



**ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»**

Кафедра общей химической технологии

**«АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ
СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ОКСИГЕНАТОВ
К БЕНЗИНОВЫМ ТОПЛИВАМ»
«CAMPIONE SPRINTER CLASSIC»**

*Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 02.00.13 - Нефтехимия*

Научный руководитель :

Хамидуллин Р.Ф.

д.т.н., профессор

2018 г.

Требования к автомобильным бензинам по содержанию оксигенатов (ТР ТС 013/2011 с изменениями в 2015 г.)

Характеристики автомобильного бензина	Нормы в отношении экологического класса			
	К2	К3	К4	К5
Объемная доля ММА, % не более	1,3	1,0	1,0	отсутствие
Объемная доля оксигенатов, % не более:				
метанола	не определяется	1	1	1
этанола	не определяется	5	5	5
изопропанола	не определяется	10	10	10
третбутанола	не определяется	7	7	7
изобутанола	не определяется	10	10	10
эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле	не определяется	15	15	15

Цель работы :

- **разработка экономичных и технологичных оксигенатных антидетонационных добавок, равномерно распределяющихся по узким фракциям бензинов и повышающих детонационную стойкость низкооктановых компонентов моторных топлив при низких концентрациях**

- исследование физико-химических свойств объектов исследования – бензинов и оксигенатов различной природы происхождения;
- оценка эффективности оксигенатных добавок к бензинам и их узким фракциям;
- исследование эффективности бинарных смесей оксигенатов и обнаружение синергетических эффектов в их совместном действии;
- исследование влияния отдельных компонентов композиционного состава оксигенатной добавки на коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) в узких бензиновых фракциях моторных топлив;
- установление наиболее оптимального соотношения и концентрации оксигенатов в синергетической смеси, повышающей октановые числа бензиновых фракций до требований к топливам АИ-92 и АИ-95;
- разработка рецептуры антидетонационной добавки для получения опытной партии и проведения испытаний;
- оценка технико-технологической и экономической эффективности разработанной антидетонационной

Объекты исследования:

- **Бензиновые фракции с температурным интервалом начала и конца кипения н.к.-180 (200)⁰С:**
 - **прямогонная, полученная после первичной атмосферной перегонки высоковязкой нефти, ОЧИ=61,5 ед.**
 - **прямогонная, полученная из нефти, подвергнутой волновой обработке в активаторе, генерирующего акустические колебания, ОЧИ=82,1 ед.**
 - **компаундированная после каталитического крекинга, ОЧИ=78,1 ед.**

Физико-химические свойства бензиновых фракций

Показатель	Значения	
	в бенз. фр. до активации нефти	в бенз. фр. после активации нефти
ОЧМ/ОЧИ (по моторному/исследовательскому методам), ед.	56,8/65,1	77,8/82,1
Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС)	0,68	0,71
Массовая доля изопарафиновых у/в., % масс.	17,21	35,7
Массовая доля ароматических у/в., % масс.	9,02	14,1
Фракционный состав:		
• Температура начала кипения, °С	39	42
• Отгон (нарастающий итог), % масс., при температуре, °С:		
50	2,54	4,02
60	2,21	4,85
70	2,79	5,34
80	3,36	6,19
90	3,95	7,55
100	4,58	8,95

ОЧИ образцов топлив состава «бензин + добавка» и изменение прироста октанового числа ($\Delta = ОЧИ_i - ОЧИ_{i-1}$)

№ п/п	Образцы топлив «бензин + добавка»					
	Концентрация добавки % масс.	<i>Ацетон</i>		<i>Анизол</i>		<i>МТБЭ</i>
		ОЧИ, ед.	Δ , ед.	ОЧИ, ед.	Δ , ед.	ОЧИ, ед.
1	0,00	82,1	—	82,1	—	82,1
2	0,25	82,3	+0,2	82,2	+0,1	82,6
3	0,50	82,5	+0,2	82,4	+0,2	83,2
4	0,75	82,7	+0,2	82,5	+0,1	84,0
5	1,00	82,9	+0,2	82,7	+0,2	85,2
6	2,00	83,7	+0,8	83,1	+0,4	86,4
7	3,00	84,6	+0,9	83,8	+0,7	87,7
8	4,00	85,6	+1,0	84,8	+1,0	89,0
9	5,00	87,0	+1,4	86,1	+1,3	90,1
10	6,00	87,6	+0,6	86,9	+0,8	92,2
11	7,00	88,0	+0,4	87,4	+0,5	94,5

***ОЧИ образцов топлив состава «бензин + добавка» и
изменение прироста октанового числа ($\Delta = ОЧИ_i - ОЧИ_{i-1}$)***

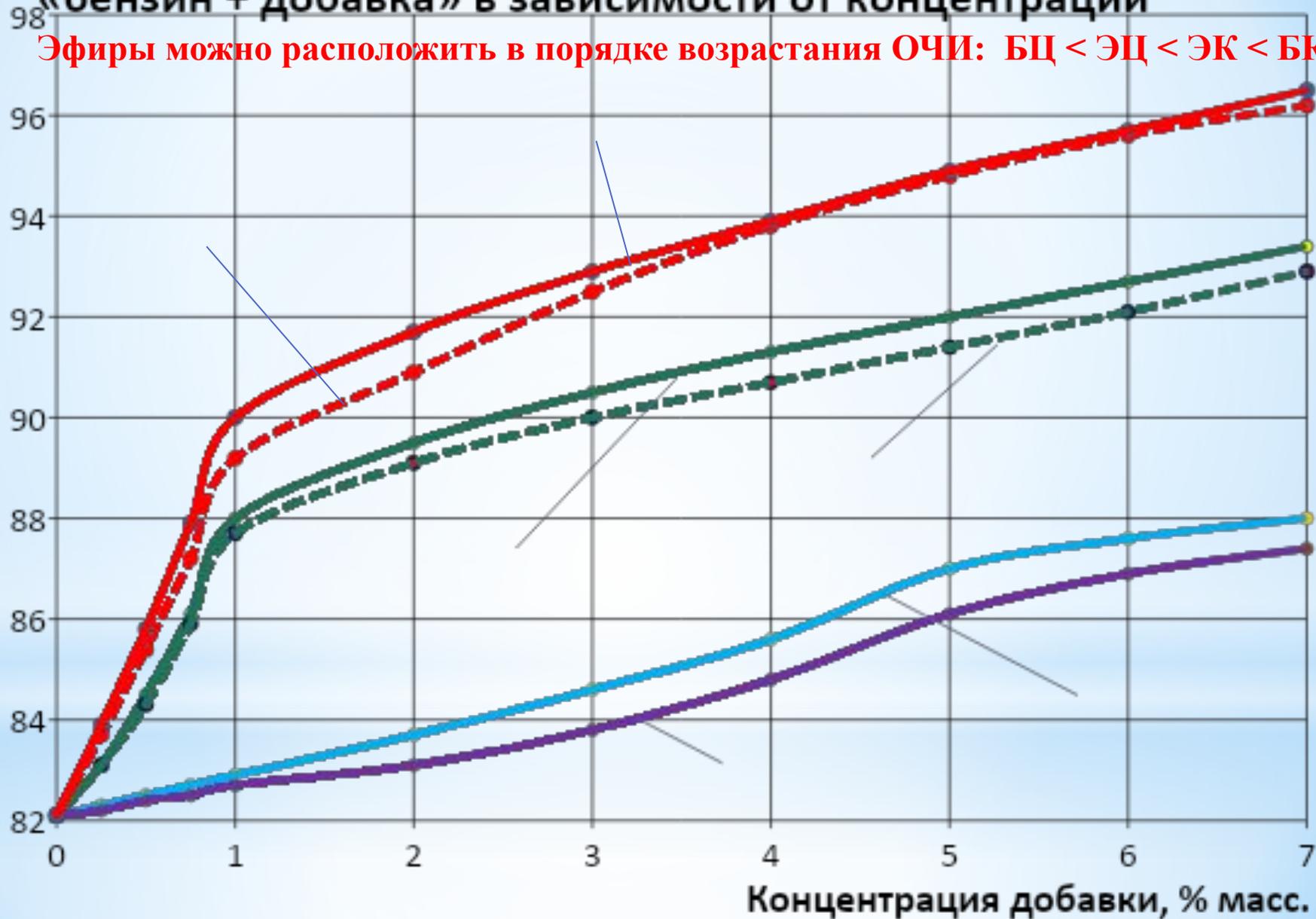
№ п/п	Образец топлива «бензин + добавка»										
	Конц. добавки % масс.	<i>ЭЦ</i>		<i>ЭК</i>		<i>БЦ</i>		<i>БК</i>		<i>МТБЭ</i>	
		ОЧИ, ед.	Δ , ед.								
1	0,00	82,1	—	82,1	—	82,1	—	82,1	—	82,1	-
2	0,25	83,1	+1,0	83,7	+1,6	83,1	+1,0	83,9	+1,8	82,6	+0,5
3	0,50	84,5	+1,4	85,4	+1,7	84,3	+1,3	85,8	+1,9	83,2	+0,6
4	0,75	86,1	+1,6	87,2	+1,8	85,9	+1,5	87,9	+2,1	84,0	+0,8
5	1,00	88,0	+1,9	89,2	+2,0	87,7	+1,8	90,0	+2,1	85,2	+1,2
6	2,00	89,5	+1,5	90,9	+1,7	89,1	+1,5	91,7	+1,7	86,4	+1,2
7	3,00	90,5	+1,0	92,5	+1,6	90,0	+1,3	92,9	+1,2	87,7	+1,3
8	4,00	91,3	+0,8	93,8	+1,3	90,7	+0,9	93,9	+1,0	89,0	+1,3
9	5,00	92,0	+0,7	94,8	+1,0	91,4	+0,8	94,9	+1,0	90,1	+1,1
10	6,00	92,7	+0,7	95,6	+0,8	92,1	+0,7	95,7	+0,8	92,2	+2,1
11	7,00	93,4	+0,7	96,2	+0,6	92,9	+0,8	96,5	+0,8	94,5	+2,3

Изменение ОЧИ образцов топлива состава

«бензин + добавка» в зависимости от концентрации

Эфиры можно расположить в порядке возрастания ОЧИ: БЦ < ЭЦ < ЭК < БК

ОЧИ образцов, ед.



ОЧИ узких бензиновых фракций и КРДС при введении оксигенатных добавок

№ образца	Бензин + добавка	ОЧИ _{н.к.-100 °С} , ед.	ОЧИ _{100-180 °С} , ед.	КРДС
1	Бензин исходный	68,5	96,5	0,71
2	Бензин + 10 % МТБЭ	88,7	103,3	0,86
3	Бензин + 5% ацетона	77,0	93,6	0,82
4	Бензин + 5% анизола	79,8	95,1	0,84
5	Бензин + 1% ЭЦ	75,1	99,3	0,75
6	Бензин + 1% БЦ	72,7	101,0	0,72
7	Бензин + 1% ЭК	70,6	98,1	0,72
8	Бензин + 1% БК	72,6	99,5	0,73
9	Бензин + 2% ЭЦ	95,1	99,3	0,96
10	Бензин + 2% БЦ	94,6	98,1	0,96
11	Бензин + 2% ЭК	92,7	101,0	0,92

*КРДС = $\frac{\text{ОЧИ}_{\text{н.к.-100 } ^\circ\text{C}}}{\text{ОЧИ}_{\text{фр.н.}}}$

Групповой состав бензиновой фракции н.к.–100 °С

Групповой состав	Содержание углеводородов в бензиновой фракции, % масс.
парафины	36,11
изомеры	42,54
ароматика	14,13
нафтены	7,20
олефины	0,02

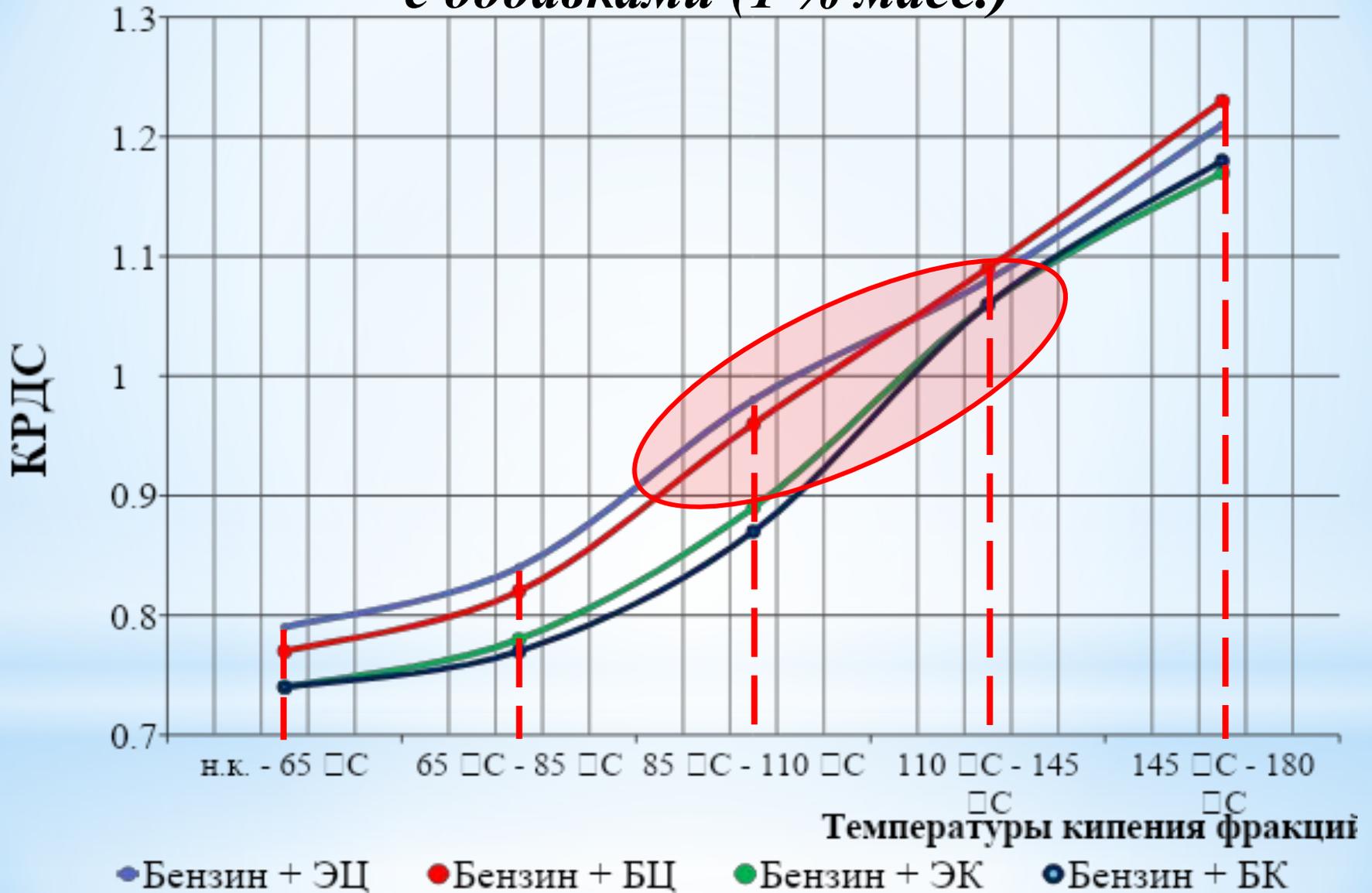
Групповой состав бензиновой фракции 100–180 °С

Групповой состав	Содержание углеводородов в бензиновой фракции, % масс.
парафины	22,79
изомеры	15,34
ароматика	34,09
нафтены	27,74
олефины	0,04

Изменение октановых чисел в узких бензиновых фракциях при введении оксигенатов

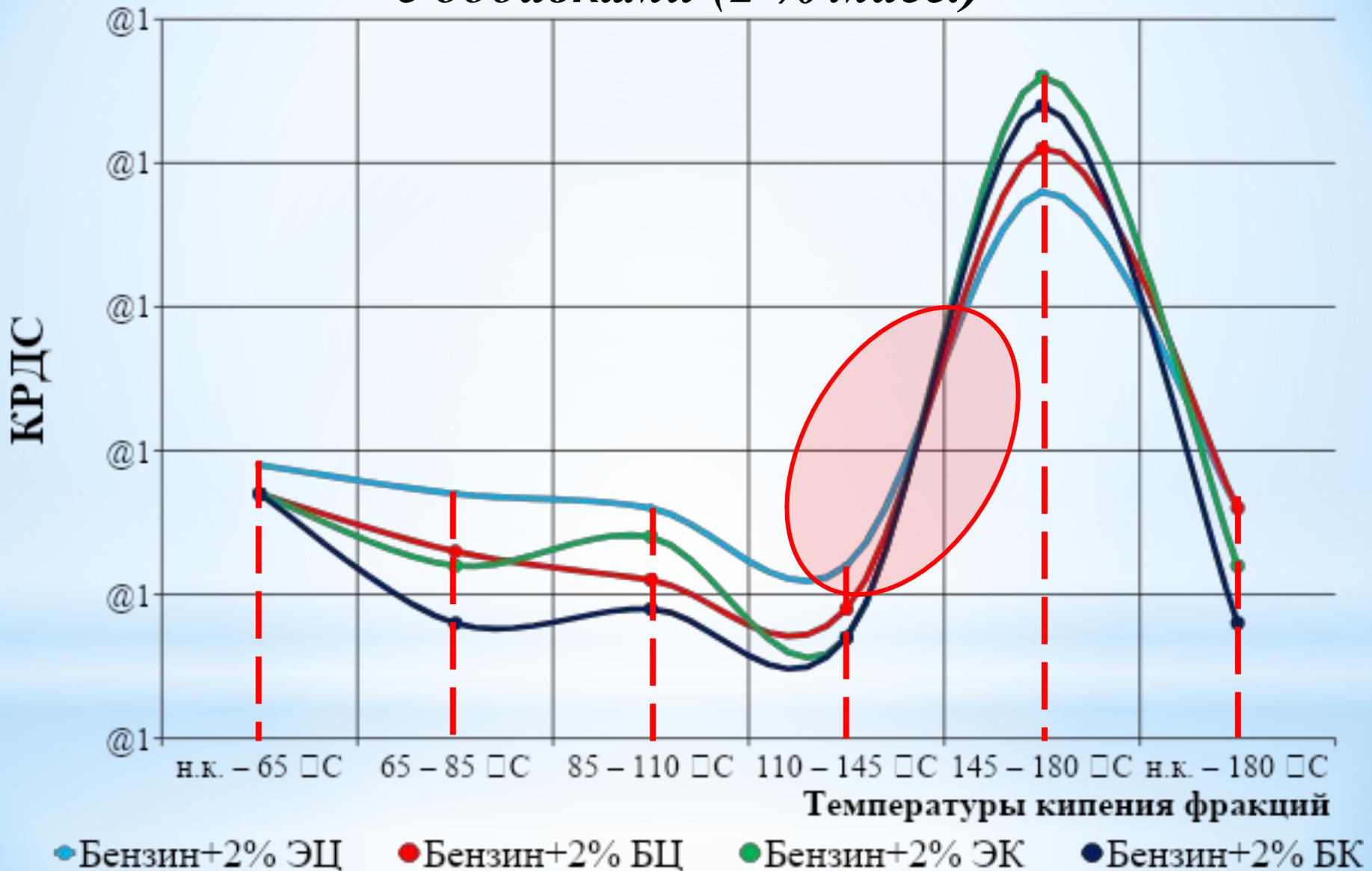
Узкие бензиновые фракции	ОЧИ образцов «бензин + добавка»										
	Бензин без добавок	Ацетон	Анизол	ЭЦ		БЦ		ЭК		БК	
		5%	5%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
н.к. – 65 °С	64,2	72,1	74,0	69,6	89,5	68,1	81,8	66,8	86,2	66,6	75,9
65 – 85 °С	69,0	76,9	80,1	74,4	90,4	71,5	83,4	69,9	86,9	69,3	78,1
85 – 110 °С	78,9	84,6	86,5	87,0	93,0	84,3	89,3	80,1	92,1	78,5	88,5
110–145 °С	91,0	89,5	90,3	95,2	97,2	96,0	98,0	95,1	97,4	95,2	99,5
145–180 °С	103,0	100,0	102,0	107,0	105,5	108,0	109,9	105,0	112,2	106,0	114,1
н.к.–180 °С	82,1	87,0	86,1	88,0	89,5	87,7	90,9	89,2	89,1	90,0	91,7

КРДС узких бензиновых фракций с добавками (1 % масс.)



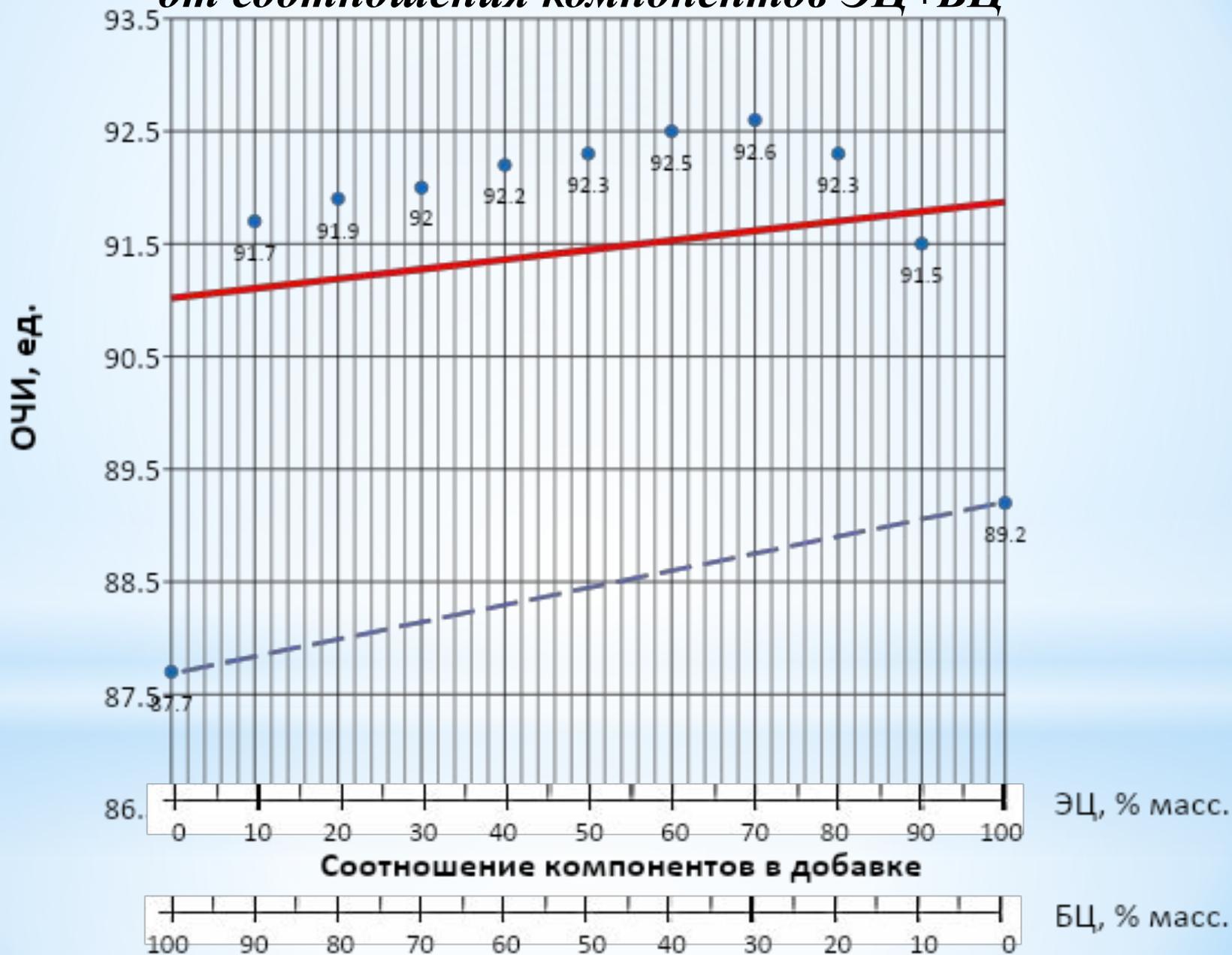
КРДС = ОЧИ низкокипящей. фр.. / **ОЧИ** высококипящей фр.

КРДС узких бензиновых фракций с добавками (2 % масс.)

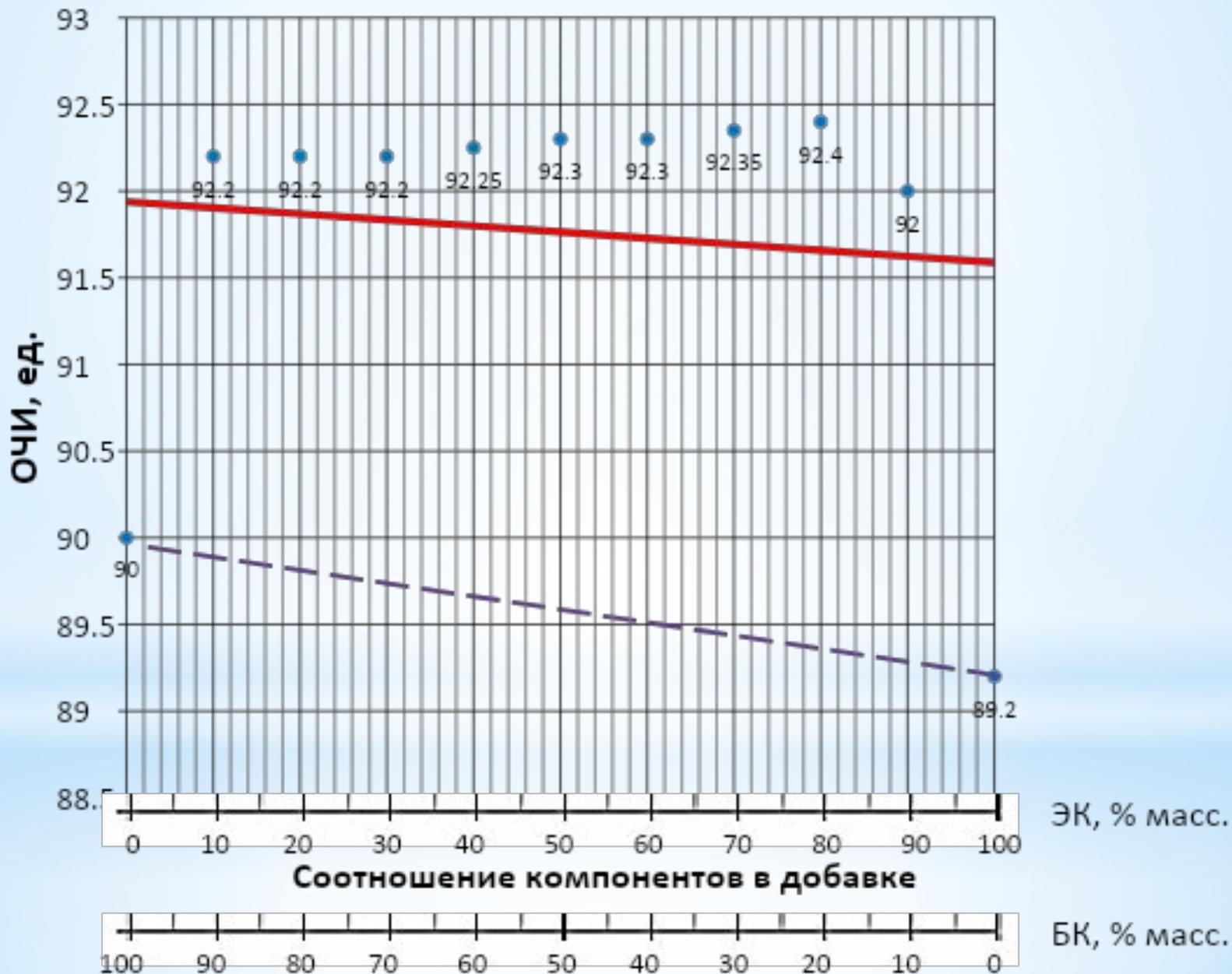


КРДС = ОЧИ низкокипящей. фр.. / **ОЧИ** высококипящей фр.

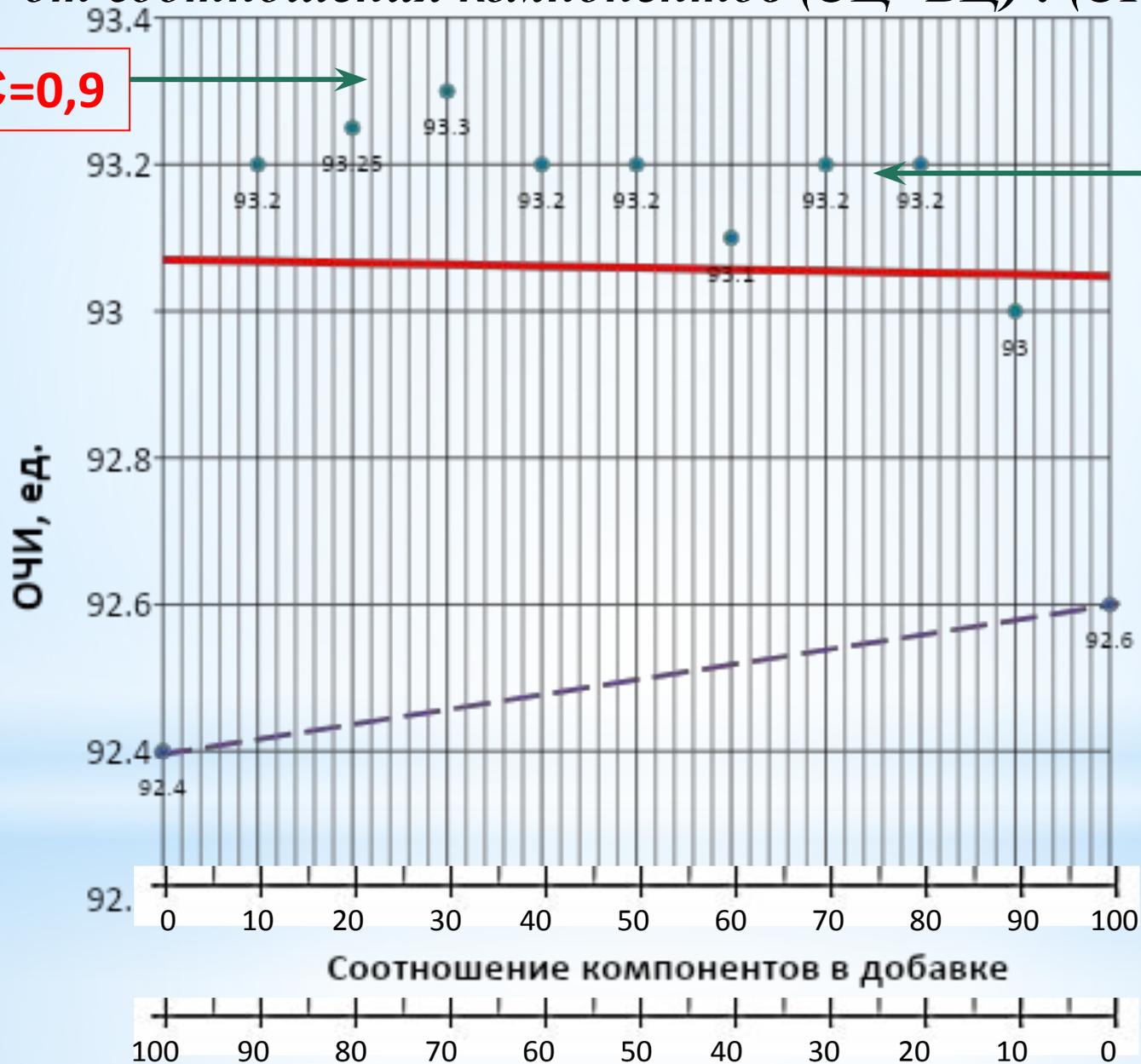
Изменение ОЧИ составов «бензин+1% масс. добавки» от соотношения компонентов ЭЦ+БЦ



Изменение ОЧИ составов «бензин+1% масс. добавки» от соотношения компонентов ЭК+БК



Изменение ОЧИ составов «бензин+1% масс. добавки» от соотношения компонентов (ЭЦ+БЦ) : (ЭК+БК)



КРДС=0,9

8

КРДС=0,9

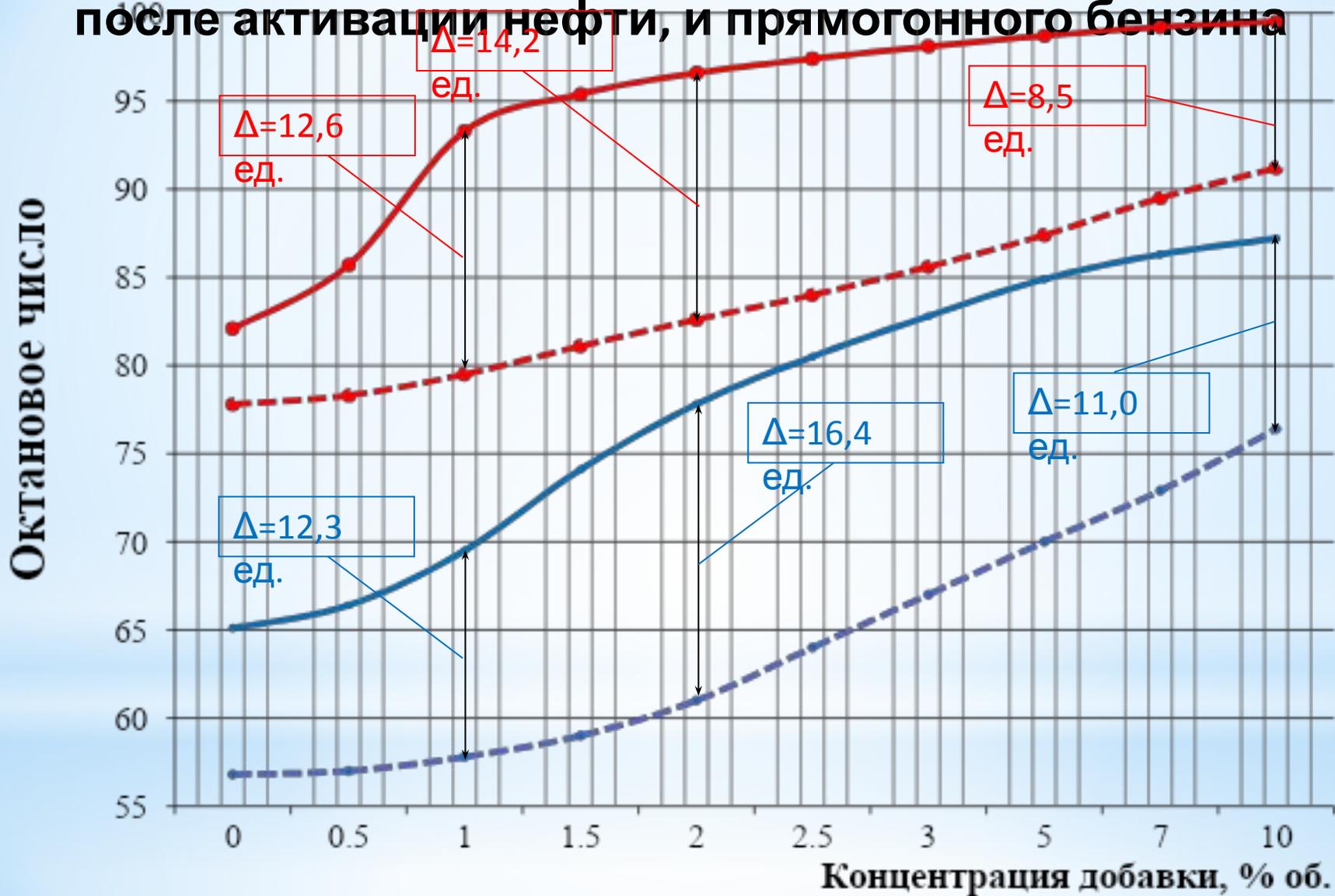
4

ЭЦ+БЦ, % масс.

ЭК+БК, % масс.

Октановые числа бензиновой фракции, полученной

после активации нефти, и прямогонного бензина



● ОЧМ (прямогонный бензин)

● ОЧИ (прямогонный бензин)

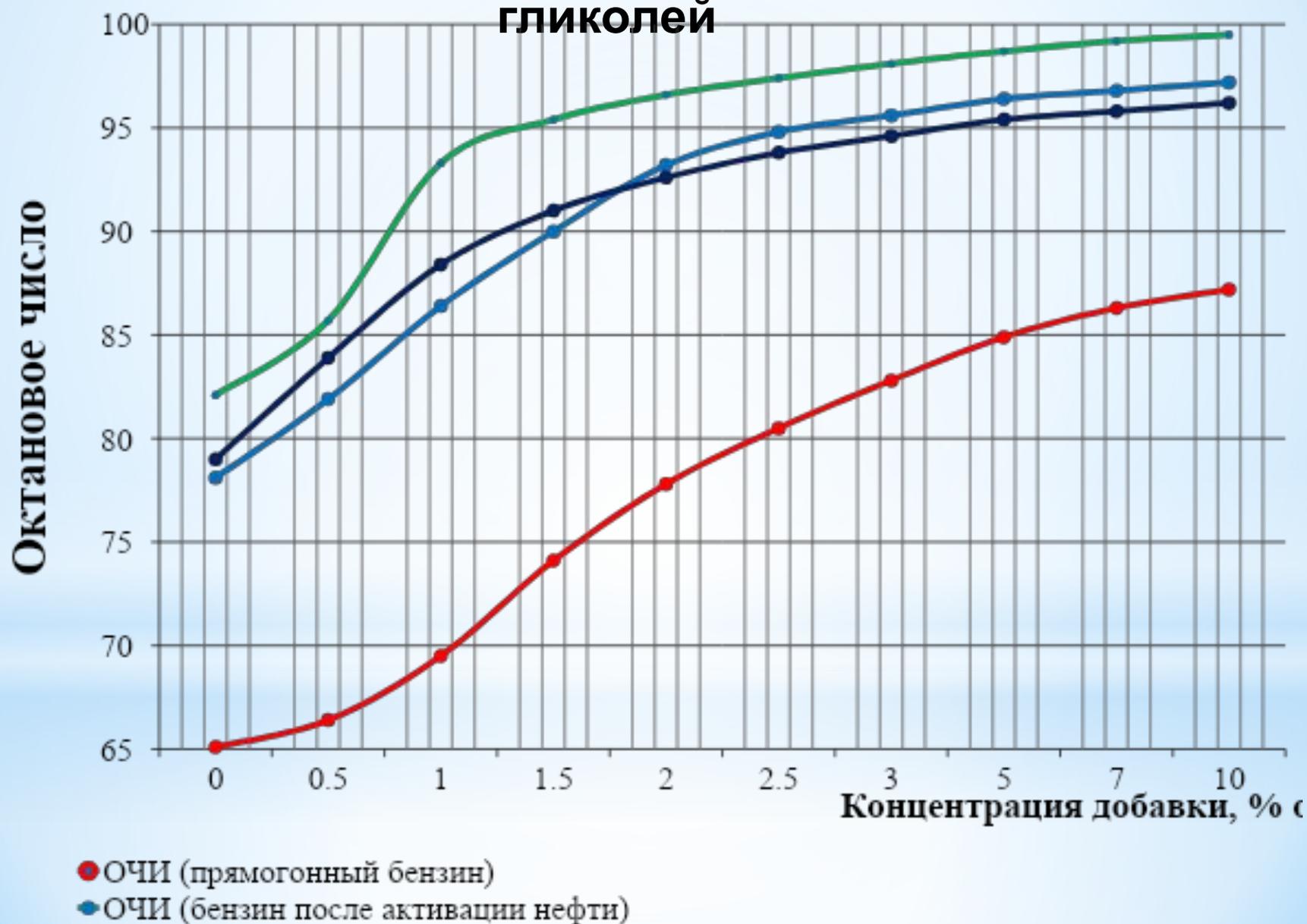
— ОЧМ (нефть)

— ОЧИ (нефть)

**Изменение ОЧИ, ОЧМ и чувствительности
бензиновой фракции, полученной после
активации нефти, в зависимости от
концентрации МТБЭ**

Концентрация МТБЭ, % масс.	0 %	1,0 %	2,0 %	5,0 %	10,0 %
ОЧМ, ед	77,8	80,9	82,0	84,8	87,1
ОЧИ, ед.	82,1	85,2	86,5	90,1	96,0
Чувстви- тельность	4,3	3,9	4,5	5,3	8,9

Зависимости изменения октановых чисел бензиновых фракций от концентрации добавки на основе эфиров гликолей



Экономическая оценка эффективности оксигенатов

<i>Реагент</i>	<i>Поставщик</i>	<i>Себестоимость, руб. *</i>			<i>ОЧИ смеси, ед.</i>	<i>Маржа, руб. за 1 л полученного оксигенатного бензина</i>
		<i>1 л.</i>	<i>Добавка, руб. (% добавки)</i>	<i>1 л, (АИ-80+ добавка), руб.</i>		
Бензин АИ-80	для компаунда	34,9	– (?)	34,9	80,0	–
МТБЭ	для получения АИ-92	46,8	2,81 (6%)	35,62	92,2	+ 1,78
МТБЭ	для получения АИ-95	46,8	3,74 (8%)	35,13	95,4	+ 4,45
ЭЦ	для получения АИ-92	83,70	4,19 (5%)	37,35	92,0	+ 0,05
ЭК	для получения АИ-92	63,75	1,91 (3%)	35,76	92,5	+ 1,64
БЦ	для получения АИ-92	78,57	4,71 (6%)	37,52	92,1	- 0,12
БК	для получения АИ-92	44,65	1,34 (3%)	35,19	92,9	+ 2,21
ЭЦ+БЦ (70:30)	для получения АИ-92	82,16	0,82 (1%)	35,37	92,6	+ 2,03
ЭК+БК (80:20)	для получения АИ-92	59,93	0,60 (1%)	35,15	92,4	+ 2,25
Ц:К (30:70)	для получения АИ-92	66,60	0,67 (1%)	35,22	93,3	+ 2,18
Ц:К (30:70)	для получения АИ-95	66,60	1,00 (1,5%)	35,38	95,7	+ 4,92
Бензин АИ-92	ПАО «Татнефть»	37,4	– (?)	37,4	92,0	–
Бензин АИ-95	ПАО «Татнефть»	40,3	– (?)	40,3	95,0	–

Спасибо за внимание