

# ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 662.758.2

А. В. Шарифуллин, Л. Р. Байбекова, В. Н. Шарифуллин

## ОСМОЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТОВАРНЫХ АВТОБЕНЗИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНАТОВ

*Ключевые слова:* автомобильный бензин, оксигенаты, аддитивность, риформат, катализат, изомеризат, индукционный период.

*Изучена осмоляемость смесей бензинов различной природы с различным содержанием фактических смол. Доказано, что осмоляемость смесей бензинов носит неаддитивный характер. Введение оксигенатов в состав бензинов различной природы приводит к снижению их осмоляемости. Больший положительный синергетический эффект проявляют низкомолекулярные спирты и амины, а так же сложные эфиры типа МТБЭ.*

*Keywords:* Motor gasoline, oxygenates synergistic, additive, reformat, catalyst, isomerizate, the induction period.

*Studied osmolyaemost gasoline blends of different nature with different content of actual pitches. It is proved that osmolyaemost blends of gasoline is non-additive in nature. Introduction of the gasoline oxygenates different nature reduces their osmolyaemosti. Greater positive synergies exhibit low molecular weight alcohols and amines, as well as esters such as MTBE.*

### Введение

Современные товарные автобензины представляют собой многокомпонентные смеси, состоящие как из углеводородов, так и иных органических и неорганических веществ [1-2]. Прежде всего, в состав автобензинов вовлекаются оксигенаты (спирты и эфиры), обладающие высокой детонационной стойкостью и улучшенными экологическими свойствами. И их доля в составе автобензинов все более увеличивается. Если раньше в составе автобензинов доля оксигенатов не превышала 3-5 % об., то сейчас доля оксигенатов может превышать 50 % об.. Прежде всего, речь идет о спиртах, эфирах и аминах [3-4]. Например автобензин марки Е-85 содержит не менее 85 % об. этилового спирта, остальное бензиновые фракции.

Однако не совсем ясно влияние оксигенатов и аминов на процессы осмоления автобензинов различного группового состава, сформированных из различных компонентов (прямогонных бензиновых фракций, бензиновых фракций вторичных процессов «каталитического крекинга, риформинга, изомеризации»), содержащих различное количество смолообразующих компонентов [5-7].

### Экспериментальная часть

В данной работе проведена оценка осмоляемости смесевых составов бензиновых фракций содержащих спирты различной молекулярной массы, эфиры и амины. Эти вещества чаще всего применяются в качестве добавок к товарным бензинам. Оценка осмоляемости осуществлялась по показателю-содержание фактических смол (по Бударову). Изучались товарные компоненты автобензинов с различным содержанием фактических смол с разными сроками хранения.

Физико-химические свойства используемых в исследованиях бензинов приведены в таблице 1.

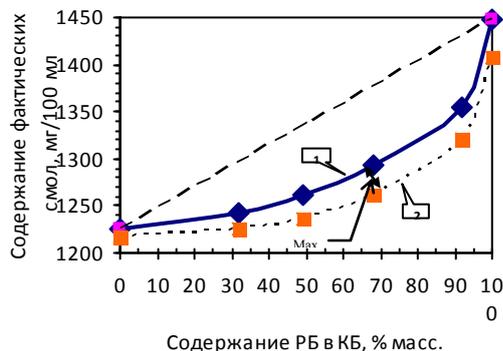
Таблица 1 – Физико-химические свойства используемых бензинов

Вид бензина	Факт. смолы, мг/100 см <sup>3</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание, % масс.	
			аром углеводородов	непред. углеводородов
Риформат (РБ)	1447,0 0	0,7917	77,72	7,27
Изомеризат (ИБ)	13,75	0,7144	4,96	0,34
Прямогонный (ПБ)	11,50	0,7917	1,16	0,46
Катализат кат-крекинга (КБ)	1225,2 0	0,7885	30,16	5,19

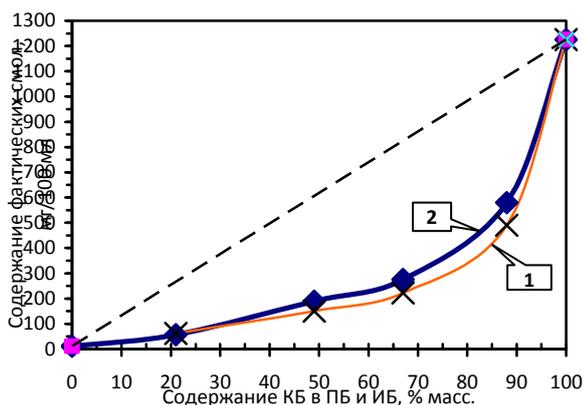
Результаты анализа показывают, что осмоляемость смесевых составов бензинов, сформированных из различных товарных компонентов носит неаддитивный характер (рис.1). Проявляется положительный синергетический эффект уменьшения содержания фактических смол в смесевых составах бензинов. При этом смешение высокосмолистых бензинов дает меньшее отклонение от аддитивной величины (рис.2) по фактическим смолам, чем смешение бензинов с исходным низким содержанием смол и высокосмолистыми бензинами (рис.2). Получается, что при достаточном высоком содержании смол в бензине, избыточно содержащиеся смолы тормозят процесс последующего осмоления.

Для оценки влияния оксигенатов и аминов в состав бензинов вводились спирты, различной молекулярной массы, амины и сложные эфиры в количестве 10 % мас.:

- спирты: этанол (ЭС), изопропиловый спирт (ИПС) этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ);
- эфиры: метил-третбутиловый эфир (МТБЭ).
- амины: моноэтаноламин (МЭА).



**Рис. 1 - Содержание фактических смол в смесях, состоящих из бензинов различной природы: 1 - процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ); 2 - процесса каталитического крекинга (КБ) и каталитического риформинга (РБ) с 10 % добавкой этилового спирта**

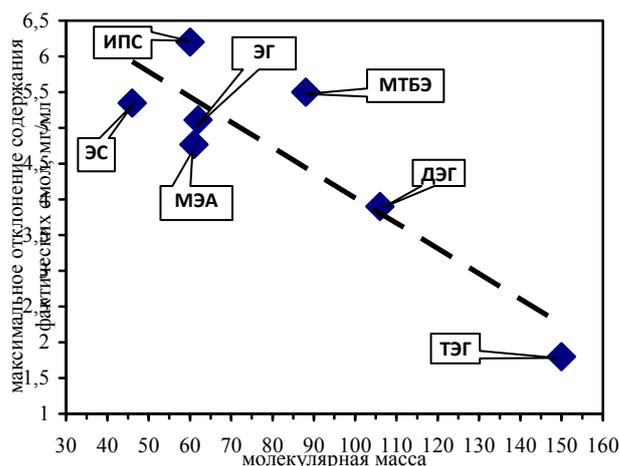


**Рис. 2 - Содержание фактических смол в смесях бензинов различной природы: 1 - Бензин каталитического крекинга (КБ) и бензина процесса изомеризации (ИБ); 2 - Бензин каталитического крекинга (КБ) и прямогонного бензина (ПБ)**

Результаты анализа экспериментов показывают, что введение спиртов, эфиров и аминов в количестве 10 % об. приводит к снижению содержания фактических смол относительно чистых смесевых составов (см. рис.1). Наблюдается положительный синергетический эффект [8-9].

Для оценки влияния оксигенатов на содержания фактических смол в смесевых составах определены концентрационные зависимости для составов РБ+ПБ, содержащих 10 % оксигенатов и амина. Смесь бензинов РБ+ПБ выбрана для исследований, так как в ней отклонения от аддитивной величины максимально. Для оценки осмоляемости в присутствии оксигенатов использовались максимальные отклонения по фактическим смолам от значений смесевых составов (см.рис.1).

Анализ данных показывает (см.рис.3), что с уменьшением молекулярной массы спиртов степень отклонения от аддитивности увеличивается (наблюдается положительный синергетический эффект), соответственно уменьшается фактическое содержание смол. Отсюда следует, что низкомолекулярные спирты и амины в большей степени тормозят процесс осмоления в смесевых составах, чем высокомолекулярные спирты. Для МТБЭ и МЭА также наблюдается высокий положительный синергетический эффект снижения содержания фактических смол в смесевых составах бензинов процесса риформинга (РБ) и прямогонного бензина (ПБ) (рис.3).



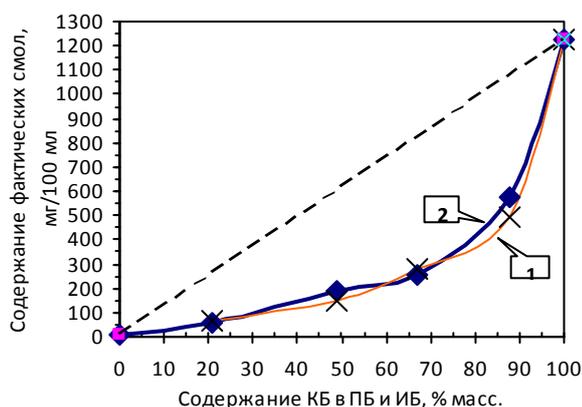
**Рис. 3 - Зависимость максимального отклонения содержания фактических смол в смесевых составах РБ+ПБ, не содержащих и содержащих 10%об. оксигенатов и аминов от их молекулярной массы**

Для подтверждения эффективности антиокислительных свойств низкомолекулярных спиртов была изучена кинетика осмоления смесевых составов в течении 45 суток (см. рис.4а.), содержащих 5 % ЭС (рис.3). Анализ показывает, что введение в состав бензинов этилового спирта приводит к снижению их осмоляемости. Хотя для бензина с более высоким содержанием ароматических и непредельных углеводородов (РБ) наблюдается большая скорость осмоления, «тормозящий»-антиокислительный эффект от введения этилового спирта для него более выражен, чем для бензина с более низким исходным содержанием фактических смол, ароматических и непредельных углеводородов (КК). Это можно оценить, определив скорость осмоления.

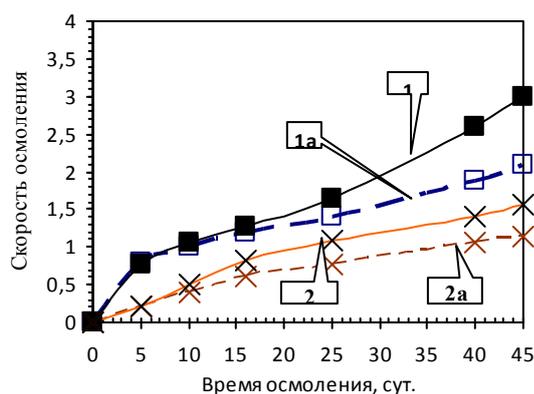
Скорость осмоления рассчитывали по формуле 1.

$$v = \frac{F_1 - F_0}{t} \quad (1)$$

где v-скорость осмоления, мг/100см<sup>3</sup> смол за t суток хранения; F<sub>0</sub>-концентрация фактических смол в начале эксперимента, мг/100см<sup>3</sup>; F<sub>1</sub>-концентрация фактических смол через t суток хранения, мг/100см<sup>3</sup>.



а



б

**Рис. 4 - а) Скорость осмоления бензина каталитического риформинга (1) и каталитического крекинга (2): 1,2 - не содержащего, 1а, 2а – содержащего 5 % этилового спирта. б) Кинетика осмоления бензинов процесса риформата (РБ) и каталитического крекинга (КБ), содержащих: 1, 2 – РБ и КБ; 1а, 2а – РБ и КБ, содержащие 5 % этилового спирта (ЭС)**

Анализ рисунка 4б показывает, что скорость осмоления бензина с более высоким содержанием смол, ароматических и непредельных углеводородов выше. При этом ~в течении 10 суток скорость осмоления бензинов, содержащих и не содержащих этиловый спирт примерно одинаковая. С дальнейшим увеличением времени хранения скорость осмоления начинают существенно отличаться. Скорость осмоления бензинов, не содержащих этиловый спирт начинает расти и в конце 45 суток хранения превышает исходную ~ в 1.3-1.5 раза.

Для подтверждения полученных закономерностей был определен индукционный период для бензинов, содержащих оксигенаты. Результаты приведены в таблице 2. Результаты показывают, что в присутствии оксигенатов индукционный период больше.

**Таблица 2 – Индукционный период**

Вид бензина	Индукционный период, мин
Риформат (БР)	22
БР+5 % этил. спирта	24
Кат. крекинг. (КБ)	27
КБ+5 % этил. спирта	30
КБ+5 % ИПС	32

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Осмоляемость смесевых составов, сформированных из бензинов различной природы с различным содержанием смол, носит неаддитивный характер в сторону уменьшения фактических смол. При этом смешение высокосмолистых бензинов дает меньшее отклонение от аддитивной величины, чем смешение бензинов с исходным низким содержанием смол и высокосмолистыми бензинами.

2. Введение оксигенатов в состав бензинов, различной природы приводит к снижению содержания фактических смол. Большой положительный синергетический эффект проявляют низкомолекулярные спирты, амины, а так же сложные эфиры типа МТБЭ.

3. «Тормозящий»-антиокислительный эффект от введения этилового спирта более выражен для бензинов, содержащих большее количество ароматических и непредельных углеводородов.

### Литература

1. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. Ассортимент.: А.С.Сафонов, А.И. Ушаков, И.В.Чечкенов.-СПб.:НПИКЦ, 2002, 264с.
2. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г.Анисимов, К.М.Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под ред. В.М.Школьникова. Изд.2-е перераб. И доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999, 596с.
3. Биоэтанольное топливо. Мир нефтепродуктов/научно-технический журнал.: Москва., №5, 2008, С.34-36.
4. Обзор зарубежной печати. Мир нефтепродуктов/научно-технический журнал. М., №1, 2006, С.40-43.
5. Материалы VI Международной научно-практической конференции «Автомобиль и техносфера» (ICATS:2011), Казань.: Из-во ЗАО «Мир без границ», 2011, С.215-216.
6. Состояние и перспективы производства и применения спиртов и МТБЭ в качестве компонента смешения бензина. Мир нефтепродуктов/научно-технический журнал.: Москва., №4, 2000, С.28-29.
7. Шарифуллин А.В., Синеглазова Т.Н., Шарифуллин В.Н.. Очистка бензина от смол и воды. Электронный журнал "Исследовано в России", 5, 10-14, 2004. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/005.pdf>.
8. Шарифуллин А.В., Сулейманов А.Т., Шарифуллин В.Н., Байбекова Л.Р. Расчет функции синергизма при использовании композиционных ингибиторов. / Вестник КГТУ, -2008. -№ 2, -С.45-47.
9. Шарифуллин А.В. Нефтяные отложения. Монография Издатель: LAP LAMBER Academic Publishing GmbH & Co. KG, Germany, 2011. Право: Saarbrucken, 279 С