

На правах рукописи

ЛЮ СИНЬЧЖОУ

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКООКТАНОВЫХ  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Специальность 05.17.07- "Химия и технология топлив  
и специальных продуктов"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа-2004

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

**Научный руководитель** доктор технических наук, доцент  
Рахимов Марат Наврузович.

**Научный консультант** доктор технических наук, профессор  
Абдульминев Ким Гимадиевич.

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Доломатов Михаил Юрьевич

кандидат технических наук

Максименко Юрий Михайлович

**Ведущая организация** Башкирский Государственный Университета

Защита состоится «\_\_\_\_\_» марта 2004 года в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 в Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» 2004 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Абдульминев К.Г.

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность проблемы.** Автомобильный транспорт для большинства стран и отдельных регионов является основным источником загрязнения окружающей среды. После запрета применения свинецсодержащих антидетонаторов следующим шагом на пути защиты воздушного бассейна от токсичных соединений в составе выхлопных газов явилось вовлечение в состав автомобильных бензинов высокооктановых кислородсодержащих добавок – оксигенатов (МТБЭ – метилтретбутилового эфира, ЭТБЭ - этилтретбутилового эфира, метанола, этанола и др.). Эти добавки, наряду с повышением октанового числа бензинов, способствуют снижению содержания токсичных углеводородов и монооксида углерода в выхлопных газах.

До недавнего времени МТБЭ считался чуть ли не идеальным оксигенатом, однако после ряда аварий в трубопроводах и подземных хранилищах бензина в штате Калифорния было принято решение о полном отказе от применения МТБЭ в составе бензинов и, в целом, в США в настоящее время наблюдается резкое снижение его производства. При этом наиболее перспективной альтернативой эфирам считаются одноатомные спирты (этанол, метанол).

Безводные спирты при обычных температурах хорошо смешиваются с бензином в любых соотношениях, однако незначительные примеси воды вызывают расслоение смеси. Для предупреждения расслаивания спирто-бензиновых топливных композиций (СБТК) в их состав вводят специальные стабилизаторы – соразтворители. В настоящее время одним из основных факторов, сдерживающих широкое применение данных композиций, является дефицит эффективных соразтворителей.

Таким образом, проблема создания эффективных СБТК, удовлетворяющих требованиям современных стандартов, является одной из актуальных задач отрасли.

**Цель работы.** Целью настоящей работы является повышение эффективности применения этанол-бензиновых топливных композиций с

учетом химического состава бензина, а также разработка новых кислородсодержащих высокооктановых топливных композиций.

Для достижения поставленной цели решался ряд научных и технических задач, из которых наиболее важными являлись следующие:

1 Исследование фазовой совместимости этанол-бензиновых смесей с учетом углеводородного состава базового бензина с целью повышения эффективности применения соразтворителей.

2 Исследование новых органических соразтворителей этанол-бензиновых смесей.

3 Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств полученных кислородсодержащих топливных композиций.

4 Разработка новых кислородсодержащих топливных композиций, содержащих побочные продукты нефтехимии.

5 Определение технико-экономических показателей и экологических характеристик автомобильного двигателя при работе на разработанных кислородсодержащих топливных композициях.

6 Разработка нормативно-технической документации для организации промышленного производства кислородсодержащих топливных композиций.

**Научная новизна.** Изучена и систематизирована фазовая стабильность наиболее распространенных высокооктановых компонентов товарных бензинов с этанолом. Показано, что среди высокооктановых компонентов товарных бензинов максимальную стабильность с этанолом проявляет риформат.

Получены зависимости фазовой стабильности риформат-этанольных смесей от типа и концентрации ароматических углеводородов при различных соотношениях исходной смеси. Установлено, что с увеличением числа заместителей в ароматическом кольце фазовая стабильность смеси падает.

Предложены новые соразтворители этанол-бензиновых смесей на основе побочных продуктов процессов производства 2-этилгексанола и гидроформилирования пропилена.

**Практическая значимость.** Показано, что дифференцированный подход к подбору соразтворителя для спиртобензиновых смесей (СБС) с учетом происхождения (соответственно группового химического состава) базового бензина позволяет существенно снизить удельный расход соразтворителя.

Предложены доступные стабилизаторы СБТК на основе побочных продуктов нефтехимии.

Разработаны перспективные для промышленного внедрения кислородсодержащие высокооктановые компоненты товарных бензинов.

Разработана нормативно-техническая документация для производства кислородсодержащих высокооктановых товарных бензинов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 3 статьи, тезисы восьми докладов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены на научных конференциях, в том числе на научно-практической конференции "Промышленная экология : проблемы и перспективы" (Уфа, 2001); III Конгрессе нефтегазопромышленников России (Уфа, 2001); межотраслевой научно-практической конференции "Проблемы совершенствования дополнительного профессионального и социогуманитарного образования специалистов топливно-энергетического комплекса" (Уфа, 2001); 53-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Нефтяные топлива и экология" (Уфа, 2002); 54-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Нефтяные топлива и экология" (Уфа, 2003); IV Конгрессе нефтегазопромышленников России (Уфа, 2003).

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 117 страницах и содержит 24 рисунка и 22 таблицы.

## Содержание работы

**Глава первая.** Глава посвящена аналитическому обзору проблемы применения кислородсодержащих соединений в качестве высокооктановых компонентов топлив. Рассмотрены наиболее распространенные процессы производства высокооктановых бензинов (риформинг, каталитический крекинг), которые практически определяют основные свойства товарных бензинов большинства стран мира. Особое внимание уделено групповому углеводородному составу бензинов данных процессов и перспективам их развития.

В связи с наблюдающейся в последнее время тенденцией снижения применения МТБЭ в составе реформулированных бензинов большое внимание уделяется вопросам производства и применения этанола в составе товарных бензинов. Этанол лишен недостатков, присущих МТБЭ, и характеризуется меньшей токсичностью. Мощность его производства только в США составляет более 6,5 млн т/г., в том числе около 5 млн т/г. относится к топливному этанолу. По прогнозам производство последнего в США к 2005 г. возрастет в два раза.

Безводный этанол при обычной температуре смешивается с бензином в любых соотношениях, однако даже незначительные примеси воды вызывают расслоение смеси. Для предупреждения расслаивания СБТК в их состав вводят специальные стабилизаторы - сорастворители.

Чем выше стабильность исходной спиртобензиновой смеси (СБС), тем ниже, при прочих равных условиях, расход сорастворителя. Однако, несмотря на многолетние исследования и определенный опыт применения этанола в составе автомобильных бензинов в отдельных странах, в литературе мало внимания уделяется вопросам, посвященным стабильности этанол-бензиновых смесей с учетом группового химического состава бензина. Отсутствие доступных и дешевых сорастворителей для таких смесей является одним из основных факторов, сдерживающих их производство и применение.

В конце главы сформулированы цель и задачи исследований.

**Глава вторая.** В данной главе описаны объекты и методы исследований.

В качестве объектов исследований были выбраны риформат установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 НПЗ ОАО "САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ" и бензин каталитического крекинга с установок 42-103 НПЗ ОАО "САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ" и комплекса Г-43-107 ОАО "Уфимский НПЗ", технический этанол (концентрация этанола 94 %), товарные бензины марок А-76, АИ-92, АИ-95, а также различные индивидуальные кислородсодержащие соединения и побочные продукты процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола, свойства которых приведены в таблице 1.

Таблица 1—Состав и свойства типичных проб побочных продуктов нефтехимии

Наименование показателя	Спирто-эфирная смесь (СЭС)	Кубовый остаток (КОБС)	Средний дистиллят	Эфирная головка
1 Содержание, массовая доля, %				
∑компонентов до спиртов C <sub>4</sub>	1,76	0,08	1,48	4,62
∑компонентов спиртов C <sub>4</sub>	15,57	1,47	15,00	90,26
∑компонентов до спиртов C <sub>8</sub>	45,00	4,00	13,10	1,70
∑компонентов спиртов C <sub>8</sub>	30,49	77,96	53,24	0,60
в том числе				
2-этилгексанол	5,70	71,27	17,17	0,24
∑компонентов выше спиртов C <sub>8</sub>	4,20	15,07	16,61	0,18
H <sub>2</sub> O	2,07	0,52	0,26	2,58
2 Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	806	816	808	801
3 Фракционный состав: °С				
- температура начала перегонки	106	165	105	100
- 10 % перегоняется при температуре	131	172	142	106
- 50 % перегоняется при температуре	150	184	169	112
- 90 % перегоняется при температуре	176	195	185	118
- температура конца кипения (98%)	200	200	197	125
4 Октановое число (ММ)	80,7	78,5	80,2	86,5

Фазовую стабильность СБТК исследовали по стандартной методике определения температуры помутнения топлив.

Индивидуальный углеводородный состав риформата, состава кислородсодержащих добавок и этанола определили хроматографически.

**Глава третья.** Исследование фазовой стабильности наиболее распространенных высокооктановых компонентов товарных бензинов с этанолом.

В данной главе приведены результаты исследования фазовой стабильности наиболее распространенных высокооктановых компонентов товарных бензинов (риформата и бензина каталитического крекинга) с этанолом. Представлены полученные данные зависимости фазовой стабильности этанол-бензиновой смеси (ЭБС) от концентрации отдельных углеводородов и соразтворителей на основе различных классов кислородсодержащих соединений и побочных продуктов нефтехимии.

Наиболее распространенными компонентами товарных бензинов для многих стран является риформат. Его доля в общем бензиновом фонде России, например, составляет более 54 %, а на отдельных нефтеперерабатывающих заводах более 70 %. Поэтому исследования были начаты с изучения фазовой стабильности риформат-этанольных смесей.

Первым необходимым условием применения СБС в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания является её гомогенность, которая обеспечивает работу двигателя без его реконструкции.

На рисунке 1 показана зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации этанола в бензине. Как следует из рисунка 1, с повышением содержания этанола с 1 до 3 % стабильность смеси снижается, а при дальнейшем повышении концентрации этанола наоборот возрастает.

Как известно, в составе риформатов преобладают ароматические углеводороды. Поэтому практический интерес представляет изучение влияния концентрации индивидуальных ароматических углеводородов на стабильность риформат-этанольных смесей. Углеводородные компоненты бензина являются неполярными соединениями и растворяются в полярных растворителях в результате взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями молекул углеводорода или через образование слабых водородных связей. Индуцированный диполь в нейтральных молекулах углеводородов возрастает с увеличением силы поля молекул растворителя (его

дипольного момента) и поляризуемости молекул углеводородов, т.е. их способности деформироваться под действием внешнего силового поля. Среди составных частей риформата наибольшим значением поляризуемости обладают ароматические углеводороды, за ними следуют нафтеновые и парафиновые углеводороды.

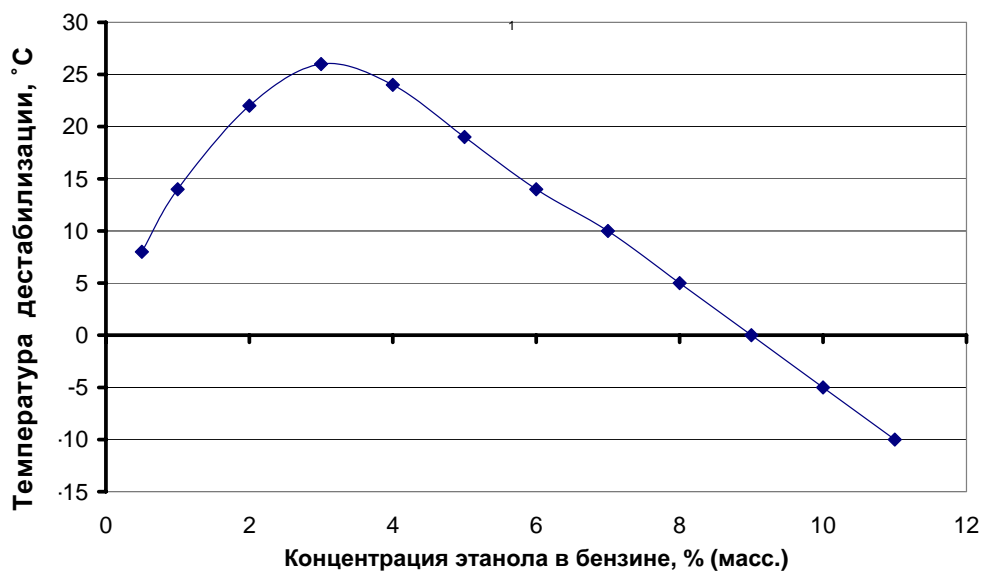


Рисунок 1—Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации этанола

Стабилизирующий эффект ароматических углеводородов наглядно иллюстрирует рисунок 2. В риформат-этанольную смесь с объемным соотношением 90:10 добавляли различные ароматические углеводороды в количестве 10-40 % (об.) и определяли температуру дестабилизации смеси. Как следует из рисунка 2, среди исследованных углеводородов максимальный стабилизирующий эффект проявляет бензол, а минимальный - пара-ксилол.

На рисунке 3 показаны зависимости температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от общего содержания ароматических углеводородов в бензине при различных соотношениях риформат-этанол. Концентрацию ароматических углеводородов в смеси регулировали путем добавления в бензин изооктана. В исследованном интервале с уменьшением концентрации этанола в составе риформат-этанольной смеси концентрация ароматических углеводородов в бензине, необходимая для стабилизации смеси при данной температуре, должна повышаться. Если для смеси риформат :

этанол с объемным соотношением 90:10 для стабилизации при 20 °С необходимо 29 % (об.) ароматических углеводородов, то для смеси 93:7 их концентрация в бензине должна достигнуть 52,5 % (об.).

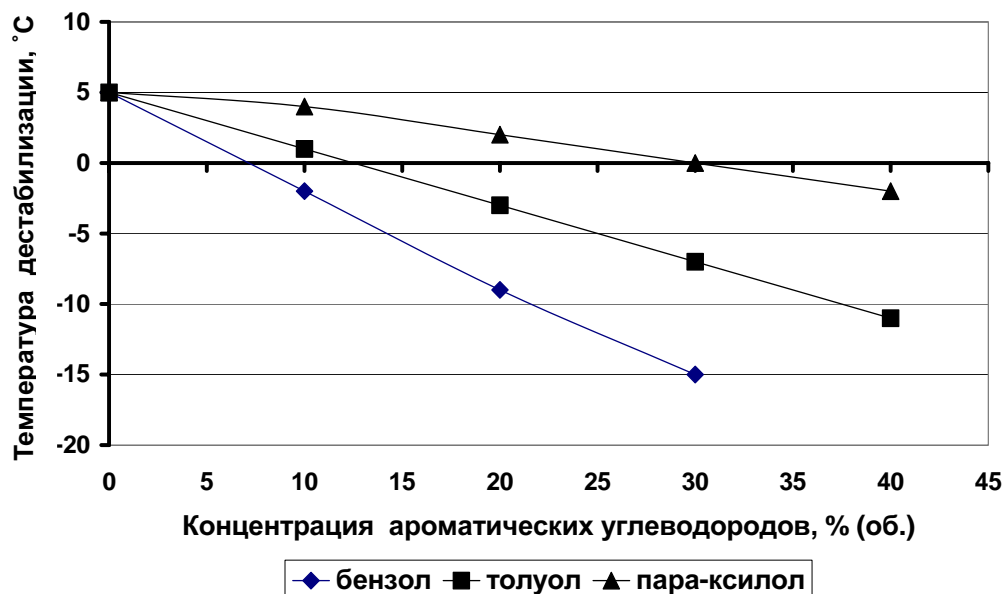


Рисунок 2—Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольной смеси от концентрации индивидуальных ароматических углеводородов

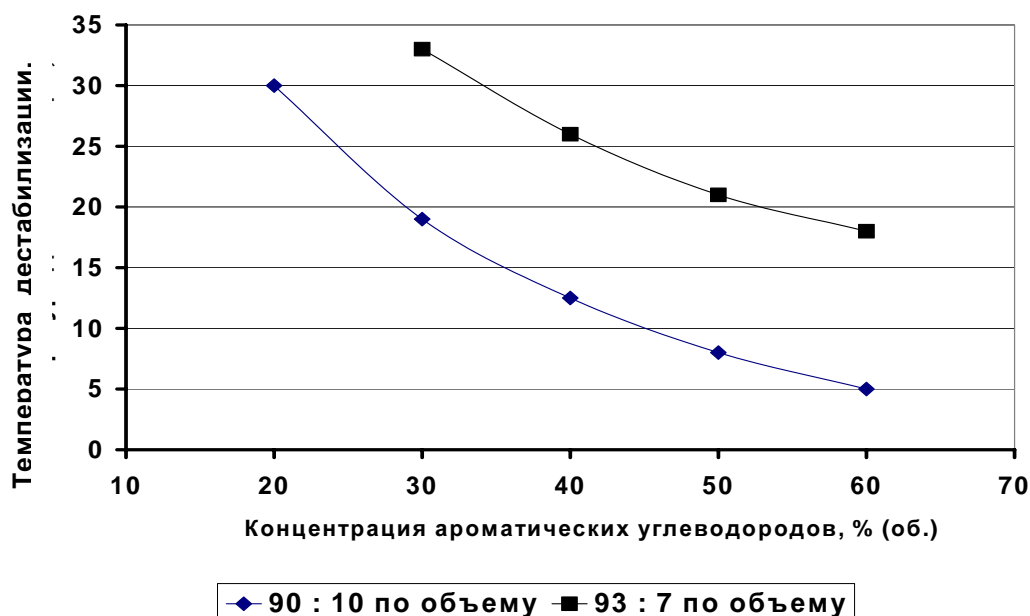


Рисунок 3—Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольных смесей от концентрации ароматических углеводородов при различных соотношениях риформат : этанол

Эффективность стабилизатора определяется минимальным его количеством, сохраняющим гомогенность СБС при заданной температуре. Стабилизаторы должны хорошо растворяться как в бензине, так и в этаноле, взаимодействовать с этанолом как поверхностно-активное вещество (ПАВ) и удерживать молекулы воды в смеси, не позволяя им соединяться и образовывать осадок.

Таким образом, исследования показали, что высокое содержание ароматических углеводородов в бензинах риформинга обеспечивает относительно высокую стабильность их смесей с этанолом. Однако, несмотря на это, при отсутствии соразтворителей температура, ниже которой смесь сохраняет стабильность, остается достаточно высокой. Например, даже смесь на основе риформата, содержащая 2,7 % (масс.) кислорода, имеет температуру дестабилизации всего 13 °С, в то время как по российским стандартам уже для летней марки СБТК она должна быть ниже минус 5 °С. Это обстоятельство еще раз подтверждает актуальность поиска эффективных и доступных соразтворителей СБС.

В качестве стабилизаторов СБС исследовали различные классы кислородсодержащих органических соединений, а также побочные продукты нефтехимических производств. На рисунках 4, 5 показаны зависимости температуры дестабилизации риформат-этанольных смесей от концентрации соразтворителей для одноатомных спиртов и побочных продуктов процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола.

Как видно из рисунка 4, среди исследованных соразтворителей максимальную эффективность проявляет изопентанол, далее идут изобутанол, n-гептанол и n-бутанол.

Вышеуказанные спирты традиционно используются в качестве растворителей или сырья для различных процессов нефтехимии и, как следствие, пользуются большим спросом и дефицитны. В связи с этим с целью расширения ассортимента соразтворителей СБС были исследованы побочные продукты ряда нефтехимических процессов. Хорошие результаты были

получены на основе побочных продуктов процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола.

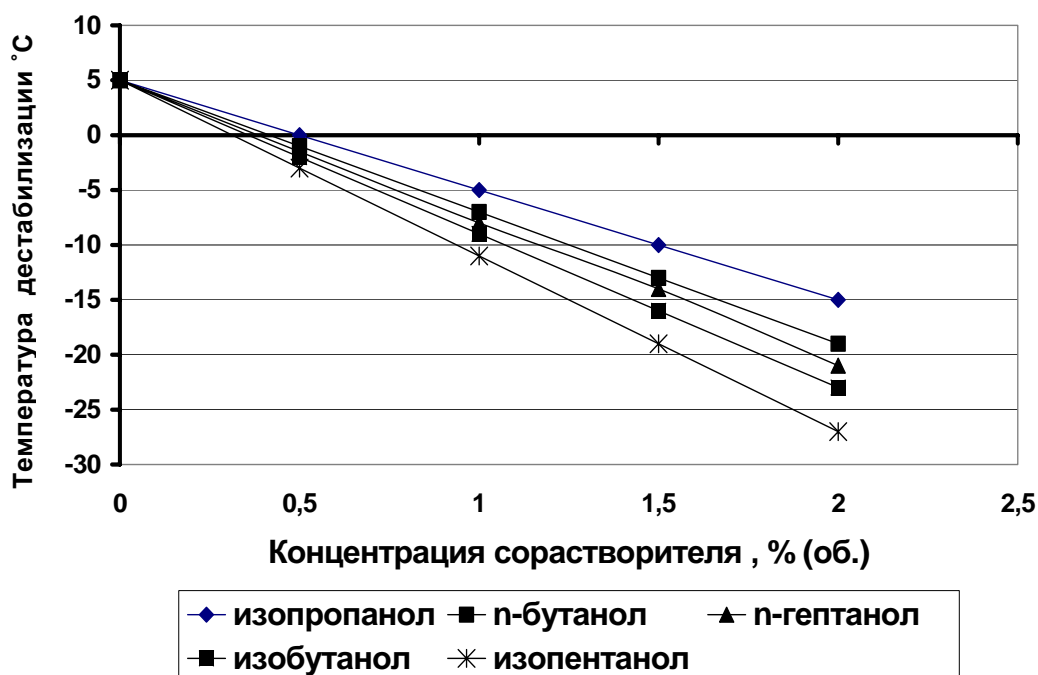


Рисунок 4—Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольных смесей от концентрации соразтворителя

Из рисунка 5 следует, что "Кубовый остаток", "Спиртоэфирная смесь (СЭС)", "Средний дистиллят" и "Эфирная головка" по стабилизирующей эффективности несколько уступают одноатомным спиртам. Одновременно эти соединения проявляют меньшую чувствительность к перепадам температуры окружающей среды. Содержание "Эфирной головки", например, необходимой для стабилизации риформат-этанольной смеси в интервале температур от 0 до –20 °С, изменяется в пределах 0,55 - 2,55 % (об.), а для "Среднего дистиллята" этот показатель составляет от 0,6 до 2,7 % (об.).

Таким образом, проведенные исследования показали, что побочные продукты процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола вполне могут конкурировать с одноатомными спиртами. С экономической точки зрения применение недорогостоящих побочных продуктов нефтехимии в качестве стабилизаторов более предпочтительно.

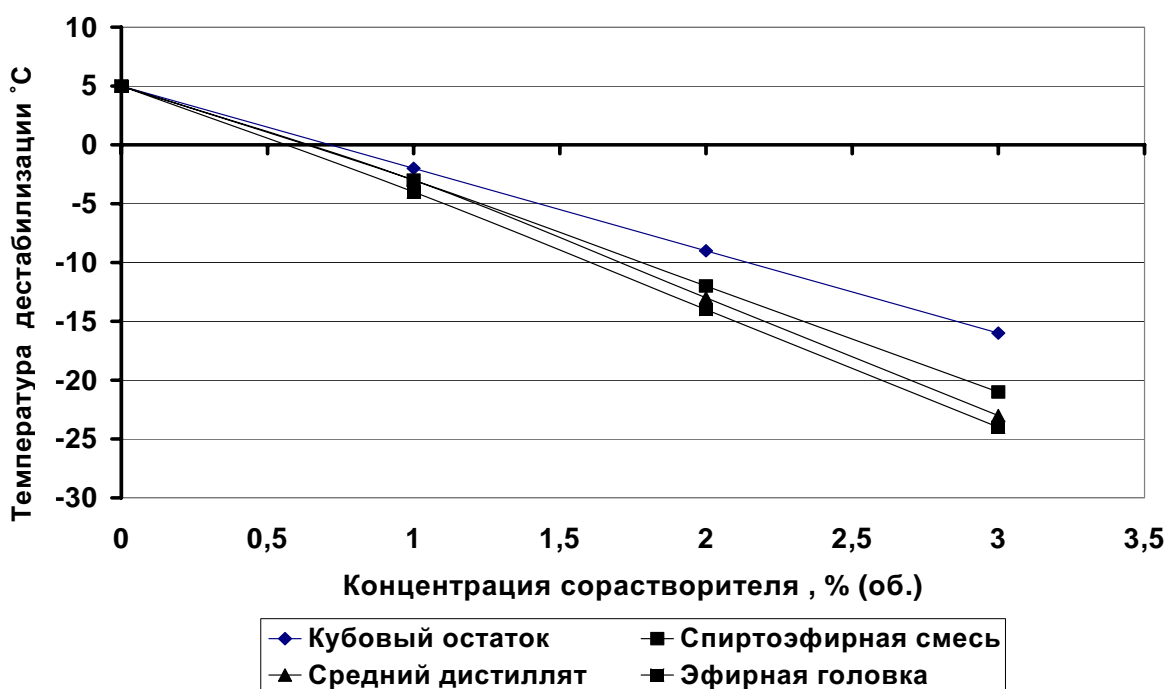


Рисунок 5—Зависимость температуры дестабилизации риформат-этанольных смесей от концентрации соразворителя

Концентрация соразворителя, необходимая для обеспечения стабильности СБС, сильно зависит от химического состава базового бензина. Последний, в свою очередь, в основном определяется происхождением бензина, то есть тем, в каком процессе он получен. С учетом этого были проведены исследования зависимости необходимой концентрации стабилизаторов этанол-бензиновых смесей от происхождения бензинов. На рисунках 6-8 приведены кривые зависимости концентрации стабилизатора – "Средний дистиллят" в этанол-бензиновых смесях, необходимой для достижения заданной температуры дестабилизации, от содержания этанола в смеси при различных температурах. Незаштрихованная область на рисунках соответствует современным требованиям по содержанию в товарных бензинах кислорода (от 1,5 до 2,7 % масс. в пересчете на кислород).

Из рисунков 6-8 видно, что СБТК на базе риформата обладает более высокой стабильностью по сравнению с композициями на основе бензинов каталитического крекинга и прямой перегонки. Так, если при содержании этанола в смеси с прямогонным бензином и бензином каталитического

крекинга 7 % необходимая концентрация стабилизатора при нуле градусов составляет 4,2 и 3,2 % соответственно, то для смеси этанола и риформата она равна всего 2,3 %.

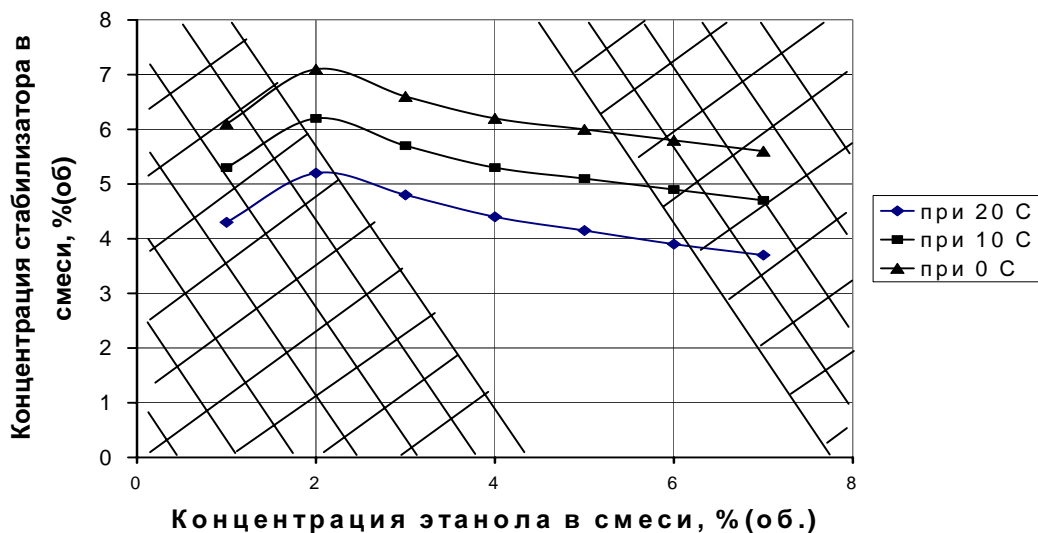


Рисунок 6—Зависимость необходимой концентрации стабилизатора в смеси этанол : прямогонный бензин от концентрации этанола

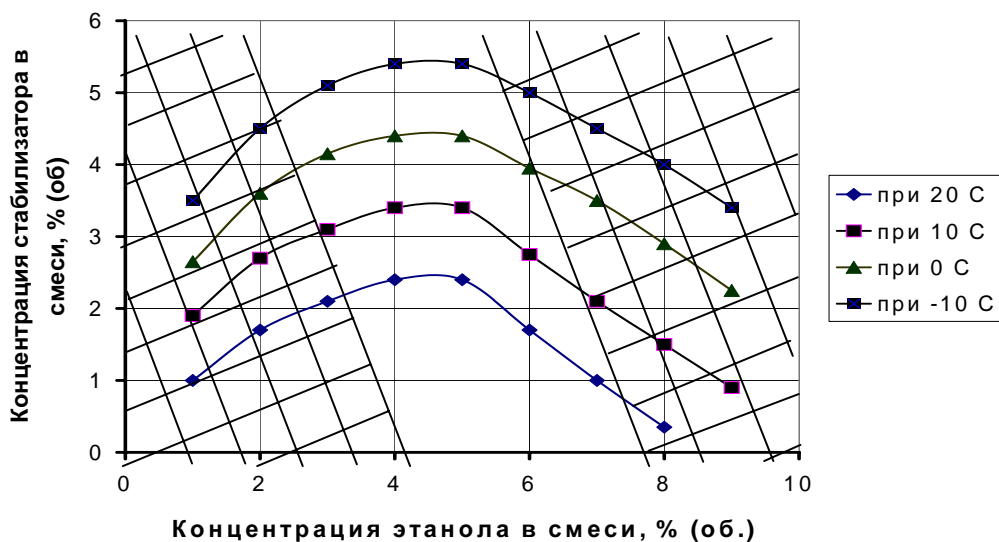


Рисунок 7—Зависимость необходимой концентрации стабилизатора в смеси этанол : бензин каталитического крекинга от концентрации этанола

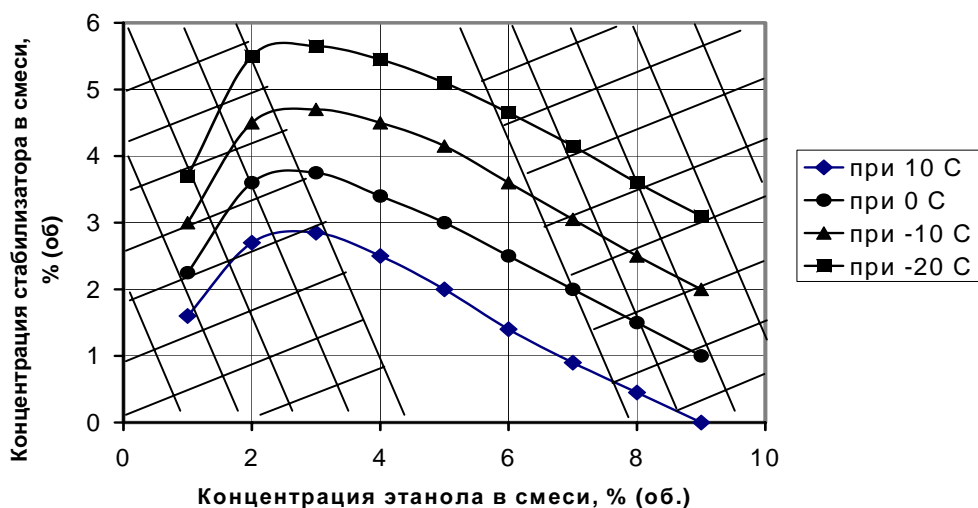


Рисунок 8—Зависимость необходимой концентрации стабилизатора в смеси этанол : риформат от концентрации этанола

Исследования показали, что расход традиционных стабилизаторов СБС, таких как изобутанол, n-бутанол и изопропанол, при аналогичных условиях составляет 1,2; 1,3; 1,6 % соответственно.

Таким образом, результаты исследований показали принципиальную возможность использования побочных продуктов процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола в качестве стабилизаторов этанол-бензиновых смесей. Эффективность применения данных стабилизаторов существенно выше в случае производства высокооктановых бензинов на основе риформата.

**Глава четвертая.** Разработка рецептур кислородсодержащих автомобильных топливных композиций.

В данной главе диссертации приведены результаты исследований по разработке рецептур новых кислородсодержащих автомобильных топливных композиций.

Для проведения исследований соответствия основных физико-химических свойств СБТК требованиям стандартов на товарные бензины были приготовлены топливные композиции на базе риформата с использованием технического этанола или метанола и кислородсодержащих стабилизаторов.

Известно, что этанол с большинством углеводородов образует положительный азеотроп. Это объясняется ослаблением как водородной связи при смешении компонентов, так и общих межмолекулярных сил взаимодействия. Вследствие этого повышается летучесть азеотропа.

На рисунке 9 приведена зависимость давления насыщенных паров риформат-этанольной смеси от концентрации этанола. Согласно требованиям Европейского комитета стандартов, введенных в странах ЕЭС с января 2000 г., давление насыщенных паров товарных бензинов не должно превышать 60 кПа. Из рисунка 9 видно, что при добавлении этанола давление насыщенных паров бензина повышается в исследованном интервале и в то же время остается в пределах нормы.

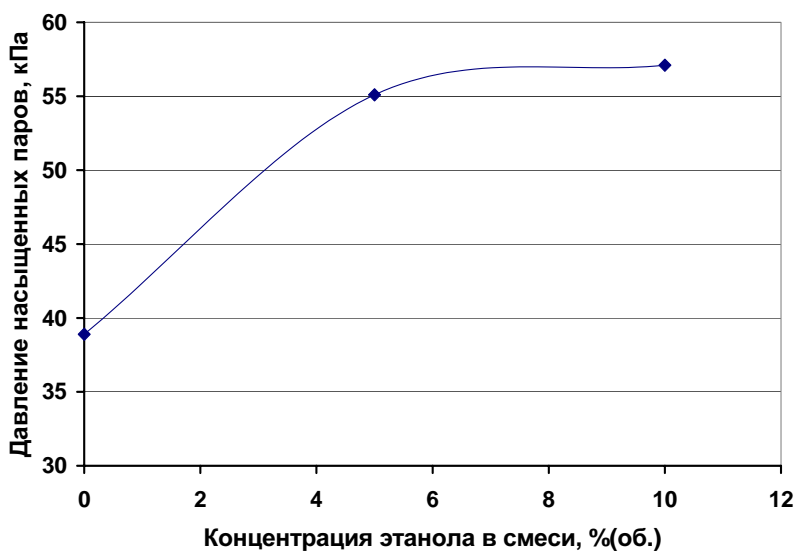


Рисунок 9—Зависимость давления насыщенных паров СБС от концентрации этанола в смеси

Проведены исследования зависимости основных показателей СБТК от концентрации в них базового бензина, этанола и соразтворителя. В таблице 2 приведены основные физико-химические показатели СБТК на основе риформата, этанола и соразтворителя ("Средний дистиллят") в соотношении 90 : 6 : 4 соответственно в сопоставлении с аналогичными показателями исходного риформата.

Как следует из таблицы 2, СБТК по сравнению с риформатом имеет более высокое октановое число, что позволяет вовлечь при производстве

высокооктановых товарных бензинов дополнительные ресурсы бензиновых потоков с относительно низким октановым числом. СБТК по сравнению с риформатом имеет более высокое содержание фактических смол, у нее выше кислотность, давление насыщенных паров и конец кипения, в то же время по таким показателям, как индукционный период, температура начала перегонки и температура выкипания 10 % объема продукта, он превосходит риформат.

Таблица 2—Физико-химические показатели СБТК в сопоставлении с исходным риформатом

Наименование показателя	СБТК	Исходный риформат
1 Детонационная стойкость, октановое число:		
-по моторному методу	85,3	84,3
-по исследовательскому методу	96,0	94,7
2 Концентрация фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup>	1,2	0,05
3 Индукционный период, мин	510	720
4 Испытание на медной пластинке	выдерживает	выдерживает
5 Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.)	62 (465)	38 (285)
6 Кислотность, мг КОН/100мл	2,7	0,5
7 Массовая доля серы, %	0,010	0,012
8 Фракционный состав, °С		
-температура начала перегонки	38	43
-10 % перегоняется при температуре	76	77
-50 % перегоняется при температуре	127	120
-90 % перегоняется при температуре	170	163
-температура конца кипения	202	198
-остаток в колбе, %	1,1	1,0
-остаток и потери, %	2,5	2,1
9 Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	772	784
10 Групповой углеводородный состав, % масс.:		
ароматические	57,4	66,1
нафтеновые	1,0	1,0
парафиновые	25,0	29,5
неизвестные (в том числе кислородсодержащие)	16,6 (10)	3,4

С учетом результатов исследований зависимостей основных физико-химических показателей от состава СБТК и экономических аспектов их производства был разработан проект технических условий на СБТК на основе риформата (базовый бензиновый компонент), этанола и соразтворителя – "Средний дистиллят". Показатели качества СБТК полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 51313-99, которые обязательны для всех бензинов, вырабатываемых в России по техническим условиям. Требования к СБТК согласно ТУ приведены в таблице 3.

Известно, что производство и применение СБТК связано с определенными сложностями технического характера. СБТК, содержащие метанол, например, рекомендуют готовить непосредственно на автозаправочных станциях вследствие высокой гигроскопичности метанола. Производство СБТК, содержащих этанол, также связано с определенными сложностями вследствие необходимости дополнительного оборудования для приема и хранения этанола, приготовления СБТК.

Исследования показали, что большинство рассмотренных соразтворителей на основе побочных продуктов нефтехимии показывают высокую антидетонационную стойкость и обладают рядом необходимых для товарных бензинов физико-химических свойств. С учетом этого были проведены исследования по выявлению возможности вовлечения данных продуктов в состав товарных бензинов.

В таблице 4 приведены основные физико-химические свойства смеси риформат : "Средний дистиллят" (90:10) в сопоставлении с исходным риформатом и требованиями согласно ТУ 38.401-58-220-98 на бензин марки "Регуляр-91". В таблице приведены только те показатели, которые могут измениться в ту или в другую сторону при введении в состав бензина кислородсодержащей добавки.

Таблица 3—Основные физико-химические свойства СБТК согласно ТУ

Наименование показателя	СБТК (АИ-95Э)	Метод испытания
1 Детонационная стойкость, октановое число, не менее:		
по моторному методу	85,0	ГОСТ 511
по исследовательскому методу	95,0	ГОСТ 8226
2 Концентрация фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup>	5,0	ГОСТ 1567
3 Индукционный период бензина, мин, не менее	360(или 900)	ГОСТ 4039
4 Испытание на медной пластинке	Выдерживает	ГОСТ 6321
5 Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.):	35-100 (262-750)	ГОСТ 1756
6 Кислотность, мг КОН/100мл, не более	3	ГОСТ 5989
7 Массовая доля серы, %, не более	0,10	ГОСТ 19121
8 Объемная доля бензола, %, не более	5	ГОСТ 29040
9 Фракционный состав, °С:		ГОСТ 2177
- температура начала перегонки, не ниже		
летнего	30	
зимнего	--	
- пределы перегонки, °С, не выше		
10%    летнего	75	
зимнего	55	
50%    летнего	120	
зимнего	110	
90%    летнего	190	
зимнего	180	
- конец кипения, °С, не выше	215	
- остаток в колбе, %, не более	2	
остаток и потери, % , не выше	4	
10 Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется, определение обязательно	ГОСТ Р51069
11 Фазовая стабильность, температура помутнения, °С, не выше:		ГОСТ 5066-56
летнего	-5	
зимнего	-25	

Таблица 4—Требования ТУ 38.401-58-220-98 на бензин марки "Регуляр-91", показатели качества базового риформата и полученной топливной композиции

Наименование показателя	ТУ 38.401-58-220-98	Базовый риформат	Топливная композиция
1 Плотность при 20 °С, не более, кг/м <sup>3</sup>	700-750	779	781
2 Детонационная стойкость, -октановое число: по исследовательскому методу, не менее	91,0	93,7	92,7
3 Фракционный состав, °С:			
- температура начала перегонки, не ниже			
летнего	35	41	38
зимнего	--		
- 10 % перегоняется при температуре, не выше			
летнего	75	77	71
зимнего	55		
- 50 % перегоняется при температуре, не выше			
летнего	120	120	121
зимнего	110		
- 90 % перегоняется при температуре, не выше			
летнего	190	170	163
зимнего	180		
- температура конца кипения, не выше	215	196	192
- остаток в колбе, %, не более	2	1,0	1,0
- остаток и потери, %, не более	4	2,1	2,5
4 Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более			
летнего	66,7(500)	40,7 (305)	40 (300)
зимнего	66,7-93,3 (500-700)		
5 Содержание фактических смол, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	5,0	0,2	1,2
6 Объемная доля бензола, %, не более	5	1,8	1,6
7 Индукционный период бензина, мин, не менее	360	1220	1160
8 Содержание серы, % масс., не более	0,05	0,0013	0,0013

Продолжение таблицы 4

Наименование показателя	ТУ 38.401-58-220-98	Базовый риформат	Топливная композиция
9 Внешний вид	Чистый, прозрачный		
10 Испытание на медной пластинке	Выдерживает, класс I		

Применительно к ассортименту бензиновых потоков ОАО "САЛАВАТНЕФТЕОРГСИНТЕЗ" разработан проект технических условий для бензина марки "Регуляр-91", содержащего 5-8 % вышеуказанной добавки. Данная топливная композиция соответствует требованиям ГОСТ Р 51313-99.

СБТК на основе метанола характеризуется значительно меньшей фазовой стабильностью и соответственно требует большего расхода дефицитных сорастворителей. Проведенные эксперименты показали, что "Метанольная фракция", получаемая как побочный продукт при производстве бутиловых спиртов методом гидроформилирования пропилена, является хорошим и дешевым компонентом СБТК. Кроме того, для фазовой стабилизации СБТК на ее основе требуется значительно меньше стабилизатора, чем в случае применения чистого метанола.

На рисунке 10 приведены кривые зависимости температуры дестабилизации риформат : метанольная смесь от содержания в ней "Метанольной фракции". Из рисунка видно, что летнюю марку СБТК (с температурой помутнения ниже минус 5 °С) на основе риформата и "Метанольной фракции" можно получить при содержании метанола выше 2,5 %. Исследования показали, что смесь на основе технического метанола, содержащая такое же количество спирта, имеет температуру помутнения 26 °С. Из рисунка также следует, что зимняя марка СБТК с температурой помутнения минус 25 °С может быть получена только при концентрации "Метанольной фракции" выше 5,2 % об. В присутствии стабилизаторов зимняя марка СБТК может быть получена и при большей концентрации спирта. Как следует из того же рисунка, при введении в состав топливной композиции сорастворителя "Средний дистиллят" в количестве 1 % температура дестабилизации становится ниже минус 25 °С при концентрации "Метанольной фракции" выше 3,3 %.

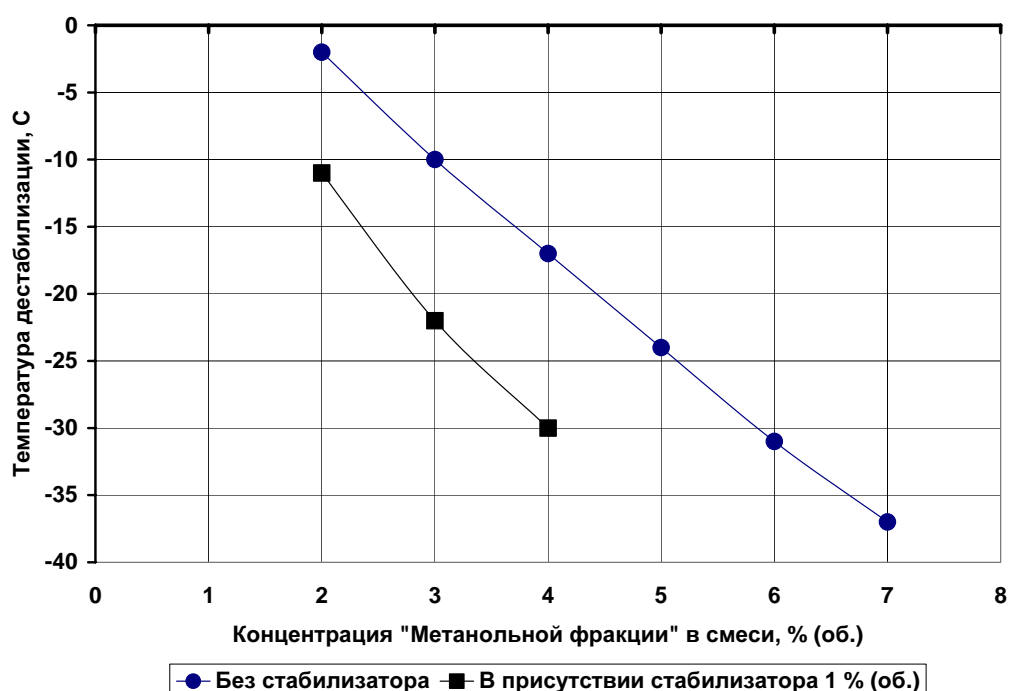


Рисунок 10—Зависимость температуры дестабилизации смеси риформат : "Метанольная фракция" от концентрации "Метанольной фракции"

Проводились теоретические исследования влияния предложенных кислородсодержащих соединений на мощностные и экономические показатели двигателя. Расчеты показывают, что при работе двигателя на данных топливных композициях, как и при использовании всех традиционных кислородсодержащих топливных композиций, снижаются низшая теплота сгорания и топливная экономичность двигателя. Последний показатель, например, снижается для полученных топливных композиций на 1,0 - 1,7 %. Однако благодаря более высокой активности кислородсодержащих соединений при горении расширяется диапазон устойчивого сгорания топливных композиций на 1,2 - 1,3 %, что приводит к фактической экономии топлива. Необходимо отметить, что введение кислородсодержащих компонентов в состав топлива существенно улучшает его экологические показатели.

### Общие выводы

- 1 Установлен ряд изменения фазовой стабильности бензин-этанольных композиций, в котором максимальную стабильность имеет система риформат-этанол.

- 2 Получены зависимости фазовой стабильности риформат-этанольных смесей от природы и концентрации ароматических углеводородов при различных соотношениях исходной смеси. Установлено, что с увеличением числа заместителей в ароматическом кольце фазовая стабильность смеси снижает.
- 3 Показан, что дифференцированный подход к подбору соразтворителей СБС с учетом группового углеводородного состава (происхождения) бензина позволяет снизить их удельный расход.
- 4 Показано, что побочные продукты процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола "СЭС", "Эфирная головка", "Средний дистиллят" и "Кубовый остаток" являются эффективными фазовыми стабилизаторами СБС. На основе риформата и "Среднего дистиллята" предложена этанол-бензиновая топливная композиция марки "Премиум – 95 Э" с улучшенными экологическими показателями.
- 5 Разработаны топливные композиции с улучшенными экологическими показателями, включающие в свой состав кислородсодержащие высокооктановые добавки на основе побочных продуктов процессов гидроформилирования пропилена и производства 2-этилгексанола. В отличие от СБТК данные композиции характеризуются повышенной фазовой стабильностью и меньшей себестоимостью.

#### **Основные результаты исследований изложены в следующих работах:**

- 1 Чжао Линь, Лю Синьчжоу, Абдульминев К.Г. Технология каталитического эфирирования // Проблемы нефтедобычи Волго-Уральского региона : Материалы V межвуз. Науч.-метод. Конф. –Уфа, 2000. –С. 172-173.
- 2 Абдульминев К.Г., Чжао Линь, Лю Синьчжоу. Проблемы производства экологически чистых бензинов в Китае //Нефть и газ. –2001. -№ 2. -С. 107-111.
- 3 Абдульминев К.Г., Чжао Линь, Лю Синьчжоу. Современное состояние и развитие процесса каталитического риформинга в Китае // Башкирский химический журнал. –2001. –Т. 8. -№ 5. -С. 30-33.
- 4 Чжао Линь, Лю Синьчжоу, Абдульминев К.Г. Технология CDHydro для улучшения экологических характеристик автомобильных бензинов //

- Промышленная экология. Проблемы и перспективы : Материалы науч. –практ. конф. –Уфа, 2001. –С. 114-116.
- 5 Лю Синьчжоу, Чжао Линь, Рахимов М.Н. Метанол-перспективный компонент бензина // Промышленная экология. Проблемы и перспективы : Материалы науч. –практ. конф. –Уфа, 2001. –С. 118-119.
  - 6 Чжао Линь, Лю Синьчжоу, Абдульминев К.Г. Проблемы производства экологически чистых бензинов в Китае //Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. –Уфа. : ИП НХП, 2001. –С. 101-103.
  - 7 Лю Синьчжоу, Рахимов М.Н., Ахметов А.Ф. Оксигенаты-проблемы и перспективы применения //Материалы секции Д III Конгресса нефтегазопромышленников России. –Уфа. : ИП НХП, 2001. –С.118-119.
  - 8 Лю Синьчжоу, Чжао Линь, Рахимов М.Н. Исследование стабильности бензин-этанольных смесей // Нефтяные топлива и экология : Тез. Докл. 53-й науч.-техн. Конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа : УГНТУ, 2002.
  - 9 Лю Синьчжоу, Чжао Линь, Рахимов М.Н. Определение оптимального состава бензино-этанольных смесей // Нефтяные топлива и экология : Тез. Докл. 53-й науч.-техн. Конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа : УГНТУ, 2002.
  - 10 Лю Синьчжоу, Рахимов М.Н., Ахметов А.Ф. и др. Поиск стабилизаторов этанол-бензиновых смесей // Башкирский химический журнал. –2003. –Т.10. –№ 3. –С. 54-56.
  - 11 Лю Синьчжоу, Рогов Н.М., Рахимов М.Н. Исследование стабилизаторов этанол-бензиновых смесей на основе побочных продуктов нефтехимии // Материалы IV Конгресса нефтегазопромышленников России. —Уфа : УГНТУ, 2003. –С. 162.