

На правах рукописи



Ганина Анна Александровна

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

Специальность: 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск 2022

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:

Сагаченко Татьяна Анатольевна
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, ведущий научный сотрудник

Рудяк Константин Борисович
доктор технических наук,
Общество с ограниченной ответственностью «Объединенный центр исследований и разработок», г. Москва, генеральный директор

Защита диссертации состоится «03» марта 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 ауд.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДС.ТПУ.23 кандидат технических наук, научный сотрудник
отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов

Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

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

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

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

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование комплементарности доступных отечественных оксигенатов и разработка на их основе эффективных присадок, обладающих антидетонационными и антикоррозионными свойствами.
2. Синтез на базе промышленно доступных синтонов кислородсодержащих соединений, проявляющих антидетонационные свойства, перспективных оксигенатных добавок.
3. Изучение состава, свойств и поиск эффективных методов предварительной подготовки побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии с целью получения на их основе новых компонентов автобензинов, оптимизация рецептур автомобильных бензинов при их вовлечении.

Научная новизна работы состоит в том, что:

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

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

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

Практическая ценность работы:

1. На основе оптимизации комбинаторного вовлечения изобутилового спирта и метил-трет-бутилового эфира, приводящей к более высоким показателям топлив по детонационной стойкости, коэффициента распределения детонационной стойкости, фазовой стабильности по сравнению с таковыми при вовлечении индивидуальных соединений, предложена новая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам и способ её получения. Эффективность присадки подтверждена опытно-промышленными испытаниями бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, полученных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и изобутилового спирта (ИБС) в количестве 7.0 и 13.0 мас.%, соответственно. В АО «АНХК» организовано производство новой присадки, получен акт внедрения.

2. Предложена и запатентована новая присадка комплексного действия на базе двухкомпонентной синергетической смеси (МТБЭ, ИБС), включающая также антикоррозионную присадку (DCI-11) и следовые количества монометиланилина

(ММА), проявляющая при широких интервалах содержания компонентов антикоррозионные (степень коррозии 0 баллов) и более высокие антидетонационные свойства по сравнению с присадкой на базе смеси МТБЭ, ИБС.

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

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

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

6. Усовершенствован способ определения октановых чисел смешения (по исследовательскому и моторному методам) газообразных компонентов автобензинов, отличающийся от известных тем, что за счет предварительной пробоподготовки методом барботирования учтена доля вовлечения фракции углеводородов C₄, пентан-амиленовой фракции и химическая природа компонентов базового топлива. Применение данного способа обеспечивает повышение точности составления рецептур, позволяет снизить «запас по качеству» по показателю октановое число (для АИ-92-К5 запас качества снижен на 1.3 единицы), а также себестоимость бензинов (для АИ-92-К2 исключен дорогостоящий высокооктановый компонент МТБЭ).

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

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

Научные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

Степень достоверности результатов подтверждена систематическим характером исследований, достаточно большим количеством экспериментов, воспроизводимостью и согласованностью их результатов, полученных с применением современного оборудования, программного обеспечения и аттестованных методик.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на следующих научных конференциях: VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», Иркутск, 2017, международном юбилейном конгрессе «Фаворский-2017», Иркутск, 2017, VI международной конференции «Топливные присадки–2017», Москва, XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России», 2018, Москва, Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», 2018, Иркутск, VII международной конференции «Топливные присадки–2018», Москва, XX Юбилейной международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва, Томск, 2019.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ: 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, включая 3 статьи в научных журналах, индексируемых в международных базах

Scopus и WOS, 3 патента на изобретение и материалы 9 научно-технических конференций.

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

Степень разработанности. Особое внимание отечественных и зарубежных ученых уделяется поиску новых компонентов и совершенствованию рецептур автобензинов с целью улучшения их эксплуатационных и экологических характеристик. Так в работах Baustian James J., E.E. Ecklund, A.J. Parker, T.J. Timbario, P.W. Mecalum описано применение алифатических спиртов в производстве топлив. Большой вклад в изучение характеристик автомобильных бензинов с применением оксигенатов внесли работы сотрудников АО «ВНИИ НП», РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина г. Москва (Е.В. Емельянова, М.В. Капустина, М.А. Ершова, С.А. Карпова, А.В. Царева, А.Д. Макарова, К.Д. Бабкина), ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (Х.Э. Харлампида, А.В. Шарифуллина). Большое внимание уделяется расчетным методам определения октановых чисел как важному подходу к оптимизации рецептур автомобильных бензинов. Методики расчета (В.Е. Сомова, Н.В. Кузичкина) связывают детонационную стойкость бензинов с их физико-химическими характеристиками (плотность, фракционный состав). Научным коллективом Томского политехнического университета (Э.Д. Иванчиной, А.В. Кравцова, Ю.А. Смышляевой и др.) разработана компьютерная система расчета октановых чисел бензинов, учитывающая межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия.

Однако не все, из предлагаемых исследователями оксигенатов, законодательно разрешены в России (метанол), объемы их производства ограничены, некоторые из них промышленно не доступны даже для малотоннажной химии. При этом данные о комплексных исследованиях синергетических эффектов при совместном действии доступных кислородсодержащих соединений ограничены. Имеется краткая информация об использовании побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве компонентов автомобильных бензинов. Результаты систематических научных исследований о возможных способах передела и предподготовки побочных продуктов с целью вовлечения в автобензины отсутствуют. Существующие математические модели расчета рецептур товарных бензинов при вовлечении газообразных побочных продуктов не удовлетворяют производителей, т.к. требуют полный набор исходных данных по качеству компонентов, в то время как инструментальные и расчетные методы определения для большинства показателей отсутствуют.

Содержание работы. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследований для ее достижения, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 Современные тенденции в развитии производства компонентов и присадок к автомобильным бензинам (Обзор литературы). На основе обзора литературных и патентных источников освещены современные проблемы производства автомобильных бензинов, рассмотрена характеристика базового

сырья, добавок и присадок, используемых в настоящее время. Проанализированы способы расширения сырьевой базы компонентов и присадок к бензинам. По результатам литературного обзора установлено, что рост требований к качеству автобензина, при сниженном ассортименте антидетонаторов и финансировании на модернизацию производств в условиях импортозамещения, делает актуальным поиск новых компонентов, добавок и присадок к автобензинам на базе доступного отечественного сырья.

Глава 2 Материалы и методы. Объектом исследования являлась: технология производства высокооктановых бензинов на основе использования метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), изо-бутилового спирта (ИБС), легкокипящего дистиллята фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЛДБС), гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина и разработанного на их основе компонента автобензинов, фракции углеводородов C_4 с производства метил-трет-бутилового эфира (РС₄), пентан-амиленовой фракции газодифракционирующей установки (ПАФ), основных компонентов бензинов (легкой и тяжелой фракций процесса каталитического крекинга, изомеризата легкой прямогонной нефти (Из), тяжелого риформата прямогонной нефти (ТР)), отхода товарного производства АО «Ангарская нефтехимическая компания» (ПС), товарных октаноповышающих добавок, синтезированных арилбутилацеталей. Приведены физико-химические и эксплуатационные характеристики объектов исследования.

В главе 2 представлены основные экспериментальные методы определения физико-химических характеристик и способов получения объектов исследования, приборная база. Качественный и количественный анализ исходного сырья, новых компонентов и присадок с использованием современных физико-химических методов исследования: хромато-масс-спектрометрия (хроматограф SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE»), газожидкостная хроматография (хроматографы «Цвет-800», SHIMADZU "GC-2014"), ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Vertex 70, спектрометр «Bruker JFS-25»), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР 1H и ^{13}C , «Bruker-DPX-400»), кулонометрическое титрование (автоматический титратор METTLER TOLEDO C20), атомно-эмиссионная спектрометрия (ИСП-ОЭС Agilent 5100, Agilent Technologies). Элементный анализ проводили на анализаторе EA 1108 фирмы «FISON». Оценку эксплуатационных характеристик топливных композиций осуществляли согласно государственным стандартам, с применением стандартизированных методик и средств измерений. Расчёты проводили с помощью программного обеспечения Aspen HYSYS v10. Моделирование рецептур топлив и оценку экономического эффекта выполняли с использованием Aspen PIMS-экономико-технологической системы моделирования процессов нефтепереработки.

Глава 3 Новые компоненты и присадки к автомобильным бензинам на базе доступного отечественного сырья. Обсуждение собственных результатов.

3.1 Новая антидетонационная присадка. Известно, что бутиловые спирты и метил-трет-бутиловый эфир являются эффективными оксигенатами. Однако комплементарность простых эфиров и спиртов, влияние их смесей на эксплуатационные характеристики при вовлечении в автобензины ранее не исследовались.

Впервые показано, что добавление смеси МТБЭ и изо-бутилового спирта в соотношениях 20÷80 и 80÷20 мас.%, соответственно, в количестве 10 мас.% в модельную топливную смесь н-гептан – изооктан (ОЧ 70) дает бóльший прирост октанового числа, чем при использовании индивидуальных оксигенатов (6.2 и 6.9 для МТБЭ и ИБС, соответственно, рис. 1). На рисунке 1 графически продемонстрировано неаддитивное изменение прироста ИОЧ при совместном действии МТБЭ и ИБС. Так, в смеси содержащей 70 мас.% ИБС и 30 мас.% МТБЭ наблюдается экстремум значения прироста октанового числа по исследовательскому методу, равный 8.2 ед.

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

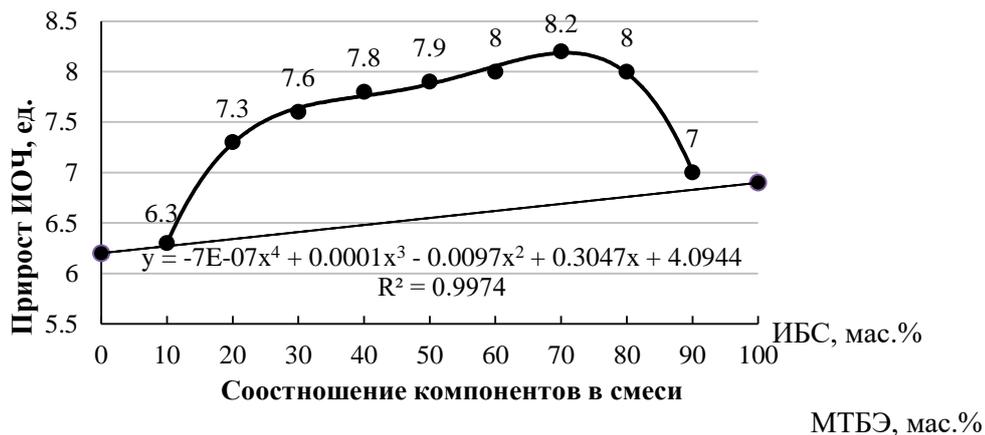


Рисунок 1 –Зависимость прироста ИОЧ от состава двухкомпонентной смеси

В результате изучения влияния соотношения МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси на изменение антидетонационной активности обнаружен синергетический эффект по октановому числу в диапазоне содержания компонентов 20 - 80 мас.%. Несмотря на то, что синергетический эффект обнаружен в широком интервале концентраций компонентов в двухкомпонентной смеси, при оптимизации и комплексном исследовании влияния смеси МТБЭ и ИБС на эксплуатационные свойства бензина найдено их оптимальное соотношение, равное 50:50. Использование данной смеси позволило улучшить действие на топливо по сравнению с индивидуальными оксигенатами, а именно: повышена фазовая стабильность (при содержании 50% МТБЭ сродство к воде уменьшается), КРДС близок к 1 (смешение МТБЭ и ИБС в равном соотношении позволяет равномерно распределиться добавке по всем узким фракциям топлива), уменьшен расход топлива (при содержании 50% МТБЭ теплота сгорания смеси увеличена на 1485

кДж/кг, рис. 2). Установлено, что давление насыщенных паров двухкомпонентной смеси равно 34.7 кПа, что на 26 кПа меньше чем у МТБЭ. Это способствует стабильности качества топлива с добавкой двухкомпонентной смеси при хранении и транспортировке в летние периоды.

С помощью расчётов по определению оптимального состава топлива с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в модели PIMS показана возможность увеличения доли оксигенатов для бензина марки АИ-92-К5 с 3.5 до 7.0 мас.%, для АИ-95-К5 с 7.0 до 13.0 мас.%. Так как 1% смеси МТБЭ и ИБС (50:50) содержит 0.20 мас.% кислорода, увеличение ее содержания в составе бензинов АИ-92-К5 и АИ 95-К5 позволило улучшить сгорание топлива и снизить содержание в отработанных газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов на 3.5% и на 6.0% соответственно. При этом наблюдается более равномерное распределение октановых чисел по фракциям. Так для бензина марки АИ-92-К5 – КРДС равен 0.96, для АИ-95-К5 – 0.90, по сравнению с таковыми 0.86, 0.83 и 0.90, 0.87 при применении индивидуальных оксигенатов МТБЭ и ИБС (рис. 3).

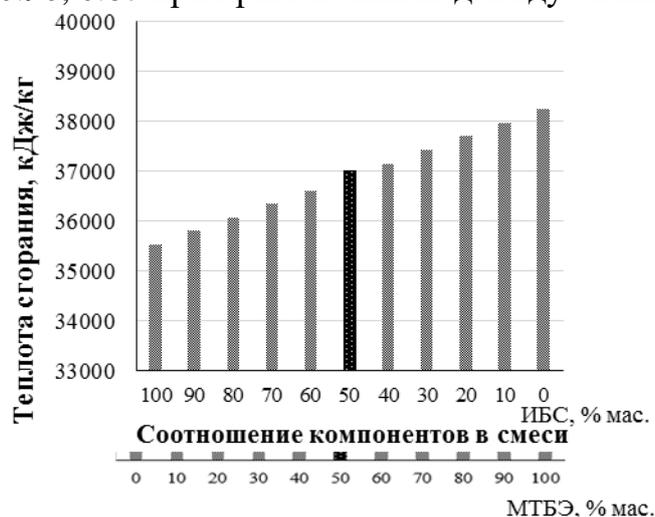


Рисунок 2 – Изменение теплоты сгорания двухкомпонентной смеси от соотношения компонентов

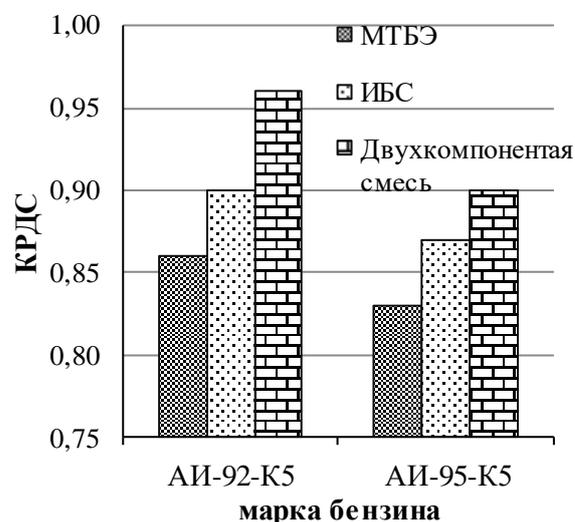


Рисунок 3 – Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям в бензинах с добавлением индивидуальных оксигенатов и двухкомпонентной смеси в количестве 7.0 мас.% в АИ-92-К5 и 13.0 мас.% в АИ-95-К5

Результаты испытаний опытно-промышленных партий бензинов, приготовленных по рассчитанным рецептурам, подтвердили соответствие требованиям ТС 013/2011 и ГОСТ 32513-2013 для экологического класса 5. Эксплуатационные характеристики автобензина, полученного с вовлечением двухкомпонентной смеси (в количестве 7.0 мас.%), оценивали по результатам натурных испытаний, в результате которых отслеживалась работа двигателя и топливной системе автомобиля. С целью подтверждения сохранения качества при приемо-сдаточных операциях проводилась оценка топлива в процессе логистики от производителя к потребителю согласно программе мониторинга автобензинов АЗК/АЗС АО «Иркутскнефтепродукт». Подтверждено сохранение качества на каждом этапе: октановое число, индукционный период окисления и другие физико-химические характеристики бензина не изменились, содержание фактических смол увеличи-

лось незначительно с 8 до 11 мг/100см³ (при норме не более 50 мг/100см³). На базе полученных данных в АО «АНХК» организовано производство новой присадки для выпуска импортозамещающей продукции (получен акт внедрения). На основании полученных данных разработана новая оксигенатная присадка к автомобильным бензинам, представляющая собой двухкомпонентную смесь МТБЭ и ИБС, и способ ее получения (получен патент).

С целью усиления и расширения спектра действия новой присадки на базе двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС были разработаны рецептуры с использованием монометиланилина (ММА) и антикоррозионной присадки DCI-11. При этом количество вовлечения ММА в процессе компаундирования автобензинов не превысило чувствительности метода (на уровне следовых). Исследования и оптимизация в широком диапазоне содержания компонентов: МТБЭ от 19.0 до 80.0 мас.%, ИБС от 80.0 до 20.0 мас.%, ММА от 0.3 до 0.5 мас.% и DCI-11 от 0.010 до 0.015 мас.% позволили усилить по сравнению с присадкой на базе МТБЭ и ИБС антидетонационные (на уровне 1 ед. октанового числа в зависимости от соотношения) и антикоррозионные свойства (степень коррозии 0 баллов). На основании полученных данных предложена присадка комплексного действия и способ ее получения (получен патент).

3.2 Арилбутилацетали – новый тип оксигенатов. Проведенное нами с помощью методов ИК- и атомно-эмиссионной спектроскопии исследование состава, физико-химических свойств октаноповышающих добавок отечественного малотоннажного рынка показало, что большинство из них содержат в своем составе «запрещенные» ГОСТ 32513 и ТР ТС 013/2011 металлы, а химмотологические характеристики топлива при их использовании не всегда соответствуют заявленным, использование их в промышленном производстве топлив нецелесообразно.

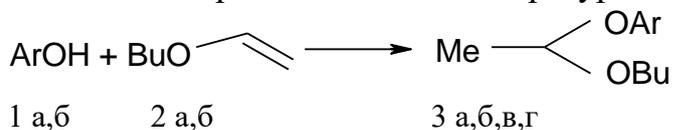
Распространенными добавками к автобензинам, улучшающими их эксплуатационные и экологические свойства, являются спирты, простые, сложные эфиры и ацетали (относятся к 4 классу малоопасных химических веществ).

С целью поиска новых оксигенатных добавок, улучшающих качество топлив, нами были синтезированы арилбутилацетали, впервые проведена оценка их влияния на изменение детонационной стойкости и фазовой стабильности бензинов.

Следует отметить, что исходные соединения для получения арилбутилацеталей - фенолы и бутилвиниловые эфиры - являются промышленно доступным отечественным сырьем. Для синтеза арилбутилацеталей нами применен универсальный метод атом-экономной реакции электрофильного присоединения ОН-реагентов к виниловым эфирам, согласно которому можно получать разнообразные и часто труднодоступные иными путями симметричные и несимметричные ацетали ацетальдегида.

Арилбутилацетали могут быть получены из бутиловых спиртов и арилвиниловых эфиров и бутилвиниловых эфиров и фенолов. Установлено, что первая реакция вследствие пониженной электронной плотности двойной связи арилвиниловых эфиров требует жестких условий. Так, в присутствии 0.5 мол.% трифторуксусной кислоты CF₃CO₂H (60°C, 4 ч) бутанол не присоединяется к винилфениловому эфиру. Более жесткие условия реакции (10 мол.% CF₃CO₂H, 60°C, 8 ч) приводят к побочным процессам, таким как диспропорционирование несиммет-

ричного ацетала **3** и теломеризация арилвинилового эфира, что в итоге снижает выход целевого продукта. Показано, что арилбутилацетали (**3а-г**) образуются с количественным выходом (до 95 %) при взаимодействии фенолов (**1а,б**) и бутилвиниловых эфиров (**2а,б**), в присутствии каталитических (0.3-0.6 мол. %) количеств $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ при комнатной температуре:



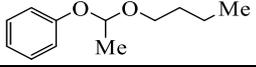
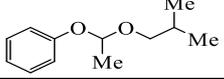
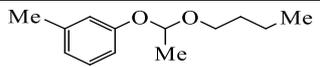
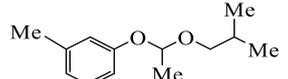
1: Ar = а - C_6H_5 , б - $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; **2**: Bu = а - $n\text{-C}_4\text{H}_9$, б - $i\text{-C}_4\text{H}_9$; **3**: а - Ar = C_6H_5 , Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$; б - Ar = C_6H_5 , Bu = $i\text{-C}_4\text{H}_9$; в - Ar = $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, Bu = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, г - Ar = $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, Bu = $i\text{-C}_4\text{H}_9$

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии по исчезновению полос поглощения ОН-группы фенолов **1** (в области $3390\text{-}3600\text{ см}^{-1}$) и винилокси групп эфиров **2** ($3119, 1639, 1612, 1204\text{ см}^{-1}$) в реакционных смесях. Строение и состав синтезированных ацеталей (**3а-г**) были доказаны методами ИК-, ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии и элементного анализа. Ацетали **3а-г** - бесцветные подвижные жидкости, хорошо растворяются в углеводородах, образуют с бензином гомогенные растворы с содержанием кислорода 15.3-16.5% и не растворяются в воде. Это обеспечивает фазовую стабильность топлив при вовлечении ацеталей. Высокое содержание кислорода, делает арилбутилацетали перспективными компонентами бензинов, способствующих уменьшению содержания оксидов и вредных веществ в выхлопных газах.

Оценка влияния синтезированных ацеталей **3а-г** на изменение октанового числа модельной смеси (*n*-гептан – изооктан в соотношении 3:7 (ОЧ 70)) и базового топлива (бензин марки АИ-92-К5) проводилась по ГОСТ 8226. На основании полученных данных рассчитывали ОЧ смешения по исследовательскому методу (ИОЧ_{см}). Показано, что введение ацеталей **3а-г** (3.0 мас.%) в модельную топливную смесь обеспечивает прирост ОЧ на 1.0-1.2 ед. Установлено, что все ацетали обладают достаточно высокими ИОЧ_{см}: на модельной топливной смеси 103.3-110.0, на базовом бензине 93.3–100.0 ед. (табл. 1, при этом по эксплуатационным и экологическим показателям они близки к этанолу (ИОЧ этанола - 109). Однако, в отличие от последнего ацетали обладают фазовой стабильностью, отсутствием сродства к воде и являются не подакцизным продуктом. По техническим характеристикам синтезированные ацетали превосходят многие известные оксигенаты. Так расчетная теплота сгорания ацетала **3г** в 2.4 раза выше, чем у этанола и в 1.7 раз выше, чем у метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Следовательно, добавка ацеталей повышает энергоэффективность топлива и снижает его расход по сравнению с этими показателями для автобензинов с добавкой МТБЭ и этанола. Использование соединения **3г** в качестве добавки в количестве 10% позволило повысить октановое число топлива на 3 единицы.

Показано, что антидетонационные свойства полученных добавок зависят от строения заместителей и убывают в ряду: **3г** > **3б** > **3а** = **3в**. Эффективность добавки **3** зависит от строения заместителя в алкокси группе: ИОЧ_{см} ацеталей **3б, г** с разветвленным заместителем выше значения ИОЧ_{см} для соединений с бутокси группой нормального строения (**3а, в**) на 3.4-6.7 ед. Для *n*-бутокси производных (**3а, в**) ИОЧ_{см} не зависит от строения ароматического заместителя.

Таблица 1 - Выход и ИОЧ_{см} ацеталей 3

| Добавка, 3 | | Выход 3, % | ИОЧ смешения ¹ , ед |
|------------|---|------------|--------------------------------|
| шифр | формула | | |
| 3а |  | 98 | 103.3 |
| 3б |  | 99 | 106.7 |
| 3в |  | 99 | 103.3 |
| 3г |  | 97 | 110.0 |

Примечание: ¹Представленные в табл. 2 значения ОЧ получены по результатам трех измерений на модельной топливной смеси

Предложены новые кислородсодержащие добавки - арилбутилацетали- аддукты бутилвиниловых эфиров и фенолов, улучшающих эксплуатационные и экологические характеристики бензинов. Установлено, что эффективность синтезированной нами антидетонационной добавки зависит от строения алкоксильного заместителя в молекуле арилбутилацетала и повышается с увеличением степени его разветвленности. Обладают высокими значениями ИОЧ и как следствие, их добавление в топливо позволяет повысить ОЧ (в количестве 10 % на 3 единицы). Кроме того, они являются доступными, малотоксичными, перспективными добавками к бензину, повышающими детонационную стойкость, энергоэффективность и фазовую стабильность топлив.

3.3. Компонент автомобильного бензина на базе побочного продукта производства бутиловых спиртов. Одним из многотоннажных побочных продуктов синтеза бутиловых спиртов является легкокипящий дистиллят фракционирования реакционной смеси (ЛДБС). Ранее изучение состава, поиск методов повышения фазовой стабильности и оптимизация способов обезвоживания ЛДБС, с целью получения на его основе компонента автобензинов, не проводились. Методами ГЖХ и кулонометрического титрования установлено, что ЛДБС это сложная многокомпонентная смесь углеводородов и воды, состава (мас.%): ди (изо-бутиловый) эфир 1.6, изобутилформиат 11.9, ди(н-бутиловый) эфир 27.7, изо-бутиловый спирт 48.0, н-бутиловый спирт 1.3, пентан-гексановая фракция 0.1, изо-масляный альдегид 0.1, масляный альдегид 0.1, вода 4.6. Найденный состав позволяет рассматривать ЛДБС как перспективный компонент автобензинов, но наличие воды делает обязательной стадию обезвоживания.

Установлено, что ректификация ЛДБС позволяет снизить в нем до 0.1% содержание воды, которая отделяется в виде азеотропа, состоящего из 18% воды и 82% органической фазы, состава (мас.%): ди(изо-бутиловый) эфир - 6.5, изобутилформиат 16.6, ди(н-бутиловый) эфир 7.2, изо-бутиловый спирт 50.2, н-бутиловый спирт 0.2, пентан-гексановая фракция 0.1, изо-масляный альдегид 0.3, масляный альдегид 0.1. Применимость метода ректификации ограничивается не только энергозатратностью процесса, но и высоким содержанием в отгоне эфиров и спиртов, не позволяющим использовать общую систему водоотведения, требует дополнительных затрат на очистные сооружения.

Эффективность обезвоживания ЛДБС методом экстракции была теоретически обоснована на основании результатов расчета фазового равновесия модельной системы: элюент – ЛДБС – вода с использованием ПО Aspen Hysys 10v на базе модели фазового равновесия Non-Random Two Liquid (NRTL). Данная модель позволяет выполнять расчеты фазового равновесия как в системах пар-жидкость, так и жидкость-жидкость. Для расчетов использовались коэффициенты бинарного взаимодействия, учитывающие отклонения между взаимодействием компонентов друг с другом в реальных смесях с параметрами, полученными для идеальных растворов. Значения коэффициентов бинарного взаимодействия для рассматриваемых компонентов входили в состав базы данных ПО Aspen Hysys 10v, что позволило без дополнительных исследований выполнить расчеты фазового равновесия в рассмотренной системе во всем диапазоне концентраций. Результаты выполненных расчетов представлены в виде треугольной диаграммы Гиббса (рис. 4). Установлено оптимальное соотношение ЛДБС к экстрагенту (гексан) равное 1:9, при котором содержание воды в органической фазе не превышает 0.01%. Сравнение результатов расчетов (NRTL) для различных элюентов - толуола и н-гексана что насыщенный углеводород более эффективен по сравнению с ароматическим. Только 15-кратный избыток толуола по отношению к ЛДБС позволяет достичь 0.01% содержания воды в бинарной смеси элюент-ЛДБС. С другой стороны, растворимость воды в гексане (88 ppm) ~ в 4 раз ниже, чем в толуоле (275 ppm), что способствует большей фазовой стабильности двухкомпонентных углеводородных смесей на основе алифатических элюентов.

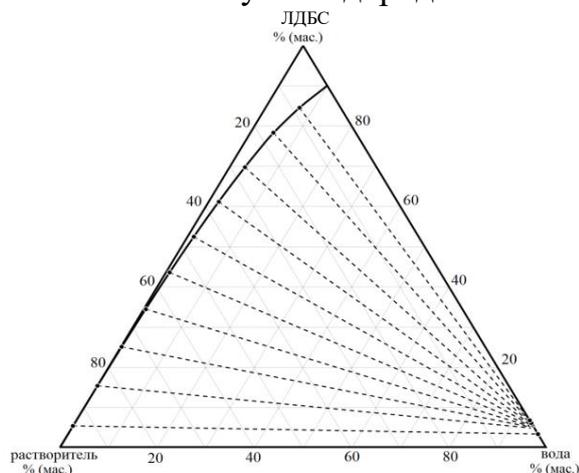


Рисунок 4 - Результаты расчета фазового равновесия для системы растворитель – эфирная головка–вода при температуре 20°C.

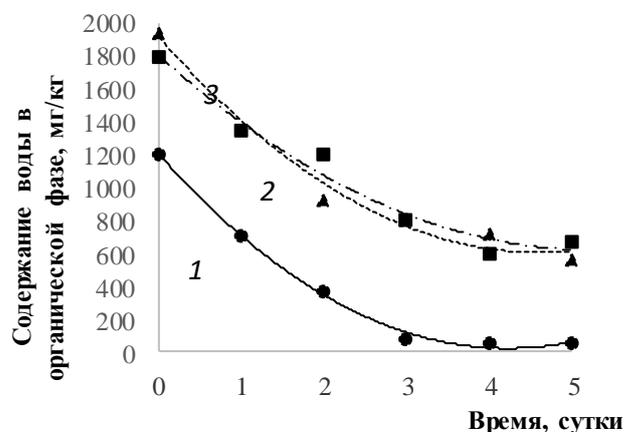


Рисунок 5 – Эффективность экстракции 1–гексановая фракция (26-80°C) процесса изомеризации легкого прямогонного бензина 2 – прямогонная бензиновая фракция (70-95°C); 3–гидроочищенная фракция (130–220°C) бензина каталитического крекинга

Данные расчетов фазового равновесия с использованием модели NRTL подтверждаются и хорошо согласуются с экспериментом. В качестве экстрагентов для ЛДБС были выбраны три низкомаржинальных побочных продукта нефтепереработки (рис. 5). Установлено, что гексановая фракция процесса изомеризации легкого прямогонного бензина (1, рис.5) уже на 4 сутки снижает содержание воды в ЛДБС до 0.01% и является наиболее эффективным экстрагентом по сравнению с бензиновыми фракциями (экстрагент 2 и 3, рис.5), что хорошо коррелиру-

ет с соотношением содержания алифатических углеводородов в экстрагентах (1:2:3 = 1:0.8:0.5, табл. 2).

Таблица 2 - Углеводородный состав экстрагентов

| № | Углеводородный состав, мас.% | | | | | |
|---|------------------------------|--------------|------------|---------|-------|---------------|
| | н-парафины | изо-парафины | олефины | нафтены | арены | всего алканов |
| 1 | 23.04 | 59.13 | менее 0.05 | 17.64 | 0.18 | 82.17 |
| 2 | 34.58 | 27.53 | менее 0.05 | 35.92 | 1.92 | 62.11 |
| 3 | 7.67 | 28.40 | 1.04 | 12.33 | 50.41 | 36.07 |

Эксперимент сравнения по добавке в базовое топливо 8 мас.% изо-бутанола и 8 мас.% экстракта ЛДБС в гексановой фракции, показал, что фазовая стабильность последнего компонента в бензине превышает таковую для изо-бутанола спирта в 9 раз. Установлено, что экстракт ЛДБС в гексановой фракции (1) обладает высокой фазовой стабильностью и низким сродством к воде, содержит в своем составе оксигенат и смесь углеводородов с высоким содержанием изо-алканов (59.13%, см. табл. 2) и может рассматриваться как новый компонент автобензинов. Установлена зависимость эффективности экстракции от природы растворителя и показано, что углеводороды алифатического ряда обладают лучшим сродством к ЛДБС по сравнению с углеводородами ароматического ряда, а также повышают фазовую стабильность топлива при добавлении в него экстракта на основе алифатических элюентов.

На основании расчета и оптимизация состава¹ бензина неэтилированного марки АИ-92-К5 с вовлечением нового компонента на основе ЛДБС найдено количество добавки равное 8 мас.%. Экспериментально показано, что топливо, полученное по данной рецептуре, соответствует требованиям нормативных документов. При этом себестоимость топлива значительно снижается. Экономический эффект¹ при производстве 550 тыс. тонн в год бензина АИ-92-К5 с вовлечением 30.0 тыс. тонн нового компонента составит около 13 млн. руб. в год и может рассматриваться как способ увеличения маржинальности продукции. Разработана принципиальная технологическая схема получения нового компонента бензинов, заключающаяся в экстракции ЛДБС гексановой фракцией в соотношении (1:9), последующем отделении воды. Технологические расчеты оборудования выполнены с помощью ПО Aspen Hysys.

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

¹ Расчеты выполнены с использованием ПО Aspen PIMS

3.4 Использование отходов нефтепереработки в качестве компонентов автобензинов. Нефтедержащие отходы нефтепереработки и нефтехимии содержат ценные углеводороды, поэтому поиск новых путей их извлечения и использования в качестве компонентов целевых продуктов НПЗ является актуальной задачей.

В качестве объектов исследования были выбраны нефтедержащие отходы товарного производства АО «АНХК»-продукт скважинный (ПС) и нефтепродукты, образующиеся при «подрезке» товарных резервуаров с бензином (ПН). Данные побочные продукты по существующей в АО «АНХК» схеме объединяются с другими нефтедержащими отходами и идут на ректификацию. По данным 2017г на установку ректификации направлено 1200 тн. ПС, его транспортировка и переработка приводит к выбросу в окружающую среду более 2 тн./год вредных веществ.

Мониторинг ПС в течение 2017 года показал, что продукт нестабилен по цветности (от светло-коричневого до темно-коричневого), содержанию воды (от следовых до 50 мас.% в донных пробах) и серы (0.04 - 0.18 мас.%). Найдено, что вода во всех пробах легко отделяется от ПС при отстаивании (22-23°C в течение 4 час.). Однако в органической фазе остается 0.025 мас.% воды, наличие которой в топливе может вызывать коррозию конструкционных материалов двигателя автомобиля.

Методами ГЖХ и ХМС найден качественный и количественный состав органической фазы ПС. Показано, что основная доля углеводородов (до 92 мас.%) приходится на алканы C₅-C₁₀, характерные для бензиновых фракций (рис. 6). Это находится в полном соответствии с фракционным составом органической фазы усредненной пробы ПС (табл. 4), имеющей конец кипения 184°C, что обосновывает возможность вовлечения ПС в моторные топлива.

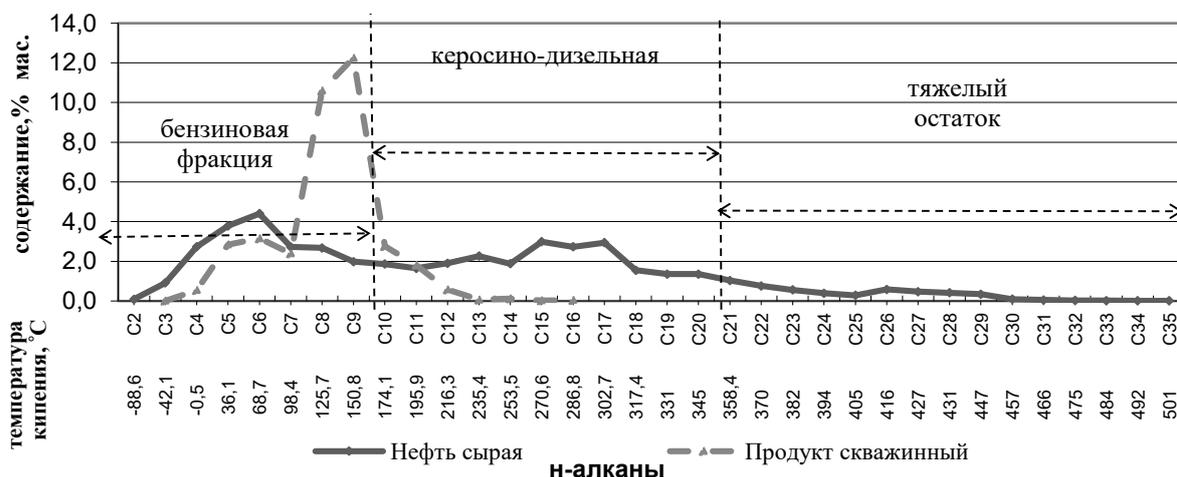


Рисунок – 6 Содержание н-алканов в продукте скважинном и нефти

С целью использования ПС в качестве компонента бензинов нами предложен метод его эффективной подготовки перед вовлечением в топливо. Метод заключается в смешении (в соотношении 1:20) ПС с ПН, образующимися при «подрезке» товарных резервуаров с бензином. Затем водно-органическую смесь сепарируют. Применение ПН позволило не только эффективно удалить воду из ПС (≤ 0.0038 мас.%, табл. 3), но и решить проблему цветности.

Таблица 3 – Результаты испытаний отходов нефтепереработки и их смеси*

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

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

Смесь ПС и ПН после отделения от нее воды по основным по своему фракционному составу и нормируемым по ГОСТ 32513 показателям соответствует требованиям, предъявляемым к моторным топливам (табл. 3), и может быть использована в качестве компонента автобензинов. И действительно, нами установлено, что автобензины, полученные с вовлечением компонента на базе ПС и ПН в количестве 15 об.% (в АИ-80) и 1 об.% (в АИ-92), соответствуют требованиям ГОСТ 32513.

Для промышленного процесса подготовки ПС с целью его использования в качестве компонента бензинов нами разработана принципиальная технологическая схема, базирующаяся на процессах смешения и сепарации, включающая только простое, стандартное оборудование. По данной схеме было организовано проведение промышленных испытаний на АО «АНХК». Фактический экономический эффект от вовлечения предложенного компонента на основе ПС в бензины марок АИ-80, АИ-92 (объемом производства 590 тыс. тн. в год) за 2017–2019 составил 6.8 млн. руб. в год.

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

3.5 Способ определения октанового числа смешения газообразных компонентов для производства автомобильных бензинов. В последние годы большое внимание исследователей уделяется проблеме практического использования газообразных побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Вместе с тем, несмотря на явную перспективность, применение низкокипящих компонентов в производстве бензинов имеет ряд ограничений, вызванных невозможностью определения для них детонационной стойкости инструментальными методами.

В настоящее время октановое число (ОЧ) для газовых компонентов (ГК) определяют расчётным методом на основании углеводородного состава. Это

позволяет получить только величину ОЧ по исследовательскому методу, и приводит к расхождению между прогнозируемыми и фактическими значениями ОЧ продукта и, как следствие, к избыточному вовлечению ГК в топливо. В результате снижаются эксплуатационные характеристики топлива и экономические показатели производства.

В качестве объектов исследования были выбраны многотоннажные низкокипящие побочные продукты - фракция углеводородов C_4 с производства метилтрет-бутилового эфира (РС₄), пентан-амиленовая фракция газодифракционирующей установки (ПАФ). В течение 2018 г проведен мониторинг физико-химических свойств и состава исследуемых ГК, на основании углеводородного состава определено ИОЧ_{ГК}. Использование данных значений ИОЧ_{ГК} при составлении рецептур товарных бензинов приводило к расхождению между прогнозируемыми и фактическими значениями ИОЧ продукта. Так для бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-92-К2 расхождение между расчетными и фактическими значениями ИОЧ составило 0.5 и 0.7 единиц, что выше рекомендуемого для предприятий ПАО «НК «Роснефть» значения по запасу качества. Для АИ-92-К2 отсутствие фактического значения ОЧ по моторному методу для ГК (МОЧ) привело к несоответствию нормативным требованиям по показателю МОЧ. В процессе приготовления бензинов компаундированием различных компонентов определяющая роль отводится ОЧ смешения (ОЧ_{см}), которые ранее для низкокипящих нефтепродуктов не определялись.

Для определения октанового числа ГК в условиях компаундирования в топливо предложено использовать предварительную пробоподготовку методом барботирования, применимость предложенного подхода к составлению точных рецептур топлив была доказана экспериментально при вовлечении ГК в четыре базовые компонента (БК) товарных бензинов, а также при составлении на основании полученных данных модельных топливных композиций.

В качестве БК были исследованы компоненты автобензинов доля вовлечения которых (D) в топливо $D \geq 20$ мас. %: БК 1-легкая фракция бензина каталитического крекинга, $D(\text{АИ-92-К2}) \geq 60$ мас. %; БК 2-тяжелая фракция бензина каталитического крекинга, $D(\text{АИ-92-К2}) \geq 20$ мас. %; БК 3-изомеризат легкой прямогонной нефти, $D(\text{АИ-92-К5}, \text{АИ-95-К5} \text{ и } \text{АИ-98-К5}) \geq 30$ мас. %; БК 4-тяжелый риформат прямогонной нефти, $D(\text{АИ-92-К5}, \text{АИ-95-К5} \text{ и } \text{АИ-98-К5}) \geq 50$ мас. %. Для базовых компонентов БК1-4 определили значения ИОЧ, МОЧ и углеводородный состав, который находится в полном соответствии с химией технологических процессов, применяемых для их получения. Так легкая фракция каталитического крекинга содержит олефины, в компоненте с установки риформинга и в тяжелой фракции каталитического крекинга преобладают ароматические углеводороды. В изомеризате (БК-3) содержится большое количество изо-парафинов. От химического состава бензинов и их компонентов напрямую зависят показатели: ОЧ и «чувствительность топлива» (разница между МОЧ и ИОЧ). Показано, что наибольшими значениями МОЧ и ИОЧ среди исследуемых компонентов обладает БК-4, содержащий максимальное количество аренов. С другой стороны, наибольшим значением «чувствительности» обладают непредельные углеводороды, наименьшей — парафиновые. И действительно высокое содержание изо-парафинов в изомеризате (БК-3) дает низкую «чувствительность топлива».

В каждый компонент бензина (БК-1÷БК-4) методом барботирования вводили ГК в количестве 3.0 мас.%, определяли ИОЧ и МОЧ смеси по ГОСТ 8226 и ГОСТ 511. Доля БК $\omega_{БК}$ равна – 0.97, а доля ГК равна $\omega_{ГК}$ – 0.03.

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

Таблица 4 – Влияние углеводородного состава БК на прирост ИОЧ при вовлечении ГК (РС₄ и ПАФ)

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

На основании полученных данных рассчитывали ИОЧ_{см} и МОЧ_{см} для каждого ГК при вовлечении в БК-1÷БК-4, а также рассчитывали ИОЧ_{ГК} по углеводородному составу. Показано, что ИОЧ_{ГК} одинаковы для всех БК, не позволяют учитывать процент вовлечения ГК ($\omega_{ГК}$) и значительно отличаются от полученных ИОЧ_{см} и МОЧ_{см} при вовлечении в БК-1÷БК-4.

Установлено, что значение ОЧ_{см} для ГК зависит от углеводородного состава БК. Для обеих из исследуемых ГК (РС₄, ПАФ) максимальное ИОЧ_{см} наблюдается в БК-3 содержащей изо-парафины, с увеличением доли ароматических углеводородов (БК-2, БК-4) ИОЧ_{см} снижается незначительно. Наименьшее ИОЧ_{см} по сравнению с ИОЧ_{ГК} ГК проявляют при вовлечении в БК-1, в составе которой снижено содержание изо-парафинов и ароматических углеводородов (для ПАФ ниже на 35.2 ед., для РС₄ на 27.9 ед.) (рис. 7).

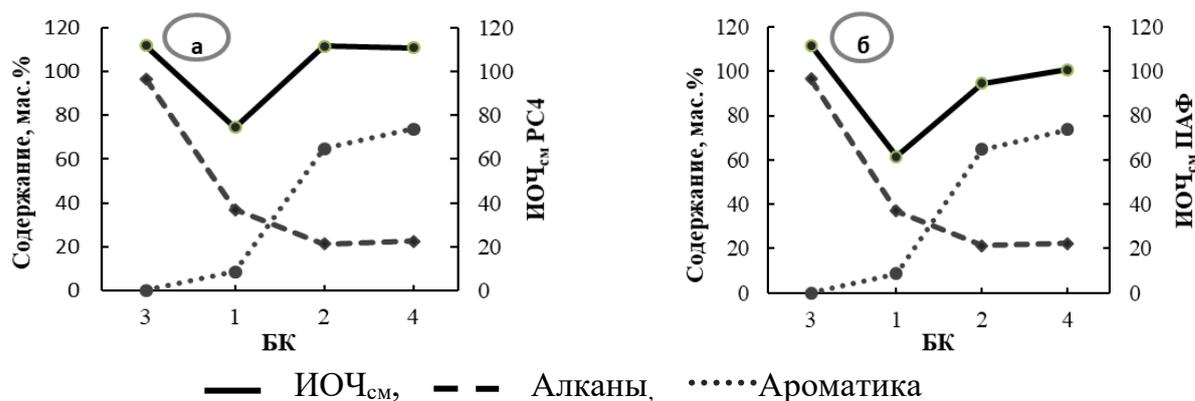


Рисунок 7 – Октановые числа смешения для ГК, полученные при вовлечении в различные БК: а – для РС₄, б – для ПАФ

Применение предложенного подхода к определению ОЧ смешения ГК моторных топлив показало зависимость ОЧ_{см} ГК от химического состава БК, и позволило определить не только значения ИОЧ_{см}, но и МОЧ_{см}, определение которого

го для ГК ранее было невозможным. Для проверки практического применения разработанного подхода были приготовлены модельные топливные композиции, состоящие из компонентов, которые используются для приготовления бензинов АИ-92-К5 и АИ-92-К2. В АИ-92-К5 основным компонентом является тяжелый риформат с преобладанием ароматических углеводородов, а в композицию АИ-92-К2 в большем количестве добавлена НК-130 с большим содержанием олефинов. Установлено, что $ИОЧ_{см} / МОЧ_{см} PC_4$ для топливной композиции АИ-92-К5 составил $-106.0/91.4$, для АИ-92-К2 – $101.4/87.9$. Использование полученных значений $ИОЧ_{см} / МОЧ_{см} PC_4$ с помощью разработанного подхода позволило получить оптимальные рецептуры бензинов. В составе топлива марки АИ-92-К2 исключен дорогостоящий высокооктановый компонент МТБЭ, для АИ-92-К5 по показателю МОЧ запас качества снижен на 1.3 (от нормируемого значения не менее 83.0).

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

Выводы

1. В результате исследований комплементарности и обнаруженного синергизма оксигенатов (метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и изобутилового спирта (ИБС)), определения условий синтеза арилбутилацеталей из доступных синтонов, обладающих антидетонационными свойствами, реализации эффективных методов предподготовки побочных продуктов синтеза бутиловых спиртов, процесса изомеризации и товарного производства, разработаны новые компоненты и присадки к автомобильным бензинам на базе промышленно доступного отечественного сырья.
2. Обнаружен синергетический эффект при совместном действии двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в соотношениях 20÷80 и 80÷20 мас.%, соответственно), проявляющийся в повышении октанового числа бензиновых фракций до 1.3-2.0 единиц по сравнению с таковым для индивидуальных оксигенатов.
3. Оптимальное соотношение МТБЭ и ИБС, обеспечивающее прирост октанового числа до 7.9 ед, равномерное распределение октановых чисел по фракциям (КРДС - 0,9-0.96), повышение фазовой стабильности, снижение монооксида углерода в отработанных газах, составляет 50:50 (мас.%). Предложена новая антидетонационная присадка (патент № 2641286), внедрена на АО «АНХК».
4. За счет вовлечения 0.015 мас.% антикоррозионной присадки DCI-11 и следовых количеств ММА (0.5 мас.%) в состав двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС усилены антидетонационные свойства смеси и расширен спектр ее действия, предложена новая комплексная присадка к автобензинам, проявляющая антикоррозионные и высокие антидетонационные свойства (патент № 2696774).
5. Синтезированные с выходом до 95% из промышленно доступных фенолов и винилбутиловых эфиров арилбутилацетали обладают высокими ОЧ смешения 103.3-110.0 ед. (на модельной топливной смеси), 93.3–100.0 (на базовом бензине), обеспечивают при 10% добавлении увеличение на 3 единицы ОЧ бензинов и их фазовую стабильность и являются новыми доступными, малотоксичными

оксигенатными добавками, антидетонационные свойства которых зависят от их химической природы и уменьшаются при переходе от заместителей изо строения к неразветвленным.

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

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

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

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

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

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, WOS:

1. Ganina, A.A. Use of side-streams of commercial production of petroleum products / A.A. Ganina, I.E. Kuzora, S.G. Dyachkova, D.A. Dubrovsky, D.N. Sedlov // Proceedings universities. Applied chemistry and biotechnology. – 2019 – V. 9. – No. 3 – P. 536–546.

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

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

4. Ганина, А.А. Новый подход к определению октанового числа смешения газообразных компонентов автомобильных бензинов / А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова, Е.Б. Ковалева, И.Е. Кузора, В.А. Сергеев // *Журнал прикладной химии*. – принята к публикации, регистрационный номер № 032-20.

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

5. Кузора, И.Е. Оценка возможности применения отечественных октаноповышающих присадок в АО «АНХК» / И.Е. Кузора, О.В. Старикова, Ж.Н. Артемьева, Д.А. Дубровский, А.А. Ганина // *Нефтепереработка и Нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2016 – №8 – С. 45-49.

6. Кузора, И.Е. Опыт и аспекты производства бензинов неэтилированных с вовлечением бутиловых спиртов в АО «Ангарская нефтехимическая компания» / И.Е. Кузора, Д.А. Дубровский, И.Ю. Марущенко, Ж.Н. Артемьева, С.В. Забродина, А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2016 – №10 – С. 25 – 29.

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

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

Патенты на изобретения:

9. Патент № 2641286 РФ Кислородсодержащая антидетонационная присадка к автомобильным бензинам / Кузора И.Е., Кращук С.Г., Дубровский Д.А., Марущенко И.Ю., Семёнов И.А., Ганина А.А., Артемьева Ж.Н.; заявитель и патентообладатель АО "АНХК". - № 2016127663 Заявл. 08.07.16; Оpubл. 17.01.18, Бюл. № 2.

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

11. Патент № 2696774 РФ Комплексная присадка к автомобильным бензинам / Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е. - № 2019115460 Заявл. 21.05.19; Оpubл. 06.08.19, Бюл. № 22.

Другие публикации:

12. Ганина, А.А. Получение бензинов неэтилированных с вовлечением кислородсодержащей антидетонационной присадки собственного производства / А.А. Ганина // *Сборник работ победителей всероссийского конкурса «Новая идея»*.

Секция «Переработка углеводов, углехимия, нефтегазохимия», г. Москва, 2016 – С. 94–97.

13. Ганина, А.А. Современные автомобильные бензины с присадками на основе отечественного сырья / А.А. Ганина // Пост-релиз VI международной конференции «Топливные присадки – 2017», Мир нефтепродуктов. – 2017 – № 10 – С. 42 – 48.

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

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

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

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

18. Ганина, А.А. Новые компоненты и присадка для автомобильных бензинов на базе доступного отечественного сырья / А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова // Сборник XX Юбилейной международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных, г. Томск, 2019, С. 354.

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

20. Ганина, А.А. Вовлечение в топливные композиции побочных продуктов производства бутиловых спиртов / А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова, Е.Б. Ковалева, Е.О. Рудомилова // Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» 22–24 октября 2020, г. Иркутск, – С. 146.