zuhairy // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2021. – № 25. – P. 100891.

61. Zhang, M. Particulate emissions from direct-injection and combined-injection vehicles fueled with gasoline/ethanol match-blends – Effects of ethanol and aromatic compositions / M. Zhang, Y. Ge, X. Wang, J. Tan, L. Hao, H. Xub // *Fuel*. – 2021. – № 302. – P.121010.

62. Pecchia, M. D. Gasoline-ethanol blend formulation to mimic laminar flame speed and auto-ignition quality in automotive engines / M. D. Pecchia, V. Pessina, F. Berni, A.S. Fontanesi // *Fuel*. – 2020. – №264. – P. 116741.

63. Sakthive, P. Experimental study on unregulated emission characteristics of a two-wheeler with ethanol-gasoline blends (E0 to E50) / P. Sakthivel, K.A. Subramanian, R. Mathai // *Fuel*. – 2020. – № 262. – P. 116504.

64. Wu, X. Assessment of ethanol blended fuels for gasoline vehicles in China: Fuel economy, regulated gaseous pollutants and particulate matter / X. Wu, S. Zhang, X. Guo, Z. Yang, J. Liua, L. He, X. Zheng, L. Han, H. Liu, Y. Wu // *Environmental Pollution*. – 2019. – № 253. – P 731-740.

65. Cheng, S. Autoignition behavior of gasoline/ethanol blends at engine-relevant conditions / S. Cheng, D. Kang, A. Fridlyand, S. S. Goldsborough, C. Saggese, S. Wagnon, M.J. McNenly, M. Mehl, W.J. Pitz, D. Vuilleumier // *Combustion and Flame*. – 2020. – № 216. – P. 369-384.

66. AlRamadan, A. S. Unraveling the octane response of gasoline/ethanol blends: Paving the way to formulating gasoline surrogates / A. S. AlRamadan, S.M. Sarathy, J. Badra // *Fuel*. – 2021. – №299. – P.120882.

67. Патент США № 8968429, 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. 23.09.2011; Оpubл. 03.03.2015.

68. Дорохин, С.В. Перспективы применения инновационного биотоплива (биобутанола) для функционирования автотранспортных двигателей / С.В. Дорохин, Н.А. Азарова, В.А. Рудь // *Ресурсосберегающие технологии в агропромышленном комплексе России*. – 2020. – С.75-78.

69. Ерсайн, С.Б. Использование биобутанола в качестве добавки к моторному топливу / С.Б. Ерсайн // *Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности*. – 2020. – С. 43-49.

70. Кузора, И.Е. Опыт и аспекты производства бензинов неэтилированных с вовлечением бутиловых спиртов в АО «АНХК» / 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.

71. Патент РФ № 2603644, Российская Федерация. Октаноповышающая добавка к автомобильным бензинам и топливная композиция, ее содержащая / М.А. Ершов, Е.В. Григорьева, В.Е. Емельянов, М.А. Брыксина, Л.А. Смирнова. – № 2015145156/04; Заявл. 21.10.2015; Оpubл. 27.11.2016, Бюл. № 33.

72. Ершов, М.А. Исследование биобутанола в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Ершов Михаил Александрович. – М.: 2012. – 139 с.

73. Кутовый, А.Н. Современные методы повышения октанового числа / А.Н. Кутовый, В.С. Власенко, Р.Р. Фатхулов // Технические науки: проблемы и перспективы. – СПб.: Свое издательство. –2016. – С. 108-109.

74. 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.

75. Патент РФ № 2620083, Российская Федерация. Способ получения антидетонационной добавки к автомобильным бензинам и топливная композиция, содержащая добавку, полученную разработанным способом / М.А. Ершов, Д.А. Потанин, В.М. Капустин, Е.В. Александрова, Р.В. Хакимов. – № 201612583; Заявл. 29.06.2016; Оpubл. 23.05.2017, Бюл. № 15.

76. Патент РФ № 2616606, Российская Федерация. Высокооктановый автомобильный бензин и антидетонационная добавка для его получения / М.А. Ершов, Г.Н. Романова, Е.В. Александрова, Д.А. Потанин. – № 2016114447; Заявл. 14.04.2016; Оpubл. 18.04.2017, Бюл. № 11.

77. Метилтретбутиловый эфир / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=33&article=233> – (Дата обращения 03.02.2022).

78. Zhang, L. Concentrations and potential health risks of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) in air and drinking water from Nanning, South China / L. Zhang, J. Qin,

Z. Zhang, Q. Li, J. Huang, X. Peng, L. Qing, G. Liang, L. Liang, Y. Huang, X. Yang, Y. Zou // *Science of The Total Environment*. – 2016. – № 541. – P. 1348-1354.

79. Опарина, Л.А. Оксигенатные добавки к топливам 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.

80. Исмаилов, Э.А. Диизопропиловый эфир как перспективная оксигенатная добавка для производства высокооктановых бензинов / Э.А. Исмаилов, Х.И. Абадзале, А.Н. Казимова, Р.Г. Ибрагимов, М.И. Рустамов // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2014. – Т. 4. – С. 13-15.

81. Abdellatief, T.M.M. Recent trends for introducing promising fuel components to enhance the anti-knock quality of gasoline: a systematic review / T.M.M. Abdellatief, M.A. Ershov, V.M. Kapustin, M. Ali Abdelkareem, A.G. Olabi, M. Kamil // *Fuel*. – 2021. – №. 291. – P. 120112.

82. Никулин, Р.М. Синергетические смеси на основе эфиров гликолей в качестве антидетонационных добавок к моторным топливам / Р.М. Никулин, Х.Э. Харлампида, Р.Ф. Хамидуллин, А.В. Ситало, Ф.А. Шараф // *Химия и технология топлив и масел*. – 2016. – № 5. – С. 20-26.

83. 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.

84. Kolyvanov, N.A. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels / N.A. Kolyvanov, L.A. Oparina, A.A. Ganina, S.G. D'yachkova // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – №. 1 – P. 134-139.

85. 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. – Т. 6. – № 3. – С. 7-14.

86. Скобелев, В.Н. К механизму действия аминов как присадок, увеличивающих детонационную стойкость моторных топлив / В.Н. Скобелев,

А.В. Беляков, С.В. Хотунцова // Химия и химическая технология – органический синтез и биотехнология. – 2013. – № 19 (45). – С. 071-074.

87. Тургунов, И.И. Получение азотсодержащих органических присадок повышающих октановое число бензина / И.И. Тургунов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов // Universum: технические науки. – 2021. – № 11-4 (9). – С. 83-86.

88. 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.

89. Ershov, M. A. Characteristics of Isohexene as a Novel Promising High-Octane Gasoline Booster / M.A. Ershov, D.A. Potanin, T.M.M. Abdellatief // Energy & Fuels. – 2020. – № 34. – P. 8139-8149.

90. 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. – №. 29, – P. 2453-2461.

91. Тарабанько, В.Е. Синтез и антидетонационные свойства производных фурфурола / В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, К.Л. Кайгородов, Н.Ф. Орловская, А.А. Морозов, А.А. Кондрасенко, Ю.Н. Безбородов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2016. – Т. 9. – № 2. – С. 221-229.

92. Забрянский, Е. И. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив / Е. И. Забрянский, А. П. Зарубин. – М.: Химия, 1974. – 215 с.

93. Шараф, Ф.А.М. Антидетонационные добавки на основе синергетических смесей оксигенатов к бензиновым топливам : дис. ...канд. техн. наук: 02.00.13 / Шараф Фарук Абдулхамид Мохаммд. – Казань, 2018. – 114 с.

94. 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.

95. 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.

96. ГОСТ 26370–84. Бензины автомобильные. Метод оценки распределения детонационной стойкости по фракциям. – М.: Государственный комитет СССР по стандартизации, 1986. – 4 с.

97. 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. –V. 52, – № 6, – P. 762-772.

98. Хамидуллин, Р.Ф. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив/ Р.Ф. Хамидуллин, Х.Э. Харлампиди, Т.Л. Пучкова, А.Ю. Мельник, А.Р. Батрутдинова А.Р., М.М. Галиуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, – № 21. –С. 295-300.

99. Ситало, А.В., Синергетические смеси на основе эфиров гликолей - эффективные и экономичные антидетонационные добавки к моторным топливам / А.В. Ситало, Ф.А. Шараф //Проблемы геологии и основания недр. –2018. – С. 419- 421.

100. Илющенко, А.Н. Производство высокооктановых компонентов бензина олигомеризацией олефинов/ А.Н. Илющенко, А.Г. Колесников // Международный студенческий научный вестник. – 2018. –№ 3. – С. 682-685.

101. Патент РФ, № 2630674, Российская Федерация. Присадка для снижения потерь бензинов от испарения при их хранении и применении / С.В. Назаров, Н.С. Родионов, В.В. Артёмов, А.Г. Николаев, А.С. Мокроусов, Д.Д. Калыков, Д.К. Саясатов, М.Е. Еникеев. – № 2016110523; Заявл. 22.03.2016; Оpubл. 12.09.2017, Бюл. № 3.

102. Родионов, Н.С. Разработка способа снижения потерь бензинов от испарения в процессе хранения / Н.С. Родионов, С.В. Назаров, В.В. Усин // Научный вестник Вольского военного института материального обеспечения: военно-научный журнал. – 2021. – № 4 (60). – С.10-15.

103. Магарил, Е.Р. Снижение потерь бензина от испарения введение поверхностно-активной топливной присадки / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил // Транспорт Урала. – 2015. – № 3 (46). – С. 93-97.

104. Кузьминская, А.М. Современные методы снижения испарения и обеспечения безопасности при хранении нефтепродуктов в резервуарах / А.М. Кузьминская, М.В. Бузаева, О.В. Агеева // Технологии техносферной безопасности. – 2021. – № 4 (94). – С. 65-75.

105. Саблина, З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив / З.А. Саблина. – Издательство «Химия», 1972. – 280 с.

106. Фомин, Г.С. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов / Г.С. Фомин, О.Н. Фомина. – М.: Изд-во «Протектор», 2006. – 1040 с.

107. ГОСТ 4039–88 Бензины автомобильные. Методы определения индукционного периода. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 16 с.

108. ГОСТ 1567–97 Бензины автомобильные и топлива авиационные. Метод определения смол выпариванием струей. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 10 с.

109. Патент РФ № 2572723, Российская Федерация. Способ оценки индукционного периода автомобильных бензинов / П.Л. Логунов, О.А. Белова, Л.С. Дорофеева. – № 2014126136/15; Заявл. 26.06.2014; Опубл. 20.01.2016, Бюл. № 2

110. Вингуль, Д.О. Изучение влияния новой антиокислительной присадки на процесс термического окисления бензина / Д.О. Вингуль, А.С. Косицына // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2018. – С. 266-268.

111. Иванов, Р.О. Исследование действия многофункциональных присадок к бензинам / Р.О. Иванов, К.А. Карпов // Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО. – 2018. – Т. 3. – С.15-16.

112. Патент РФ № 2478694, Российская Федерация. Многофункциональная присадка к автомобильным бензинам / С.В. Котов, Г.В. Тимофеева, И.Ф. Крылов, В.А. Тыщенко, К.Б. Рудяк, В.Н. Фомин, В.А. Ясиненко, Н.И. Суздальцев, А.В. Тарасов, В.Е. Емельянов, В.Н. Скворцов, Н.С. Котова, М.А. Родина. – № 2011123100/04; Заявл. 08.06.2011; Оpubл. 10.04.2013, Бюл. № 10.

113. Патент РФ № 2633357, Российская Федерация. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину и топливная основа ее содержащая / В.В. Пресняков, Р.Р. Шамгунов, И.Н. Богомазов, Ф.Ф. Габбазов, А.А. Чекашов, И.Г. Фатыхов, В.З. Кузьмин. – № 2016124093; Заявл. 16.06.2016; Оpubл. 12.10.2017, Бюл. № 29.

114. Мазгаров, А.М. Сернистые соединения углеводородного сырья / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с.

115. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 2015. – 400 с.

116. Суербаев, Х.А. Химия и технология переработки нефти и газа / Х.А. Суербаев. – Астана: Фолиант, 2013. – 304 с.

117. Камешков, А.В. Экстракционная очистка бензиновой фракции каталитического крекинга от сернистых соединений сульфоланом / Камешков А.В., Гайле А.А., Петрова А.Э., Аккамов Д.С., Алёхина А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – № 10. – С. 13-17.

118. Патент РФ № 2605441, Российская Федерация. Усовершенствованное устройство экстракции серосодержащих соединений путем экстракции в системе жидкость – жидкость раствором гидроокиси натрия с оптимизированным этапом конечной промывки / Ожье Фредерик, Бодо Арно, Газариан Жереми. Ленекюзель Ле Кок. – № 2014125427/04; Заявл. 27.12.2015; Оpubл. 20.12.2016, Бюл. № 35.

119. Акопян, А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.12. / Аргам Виликович Акопян. – М., 2015. – 154 с.

120. Mukhtaly, D. Oxidative desulfurization of the straight-run gasoline fraction from the gas condensate of the karachaganak field / D. Mukhtaly, Zh.K. Myltykbayeva, A.V. Akopyan, M.B. Smayl, N. Mufteyeva // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2022. –V. 2. –№ 2 (78). – P. 132-141.

121. Акопян, А.В. Окислительное обессеривание светлых нефтяных фракций с использованием озона / А.В. Акопян, Д.А Григорьев., П.Д. Поликарпова, Е.А. Есева, В.В. Литвинова, А.В. Анисимов // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 5. – С. 582- 585.

122. Патент РФ № 2743291, Российская Федерация. Способ адсорбционной десульфуризации нефти и нефтепродуктов: бензина, дизельного топлива с использованием композиционного адсорбента на основе минералов природного происхождения / А.И. Леонтьева, К.В. Брянкин, Н.Н. Балобаева, Х.М. Алаамери Ехасан. – № 2020124616; Заявл. 24.07.2020; Опубл. 16.02.2021, Бюл. № 5.

123. Ботин, А.А. Возможности нанесенных Ni – Zn систем в селективном реакционном обессеривании бензина каталитического крекинга / А.А. Ботин, А.В. Можаяев, Р.Э. Болдушевский // Сборник научных трудов Tatarstan UpExPro. – 2023. – С. 150-152.

124. Магарил, Е.Р. Влияние плотности топлив на эксплуатационные и экологические характеристики автомобилей / Е.Р. Магарил, Р.З. Магарил // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2016. – № 6 (120). – С. 108-116.

125. Махмудов, М.Ж. Улучшение эколого-эксплуатационных свойств низкооктанового бензина АИ-80 с применением нового катализатора ALNIW-CL / М.Ж. Махмудов, Т.Х. Наубеев, И.Я. Сапашов, А.Х.У. Темиров // Universum: технические науки. – 2020. – № 5-2 (74). – С. 66-68.

126. Makhmudov, M.Ja. Colloidal-chemical features of surfactants and additives into low octane gasolines to improve their quality / M.Ja Makhmudov., U.K. Akhmedov // International Scientific Review. – 2020. – № 1 (42). – P. 6 - 10.

127. Муртазаев, Ф.И. Выделение ароматических углеводородов из автомобильного бензина с целью доведения его до норма Евро-5 / Ф.И.

Муртазаев, М.Ж. Махмудов, Т.Х. Наубеев // *Universum: технические науки.* – 2021. – № 11- 4 (92). – С.52-56.

128. ГОСТ Р 52714-2018 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2018. – 7 с.

129. ГОСТ 32507-2013 (Метод Б) Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2013. – 31 с.

130. ГОСТ 32515-2013 Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.

131. ASTM D 5134-13 Стандартный метод испытаний для детального анализа нефти через n-нонан методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Росстандарт, 2018. – 30 с.

132. ГОСТ EN 13132-2012 Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок. – М.: Стандартинформ, 2013. – 13 с.

133. IFR 9801 Детальный анализ сырья для селективного гидрирования фракций C₄ и определение содержания 1,3-бутадиена в выходящих потоках методом капиллярной газовой хроматографии. – Франция, 2007. – 8 с.

134. Полякова, А.А. Масс-спектрометрия в органической химии / А.А. Полякова, Р.А. Хмельницкий. – Л.: Химия, 1972. – 62 с.

135. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

136. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 311 с.

137. Методика измерений № 377 Вещества органические неизвестного состава. Качественная идентификация методом ИК-Фурье спектроскопии. 2015. – 16 с.
138. ГОСТ 32514-2013 Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа. – М.: Стандартинформ, 2016. – 4 с.
139. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Госстандарт России, 2002. – 9 с.
140. ГОСТ ISO 20884-2016 Топлива автомобильные. Метод определения серы рентгенофлуоресцентной спектроскопией с дисперсией по длине волны. – М.: Стандартинформ, 2013. – 8 с.
141. ГОСТ EN 237-2013 Нефтепродукты жидкие. Определение низких концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.
142. ГОСТ 33158-2014 Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М.: Стандартинформ, 2015. – 7 с.
143. Veronese, A.C. An efficient and mild synthesis of highly substituted imidazoles / A.C. Veronese, G. Cavicchioni, G. Servadio, G. Vecchiati. // *J. Heterocyclic Chem.* – 1980. – №.17. – P. 1723-1725.
144. ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2014. – 31 с.
145. ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. – М.: Стандартинформ, 2016. – 16 с.
146. Aspen PIMS program (Process Industry Modeling System). Available at: <https://www.aspentech.com/en/resources/brochure/aspen-pims-family> (accessed 15 March 2021).
147. СТО 44905015-005-2017 Автомобильные бензины высокооктановые. Технические условия. – Рязань, 2017. – 30 с.

148. ГОСТ 8226 - 2022 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 36 с.

149. ГОСТ 511 - 2022 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. – М.: Российский институт стандартизации, 2023. – 54 с.

150. ASTM D 5441 - 21 Стандартный метод испытаний для анализа метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) с помощью газовой хроматографии. – Москва. 2022. – 19 с.

151. ГОСТ 6321 - 92 Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. – 11 с.

152. ГОСТ Р 51069 - 97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. – М.: Госстандарт России, 1997. – 11 с.

153. ГОСТ Р 51925-2011 Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М.: Стандартиформ, 2012. –14 с.

154. ГОСТ 1756 -2000 Нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2000. – 19 с.

155. ГОСТ 2177 -99 Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава. – Минск, Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 25 с.

156. ГОСТ 6307 – 75 Нефтепродукты. Метод определения водорастворимых кислот и щелочей. – М.: Госстандарт СССР, 1975. – 3 с.

157. ГОСТ 5985 - 79 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и химической промышленности, 1979. – 8 с.

158. ГОСТ 6370 -2018 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. – М.: Стандартиформ, 2018. –13 с.

159. ГОСТ 5066 – 2018 Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания. – М.: Стандартинформ, 2018. – 12 с.
160. ГОСТ 22054 – 76 Бензина автомобильные и авиационные. Метод оценки химической стабильности. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1976. – 6 с.
161. ГОСТ 33300 – 2015 Топливо авиационное. Определение окислительной стабильности (метод потенциального остатка). – М.: Стандартинформ, 2019. – 12 с.
162. ГОСТ 18597 – 73 Топлива для двигателей. Метод определения коррозионной активности в условиях конденсации воды. – М.: ИПК издательство стандартов, 1973. – 5 с.
163. ГОСТ 21261 – 21 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 23 с.
164. Патент РФ № 2473670, Российская федерация. Комплексная добавка к автомобильным бензинам / С.А. Галактионов, К.П. Черняев, С.А. Еровиченков, В.В. Чубриков, С.И. Киреев, А.Н. Пономарев, И.А. Строков. – № 2011143469/04; Заявл. 28.10.2011; Опубл. 27.01.201, Бюл. № 3.
165. Gladden, E.M.J. Discovery of novel octane hyperboosting phenomenon in preno1 biofuel/gasoline blends / E.M.J. Gladden // Fuel. – 2019. – № 239. – P. 1143.
166. FY 2020. Year in review [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-04/beto-co-optima-fy20-yir-report.pdf> – (Дата обращения 15.02.2024)
167. ГОСТ 16504–81 Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2011. – 22 с.
168. 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.

169. Емельянов, В.Е. Автомобильный бензин и другие виды топлива. Свойства, ассортимент, применение / В. Е. Емельянов, И. Ф. Крылов. – М.: Астрель, 2005. – 207 с.

170 Costa, D. R. Gasoline octane number determination / D. R. Costa // Combustion. – 1968. – V. 39, –№. 3. – P. 18-23.

171. Хамидуллин, Р.Ф. Технологичность, экологичность и экономичность оксигенатных добавок к моторному топливу [Электронный ресурс] / Р.Ф. Хамидуллин, Х.Э. Харлампыди, Р.М. Никулин, Т.Л. Пучкова, А.Р. Бадрутдинова, М.М. Галиуллина, А.В. Ситало // Деловой журнал «Neftegaz.RU» – 2015. – Режим доступа: <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/331631-tekhnologichnost-ekologichnost-i-ekonomichnost-oksigenatnykh-dobavok-k-motornym-toplivam/> – (Дата обращения 21.01.2021)

172. Патент СССР № 1838383, Союз Советских Социалистических Республик. Композиция углеводородного топлива / О.А. Бурмистров, С.Р. Лебедев, Л.Н. Кузнецова, Г.П. Хотулев, Е.А. Платковский, В.П. Белянский, Г.А. Лесовой, В.В. Бевз, Р.Ш. Саримов. – № 5022664; Заяв. 17.01.1992; Опубл. 30.08.1993, Бюл. № 32.

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

174 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, Salt. – 1978. – №. 1. – P. 226-232.

175. Дмитриченко, О.И. Алкилат – идеальный компонент современных автомобильных бензинов. / О.И. Дмитриченко, В.А. Березин, Е.В. Бородин, В.Н. Перин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 7. – С. 18-19.

176 Шириязданов Р. Р. Научно-прикладные основы процесса алкилирования

изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах: дис. ...д-ра техн. наук: 05.17.07 / Шириязданов Ришат Рифкатович.–Уфа, 2017. – 412 с.

177 Ахмадова, Х.Х. Алкилат- основной компонент высокооктановых бензинов. / Х. Х. Ахмадова, М. Х. Магомадова, А. Р. Ахмадова // Вестник ГГНТУ. Технические науки, –2019. – № 4 (18). – С. 49-59.

178 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.

179. 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.

180. Куртбеков, Н.А. Синтез и технология перспективных антидетонаторов на основе 2-замещенных бензазолов : авторефер. дис. ...канд.техн.наук : 05.17.04 / Куртбеков Нурлан Абдумусаевич – Ташкент , 2000. – 20 с.

181. Жин, Мин Электрохимическое и спектроэлектрохимическое исследование анилина в органической среде и механизма его антидетонационного действия / Мин Жин, Жангью Ю, Янкин Ксиа // Электрохимия. –Т.43. – № 9. – 2006. – С. 1071- 1076.

182. N – метиланилин (монометиланилин) / [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://prisadka.com/n-metilanilin-mma-monometilanilin/> (дата обращения 15.11.2023)

183. Краткий справочник химика: Справочник / В.И. Перельман. – М.: Химия, 1965, – 620 с.

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

185. Раскулова, Т.В. Технология переработки жидких и газообразных природных энергоносителей: учеб. пособие / Т.В. Раскулова, М.Ю. Фереферов,

И.Е. Кузора, Р.М. Раскулов, М.А. Черниговская. – Ангарск: Изд-во Ангарского гос. техн. ун-та, 2017. – 316 с.

186. Abdellatief, T.M.M. New Recipes for Producing a High-Octane Gasoline Based on Naphtha from Natural Gas Condensate / T.M.M. Abdellatief, M.A. Ershov, V.M. Kapustin // Fuel. – 2020. –Т. 276. – P.118075.

187. Ганина, А.А. Использование побочных потоков товарного производства нефтепродуктов / А.А. Ганина, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, Д.А. Дубровский, Д.Н. Седлов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. – Т. 9. –№ 3. –С. 536-546.

188. Ганина, А.А. Разработка способа подготовки побочного продукта производства бутиловых спиртов для использования в качестве компонента моторных топлив / А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова, Д.С. Деркач // Сборник тезисов XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». –2018. –С. 147-149.

189. Денисов, К.Ю. Проблема запаса качества и прогнозирования октанового числа при компаундировании товарных бензинов / К.Ю. Денисов // Нефтегазопереработка. Материалы международной научно-практической конференции. – 2016. – С.44-45.

190. Гуреев, А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение. Учебное пособие для вузов / А.А. Гуреев, В.С. Азев. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.

191. Коледин, О.С. Оценка октановых чисел бензиновых фракций с применением методов хромато-масс-спектрометрии и "структура-свойство" / О.С. Коледин, М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, А.Д. Бадикова, Р.В. Гарипов // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 72. – № 12. – С. 51-59.

192. 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.

193. 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.

194. Петухов, М.Ю., Боронин А.Б., Хохлов А.С. 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.

195. Ershov, M.A. Blending Characteristics of Isooctene, MTBE and TAME as Gasoline Components / M.A. Ershov, D.A. Potanin, S.V. Tarazanov, T.M.M. Abdellatief // Energy Fuels. – 2020. – № 34. – С. 2816-2823.

196. 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 // Химия и технология топлив и масел-Научно-технический журнал. – 2017. – №2. – С. 24-32.

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

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

199. 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.

200. Ахметов, А.Ф., Гайсина А.Р., Ганцев А.В., Ганцев Д.В. 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. 105 – 107.

201. Artemeva, Zh.N. Low-Viscosity Marine Fuel Based on Heavy Diesel Fractions of Secondary Origin: Problems and Solutions / Zh.N. Artemeva, S.G. Dyachkova, I.E. Kuzora, T.I. Vakulskaya, D.V. Pavlov, M.A. Lonin // Petroleum Chemistry. – 2020. – V. 60. – № 9 – P. 1100 – 1107.

202. Смирнов, В.К. Гидрооблагораживание дистиллятов вторичного происхождения / В.К. Смирнов, Э.Г. Теляшев. К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман, С.Л. Ларионов, А.А. Рахманова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 6. – С. 6-11.

203. Буза, А.О. Обзор Российских и зарубежных антиокислительных присадок для моторных топлив / А.О. Буза // Сборник статей XV Международной научно-практической конференции: в 4 частях. – 2017. – С. 48–51.

204. Кузора, И.Е. Повышение доли бензина каталитического крекинга в производстве автомобильных бензинов высоких экологических классов / И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский, Р.Р. Галимуллин, И.А. Семёнов, В.Д. Черепанов, А.А. Трухина, С.А. Чалбышев, Ж.Н. Артемьева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 10. – С. 3-8.

205. Шаланова, А.Ю. Определение предельного содержания серы в легкой бензиновой фракции, выделенной из бензина каталитического крекинга и используемой при приготовлении бензинов класса "ЕВРО" / А.Ю. Шаланова, Л.Е. Корнишина // Научно-технический вестник ОАО "НК "Роснефть". – 2013. – № 1 (30). – С. 41-43.

206. Раскулова, Т.В. Технология переработки жидких и газообразных природных энергоносителей: учебное пособие для студентов специальности «Химическая технология» / Т.В. Раскулова, М.Ю. Фереферов, И.Е. Кузора, Р.М. Раскулов, М.А. Черниговская. – Ангарск: Изд-во Ангарского государственного технического университета, 2017. – 316 с.

207. ASTM Д 6730-2011. Нефтепродукты. Метод определения индивидуального компонентного состава моторных топлив с искровым зажиганием при помощи 100-метрового капиллярного газового хроматографа высокого разрешения – М.: Стандартиформ, 2010. – 43 с.

208. Полетаева, О. Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия / О. Ю. Полетаева, Э. М. Мовсумзаде, Г. Ю. Колчина, А. Ю. Бахтина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 12. – С. 49-56.

209. Чернышева, А.В. Определение присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.В. Чернышева, Л.В. Красная, А.Н. Приваленко, П.А. Гаврилов, В.Д. Зуева // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 5. – С. 438-441.

210. Методика 1110-2011 ОАО АНХК. Присадки к топливам к маслам. Определение массовой доли нафтеновых кислот и Агидола-1 потенциометрическим титрованием в неводной среде. Ангарск: ОАО АНХК, 2011. – 23 с.

211. Казьмина, Е.В. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки Агидол-1 в растворах, используемых для введения её в дизельное топливо / Е.В. Казьмина, А.Н. Смагунова, Н.П. Бутина, Е.Н. Коржова // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – № 3. – С. 345-350.

212. Зиятдинова, Г. К. Электрохимическое определение синтетических антиоксидантов – бисдитиофосфоновых кислот / Г. К. Зиятдинова, Г. К. Будников, А.И. Самигуллин, Г.Т. Габдуллина, А.В. Софронов, Л.А. Альметкина, И.С. Низамов, Р.А. Черкасов // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 12. – С. 1302-1308.

213. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: ПО «Союзтехэнерго», 1989. – 45 с.

214. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: РАО «ЕЭС России», 1995. – 6 с.

215. Рудаков, О.Б. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле / О.Б. Рудаков, В.Т. Фан, Е.А. Подолина, Л.А Харитоновна // Сорбционные и хроматограф. процессы. – 2008. – Т. 8, – №. 1. – С. 141-146.

216. РД 34.43.209-97. Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих и эксплуатационных турбинных маслах М.: РАО «ЕЭС России», 1997. – 4 с.

217. Писарева, С.И. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК- спектроскопии / С.И. Писарева, В.И. Пынченков, Н.В. Рябова, и [др.] // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56, – № 10. – С. 1106-1109.

218. Бартон, Дерек Общая органическая химия/ Под ред. Д. Бартона и В.Д. Оллиса. Т.2 // Кислородсодержащие соединения. / Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. – Пер с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова и А.И. Усова. – М.: Химия, 1982. – 856 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2801868**ВЫСОКООКТАНОВЫЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЙ
КОМПОНЕНТ К АВТОМОБИЛЬНОМУ БЕНЗИНУ**

Патентообладатель: *Акционерное общество "Ангарская
нефтехимическая компания" (RU)*

Авторы: *Зеленский Константин Валентинович (RU), Кузора
Игорь Евгеньевич (RU), Ганина Анна Александровна (RU),
Дьячкова Светлана Георгиевна (RU), Артемьева Жанна
Николаевна (RU), Ковалева Екатерина Борисовна (RU),
Герипигель Татьяна Николаевна (RU), Седлов Дмитрий
Николаевич (RU)*

Заявка № 2022115263

Приоритет изобретения **06 июня 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **17 августа 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **06 июня 2042 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2793147

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ
СМЕШЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ
АВТОБЕНЗИНОВ**

Патентообладатель: *Акционерное общество "Ангарская нефтехимическая компания" (RU)*

Авторы: *Ковалева Екатерина Борисовна (RU), Ганина Анна Александровна (RU), Дьячкова Светлана Георгиевна (RU), Артемьева Жанна Николаевна (RU), Гершпигель Татьяна Николаевна (RU)*

Заявка № 2021124081
Приоритет изобретения 11 августа 2021 г.
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 29 марта 2023 г.
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 11 августа 2041 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

**производства автомобильного бензина высокооктанового
экологического класса К5 марки АИ-100-К5 по СТО 44905015-005-2017**

Настоящим подтверждаю, что проведенные исследования и разработанная Ковалевой Екатериной Борисовной в группе с соавторами: Артемьевой Ж. Н., Кузора И. Е., Гершпигель Т. Н., Коваленко М.В., оптимизация технологических параметров процесса риформинга с целью получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина экологического класса К5 марки АИ-100-К5 используется в АО «Ангарской нефтехимической компании».

В результате проведенной оптимизации технологии риформинга был получен высокооктановый компонент автобензинов – тяжелый риформат с улучшенными характеристиками (высокой детонационной стойкостью и оптимальным распределением детонационной стойкости по фракциям), обеспечивающий производство высокооктанового автомобильного бензина экологического класса К5 марки АИ-100-К5.

На основании полученных результатов в АО «АНХК» организовано производство автомобильного бензина высокооктанового экологического класса К5 марки АИ-100-К5, соответствующего требованиям СТО 44905015-005-2017.

Начальник ИЦ-УКК АО «АНХК»




И.Е. Кузора

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)



ХХТ-2023

ДИПЛОМ

III степени

награждается

Ковалева Екатерина Борисовна

*Иркутский национальный исследовательский
технический университет*

за доклад

*«Моделирование и расширение сырьевой базы энерго- и
ресурсоэффективных рецептур автомобильных бензинов»*

представленный на

XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых

«Химия и химическая технология в XXI веке»

имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера,
посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравиова

15 – 19 мая 2023 года
г. Томск

Председатель
организационного
комитета конференции



[Handwritten signature]
М.Е. Трусова

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(справочное)

ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ



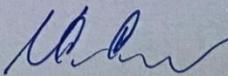
СВИДЕТЕЛЬСТВО

Стипендиата Губернатора Иркутской области
выдано

Ковалевой
Екатерине Борисовне

аспирантке федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Иркутский
национальный исследовательский
технический университет»

Губернатор
Иркутской области

 **И.И. Кобзев**

г. Иркутск, 2023 г.