

На правах рукописи



Ковалева Екатерина Борисовна

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

1.4.12 «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный руководитель:

Дьячкова Светлана Георгиевна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Доломатов Михаил Юрьевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Технологии нефти и газа», профессор

Величкина Людмила Михайловна, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, заведующий лабораторией

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится «28» мая 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (https://petroleum.su/wp-content/uploads/2025/02/8.1-Dissertaciya-Mnogofunkcionalnye-komponenty-i-prisadki-k-vyskooktanovym-avtomobilnym-benzinam_Kovaleva.pdf)

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы: 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, 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. 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). В связи с этим одной из актуальных задач современной нефтепереработки является расширение сырьевой базы производства и улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов за счет получения новых многофункциональных компонентов и присадок - соединений и композиционных смесей, способных за счет функциональных групп и компонентов, входящих в их состав, максимально полно улучшать весь перечень эксплуатационных характеристик моторных топлив.

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.

Для достижения поставленной цели были сформулированы 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 углеводов.

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

Научная новизна работы:

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 ÷ 80 до 80 ÷ 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 катализата риформинга от соотношения их отбора и температуры на входе в реакторы, предложена оптимизация технологии риформинга (Топтим - 483°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

Практическая значимость работы

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°C 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).

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.

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 спектрометрии; ИК- и ЯМР- (¹H и ¹³C) 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.

Степень достоверности результатов подтверждена систематическим подходом проводимых исследований, достаточным объемом экспериментов, воспроизводимостью и согласованностью их результатов, полученных в лабораторных условиях, с применением аттестованных методик, поверенного и аккредитованного оборудования и современного программного обеспечения.

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 г.); 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., 2023 г.); 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.).

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).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе: 6 статей в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, из них 4 статьи в журналах, входящих в международные базы Scopus и / или Web of Science, 2 патента РФ на изобретение, 4 статьи РИНЦ и материалы 8 научно-технических конференций.

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 и 22 рисунка и Приложения, включающие копии дипломов, патентов и акта внедрения.

Степень разработанности. В решение вопросов расширения сырьевой базы моторных топлив, получения высокооктановых компонентов бензина большой вклад внести 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 (Восмериков А.В. и др.) посвящены разработке эффективных отечественных катализаторов для вторичных процессов нефтепереработки. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и определены задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Развитие производства моторного топлива. Проблемы и методы решения (Обзор литературы). Представлен обзор отечественных и зарубежных источников, в котором освещены современные тенденции в производстве автомобильных бензинов, рассмотрены изменения эксплуатационных и экологических требований к их качеству, проведена оценка эффективности используемых оксигенатов и традиционных технологий получения высокооктановых компонентов бензина на базе вторичных процессов, а также проанализированы методы улучшения эксплуатационных свойств моторных топлив. На основе проведенного анализа литературных данных установлено, что рост потребности в высокооктановых автомобильных бензинах и одновременное ужесточение требований к их качеству, делает актуальным создание новых компонентов и присадок широкого спектра действия для высокооктановых бензинов и расширение за их счет сырьевой базы производства моторных топлив.

Глава 2. Объекты и методы исследования (Экспериментальная часть). 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, изобутиловый 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 C₄ производства метил-*трет*-бутилового эфира, состоящая преимущественно из бутанов и бутиленов и фракция пентан-амиленовая газодифракционирующей установки, состоящая преимущественно из углеводородов изостроения C₅.

Приведены экспериментальные методы определения физических и химических свойств и способов получения объектов исследования, представлена приборная база. Для качественного и количественного анализа исходного сырья, многофункциональных компонентов и присадок наряду со стандартизованными методиками применялись современные физико-химические методы исследования: газожидкостная хроматография (хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» на двух вариантах: 1-ый - на кварцевой капиллярной колонке «Agilent HP-1TP-1»; 2-ой - с двумя переключающимися колонками и контроллером, на двух кварцевых капиллярных колонках «Agilent»), хромато-масс-спектрометрия (хроматограф SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE»), ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Vertex 70, спектрометр «Bruker JFS-25»), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР ¹H и ¹³C, «Bruker-DPX-400»), спектрофотометрия (фотоколориметр типов КФК-2МП), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (анализаторы «Спектроскан SW-D3», а также «Спектроскан-S»), элементный анализ (анализатор «Flash EA 1112 Series»).

Оценку показателей качества топливных композиций осуществляли согласно государственным стандартам, с применением стандартизованных методик и средств измерений.

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. С целью исследования воздействия композиционных смесей оксигенатов на эксплуатационные характеристики автобензинов нами была изучена смесь изобутилового спирта (ИБС) и метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), соотношение оксигенатов в которой изменяли с шагом 10 мас. %. Впервые установлено, что добавление композиционной смеси в топливную смесь 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 (изооктан : н-гептан равно 70:30). Установлено, что смесь оксигенатов дает бóльший прирост октанового числа, чем при использовании индивидуальных соединений (6.9 и 6.2 ДИОЧ; 5.3 и 5.8 ДМОЧ для ИБС и МТБЭ, соответственно) (рис. 1). Таким образом, впервые обнаружен синергетический эффект по октановому числу в диапазоне содержания компонентов ИБС от 80 до 20 мас. % и МТБЭ от 20 до 80 мас. %.

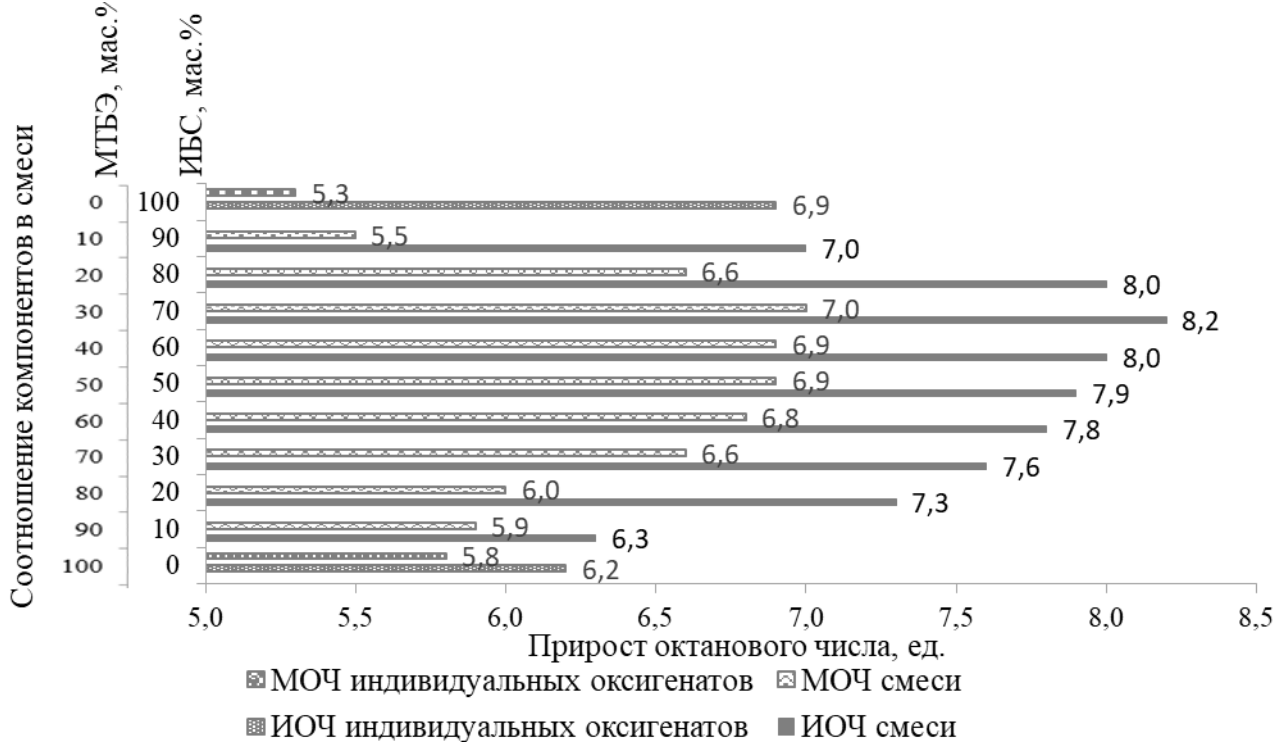
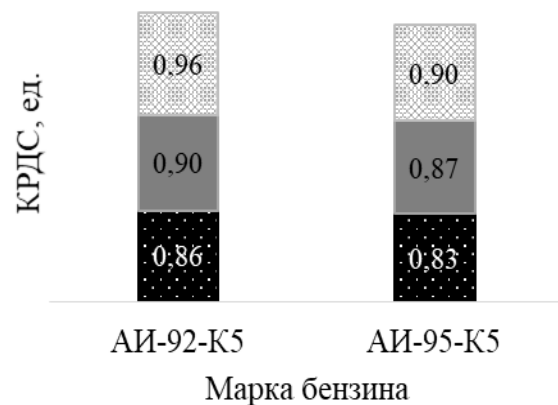


Рисунок 1 - Зависимость прироста ОЧ (исследовательский / моторный методы) от состава композиционной смеси на эталонной смеси (изооктан : н-гептан (70 : 30))

С целью изучения влияния разработанной композиционной смеси на эксплуатационные свойства бензинов 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. %. 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. При вовлечении данной композиции в топливо наряду с увеличением детонационной стойкости (ДИОЧ = 7.9), оптимизируется коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС). Он становится равным 0.96 для автобензина марки АИ-92-К5 и 0.90 для АИ - 95-К5, что



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

Рисунок 2 – Значение коэффициента распределения детонационной по фракциям в автобензинах при вовлечении индивидуальных оксигенатов и композиционной смеси

становится равным 0.96 для автобензина марки АИ-92-К5 и 0.90 для АИ - 95-К5, что

превышает значения коэффициента распределения детонационной стойкости при вовлечении в эти топлива индивидуальных оксигенатов (рис. 2). 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).

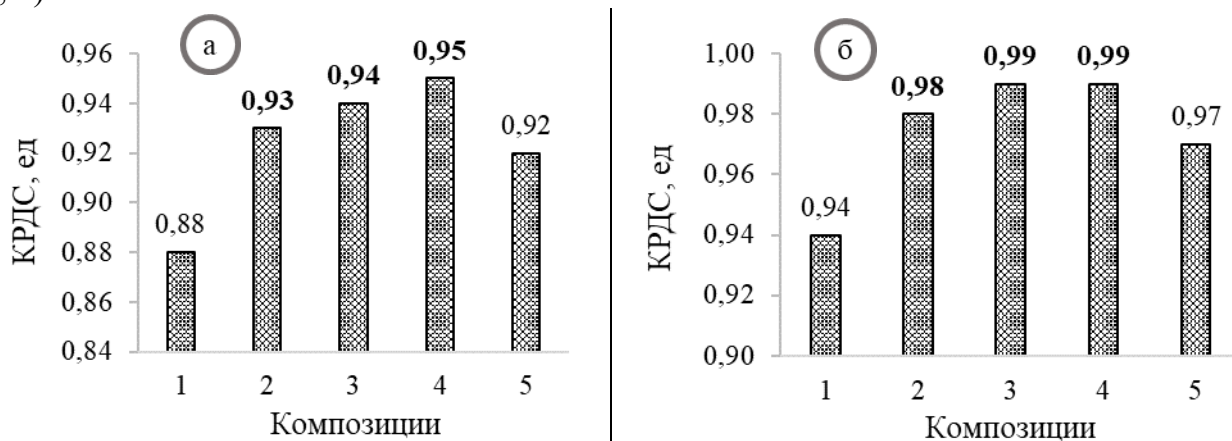
Предложенная двухкомпонентная смесь (ИБС : МТБЭ - 50 : 50) снижает расход топлива (за счет увеличения теплоты сгорания смеси на 1485 кДж/кг); повышает фазовую стабильность (за счет снижения растворимости ИБС в композиционной смеси до 4.9 мас. % в сравнении с водой – 8.5 мас. %); улучшает сгорание топлива и снижает содержание в отработавших газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов (за счет увеличения доли оксигенатов в товарные бензины, для АИ- 92- К5 на 3.5 мас. %, для АИ-95-К5 на 6.0 мас. %), повышает стабильность эксплуатационных характеристик автобензина при транспортировке и хранении за счет уменьшения летучести (ДНП композиционной смеси ниже такового для МТБЭ на 26 кПа).

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 моторных топлив, при вовлечении в их состав композиционной смеси в количестве 7.0 мас. % и 13.0 мас. %, разработан новый многофункциональный компонент к автомобильным бензинам широкого спектра действия, при соотношении компонентов: ИБС – 50 мас. %, МТБЭ – 50 мас. %, эффективность использования которого, была доказана лабораторными и натурными испытаниями.

3.2. Новый многофункциональный компонент автобензинов на базе трехкомпонентной композиции. Весьма существенным требованием к автобензинам является не только высокая детонационная стойкость топлива в целом, но и равномерное распределение октанового числа по фракциям. Это свойство имеет важное значение для обеспечения нормальной работы двигателя на переменных режимах. 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. Известно, что алкилат (продукт сернокислотного алкилирования олефинов) – идеальный компонент бензинов, поскольку имеет высокие октановые числа (ИОЧ ≥ 95.0 ; МОЧ ≥ 92.0), состоит в основном из алифатических углеводородов, не содержит ароматических соединений, олефинов и серы, имеет широкий фракционный состав ($T_{нк} = 35^\circ\text{C}$, $T_{кк} = 192^\circ\text{C}$). Однако значения детонационной стойкости алкилата ниже чем исследуемых оксигенатов (ИОЧ / МОЧ: Алкилата = 96.1 / 91.8; МТБЭ = 116 / 100; ИБС = 110 / 102).

Учитывая обнаруженный нами синергетический эффект по октановому числу, и термодинамические характеристики смеси ИБС + МТБЭ (см. разд.3.1.), а также широкий интервал выкипания алкилата нами был предложен композиционный состав, приводящий к оптимизации коэффициента распределения детонационной стойкости топливной смеси (к равному увеличению детонационной стойкости узких низкокипящих и высококипящих фракций бензина). Для этого был смоделирован состав автобензинов с вовлечением композиционной смеси в количестве от 25.0 до 45.5 мас. % в соотношении компонентов: алкилат – $40 \div 80$ мас. %, МТБЭ – $10 \div 30$ мас. %, ИБС – $10 \div 30$ мас. %. Полученным согласно расчетам образцам топливных композиций была проведена оценка распределения детонационной

стойкости по фракциям. Для этого образцы автомобильных бензинов АИ-95-К5 и АИ - 98-К5 в лабораторных условиях были разделены на узкие фракции НК – 100°С и 100°С – КК (ГОСТ 26370) с последующим определением для каждой из них октанового числа исследовательским методом (ГОСТ 8226). На основе полученных данных, был рассчитан коэффициент распределения детонационной стойкости (рис. 3 а, б).



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

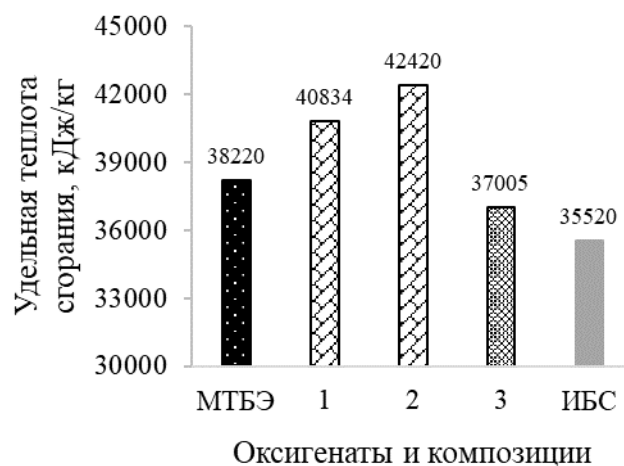
1 – (40 : 30 : 30); 2 – (50 : 25 : 25); 3 – (60 : 20 : 20); 4 – (70 : 15 : 15); 5 – (80 : 10 : 10)

Рисунок 3 – 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

Установлен оптимальный и эффективный состав трехкомпонентной смеси: алкилат – 50 ÷ 70 мас. %, МТБЭ – 15 ÷ 25 мас. %, ИБС – 15 ÷ 25 мас. %, позволяющий 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 оптимальному – 1.

Установлено что, вовлечение композиционной смеси в состав автобензина марок АИ-95-К5 и АИ-98-К5 в интервале концентраций от 25.0 до 45.5 мас. %, увеличивает детонационную стойкость автобензинов, обеспечивает равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям (КРДС составил для марки АИ-95-К5 – 0.95, для АИ-98-К5 – 0.99) (рис. 3), способствует повышению энергоэффективности топлива за счет увеличения удельной теплоты сгорания (на 19 % по сравнению с индивидуальными оксигенатами) (рис. 4).

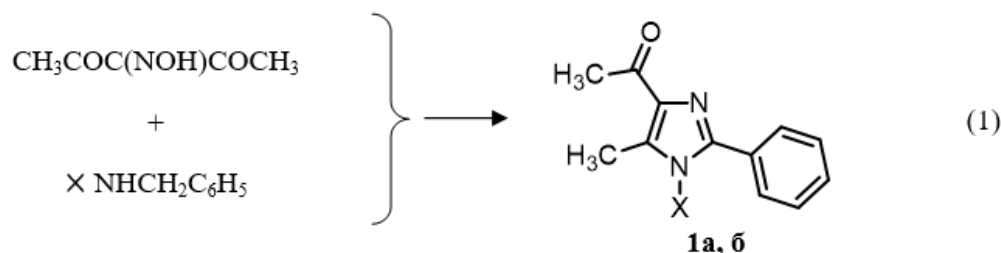
В результате исследования влияния композиционной смеси на эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов нами разработан и предложен новый высокооктановый компонент автобензинов (Патент РФ № 2801868).



Состав композиции (Алкилат:МТБЭ:ИБС мас. %):
1 - (50 : 25 : 25); 2 - (70 : 15 : 15);
3 - (МТБЭ : ИБС = 50 : 50)

Рисунок 4 – Зависимость удельной теплоты сгорания от состава композиционных смесей и индивидуальных оксигенатов

3.3. Ацетилимидазолы – новый тип многофункциональных антидетонационных присадок к автомобильным бензинам. В последние годы молекулярный дизайн соединений с заданными свойствами приобрел особое значение. В нефтеперерабатывающей промышленности для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов используется большое количество синтетических присадок к моторным топливам за реализацию тех или иных свойств которых, отвечают определенные функциональные группы в молекуле присадки. Известно, что соединения ряда спиртов, простых и сложных эфиров (оксигенаты) и азотсодержащие соединения увеличивают полноту сгорания топлива и повышают детонационную стойкость бензинов. Поэтому 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 исходя из 3-(гидрокси-имино)пентан-2,4-диона и бензиламина:



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. Например, 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_{ароматич.}), 31.64 (C_{H3}), 27.54 (C_{H3}), 10.64 (C_{H3}). Масс-спектр ИЭ m/z: 214 [M]⁺ (100%), 213 [M–H]⁺ (66.96%), 199 [M–CH₃]⁺ (97.65%). Найдено, %: С 72.87; Н 6.59; N 13.07. С₁₃H₁₄N₂O. Вычислено, %: С 72.61; Н 6.62; N 12.97.

Проведена оценка влияния синтезированных нами имидазолов на эксплуатационные и экологические свойства моторных топлив и их компонентов. В качестве объектов исследования были выбраны базовое топливо (БТ) автобензина марки АИ-92-К5 и высокооктановый компонент – тяжелый риформат (ТР) (табл. 1). Установлено, что синтезированные 4-ацетилимидазолы обладают антидетонационными свойствами, высокими ОЧ смешения (251-361 ед.) на базовом бензине.

Таблица 1 – Углеводородный состав* базового топлива автомобильного бензина марки АИ-92-К5 и тяжелого риформата, мас. %

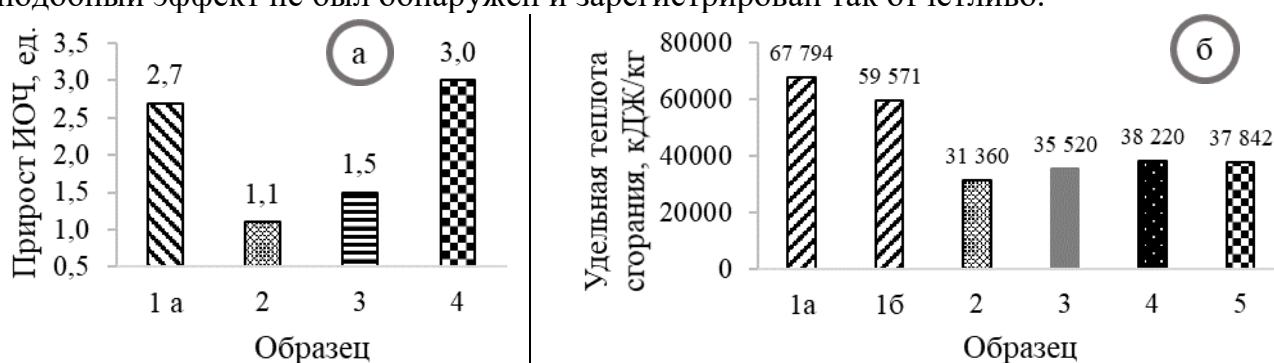
Продукт	н-парафины	изо-парафины	олефины	нафтены	арены	Неидентиф.
БТ	15.85	36.87	0.79	2.98	43.17	0.34
ТР	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	0.25

Примечание: БТ – базовое топливо, ТР – тяжелый риформат;

*- углеводородный состав определен методом капиллярной газовой хроматографии.

Сочетание в молекулах синтезированных соединений карбонильной группы и азотсодержащего гетероцикла позволило предположить наличие внутримолекуляр-

ного синергетического эффекта оксигенатной и азотсодержащей функций. Действительно, добавление 2.0 мас. % соединения 1а в базовую основу бензина АИ-92-К5 обеспечивает прирост ИОЧ на 2.7 ед., что значительно превышает результаты при использовании в качестве добавки ацетона, пиперидина и сравнимо с результатом действия N-метиланилина (рис. 5 а). Для синтезированных гетероциклов 1 а, б была рассчитана удельная теплота сгорания и проведено сравнение данной технической характеристики с таковой для известных присадок, ряда оксигенатов (рис. 5 (б) 2, 3, 4) и N-метиланилина (рис. 5 (б) 5). Установлено, что расчетная теплота сгорания 4-ацетилимидазолов 1 а, б почти в два раза больше (рис. 5 (б) 1а, 1б), чем у оксигенатов и N-метиланилина. Высокие физико-химические свойства синтезированных 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.



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

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

Рисунок 5 – Прирост исследовательского октанового числа (а) и удельной теплоты сгорания (б) соединений, применяемых в качестве октанповышающих присадок в моторные топлива

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 ед. Однако, для выпуска автомобильного бензина марки АИ-100- К5 необходим тяжелый риформат с ИОЧ не менее 99.5 ед. Нами установлено, что добавка к тяжелому риформату соединений 1 а, б в количестве 0.15 мас. % обеспечивает высокий прирост ИОЧ до 1.5 ед. (табл. 2), позволяя получить тяжелый риформат заданного качества, использование которого при компаундировании моторных топлив дает возможность производить автобензин марки АИ-100-К5.

Таблица 2 – Октановые числа* тяжелого риформата при вовлечении 4-ацетилимидазолов (1 а, б) в количестве 0.15 мас. %

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

Примечание: *Представленные в табл. 2 значения октановых чисел получены по результатам трех измерений; 1а - 1,5-диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол; 1б - 5-метил-2-фенил-1Н-4-ацетил-имидазол; ИОЧ – исследовательское октановое число.

Таким образом, установлено, что синтезированные 4-ацетилимидазолы 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 на рынке автобензинов появился новый высокооктановый продукт АИ-100-К5, обладающий отличными эксплуатационными свойствами и позволяющий найти компромисс между снижением расхода топлива, сокращением вредных выбросов в атмосферу и сохранением мощности двигателей. Это определяет заинтересованность производителей и потребителей в этом виде топлива. Вместе с тем сырьевая база бензина АИ-100-К5 крайне ограничена, а на многих НПЗ вообще отсутствует. Тяжелая фракция катализата риформинга, являющаяся основным компонентом при производстве высокооктановых бензинов, имеет фактические значения ИОЧ / МОЧ = 97.2 / 87.1. Для формирования рецептуры бензина АИ-100-К5 вовлекаемый тяжелый риформат должен иметь показатель ИОЧ / МОЧ равный 99.5 / 89.5. Нами предложено скорректировать данный показатель за счет оптимизации технологического режима процесса каталитического риформинга.

Определена зависимость выхода продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы риформинга в диапазоне 480 - 500°C (рис. 6 а) и от отбора бензолсодержащей фракции (5 до 12 мас. %) (рис. 6 б).

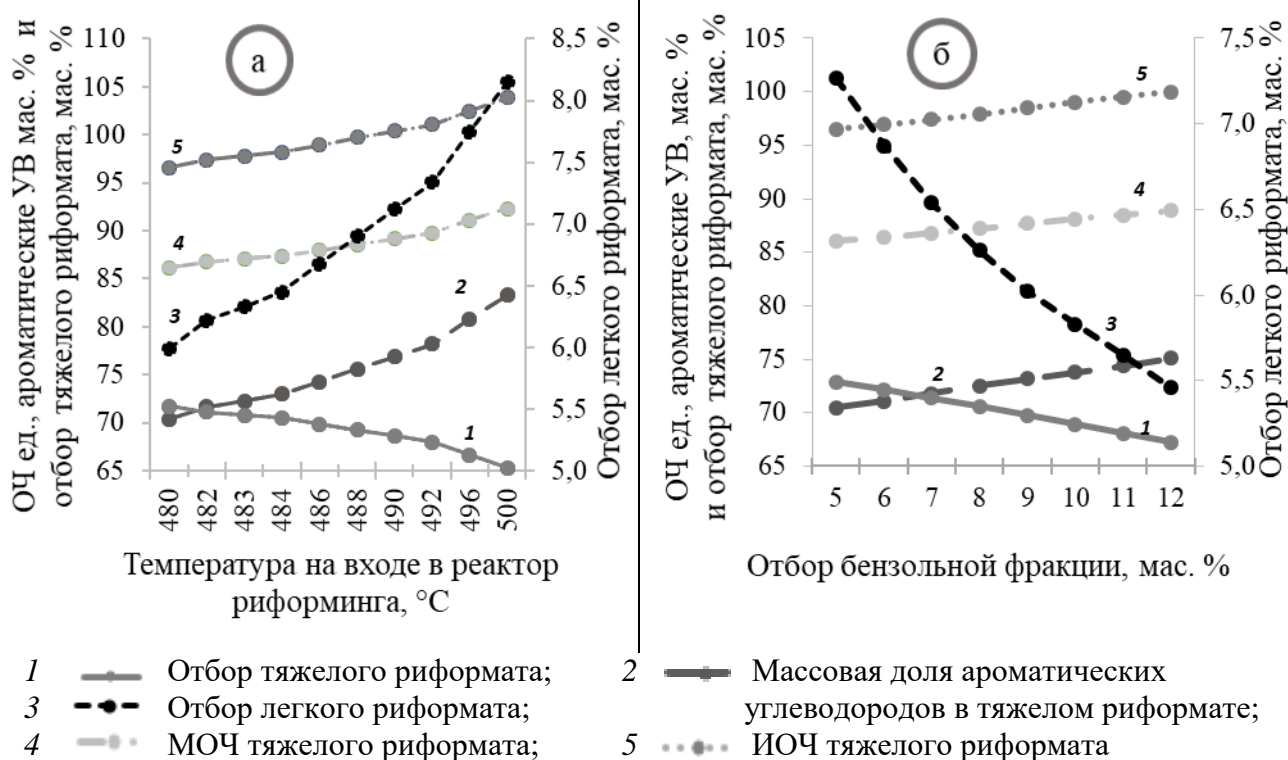


Рисунок 6 – Зависимость отборов продуктов блока риформинга и их качественных показателей от температуры на входе в реакторы риформинга (а) и от изменения отбора бензольной фракции (б)

Установлено, что с повышением температуры процесса выход тяжелого риформата снижается (рис. 6 (а) 1), а отбор легкого риформата увеличивается (рис. 6 (а) 3). При этом возрастает массовая доля ароматических углеводородов (в том числе бензола) в тяжелом риформате (рис. 6 (а) 2), и, как следствие увеличивается его октановое число (рис. 6 (а) 4, 5). На первом этапе оптимизации процесса, на основании требований по минимизации энергозатрат, а также норм по содержанию ароматических угле-

водородов в товарных бензинах (≤ 35.0 об. %) с помощью расчетов математического моделирования предложено повысить температуру на входе в реактор до 483°C . Это позволит увеличить октановое число тяжелого риформата. Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению массовой доли ароматических углеводородов в тяжелом риформате (с 72.3 до 83.3 мас. % рис. 6а), что чревато несоответствием по качеству бензина АИ-100-К5. На втором этапе оптимизации установлено, что увеличение отбора бензольной фракции позволяет снизить выход легкого риформата (рис. 6 (б) 3), повысить значение октанового числа на 1.9 ед. (рис. 6 (б) 4, 5) и снизить массовую долю бензола в тяжелом риформате до 1.5 мас.%. Предложено увеличить отбор бензольной 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. 7).

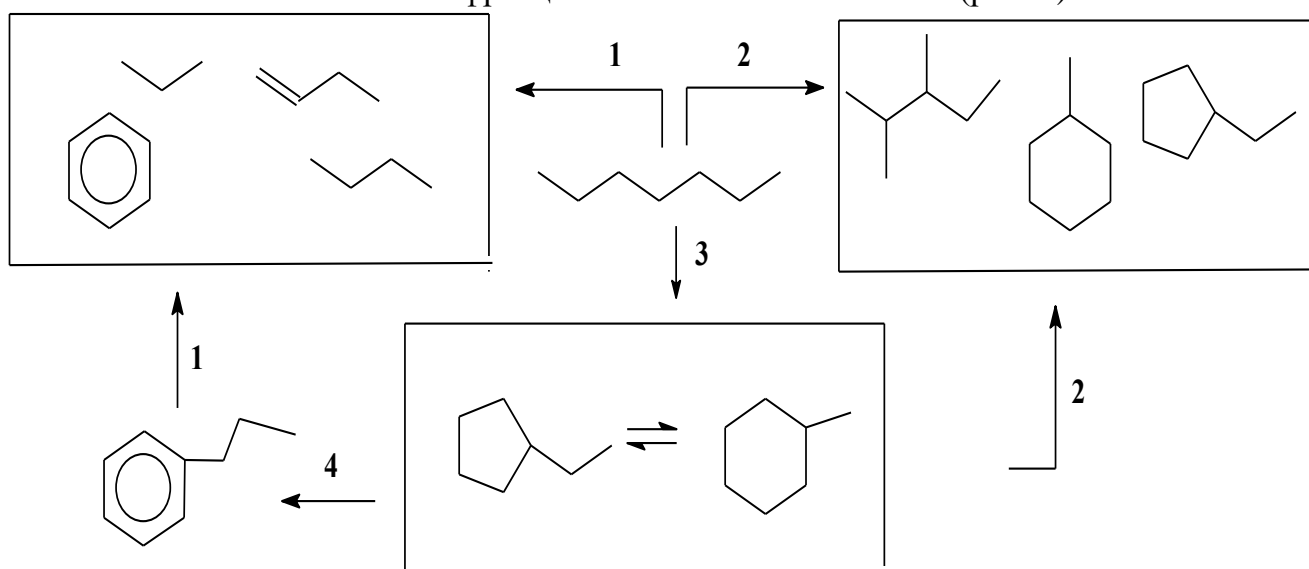


Рисунок 7 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе риформинга при повышении температуры на входе в реакторы

С увеличением температуры процесса риформинга преимущественно протекают реакции дегидроциклизации алканов (рис. 7, направление 3), изомеризации алифатических и циклических алканов (рис. 7, направление 2) и дегидрирования циклогексанов (рис. 7, 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. 7, направление 1). Тяжелые ароматические углеводороды формируют высококипящую фракцию катализата, в то время как низкокипящая фракция будет обогащаться легкими и газообразными алканами.

Нами был смоделирован оптимальный состав автобензина АИ-100-К5 с вовлечением нового компонента (36.3 %) и наработана опытно-промышленная партия, изучены ее физико-химические и эксплуатационные характеристики, проведены квалификационные и моторно-стендовые испытания (табл. 3). Показано (табл. 3), что опытно-промышленная партия топлива, включающая в свой состав тяжелый риформат с улучшенной детонационной стойкостью, полностью соответствует нормативным требованиям и нормам квалификационных испытаний, установленным для эксплуатационных свойств высокооктанового автобензина АИ-100-К5.

Таблица 3 – Результаты квалификационных испытаний опытно-промышленной партии автомобильного бензина марки АИ-100-К5 при вовлечении нового многофункционального компонента – тяжелого риформата

Наименование показателя	Норма	Результат испытаний	Метод испытания
Октановое число по исследовательскому методу, не менее	100.0	100.7	ГОСТ 8226
Октановое число по моторному методу, не менее	90.0	90.0	ГОСТ 511
Коэффициент распределения детонационной стойкости по фракциям (КРДС): не менее	0.78	0.96	ГОСТ 26370
Содержание механических примесей, мас. %, не более	0.005	0.00001	ГОСТ 10577
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
Концентрация фактических смол (непромытых растворителем), мг/100 см ³ бензина, не более	30	1	ГОСТ 1567
Химическая стабильность: сумма продуктов окисления, мг/100 см ³ бензина, не более	100	8	ГОСТ 22054
Окислительная стабильность: концентрация потенциальных смол, мг на 100 см ³ бензина, не более	30	2	ГОСТ 33300
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ бензина, не более	0.8	отсутствие	ГОСТ 5985
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	41.0	43.0	ГОСТ 21261

Таким образом, получен 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. Предложенная нами для производства тяжелого риформата оптимизация технологии риформинга, заключающаяся в повышении температуры на входе в реакторы до 483°С и увеличении отбора бензольной фракции катализата с 9 - 10 до 12 %, носит общий характер, может быть внедрена на всех НПП, реализующих вторичные процессы нефтепереработки.

3.5. Новый подход к определению октанового числа смешения низкокипящих компонентов автомобильных бензинов. В последние годы низкокипящие побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии (легколетучие вещества с высоким давлением паров и низкой температурой кипения) широко используются в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив, это позволяет снизить количество вовлекаемых в бензины дорогостоящих высокооктановых компонентов. Вместе с тем, применение в компаундировании низкокипящих компонентов (НК) имеет ряд ограничений, вызванных невозможностью определения инструментальными методами октанового числа смешения (ОЧсм) для НК.

Для исследования были выбраны низкокипящие компоненты: фракция рафината углеводородов C₄ (PC₄) производства метил-трет-бутилового эфира, состоящая

преимущественно из бутанов и бутиленов и фракция пентан-амиленовая (ПАФ) газодифракционирующей установки, состоящая преимущественно из углеводородов изостроения С₅. Октановое число (ОЧ) для НК определяется обычно расчетным путем по углеводородному составу и позволяет получить только величину октанового числа по исследовательскому методу (табл.4), использование значений которых, приводит к расхождению между прогнозируемыми и фактическими значениями ОЧ продукта и, как следствие, к завышенному вложению этих компонентов в топливо.

Таблица 4 – 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; ПАФ - пентан-амиленовая фракция.

Нами предложен и запатентован метод определения октанового числа смешения низкокипящих компонентов автобензинов, позволяющий учесть нелинейную корреляцию ОЧ 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:

$$ОЧ_{см} = \frac{ОЧ_{БК(БТ)+НК} - ОЧ_{БК(БТ)} \cdot \omega_{БК}}{\omega_{НК}}$$

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 метода была доказана экспериментально при вовлечении низкокипящих компонентов в четыре базовые компонента товарных бензинов различного углеводородного состава и отличающиеся значениями октанового числа по исследовательскому и моторному методам (рис. 8).

В качестве БК были исследованы основные компоненты автобензинов доля вовлечения которых (D) в товарный бензин D ≥ 20 мас. %: БК 1 - легкая фракция бензина каталитического крекинга

(НК-130°С), D (АИ-92-К2) ≥ 60 мас. %; БК 2 - тяжелая фракция бензина каталитического крекинга (130°С-КК), D (АИ- 92-К2) ≥ 20 мас. %; БК 3 - изомеризат, D (АИ-92-К5, АИ-95-К5 и АИ-98-К5) ≥ 30 мас. %; БК 4 - тяжелый риформат, D (АИ-92-К5, АИ-95-К5 и АИ-98-К5) ≥ 50 мас. %. Для базовых компонентов БК1-4 определили значения ИОЧ, МОЧ и углеводородный состав (рис. 8), который находится в полном соответствии с химией технологических процессов, применяемых для их получения.

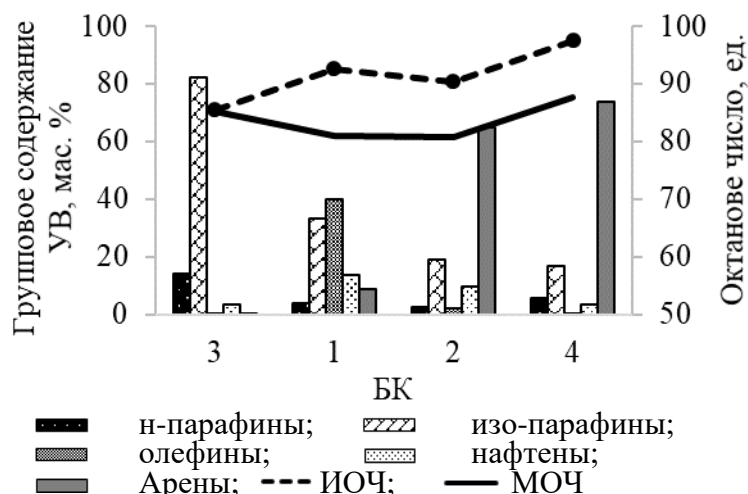


Рисунок 8 – Углеводородный (УВ) состав и значение ОЧ базовых компонентов БК (1-4)

Установлено, что значение октанового числа смешения для низкокипящих компонентов зависит от углеводородного состава базового компонента: максимальное исследовательское октановое число смешения наблюдается в базовом компоненте, содержащем изопарафины (БК-3); с увеличением доли ароматических углеводородов ИОЧсм увеличивается незначительно (БК-2, БК-4); наименьшее исследовательское октановое число смешения наблюдается в базовом компоненте, в составе которого снижено содержание изопарафинов и ароматических углеводородов (БК-1). В то время как исследовательское октановое число низкокипящих компонентов, рассчитанное по углеводородному составу, одинаково для всех базовых компонентов и значительно отличается от экспериментально полученных октановых чисел смешения. Получено моторное октановое число смешения, определение которого для низкокипящих компонентов ранее было невозможным (рис. 9).

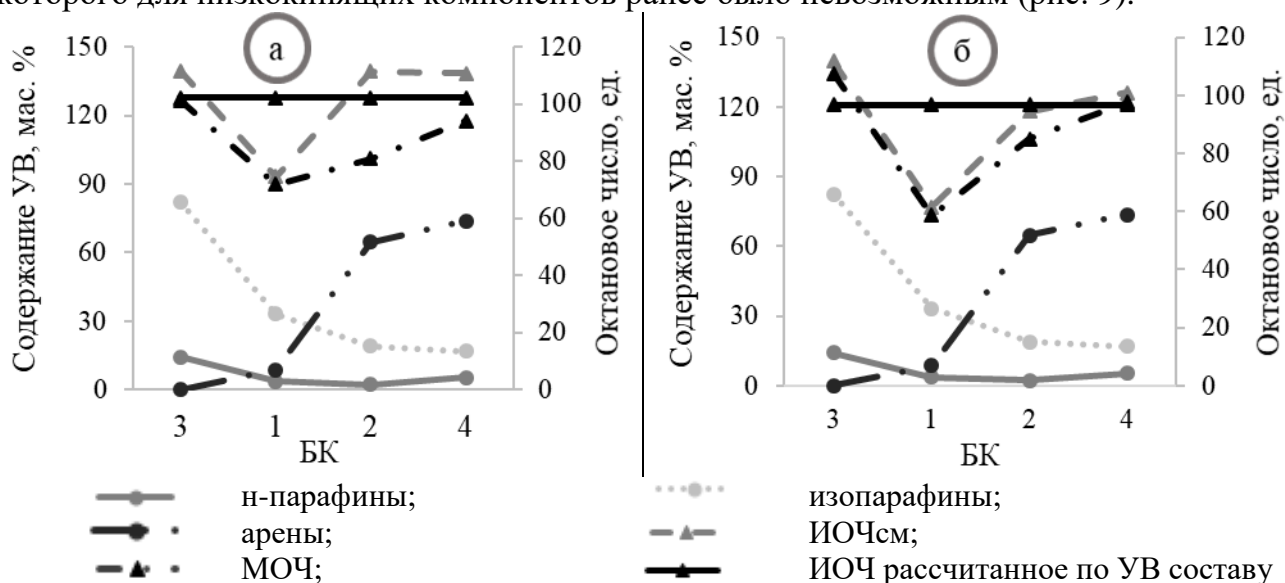


Рисунок 9 – Октановые числа смешения для НК, полученные при вовлечении в различные БК: (а) – для фракции рафината углеводородов C_4 , (б) – для пентан-амиленовой фракции

Применение разработанного метода определения ОЧ смешения низкокипящих компонентов моторных топлив позволило повысить точность прогнозирования рецептур товарных бензинов различных марок и снизить запас по качеству при вовлечении низкокипящих компонентов в автобензины. Из рецептуры 92 бензина класса К2 был исключен дорогостоящий высокооктановый компонент МТБЭ. Для 92 бензина класса К5 по показателю МОЧ запас качества снизился на 1.3.

3.6. Трансформация антиокислительных присадок и топливно-дисперсной системы в процессе совместного хранения. Химическая стабильность является одним из важных эксплуатационных свойств топлив. Решение этой проблемы – применение антиокислительных присадок (АОП). Обычно при вовлечении АОП стабильность и ее мера - индукционный период (ИП) автобензинов увеличиваются. Однако до настоящего времени сведения о механизме действия АОП на топливно-дисперсную систему (ТДС) носят эмпирический характер и не подтверждаются экспериментальными исследованиями.

На примере бензина каталитического крекинга (БКК) и АОП - Агидол-1 [4-метил-2,6-ди(*трет*-бутил)фенол] нами изучены превращения, происходящие с компонентами ТДС в процессе хранения. Добавление в БКК присадки Агидол-1 в количестве 100 ppm позволило повысить стабильность бензина, в частности увеличить его ИП с 745 мин до 1045 мин, что подтверждает эффективность действия АОП. Методом ГЖХ (ASTM D 6730) нами установлено, что при хранении образцов БКК с добавкой

Агидола - 1 происходит изменение углеводородного состава бензина. Нами обнаружена зависимость между строением входящих в состав топлива олефинов и их стабильностью: олефины с четырьмя атомами углерода более способны к смолообразованию (рис. 10 а), чем олефины C_5 (рис. 10 б).

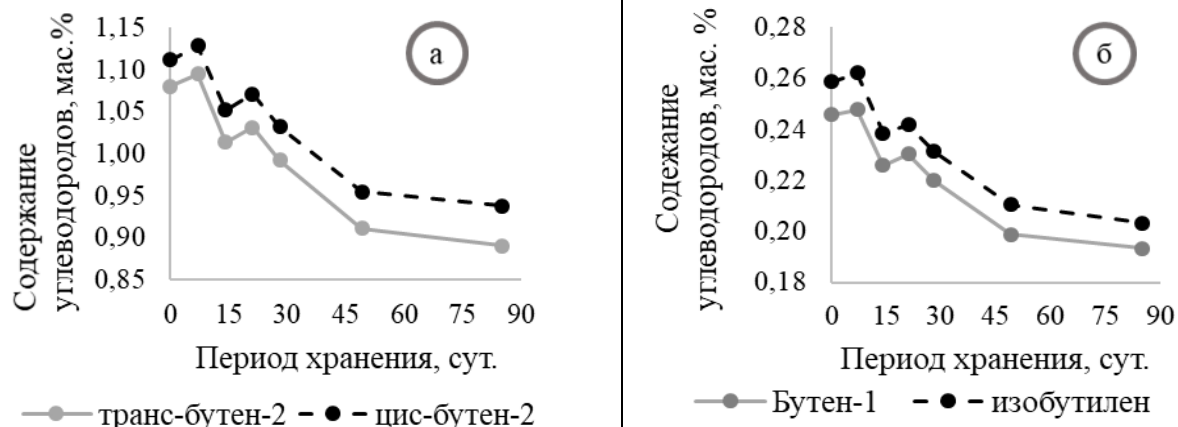


Рисунок 10 – Изменение содержания индивидуальных олефиновых углеводородов в образце БКК+АОП при его хранении

Дегидроциклизация олефинов C_5 , а также алканов приводит к росту содержания ароматических углеводородов в образцах на 0.8 мас. % – это перициклический процесс, а не радикальный, поэтому не ингибируется АОП (рис. 11).

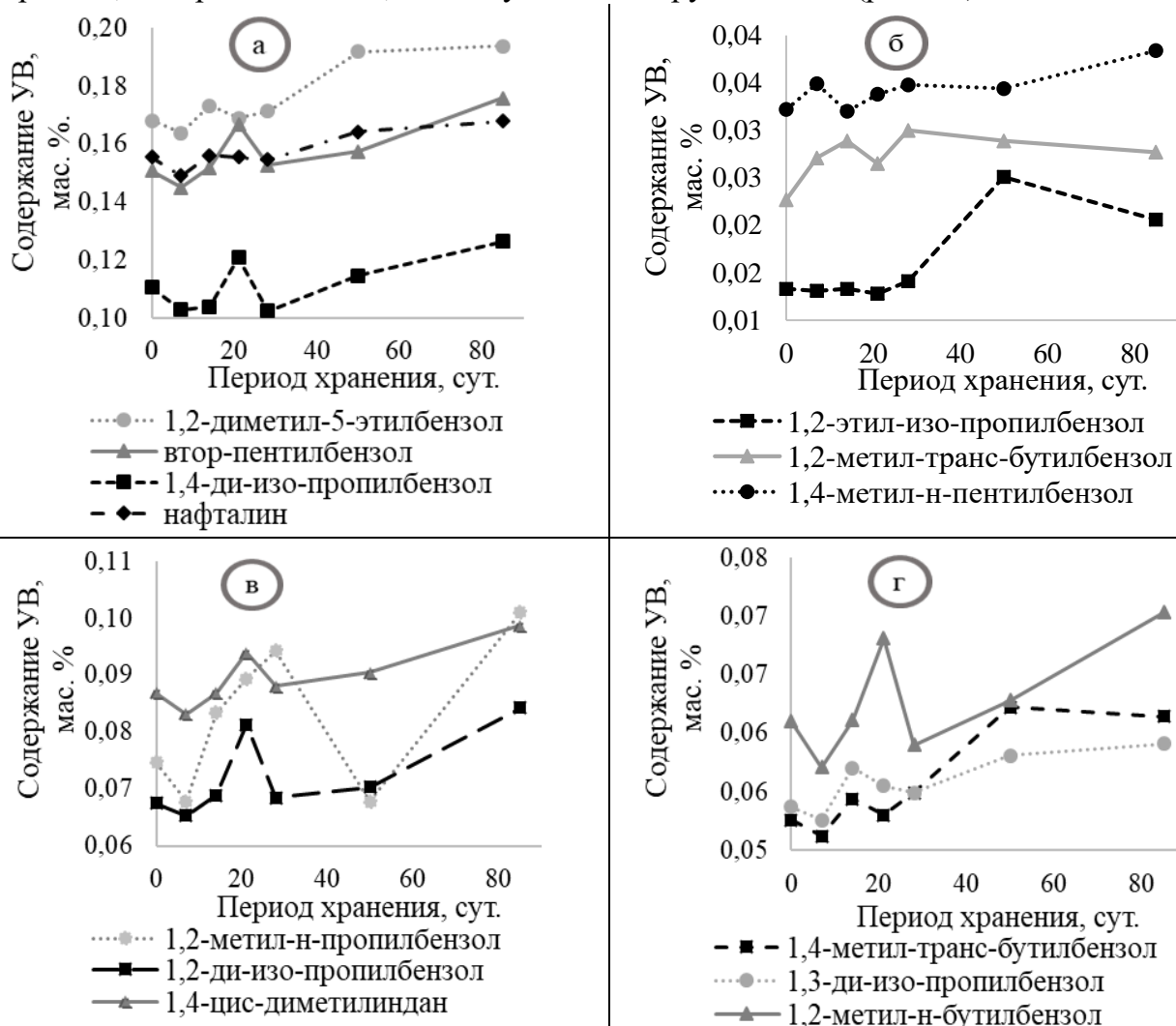


Рисунок 11 – Изменение содержания индивидуальных ароматических углеводородов (УВ) в образце БКК+АОП при его хранении

Подтверждением является прирост (от 10 до 54 отн. %) содержания алкилбензолов (рис. 11, а-з). При этом, на примере нафталина зафиксировано увеличение концентрации в образцах при хранении конденсированных ароматических структур (рис. 11, а). Следует отметить, что при более длительном хранении содержание ароматических углеводородов может снижаться за счет ее превращения в аддукты конденсации и уплотнения.

Методом ИК-спектроскопии нами впервые зафиксировано образование межмолекулярных водородных связей между гидроксильной группой антиокислительной присадки - Агидол-1 и углеводородами нефтепродукта.

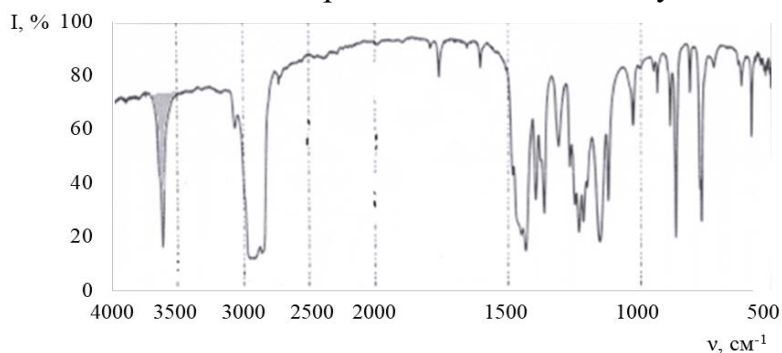


Рисунок 12 – ИК-спектр АОП - Агидол-1 [4-метил -2,6-ди(*трет*-бутил)фенол] в растворе CCl_4

Объемные *трет*-бутильные заместители в молекуле Агидола экранируют ОН-группу и препятствуют образованию водородных связей между одноименными молекулами, с другой стороны выводят фенольный гидроксил из сопряжения с бензольным кольцом, снижая кислотность ОН-группы. Поэтому, межмолекулярные водородные связи в чистом Агидоле-1 (в растворе четыреххлористого углерода) не образуются, и в ИК-спектре наблюдается только характеристическая полоса ОН-группы мономера при 3650 cm^{-1} (рис. 12). Иная картина наблюдается при вовлечении Агидола-1 в топливно-дисперсную систему бензина. Обнаружено, что в ИК-спектрах растворов Агидол-1 в бензине поставленных на хранение, наблюдается появление низкочастотных полос поглощения (рис. 13), отсутствующих как в исходных Агидоле-1 и бензине каталитического крекинга (БКК), так и в образце БКК+АОП в момент приготовления. Интенсивность этих полос увеличивается со временем, а интенсивность полосы поглощения ОН-группы чистого Агидола-1 (3650 cm^{-1}) снижается. Появившиеся при хранении в ИК-спектрах образцов БКК+АОП полосы поглощения при 3625 и 3550 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям ОН-группы молекулы Агидола-1, вступившей в межмолекулярные связи (и в первую очередь водородные) (рис. 13).

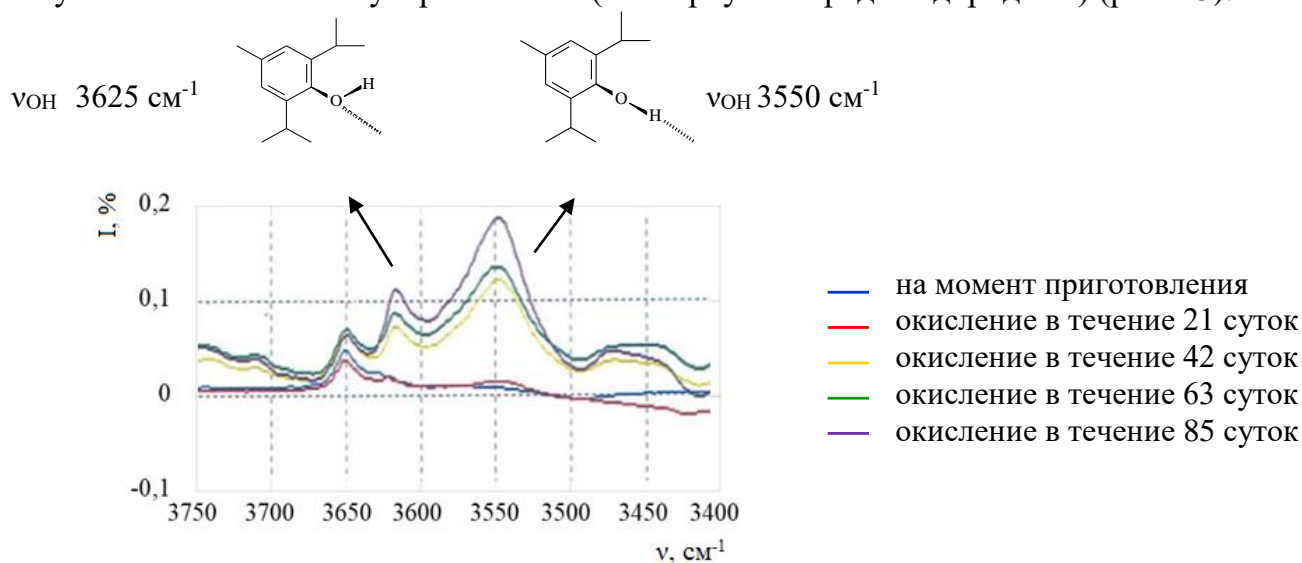


Рисунок 13 – ИК-спектры (в области $4000\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$) образцов БКК+АОП при хранении

Способность молекулы АОП выступать в качестве донора водорода объясняет его действие как ингибитора радикальных процессов. А в качестве акцепторов в топливно-дисперсной системе могут служить π -электроны ароматического кольца или олефиновой двойной связи.

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.

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 °С 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°С, 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 ≈ 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 МОЧсм и более точные ИОЧсм для низкокипящих компонентов, что привело к оптимизации рецептур бензинов, и снижению запаса по качеству при вовлечении низкокипящих компонентов в топлива.

7. Установлено, что ОЧсм низкокипящих компонентов зависит от углеводородного состава базового топлива: преобладание изопарафинов (до 82 %) и ароматических углеводородов (65 - 74 %) в топливе приводит к высоким значениям ОЧсм (ОЧсм_{РС4} - 111.5, ОЧсм_{ПАФ} - 111.7), в то время как наличие в нем до 40 % олефинов приводит к более низким значениям ОЧсм низкокипящих компонентов (ОЧсм_{РС4} - 74.5, ОЧсм_{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 С₄ легко олигомеризуются, дегидроциклизация олефинов с большим 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 по подготовке специалистов по направлению «Химическая технология».

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Ганина, А.А. Влияние двухкомпонентных смесей простых эфиров и спиртов на эксплуатационные свойства автомобильных бензинов / А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова, Е.Б. Ковалева, Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 4. – С. 364-373.

2. Ковалева, Е.Б. Улучшение эксплуатационных свойств автобензинов за счет оптимизации коэффициента распределения детонационной стойкости / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова, А.А. Ганина, Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, Т.Н. Гершпигель, Д.А. Олейник // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13. – № 1. – С.133-141.

3. Ковалева, Е.Б. Новый подход к определению октанового числа смешения газообразных компонентов автомобильных бензинов / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова, А.А. Ганина, И.Е. Кузора, В.А. Сергеев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. – № 7. – С.14-20.

4. Ковалева, Е.Б. Оптимизация технологии каталитического риформинга с целью получения бензина марки АИ-100-К5 / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова, А.А. Ганина, Ж.Н. Артемьева, И.Е. Кузора, Т.Н. Гершпигель, М.В. Коваленко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – Т.32. – № 1. – С.52-60.

5. Ковалева, Е.Б. 4-ацетилимидазолы – новый тип полифункциональных антидетонационных присадок к моторным топливам / Е.Б. Ковалева, С. Г. Дьячкова, А.А. Ганина, А.Г. Львов, А.В. Степанов // Нефтехимия. – 2024. – Т.64. – № 2. – С.175 - 180.
6. Дьячкова, С.Г. Трансформация антиокислительных присадок и топливно-дисперсной системы в процессе совместного хранения / С.Г. Дьячкова, Е.Б. Ковалева, Ж.Н. Артемьева, О.В. Старикова, О.Ю. Мозилина // Журнал Технология нефти и газа – принята к печати 2024, регистрационный номер № 645_24.
7. Патент РФ № 2793147, Российская Федерация. Способ определения октановых чисел смешения газообразных компонентов автобензинов / Ковалева Е.Б., Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н., Гершпигель Т.Н. – № 2021124081; Заявл. 11.08.2021; Оpubл. 29.03.2023, Бюл. № 10.
8. Патент РФ № 2801868, Российская Федерация. Высокооктановый кислородсодержащий компонент к автомобильному бензину / Зеленский К.В., Кузора И.Е., Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н., Ковалева Е.Б., Гершпигель Т.Н., Седлов Д.Н. – № 2022115263; Заявл. 06.06.2022; Оpubл. 17.08.23, Бюл. № 23.
9. Ганина, А.А., Вовлечение в топливные композиции побочных продуктов производства бутиловых спиртов / А.А. Ганина, Е.Б. Ковалева, Е.О. Рудомилова, С.Г. Дьячкова // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов. Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2020. – С. 146-147.
10. Ковалева, Е.Б. Автомобильный бензин высокооктановый / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова, А.А. Ганина, Д.А. Олейник, // Материалы V Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения». – 2021. – Т. 2. – С. 80-81.
11. Ковалева, Е.Б. Вовлечение низкокипящих компонентов в товарные автомобильные бензины / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова // Материалы XXII Международной научной-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнева, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. – 2021. – С. 54-55.
12. Диденко, А.Ф. Изменение бензиновой фракции замедленного коксования в процессе хранения / А.Ф. Диденко, А.Д. Иванова, Ю.К. Ульянова, Е.Б. Ковалева // Переработка природного и техногенного сырья. Научные труды студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. – 2022. – С.87-91.
13. Ковалева, Е.Б. Многофункциональная композиционная присадка к автомобильным бензинам / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова, С.А. Неврина // Переработка природного и техногенного сырья. Научные труды студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. – 2022. – С. 104-107.
14. Ковалева, Е.Б. Расширение сырьевой базы и технология энерго- и ресурсоэффективных рецептур моторных топлив / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. «Перспективы развития совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств». – 2024. – С. 139-142.
15. Ковалева, Е.Б. Многофункциональные компоненты и присадки к моторным топливам / Е.Б. Ковалева, С.Г. Дьячкова // Материалы XIII Международной конференции «Химия нефти и газа». – 2024. – С. 194-195.