

УДК 665.7.038.3

DOI: 10.15372/ChUR2022391

EDN: SMAVFP

Влияние двухкомпонентных смесей простых эфиров и спиртов на эксплуатационные свойства автомобильных бензинов

А. А. ГАНИНА¹, С. Г. ДЬЯЧКОВА², Е. Б. КОВАЛЕВА¹, Ж. Н. АРТЕМЬЕВА¹, И. Е. КУЗОРА¹, Д. А. ДУБРОВСКИЙ¹

¹АО «Ангарская нефтехимическая компания»,
Ангарск (Россия)

E-mail: GaninaAA@anhk.rosneft.ru

²Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск (Россия)

(Поступила 01.12.21; после доработки 24.05.22)

Аннотация

Изучено влияние смесей простых эфиров и спиртов на эксплуатационные характеристики автомобильных бензинов. Объектами исследования служили промышленно доступные оксигенаты отечественного производства: метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), изобутиловый спирт (ИБС). При исследовании влияния соотношения указанных оксигенатов в двухкомпонентной смеси на изменение антидетонационной стойкости бензинов обнаружен синергетический эффект по октановому числу в диапазоне содержаний МТБЭ (от 20 до 80 мас. %) и ИБС (от 80 до 20 мас. %). Вовлечение данной двухкомпонентной смеси в бензины обеспечивает повышение октанового числа. Найдено оптимальное соотношение оксигенатов (МТБЭ/ИБС = 50 : 50 мас. %), обеспечивающее, наряду с проявлением синергетического эффекта по октановому числу (прирост 7.9 единиц), более равномерное распределение октановых чисел по фракциям и стабильность эксплуатационных характеристик при транспортировке и хранении товарного топлива. В результате обнаруженного синергизма оксигенатов МТБЭ и ИБС разработана новая присадка к автомобильным бензинам. С целью усиления и расширения спектра действия новой присадки на базе двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС разработана рецептура с использованием монометиланилина (ММА) и антикоррозионной присадки DCI-11. При этом количество вовлеченного ММА в процессе компаундирования автобензинов не превысило чувствительности метода. По сравнению с присадкой на базе двухкомпонентной смеси применение присадки расширенного спектра действия позволило усилить антидетонационные (на уровне 1 единицы октанового числа в зависимости от соотношения) и антикоррозионные свойства (степень коррозии 0 баллов) бензинов.

Ключевые слова: оксигенаты, метил-*трет*-бутиловый эфир, изобутиловый спирт, синергетический эффект, антидетонационная присадка, бензин

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наряду с ростом потребления автомобильных бензинов наблюдается тенденция к ужесточению эксплуатационных и экологических требований к их качеству [1–4]. Традиционные методы получения высокооктановых компонентов моторных топлив (риформинг, алкилирование, изомеризация) требуют

для своей реализации значительных инвестиций [5–8], поэтому в последние годы в процессе компаундирования автобензинов особое значение приобрели оксигенаты, однако производители не могут удовлетворить растущий на них спрос. В настоящее время общий объем вовлечения оксигенатов от бензинового фонда составляет: в России – ~1.4 %, в США – более 10 %, в Европе – ~7 % [9].

Известно, что бутиловые спирты и метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) являются эффективными оксигенатами. По сравнению с этанолом применение бутанола позволяет повысить фазовую стабильность, снизить давление насыщенных паров, повысить теплоту сгорания топлива [10, 11]. Согласно технического регламента Таможенного союза ТР ТС 013/2011 изобутанол может вовлекаться в автомобильные бензины до 10 об. % (11 мас. %) [4]. Метил-*трет*-бутиловый эфир имеет низкую температуру кипения и высокое давление насыщенных паров [9], вследствие чего при хранении топлива в летний период он испаряется, что приводит к потере детонационной стойкости и ухудшению эксплуатационных свойств автомобильных бензинов. Бутиловые спирты по сравнению с МТБЭ имеют ряд преимуществ. В частности, они обладают низким давлением насыщенных паров и меньшей токсичностью, но объемы их производства не высоки [12]. Несмотря на то, что автомобильные бензины с добавками спиртов удовлетворяют экологическим требованиям, высокое содержание спиртов в топливе приводит к перерасходу последнего, что объясняется низкой теплотой их сгорания [9], а также к снижению фазовой стабильности бензина из-за сродства спиртов к воде.

В ряде работ [13–15] показана возможность повышения эффективности действия оксигенатов за счет проявления синергетических эффектов при их смешении. В работе [16] обнаружены синергетические эффекты в совместном действии оксигенатов на основе низкомолекулярных целлозольвов и карбитолов в качестве антидетонационных добавок. Автором [17] исследован синергизм изоолефиновых углеводородов, приводящий к эффекту гиперусиления детонационной стойкости бензина. Данное явление ранее наблюдалось при добавлении спиртов и олефинов в автомобильный бензин [18, 19]. В работе [20] обнаружен синергетический эффект бинарной присадки, состоящей из спиртов и неароматических аминов. Однако до наших исследований информация о синергетическом эффекте по показателю детонационной стойкости смеси простых эфиров и спиртов при их добавлении в автомобильные бензины отсутствовала. Разработка новых оксигенатов, представляющих собой многокомпонентные смеси кислородсодержащих структур, является уникальным, перспективным подходом к созданию присадок нового поколения, позволяющим сочетать два диаметрально противоположных требования к

топливам – увеличение удельной мощности двигателя и снижение выбросов отработавших газов.

Цель настоящей работы – исследование синергизма доступных отечественных оксигенатов (МТБЭ и ИБС) и изучение воздействия их смесей на эксплуатационные свойства моторных топлив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценка качественных эксплуатационных характеристик топливных композиций проводилась согласно государственным стандартам с применением стандартизированных методик и средств измерений, указанных в ГОСТ 32513-2013 [1].

Объектами настоящего исследования служили: промышленно доступные оксигенаты отечественного производства – метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), изобутиловый спирт (ИБС); модельная топливная смесь – *n*-гептан–изооктан (октановое число (ОЧ) 70); бензин неэтилированный марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5.

Октановое число по исследовательскому методу (ИОЧ) определяли по ГОСТ 8226-2015 [21], а октановое число по моторному методу (МОЧ) – по ГОСТ 511-2015 [22]. В качестве стандартного одноцилиндрового двигателя использовали установки отечественного производства типа УИТ-85.

Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) определяли по ГОСТ 26370 [23]. Он характеризует равномерное распределение детонационной стойкости по узким фракциям и определяется как соотношение ИОЧ полученных разгонкой фракций испытуемого образца бензина, выкипающих в пределах: температура начала кипения (н. к.)–100 °С и 100 °С–температура конца кипения (к. к.). Идеальным КРДС считается значение, близкое к 1.

Отбор проб нефтепродуктов осуществляли согласно требованиям ГОСТ 14921-78 [24] и ГОСТ 2517-2012 [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования образцы индивидуальных оксигенатов (МТБЭ, ИБС) и их смеси добавляли в модельную топливную смесь *n*-гептан–изооктан (ОЧ 70) в количестве 10 мас. %. Данное количество увеличивает объем легких фракций бензина, что положительно сказывается на пусковых свойствах [9]. Соотношение МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси изме-

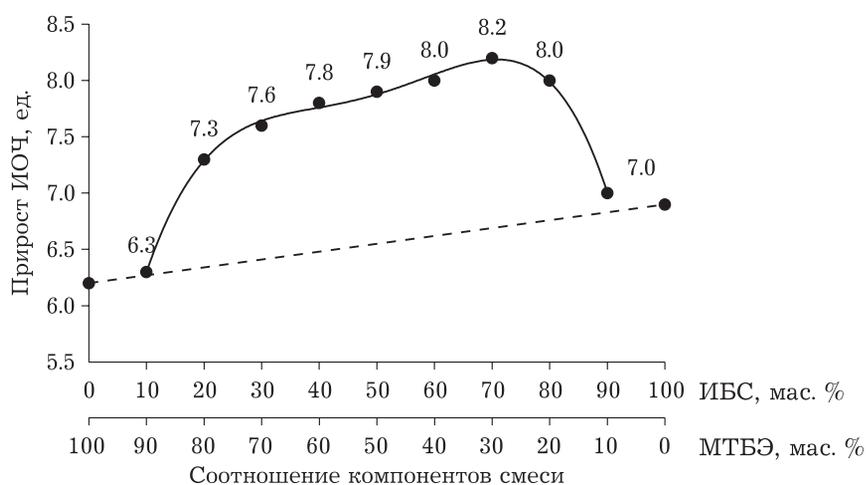


Рис. 1. Зависимость прироста октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) от состава двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС: сплошная линия – фактические значения; пунктирная – расчетное аддитивное изменение. Здесь и на рис. 2–4: МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир; ИБС – изобутиловый спирт.

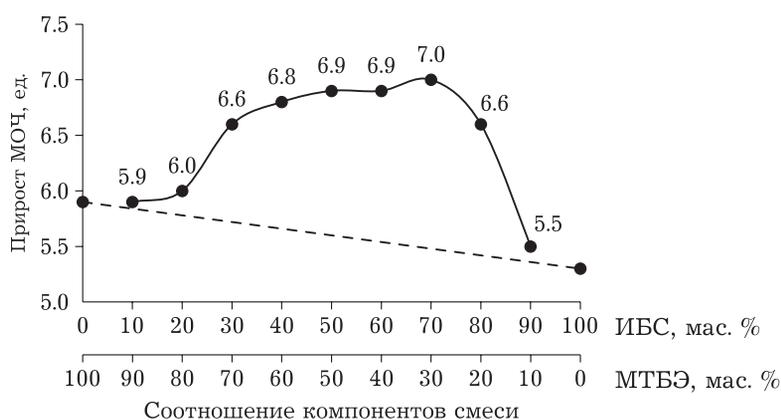


Рис. 2. Зависимость прироста октанового числа по моторному методу (МОЧ) от состава двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС: сплошная линия – фактические значения; пунктирная – расчетное аддитивное изменение. Обозн. см. рис. 1.

няли с шагом 10 мас. %. У полученных топливных композиций измеряли ИОЧ и МОЧ и рассчитывали прирост ОЧ (рис. 1 и 2).

Нами показано, что добавление смеси оксигенатов в количестве 10 мас. % (в соотношениях от 20 до 80 мас. % МТБЭ и от 80 до 20 мас. % ИБС соответственно) в модельную топливную смесь *n*-гептан–изооктан (ОЧ 70) обеспечивает больший прирост ОЧ, чем при использовании индивидуальных оксигенатов (6.2 и 6.9 для МТБЭ и ИБС соответственно). На рис. 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 ИОЧ, равный 8.2 ед.

В результате исследования влияния соотношения МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси на изменение антидетонационной стойкости обнаружен синергетический эффект по ОЧ в диапазоне содержания ИБС от 20 до 80 мас. % (от 80 до 20 мас. % МТБЭ соответственно).

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 способствует равномерному увеличению и распределению детонационной стойкости во всех фракциях топлива – КРДС близок к 1. С другой стороны, можно предположить, что при смешении МТБЭ и ИБС

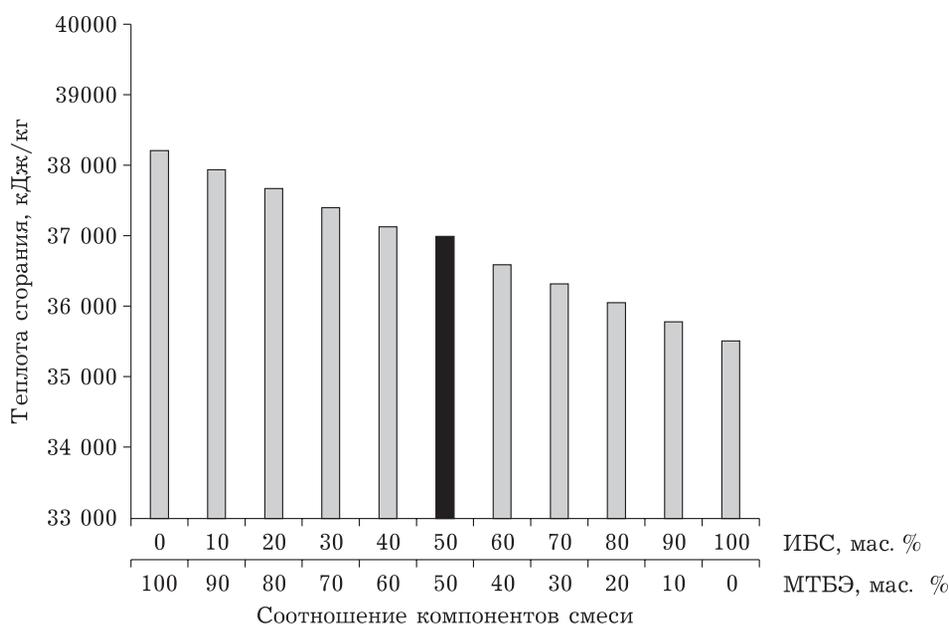


Рис. 3. Зависимость теплоты сгорания от соотношения компонентов в составе смеси. Обозн. см. рис. 1.

улучшается средство добавки с углеводородами бензиновых фракций, что позволяет снизить теплоту сгорания топливовоздушной смеси. Следовательно, замедляется распад пероксидных радикалов, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате падает максимальная температура горения [26].

Несмотря на то, что синергетический эффект обнаружен в широком интервале соотношений МТБЭ и ИБС в смеси, в результате оптимизации и комплексного исследования влияния двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС на эксплуатационные свойства бензина найдено оптимальное соотношение, равное 50 : 50 мас. %, позволившее улучшить действие смеси на бензиновое топливо по сравнению с индивидуальными оксигенатами, а именно:

1. Повысить фазовую стабильность автобензина. Так, растворимость ИБС в воде при 20 °С равна 8.5 мас. %, в двухкомпонентной смеси данный показатель снижен до 4.9 мас. %.

2. Приблизить значение КРДС к 1. Смешение МТБЭ и ИБС в равном соотношении позволяет смеси равномерно распределиться по всем узким фракциям топлива, в то время как индивидуальные оксигенаты повышают ОЧ одной из фракций н. к.–100 °С и 100 °С–к. к., что приводит к снижению значения КРДС [23].

3. Уменьшить расход топлива. При содержании 50 мас. % МТБЭ теплота сгорания смеси увеличена на 1485 кДж/кг (рис. 3).

4. Уменьшить летучесть. По сравнению с МТБЭ, давление насыщенных паров смеси снижено на 26 кПа, что способствует стабильности характеристик бензина при хранении и транспортировке в летние периоды.

С помощью расчетов оптимального состава топлива с вовлечением двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС в модели PIMS* показана возможность увеличения доли оксигенатов для АИ-92-К5 с 3.5 до 7.0 мас. %, для АИ-95-К5 – с 7.0 до 13.0 мас. % (табл. 1), что позволит значительно улучшить экологические показатели топлива. Известно, что введение с оксигенатами в состав топлива 2 % кислорода позволяет снизить содержание в отработанных газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов на 7–10 %, улучшая таким образом экологические свойства моторных топлив [27]. Так как 1 % смеси МТБЭ и ИБС (50 : 50 мас. %) 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 отработавших газах моно-

* PIMS – экономико-технологическая система моделирования нефтепереработки – инструмент построения методом линейного программирования моделей планирования процессов нефтепереработки для создания оптимальных планов, включая оценку альтернатив сырой нефти, промежуточного сырья, сырья, получаемого за границами рассматриваемой установки, технологий, продуктов и рынков (<https://www.aspentech.com/en/resources/brochure/aspen-pims-family> (дата обращения: 24.04.2019)).

ТАБЛИЦА 1

Состав автомобильных бензинов, полученных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТВЭ и ИБС

Базовый компонент	Содержание компонента в бензине, мас. %	
	Марка АИ-92-К5	Марка АИ-95-К5
Катализат риформинга	45.3	52.0
Изопентановая фракция	20.0	22.1
Бензин каталитического крекинга	2.2	1.2
Смесь фракций 70–95 °С и изомеризат углеводородов C ₆	10.0	0.0
Компонент бензиновый высокооктановый (алкилат)	1.5	1.5
Фракция пентан-амиленовая	2.0	1.1
Фракция гексановая	9.0	7.0
Фракция бутан-бутиленовая отработанная	1.5	1.0
Фракция бутановая	1.5	1.1
МТВЭ/ИБС (50 : 50 мас. %)	7.0	13.0

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: МТВЭ – метил-трет-бутиловый эфир; ИБС – изобутиловый спирт.

оксида углерода и несгоревших углеводородов на 3.5 и 6.0 % соответственно.

В результате применения двухкомпонентной смеси МТВЭ и ИБС в качестве антидетонационной присадки в составе топлива показано, что она обеспечивает повышение коэффициента распределения октановых чисел по фракциям (КРДС) для марки АИ-92-К5 до 0.96, для АИ-95-К5 – до 0.90 (рис. 4). При индивидуальном применении МТВЭ и ИБС значения КРДС ниже и составляют для марки АИ-92-К5 – 0.86 и 0.90, а для АИ-95-К5 – 0.83 и 0.87 соответственно (см. рис. 4). Установлено, что смешение друг с другом МТВЭ и ИБС позволяет значительно расширить температурный интервал кипения смеси, что обеспечи-

вает равномерное распределение детонационной стойкости по узким бензиновым фракциям.

Результаты испытаний опытно-промышленных партий бензинов различных марок подтвердили соответствие требованиям ТР ТС 013/2011 и ГОСТ 32513-2013 для экологического класса 5 [1, 4] (табл. 2) и дополнительным методам оценки эксплуатационных характеристик при квалификационных испытаниях (табл. 3).

Мониторинг в течение двух месяцев 2015 г. физико-химических и химмотологических характеристик опытно-промышленных образцов бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5 с вовлечением двухкомпонентной смеси МТВЭ и ИБС (50 : 50 мас. %) показал отсутствие изменений по основным показателям качества (табл. 4).

Эксплуатационные характеристики автомобильного бензина, полученного с вовлечением двухкомпонентной смеси, оценивали по результатам натуральных испытаний, в результате которых отслеживалась работа двигателя и топливной системы автомобиля. Натурные испытания – это испытание объекта в условиях, соответствующих условиям его использования по прямому назначению с непосредственным оцениванием или контролем определяемых характеристик [28]. Для этого в течение двух летних месяцев были выделены автомобили, которые заправлялись только автомобильным бензином с вовлечением двухкомпонентной смеси из специально отведенной топливораздаточной колонки (ТРК). Ежедневно осуществлялась оценка технического состояния автомобилей. За весь период проведения натуральных испытаний нарушений в работе двигателей (топливной системы) не выявлено.

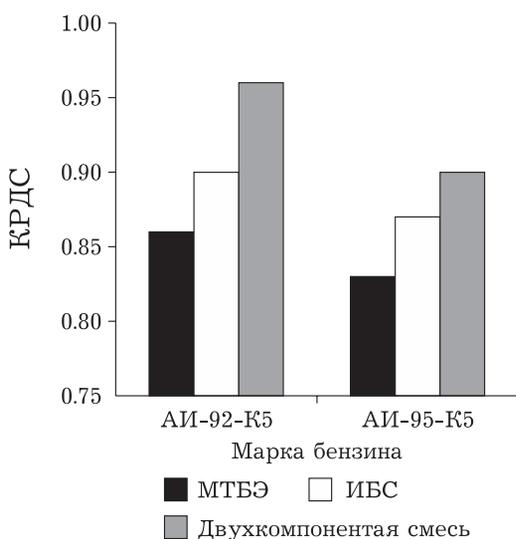


Рис. 4. Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС) по фракциям в товарных автомобильных бензинах с добавлением индивидуальных оксигенатов и двухкомпонентной смеси. Обозн. см. рис. 1.

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТВЭ и ИБС (50 : 50 мас. %)

Показатель	Норма по ГОСТ 32513	Марка бензина		Метод испытания
		АИ-92-К5	АИ-95-К5	
Октановое число по исследовательскому методу, не менее	92.0 / 95.0	92.4	95.2	ГОСТ 8226
Октановое число по моторному методу, не менее	83.0 / 85.0	83.7	85.5	ГОСТ 511
Концентрация смол, промытых растворителем, мг/дм ³ (мг/100 см ³) бензина, не более	50 (5)	10 (1.0)	10 (1.0)	ГОСТ 1567
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	ГОСТ 4039
Массовая доля серы, мг/кг, не более	10	8.0	6.0	ГОСТ ISO 20846
Объемная доля бензола, %, не более	1	0.2	0.1	ГОСТ 32507 (метод Б)
Массовая доля кислорода, %, не более	2.7	2.7	2.7	ГОСТ EN 13132
Объемная доля углеводородов, %:				
ароматических, не более	35.0	33	32.4	ГОСТ 32507 (метод Б)
олефиновых, не более	18	1.2	1.3	ГОСТ 32507 (метод Б)
Объемная доля оксигенатов, %, не более				
метанола	1.0	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ EN 13132
этанола	5.0	Менее 0.17	Менее 0.17	ГОСТ EN 13132
изопропилового спирта	10.0	Менее 0.17	Менее 0.17	ГОСТ EN 13132
<i>трет</i> -бутилового спирта	7.0	Менее 0.17	Менее 0.17	ГОСТ EN 13132
изобутилового спирта	10.0	3.5	6.3	ГОСТ EN 13132
эфиров (C ₅ и выше)	15.0	3.3	6.8	ГОСТ EN 13132
других	10.0	Менее 0.17	Менее 0.17	ГОСТ EN 13132
Испытание на медной пластинке (3 ч при 50 °С)	Класс 1	Класс 1	Класс 1	ГОСТ 6321
Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	ГОСТ 32513
Плотность при 15 °С, кг/м ³	725.0–780.0	752.5	746.4	ГОСТ ISO 12185
Концентрация:				
свинца, мг/дм ³	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ EN 237
марганца, мг/кг	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ Р 51925
железа, мг/кг	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 32514
Объемная доля монометиланилина, %	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 52515
Давление насыщенных паров, кПа, в пределах	35–100	62.5	64.9	ГОСТ 1756
Фракционный состав:				
объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре:				
70 °С	15–50	31	38	ГОСТ 2177
100 °С	40–70	54	59	ГОСТ 2177
150 °С, не менее	75	91	91	ГОСТ 2177
конец кипения, °С, не выше	215.0	181.7	183.1	ГОСТ 2177
объемная доля остатка в колбе, %, не более	2.0	1.2	1.2	ГОСТ 2177

С целью подтверждения сохранения качества автомобильного бензина при перекачках, приемосдаточных операциях проводилась оценка топлива, полученного с вовлечением двухкомпо-

нентной смеси, в процессе логистики от производителя к потребителю согласно программе мониторинга автозаправочных комплексов/станций (АЗК/АЗС) АО “Иркутскнефтепродукт”.

ТАБЛИЦА 3

Результаты квалификационных испытаний опытно-промышленных образцов бензинов неэтилированных марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси МТВЭ и ИБС (50 : 50 мас. %)

Показатель	Норма	Марка бензина		Метод испытания
		АИ-92-К5	АИ-95-К5	
Коэффициент распределения детонационной стойкости (КРДС), не менее	0.78	0.96	0.90	ГОСТ 26370
Октановое число фракции, перегоняющейся до 100 °С (ОЧИ ₁₀₀), не менее	80	91.9	91.2	ГОСТ 8226
Химическая стабильность бензина – сумма продуктов окисления (СПО), мг/100 см ³ бензина, не более	100	38.5	38.5	ГОСТ 22054
Коррозионная активность в условиях конденсации воды – потеря массы стальной пластины, г/м ² , не более	5	1.1	1.1	ГОСТ 18597
Склонность к образованию отложений во впускной системе – количество отложений, мг, не более	100	41	53	СТО АНН 40488460-001
Удельная теплота сгорания, кДж (ккал)/кг	Не нормируется	41 977 (10 026.03)	42 059 (10 045.62)	ГОСТ 26370
Фазовая стабильность – температура помутнения, °С, не выше, для бензинов, применяемых при температуре:				
не ниже 0 °С	-5			ГОСТ 5066 (Метод Б)
ниже 0 °С	-25	ниже -60	ниже -60	ГОСТ 5066 (Метод Б)
Совместимость с резинами:				
Набухание, %, не более	30	15.3	15.3	СТО 11605031-110
Вымывание, %, не более	12	7.0	8.1	СТО 11605031-110
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³ , не более	15	8.2	9.4	СТО 11605031-110

ТАБЛИЦА 4

Основные эксплуатационные показатели качества автомобильных бензинов АИ-92-К5 и АИ-95-К5, приготовленных с вовлечением двухкомпонентной смеси, при хранении в летний период

Показатель	АИ-92-К5			АИ-95-К5		
	1	2	3	1	2	3
Плотность при температуре 15 °С, кг/м ³	752.5	752.2	751.7	746.4	746.4	746.4
Октановое число по моторному методу	83.7	83.9	83.7	85.5	85.7	85.7
Октановое число по исследовательскому методу	92.4	92.6	92.4	95.2	95.1	95.0
Массовая доля кислорода, %	2.2	2.2	2.2	2.5	2.3	2.4
Объемная доля оксигенатов, %:						
ИБС	2.8	2.8	2.5	6.6	6.6	6.6
МТВЭ	1.9	1.9	1.8	5.6	5.5	5.3

Примечание. Пробы: 1 – исходная; 2 – спустя 1 мес; 3 – спустя 2 мес.

В течение шести месяцев проводился мониторинг качества автомобильных бензинов по следующим стадиям: из резервуара на территории АО «Ангарская нефтехимическая компания»; из железнодорожной цистерны по прибытию на территорию ООО «Иркутск-терминал»; из резервуара, после слива железнодорожных цистерн на территории ООО «Иркутск-терминал»;

из автобензовоза при отправке на АЗК/АЗС; из ТРК на АЗК/АЗС (табл. 5, рис. 5). Подтверждено сохранение качества на каждом этапе, увеличение окисляемости не произошло, индукционный период остался на том же уровне, а содержание фактических смол увеличилось незначительно с 8 до 11 мг на 100 см³ (при норме не более 50 мг на 100 см³). На основании

ТАБЛИЦА 5

Мониторинг октанового числа по исследовательскому методу (ИОЧ) бензина марки АИ-95-К5

Номер точки отбора	Стадия движения от производителя до потребителя (точка отбора)	Месяц отбора проб						
		Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
1	Резервуар АО "АНХК"	95.2	95.2	95.2	95.3	95.0	95.0	95.0
2	Ж/д цистерны ООО "Иркутск-терминал"	95.8	95.6	95.7	95.3	95.0	95.0	95.0
3	Резервуар ООО "Иркутск-терминал"	95.7	95.5	95.2	95.4	95.0	95.0	95.8
4	Авто/бензовоз	95.8	95.5	95.7	95.0	95.0	95.0	95.6
5	ТРК на АЗК/АЗС	95.8	95.7	95.0	95.5	95.3	95.0	95.6

Примечание. ТРК – топливораздаточная колонка; АЗК/АЗС – автозаправочный комплекс/станция.

ТАБЛИЦА 6

Результаты испытаний модельной топливной смеси при добавлении к ней 10 об. % присадок различного компонентного состава

Образец	Компонент присадки, мас. %				Увеличение октанового числа		Степень коррозии (балл)
	ИБС	МТБЭ	ММА	DCI-11	Моторный метод	Исследовательский метод	
1	20.0	80.0	Нет	Нет	6.0	7.8	2
2	80.0	20.0	Нет	Нет	6.6	8.0	2
3	15.0	84.485	0.5	0.015	7.4	8.6	0
4	85.0	14.485	0.5	0.015	7.3	8.4	0
5	20.0	79.685	0.3	0.015	7.4	8.6	0
6	80.0	19.685	0.3	0.015	7.0	8.2	0
7	20.0	79.490	0.5	0.010	8.0	9.2	2
8	80.0	19.490	0.5	0.010	7.5	8.7	2
9	20.0	79.485	0.5	0.015	8.0	9.2	0
10	30.0	69.485	0.5	0.015	7.8	9.0	0
11	50.0	49.485	0.5	0.015	7.6	8.9	0
12	80.0	19.485	0.5	0.015	7.5	8.7	0

Примечание. МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир; ИБС – изобутиловый спирт; ММА – монометиланилин.

полученных данных разработаны новая оксигенатная присадка к автомобильным бензинам, представляющая собой двухкомпонентную смесь МТБЭ и ИБС, и способ ее получения [29–33].

Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга не опускалось ниже значения нормы ГОСТ 32513-2013 [1] (см. рис. 5).

Таким образом, при исследовании двухкомпонентной смеси доступных отечественных оксигенатов МТБЭ и ИБС лабораторные, натурные и другие испытания показали эффективность использования смеси МТБЭ и ИБС в соотношении 50 : 50 мас. % в качестве антидетонационной присадки.

С целью усиления и расширения спектра действия новой присадки на базе двухкомпо-

нентной смеси МТБЭ и ИБС были разработаны рецептуры с использованием монометиланилина (ММА) и антикоррозионной присадки DCI-11 (табл. 6). При этом количество вовлечения ММА в процессе компаундирования автомобильных

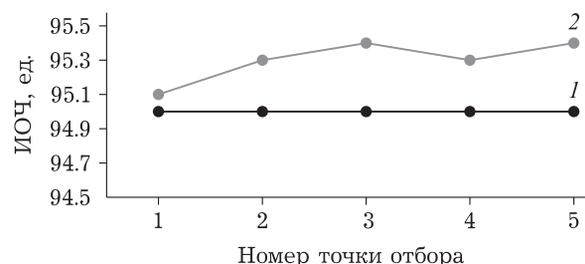


Рис. 5. Среднестатистическое значение ИОЧ за период мониторинга: норма по ГОСТ 32513 (1); среднее значение (2). Номера точек отбора соответствуют данным табл. 5.

бензинов не превысило чувствительности метода (добавка на уровне следовых количеств). Исследования и оптимизация новой присадки в широком диапазоне содержания компонентов (МТБЭ 19.485–80.0 мас. %, ИБС 80.0–20.0 мас. %, ММА 0.3–0.5 мас. % и DСI-11 0.010–0.015 мас. %) позволили усилить по сравнению с присадкой на базе двухкомпонентной смеси антидетонационные (на уровне 1 единицы октанового числа в зависимости от соотношения) и антикоррозионные свойства (степень коррозии 0 баллов). Оптимальное соотношение оксигенатов (как и для двухкомпонентной смеси) составило 50 : 50 мас. %, лимитирующим показателем являлось ОЧ (прирост 8.9 единиц). Однако данное соотношение приводит к улучшению и таких показателей, как давление насыщенных паров и расход топлива, обеспечивая тем самым стабильность эксплуатационных характеристик товарного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при совместном действии МТБЭ и ИБС в диапазоне содержаний МТБЭ от 20 до 80 мас. % и ИБС от 80 до 20 мас. % соответственно проявляется синергетический эффект в повышении ОЧ бензиновых фракций.

Найдено оптимальное соотношение МТБЭ и ИБС в двухкомпонентной смеси (50 : 50 мас. %), что позволило предложить ее в качестве новой антидетонационной присадки, обеспечивающей по сравнению с индивидуальными оксигенатами: прирост ОЧ до 7.9 единиц; равномерное распределение ОЧ по фракциям (КРДС → 1); повышение фазовой стабильности; снижение расхода топлива (теплота сгорания увеличена на 1485 кДж/кг); улучшение экологических характеристик топлив за счет снижения содержания в отработавших газах монооксида углерода и несгоревших углеводородов (на 3.5 и 6.0 % для бензинов марок АИ-92-К5 и АИ-95-К5 соответственно) и стабильность качественных характеристик при транспортировке и хранении товарного топлива.

Показано, что за счет вовлечения 0.015 мас. % антикоррозионной присадки DСI-11 и следовых количеств ММА (0.5 мас. %) в состав двухкомпонентной смеси МТБЭ и ИБС можно усилить антидетонационные свойства смеси и расширить спектр ее действия. В результате разработана и предложена новая комплексная присадка к автобензинам, проявляющая антикоррозионные (сте-

пень коррозии 0 баллов) и высокие антидетонационные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 10 с.
- 2 Чиркова Ю. Н., Архипов И. В. Современные требования к автомобильному бензину // *Аллея науки*. 2018. Т. 7, № 5 (21). С. 401–407.
- 3 Ашрафов Р. А., Кулиева А. С., Александров В. К. Требования к современным экологически чистым высокооктановым автомобильным бензинам // *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*. 2011. № 4. С. 67–73.
- 4 Решение Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826 «О принятии технического регламента Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту”» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/902307831> (дата обращения: 31.08.2021).
- 5 Ершов М. А., Емельянов В. Е. Производство перспективных автомобильных и авиационных бензинов в России // Тез. докл. “Национальный нефтегазовый форум”. Москва, 22–24 октября 2014. С. 19.
- 6 Сафина Т. А. Анализ предпочтений потребителей на рынке автомобильного бензина // *Статистика и математические методы в экономике*. 2014. № 4. С. 174–178.
- 7 Капустин В. М. Проблемы повышения качества российских бензинов // *Химия и технология топлив и масел*. 2005. № 2. С. 13–15.
- 8 Бабкин К. Д., Макаров А. Д., Облацикова И. Р. О рациональном использовании октаноповышающих добавок в условиях ужесточения экологических требований к автомобильным бензинам // *Труды Российского гос. ун-та нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина*. 2016. № 4 (285). С. 104–113.
- 9 Капустин В. М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. 256 с.
- 10 Пат. РФ № 2473670, 2013.
- 11 Пат. РФ № 2603644, 2016.
- 12 Ершов М. А. Исследование биобутанола в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов: Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2012. 139 с.
- 13 Шарифуллин А. В., Байбекова Л. Р., Дусметова А. И. Синергетический эффект при использовании смесей оксигенатов и аминов в качестве присадок к прямогонным бензинам // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 5. С. 44–48.
- 14 Никулин Р. М., Харлампида Х. Э., Хамидуллин Р. Ф., Ситало А. В., Шараф Ф. А. Синергетические смеси на основе эфиров гликолей в качестве антидетонационных добавок к моторным топливам // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 5. С. 20–26.
- 15 Хамидуллин Р. Ф., Харлампида Х. Э., Пучкова Т. Л., Мельник А. Ю., Бадрутдинова А. Р., Галиуллина М. М. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив // *Вестн. Казанского технолог. ун-та*. 2014. Т. 17, № 21. С. 295–300.
- 16 Шараф Ф. А. Антидетонационные добавки на основе синергетических смесей оксигенатов к бензиновым топливам: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2018. 114 с.
- 17 Абделлатиф Т. М. Применение высокооктановых изоолефиновых углеводородов при производстве автомобильного бензина: Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2021. 122 с.

- 18 Monroe E., Gladden J., Albrecht K. O., Bays J. T., McCormick R., Davis R. W., George A. Discovery of novel octane hyperboosting phenomenon in preno biofuel/gasoline blends // *Fuel*. 2019. Vol. 239. P. 1143–1148.
- 19 Co-Optimization of Fuel & Engines: FY20 Year in Review Report [Электронный ресурс]. URL: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-04/beto-co-optima-fy20-year-report.pdf> (дата обращения: 31.08.2021).
- 20 Чжан Д., Шарифуллин А. В., Дусметова Г. И., Харитонов Е. В., Ли Ю., Чжао Ц. Влияние оксигенатов на детонационную стойкость и осмоляемость бензина // *Вестн. технолог. ун-та*. 2017. Т. 20, № 9. С. 30–32.
- 21 ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.
- 22 ГОСТ 511-2015. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. 42 с.
- 23 ГОСТ 26370-84. Бензины автомобильные. Метод оценки распределения детонационной стойкости по фракциям. М.: Изд-во стандартов, 1985. 5 с.
- 24 ГОСТ 14921-78. Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. М.: Стандартинформ, 2016. 16 с.
- 25 ГОСТ 2517-2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. М.: Стандартинформ, 2014. 31 с.
- 26 Даулет М. А., Гилязов Е. Г. Значение использования оксигенатов для повышения детонационной устойчивости автомобильных бензинов // *Вестник науки*. 2021. Т. 3. № 12 (45). С. 193–204.
- 27 Царев А. В., Карпов С. А. Повышение экологических и эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов введением оксигенатов // *Химическая технология*. 2007. Т. 8, № 7. С. 324–329.
- 28 ГОСТ 16504-81. Система государственных испытаний продукции. Испытания и контроль качества продукции. Основные термины и определения. М.: Стандартинформ, 2011. 22 с.
- 29 Пат. РФ № 2641286, 2018.
- 30 Ганина А. А. Получение бензинов неэтилированных с вовлечением кислородсодержащей антидетонационной присадки собственного производства // *Сб. работ победителей Всеросс. конкурса “Новая идея” на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса*. Москва, 2016. С. 94–97.
- 31 Окружены, но не сломлены. Пост-релиз по итогам конференции “Топливные присадки 2017” // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2017. № 10. С. 42–48.
- 32 Ганина А. А., Дьячкова С. Г., Деркач Д. С. Современные автомобильные бензины с присадками на основе отечественного сырья // XII Всеросс. науч.-техн. конф. “Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России”. Москва, 12–14 февраля 2018. С. 220.
- 33 Дубровский Д. А., Семёнов И. А., Кузора И. Е., Старикова О. В., Артемьева Ж. Н., Дьячкова С. Г., Ганина А. А. Расширение ассортимента присадок к базовым топливам в АО “АНХК”. Проблемы и перспективы // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2018. № 12. С. 4–13.