

УДК 662.758.2

**ПУТИ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ БЕНЗИНОВ В УСЛОВИЯХ
СОВРЕМЕННОГО ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
КОМПЛЕКСА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**WAYS TO SOLVE PROBLEMS OF PRODUCTION
ENVIRONMENTALLY PURE GASOLINES IN THE CONDITIONS
OF MODERN FUEL AND ENERGY COMPLEX
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

Хайрутдинов О.И., Сидоров Г.М.

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

O.I. Khairutdinov, G.M. Sidorov

**Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation**

e-mail: oleg220695@mail.ru, e-mail: kaskad@ufanet.ru

Аннотация. В настоящее время автомобильный бензин является одним из наиболее востребованных видов топлива как на мировой арене, так и на рынке Республики Казахстан. Основным лимитирующим фактором при его производстве и применении являются ограничения, связанные с охраной окружающей среды, что заставляет производителей совершенствовать методы производства компонентов и рецептуры товарного топлива. В данной работе были рассмотрены различные рецептуры автомобильных бензинов на примере Российской Федерации, стран Западной Европы и США, на основе которых были определены составляющие, обладающие наибольшим удельным весом в составе

топлива, а, следовательно, оказывающие наибольшее влияние на свойства конечного продукта (тяжелый риформат каталитического риформинга и бензиновая фракция процесса каталитического крекинга). Был проведен анализ современных способов по улучшению технических и эксплуатационных характеристик данных компонентов и возможности их применения в рамках Павлодарского нефтеперерабатывающего завода. Для снижения содержания серы в бензиновой фракции катализата каталитического крекинга наиболее перспективным выглядит использование гидрооблагораживания с предварительным фракционированием, однако подобный вариант потребует значительных капитальных затрат. Для снижения содержания ароматических углеводородов в тяжелом риформате возможно использование процесса «Деболк» или ему подобных вариантов гидроизомеризации легкой фракции риформата. Кроме того, в качестве модифицирующего фактора состава автомобильных бензинов были предложены оксигенаты для повышения детонационной стойкости топлива. В рамках работы было проведено исследование свойств кислородсодержащих добавок для автомобильных бензинов, проанализирован эффект синергизма оксигенатов и предложены многофункциональные присадки на основе кислородсодержащих компонентов, доступных в рассматриваемом регионе.

Abstract. At present, motor gasoline is one of the most popular types of fuel both on the world stage and on the market of the Republic of Kazakhstan. The main limiting factors in its production and application are restrictions related to environmental protection, which forces manufacturers to improve the methods of production of components and formulations of fuel. In this article, various formulations of gasolines were analyzed using the examples of the Russian Federation, Western Europe and the United States. On the basis of the formulations reviewed were determined components with the largest share in the composition and, therefore, having the greatest influence on the properties of the

final product (catalytic reforming reformatе and the gasoline fraction of the catalytic cracking process). An analysis of modern methods to improve the technical and operational characteristics of these components was made and the possibility of their application at the Pavlodar Refinery was analyzed. To reduce the sulfur content in the gasoline fraction of the catalytic cracking catalyst, the use of hydrotreating with preliminary fractionation seems to be the most promising, but this option will require significant capital expenditures. To reduce the content of aromatic hydrocarbons in the heavy reformatе, it is possible to use the «Debolc» process or similar variants of hydroisomerization of the light reformatе fraction. In addition, oxygenates were proposed as a modifying factor in the composition of motor gasolines to improve the detonation resistance of the fuel. Within the framework of the research, the properties of oxygen-containing additives for motor gasolines were investigated, the effect of oxygenate synergism was analyzed, and multifunctional additives based on oxygen-containing components available in the region were proposed.

Ключевые слова: компаундирование, автомобильный бензин, экологичность, метил-трет-бутиловый эфир, октановое число смешения, синергетический эффект, топливная композиция, каталитический риформинг, каталитический крекинг.

Key words: compounding, gasoline, environmental friendliness, methyl t-butyl ether, octane number of mixing, synergistic effect, fuel composition, catalytic reforming, catalytic cracking.

До конца XIX столетия бензин использовали лишь как дезинфицирующее средство, а также его хвостовую часть как компонент осветительного керосина. Все остальные фракции нефти по большей части утилизировались путем захоронения или сжигания. После появления бензинового ДВС, в основу работы которого был положен цикл Отто, бензин занял место лидера среди продуктов нефтепереработки.

В настоящее время бензин является ценным моторным топливом для карбюраторных и инжекторных двигателей (в том числе авиационные бензины). Также бензин может использоваться как высокоимпульсное топливо для двигателей РКН (Синтин), при производстве высокомолекулярных алканов нормального строения, в качестве растворителя и сырья для нефтехимии. Серьезное беспокойство в настоящее время вызывает усиливающееся загрязнение атмосферы и прогрессирующий парниковый эффект, способствующий глобальному потеплению. Наиболее опасным с этой точки зрения являются оксиды углерода (продукт сгорания различных углеродсодержащих видов топлива) как одни из наиболее опасных парниковых газов. Автомобильный транспорт с двигателями внутреннего сгорания – один из главных источников эмиссии вредных веществ. В составе отработанных газов двигателей внутреннего сгорания содержатся более 300 различных веществ, негативно влияющих на здоровье человека и состояние окружающей среды. Порядка 60 % загрязняющих атмосферу аэрозолей приходится на долю автотранспорта, причем наибольшую опасность несут частицы выбросов с радиусом менее 20 мкм, способные долгое время оставаться во взвешенном состоянии и попадающие вместе с воздухом в дыхательные пути. Подобные частицы также способны адсорбировать на своей поверхности различные соединения, в том числе и канцерогенные. Токсичность автобензинов и выхлопных газов определяется содержанием аренов (в частности бензола и его производных), олефинов и серосодержащих соединений.

Бензиновые и дизельные двигатели имеют свои преимущества и недостатки в связи, с чем с точки зрения потребителя не существует однозначного лидера. Как правило, удельный расход дизельного топлива ниже бензинового, в связи с чем оно вносит меньший вклад в загрязнение атмосферы.

Руководствуясь подобной логикой, правительства ряда стран проводят политику преференций по отношению к транспорту на дизтопливе (повышенная ставка налога по отношению к бензиновому топливу, вводятся дополнительные штрафы и т.п.). Между тем установлено, что, несмотря на сравнительные преимущества в отношении эмиссии оксида углерода, дизельные двигатели являются источником других вредных для человека выбросов, таких как сажа и различные оксиды азота, которые отличаются повышенной канцерогенностью [1].

Основным нормативным документом, регламентирующим экологические показатели автомобильных бензинов и дизельных топлив, является Технический регламент таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» (аналог стандартов ЕВРО). Основные экологические и эксплуатационные показатели бензинов по классам представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Требования Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011 к автомобильным бензинам

Характеристики автомобильного бензина	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса			
		К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Массовая доля кислорода, не более	%	не определяется	2,7	2,7	2,7
Объемная доля ароматических углеводородов, не более	%	не определяется	42	35	35
Объемная доля олефиновых углеводородов, не более	%	не определяется	18	18	18
Давление насыщенных паров в летний период	кПа	35-80	35-80	35-80	35-80
Давление насыщенных паров в зимний период	кПа	35-100	35-100	35-100	35-100
ОЧИМ, не менее	-	80	80	80	80
ОЧММ, не менее	-	76	76	76	76

В 2017 году потребление бензина на территории Республики Казахстан возросло на 17,5 %. За первый квартал этого года на территории РК было потреблено 810,3 тыс. т моторного топлива против 596,1 тыс. т в аналогичном периоде годом ранее. Однако собственное производство покрыло только 70,4 % от общего потребления. Более 40 % обеспечила Павлодарская область, где расположено одно из наиболее крупных нефтеперерабатывающих предприятий – Павлодарский нефтехимический завод (ТОО «ПНХЗ»). В сентябре 2017 года на данном предприятии были завершены пусконаладочные работы на установке изомеризации и сплиттера нефти. Выпуск высокооктановых бензинов после окончания модернизации увеличился на 297 тыс. т [2].

Подобная ситуация делает необходимым все более тщательный контроль качества и экологических характеристик. В Казахстане экологический стандарт Евро-4 (К4 согласно Техническому регламенту таможенного союза 013/2011) введён Постановлением Правительства РК № 97 от 6 февраля 2013 года для ввозимых автомобилей с 1 июля 2013 года и для производимых с 1 января 2014 года. Повышение экологических и эксплуатационных свойств моторных топлив является приоритетной задачей для производителя. Постоянное ужесточение стандартов на топливо создает необходимость для производителей моторных топлив использовать более дорогие компонентные смеси и разрабатывать новые рецептуры и способы производства.

В настоящее время на ТОО «ПНХЗ» налажено производство автомобильных бензинов отвечающих требованиям ГОСТ 32513-2013 и экологическому классу К4 согласно ТР ТС 013/2011. Характеристики высокооктановых бензинов, выпускаемых на указанном предприятии, представлены в таблице 2 [3].

Таблица 2 – Марки автомобильных бензинов, выпускаемых на ТОО «ПНХЗ» и их эксплуатационные и технические показатели

Марка	ОЧИМ	ОЧММ	Содержание бензола, % об.	Содержание аренов, % об.	Содержание олефиновых углеводородов, % об.	Содержание серы, ppm
АИ-92-К4	93,7	84,9	0,9	31,9	7,5	39
АИ-95-К4	95,6	85,9	0,9	30,9	7,7	40
АИ-98-К4	98,3	88,2	0,8	30,1	6,1	44

Как видно из таблицы 1, содержание общей серы является единственным показателем, не позволяющим классифицировать данное топливо как топливо экологического класса К5. При этом содержание серы возрастает для топлива марки АИ-98-К4 вкуче со снижением содержания аренов и бензола в частности, что может свидетельствовать о возрастающей доле бензина каталитического крекинга и изомеризата в рецептуре товарного топлива.

Значительное влияние на качество оказывает групповой углеводородный состав топлива, определяемый его рецептурой и технологией производства его составных компонентов. В частности, автомобильные бензины в настоящее время получают путем смешивания фракций, являющихся результатом процессов прямой перегонки нефти, каталитического риформинга, каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования, коксования, гидрокрекинга, в том числе после гидрооблагораживания.

Процесс компаундирования как основной способ получения товарного нефтепродукта, сочетание свойств которого отвечает требованиям установленных норм, в настоящее время присутствует практически на каждом НПЗ. Компаундирование обуславливает качество товарной продукции, соответствие требованиям стандарта. Компаундирующими компонентами являются базовые составляющие (носители основных свойств товарного продукта) и присадки, обладающие повышенными значениями эксплуатационных показателей.

В таблице представлены 3 средние показатели состава автомобильных бензинов, выпускаемых на территории Российской Федерации, Западной Европы и США [4].

Таблица 3 – Средние показатели состава автомобильных бензинов, выпускаемых на территории Российской Федерации, Западной Европы и США

Компонент	Содержание в товарном бензине, % масс.		
	Российская Федерация	Западная Европа	США
Прямогонный бензин	11,2	7,6	4,0
Бензин-отгон гидроочистки	3,5	-	-
Изомеризат	1,9	5,0	4,7
Алкилат	0,6	5,9	13,0
Риформат	54,3	46,9	34,6
Бензин крекинга	20,4	27,1	36,1
Бензины термических процессов	4,0	-	-
n-C ₄	2,6	5,7	5,5
i-C ₄			
МТБЭ	1,5	1,8	2,1

При разработке рецептуры товарного бензина и технологии его приготовления основываются, как правило, на показателях качества имеющихся компонентов и задании завода по выпуску отдельных марок бензинов. Для каждой партии бензина определяется соотношение компонентов в смеси с точки зрения наибольшей технологической целесообразности и экономической выгоды. Задача оптимизации компонентного состава товарных бензинов решается с помощью ЭВМ методами линейного или нелинейного программирования.

Как видно из таблицы 3, основными базовыми компонентами автомобильных бензинов являются тяжелый риформат, бензин каталитического крекинга и изомеризат, из чего следует, что изменение их состава повлечет за собой наибольшее изменение характеристик топлива, как эксплуатационных, так и экологических.

Изомеризат является одним из наиболее чистых с точки зрения экологии компонентов автобензинов из-за отсутствия ароматических

углеводородов и предельно малого содержания сернистых соединений. Несмотря на это, ввиду его фракционного состава (температура конца кипения порядка 75 °С) и октанового числа (ОЧИМ ограничивается 83-85(90) пунктами) его содержание в составе топлива чаще всего ограничивается долей в 15 % масс., ввиду чего его влияние на экологические и эксплуатационные характеристики также ограничено.

Бензиновые фракции каталитического крекинга содержат не более 30-40 % углеводородов ароматического ряда, в том числе не более 1,0-1,5 % об. бензола [5]. Обладая помимо этого высокой детонационной стойкостью (ОЧ по исследовательскому методу 91-93) он является ценным компонентом товарного топлива. Однако доля бензина каталитического крекинга ограничивается его высокой чувствительностью и повышенным содержанием серы и непредельных углеводородов, что снижает стабильность и экологические характеристики.

Удаление серосодержащих соединений из бензина каталитического крекинга можно провести следующими методами [6]:

1. щелочная очистка легкой фракции (удаление меркаптановых соединений);
2. глубокая гидроочистка с предварительным фракционированием (остаточное содержание серы менее 10 ppm);
3. гидроочистка с последующей этерификацией легкой фракции для восстановления потерь октанового числа.

Наиболее часто в промышленности используется гидрооблагораживание. Однако данный способ требует наличия отдельной секции гидроочистки, что может потребовать значительных затрат на реконструкцию существующей технологической схемы предприятия в случае отсутствия данной установки. Кроме того, гидрооблагораживание, в свою очередь, может снижать октановое число из-за снижения содержания непредельных соединений. Одним из вариантов решения подобной проблемы является предварительное фракционирование на фракции н.к. –

130 (160)° С и 130 (160)° С – к.к. с последующей гидроочисткой тяжелой фракции БКК 130 (160)° С – к.к. при температуре 200-320 °С и давлении 1,0-3,5 МПа на алюмо-кобальт(никель)-молибденовом катализаторе. После смешения легкой негидроочищенной фракции с тяжелой гидроочищенной фракцией бензина каталитического крекинга содержание серы в продукте (компоненте товарного бензина) составляет менее 0,05 % мас., а потеря октанового числа – не более 0,5 пункта. В таблице 4 представлены сравнительные характеристики предлагаемого в рассматриваемом патенте способа гидроочистки и традиционных методов [7].

Таблица 4 – Сравнительные характеристики процессов гидроочистки бензинов каталитического крекинга

Параметры процесса	Предлагаемый способ	Способ по аналогу	
		1	2
Характеристика сырья			
Фракционный состав, °С			
н.к.	130-160	35	35
к.к.	190-220	210	210
Массовая доля серы, %	0,1-0,3	0,2	
Технологические параметры процесса			
Температура, °С	200-320	250-300	280-350
Давление, МПа	1-3,5	2	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1-10	3-10	
Характеристика гидрогенизата			
Массовая доля серы, %	не более 0,05	0,1	0,05
Уменьшение октанового числа, пункт	не более 0,5	1-2	

При применении на ТОО «ПНХЗ» данный способ позволил бы снизить содержание серы в товарном топливе, однако потребовал бы значительных затрат ввиду отсутствия секции гидроочистки вторичных бензинов, следовательно приемлем только в долгосрочной перспективе.

Также снижению уровня серы может способствовать уменьшение содержания серосодержащих компонентов в рецептуре за счет увеличения доли бензина каталитического риформинга с использованием избытка бензиновой фракции каталитического крекинга для производства топлив на внутренние нужды или для сельскохозяйственной техники. В бензинах

каталитического риформинга практически отсутствует сера (до 1 ppm) и олефины, что делает их высокостабильными при хранении и применении, а также снижает токсичность продуктов сгорания. Кроме того, они имеют высокие октановые числа до ста пунктов по исследовательскому методу. Однако повышенное содержание в них ароматических углеводородов (до 60-70 % об.), напротив, ухудшает экологические показатели и лимитирует их использование как компонента товарного топлива. К недостаткам данного компонента также относится неравномерное распределение октановых чисел по фракциям, например фракция н.к. 85 °С имеет октановое число около 70 пунктов, а 130 °С к.к. более 100 пунктов ароматических углеводородов. Арены, концентрируясь в хвостовых фракциях топлива, создают провал октанового числа фракций, выкипающих до 100 °С. Одним из способов борьбы с этим является добавление к бензину кислородсодержащих присадок. Низкие температуры кипения оксигенатов обуславливают их концентрирование в легких фракциях топлива. Поскольку эти фракции имеют низкие октановые числа, усиливаются антидетонационные характеристики оксигенатов. Это способствует более равномерному распределению детонационной стойкости по фракциям и приближению коэффициента распределения детонационной стойкости (КРДС) к единице, что, в свою очередь, обеспечивает стабильную работу двигателя при переменных режимах [8, 9].

Также значительным минусом будет являться повышение содержания бензола в товарном топливе, которое находится на предельно допустимом уровне в настоящее время.

Извлечение бензола из автобензинов является более трудоемким процессом, чем выделение аренов в целом, поскольку при содержании бензола в риформате порядка 3-6 % его количество в товарном бензине не должно превышать 1 %. При содержании суммарной ароматики 65-67 % концентрация ее в бензине должна составлять не более 30-35 %. Тем не

менее, в обоих случаях требуется компенсация октанового числа [10, 11]. Технологии, направленные на снижение содержания бензола в риформате, и, соответственно, в товарном бензине можно разделить на две группы:

1) Извлечение из сырья риформинга бензола и соединений, из которых он может образоваться – циклогексана и метилциклопентана (достигается повышением температуры конца кипения сырья до 95-98 °С в на стадии ректификации) [12];

2) Удаление бензола из риформата. Бензол удаляют путем фракционирования продуктов в колонне разделения с последующей переработкой потока легкой или средней фракции. Основная масса (до 90 %) бензола содержится в фракции с температурой конца кипения порядка 85-90 °С [13, 14].

По данным анализа литературных данных, наиболее часто предлагаемыми вариантами решения данной проблемы от ведущих отечественных инжиниринговых фирм и институтов стали процессы выделения бензола из риформата с использованием дополнительной ректификации. Выделяемую при этом бензолсодержащую фракцию в дальнейшем подвергают экстракции с целью получения товарного бензола или гидрированию с целью получения компонента бензина [15, 16].

Кроме известных мер по ограничению содержания бензола в автобензинах, связанных с использованием физических принципов разделения и выделения веществ, возможно также комбинирование процессов риформинга и изомеризации для оптимизации углеводородного состава топлива. Это в условиях текущей ситуации имеет наибольшие перспективы.

Один из вариантов подобного совмещения указанных процессов изображен на рисунке 1 [17].

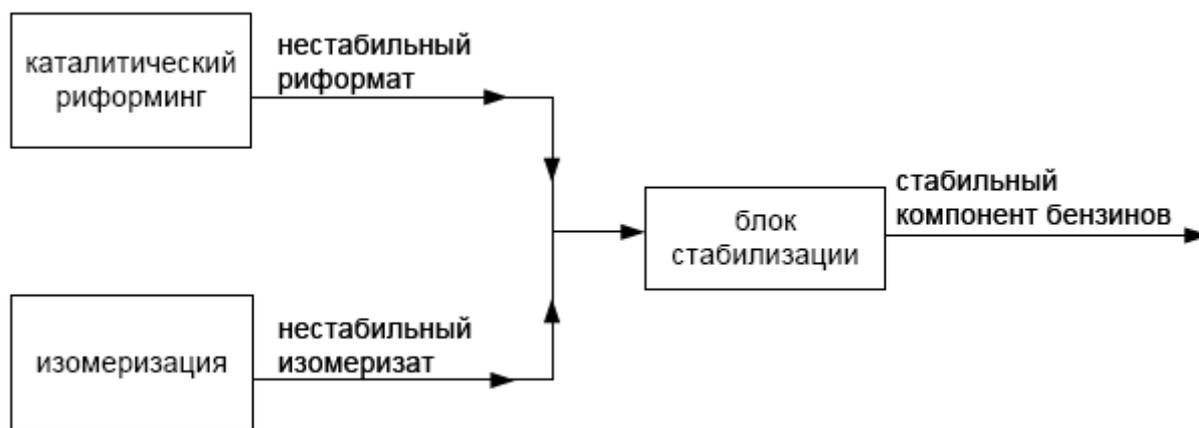


Рисунок 1 – Комбинирование процессов каталитического риформинга и изомеризации общим блоком стабилизации

При эксплуатации подобной схемы такой схемы существенно (до 40 %) сокращаются капиталовложения из-за общей циркуляционной системы водородсодержащего газа и использования комплекса теплообменных аппаратов [18].

Другим вариантом комбинирования данных процессов является выделение фракции н.к.-70 °С и использования в качестве сырья установки гидроизомеризации. Недостатком такой схемы станет высокое содержание бензола в конечном продукте ввиду того, что он не претерпевает в данной схеме никаких изменений, ввиду чего подобное распределение потоков имеет узкую направленность.

Следующей ступенью развития может являться технология, при которой на установку изомеризации в качестве дополнительного сырья направляется выделенная из риформатов фракция н.к.-85 °С либо фракция н.к.-110 °С. Схема установки представлена на рисунке 2 [17]. Процесс основан на проведении полного гидрирования бензола в составе бензиновой фракции с последующей изомеризацией образующегося циклогексана в метилциклопентан, что позволяет исключить потери октанового числа [19].

Процесс ведется в двух реакторах, где последовательно происходят гидрирование бензола и изомеризация линейных алканов. Общая схема потоков подобного варианта представлена на рисунке 2.

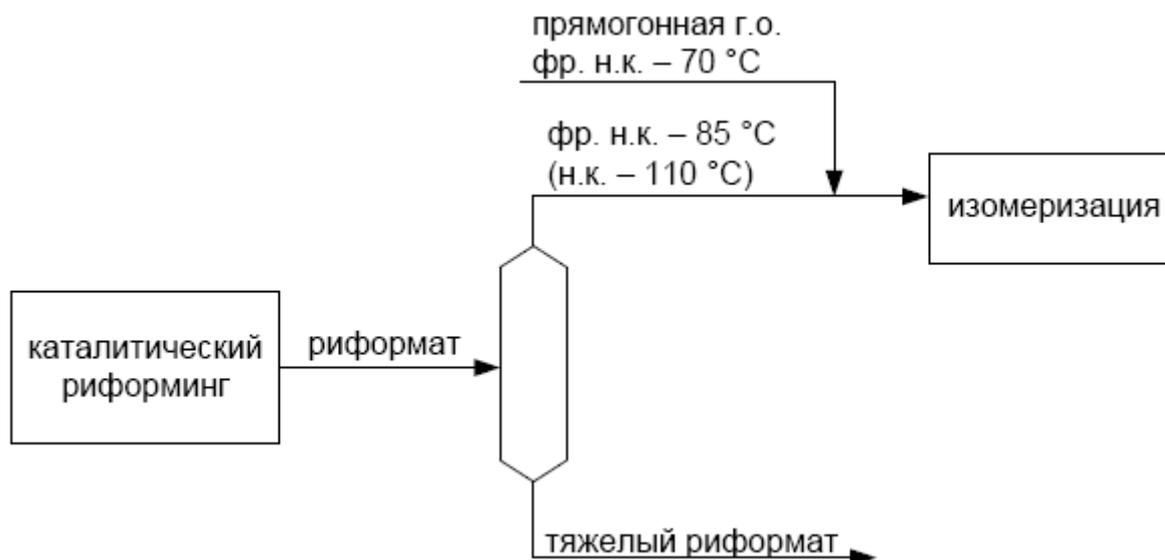


Рисунок 2 – Комбинирование процессов каталитического риформинга и изомеризации выделением фракции н.к.-85 °С (110 °С) из риформата

К недостаткам подобного процесса можно отнести:

- снижение конверсии парафинов;
- ускоренное коксование катализатора;
- снижение выхода целевого продукта.

Актуальной и перспективной альтернативой становится разработанный фирмой НПФ «ОЛКАТ» новый катализатор (К-150Б) и процесс «Деболк» на его основе (гидроизомеризация бензола с повышением октановой характеристики получаемого продукта) [20]. Сырьем процесса является фракция тяжелого риформата НК-85 °С или 50-85 °С. Процесс основан на том, что бензол преимущественно превращается не в циклогексан, а в метилциклопентан, октановое число которого существенно выше. Кроме того, в этом процессе дополнительно происходит изомеризация парафинов, что в целом приводит к росту октанового числа продукта. Побочные реакции процесса сводятся к незначительному гидрокрекингу

парафинов. Принципиальная схема процесса аналогична типовой схеме блока гидроочистки и представлена на рисунке 3.

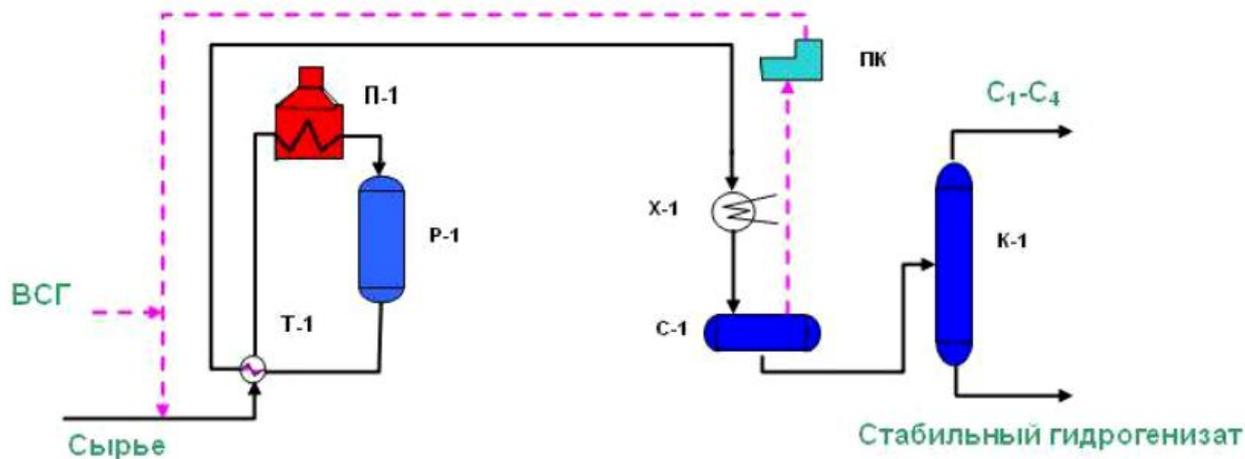


Рисунок 3 – Технологическая схема процесса «Деболк»

В качестве перспективы развития возможно рассмотрение адаптации установки изомеризации под смешанное сырье с использованием катализатора К-150Б или оптимизированной каталитической композиции для одновременной изомеризации легкокипящих бензиновых фракций и гидроизомеризации образующегося в процессе риформинга бензола.

Несмотря на предложенные выше способы улучшения характеристик автомобильных бензинов в настоящее время более актуальной мировой тенденцией для повышения эксплуатационных и экологических показателей моторных топлив является применение присадок и различных многофункциональных компонентов.

Потребление бензинов с модифицированным составом позволяет снизить токсичность отработанных газов автомобилей как старых, так и новых моделей. Основным модифицирующим фактором в составе бензинов с улучшенными экологическими свойствами является введение кислородсодержащих соединений (оксигенатов), используемых в качестве антидетонационных добавок.

Добавление подобных соединений позволяет снизить выбросы оксида углерода в составе отработанных газов и повысить детонационную стойкость бензинов. Оксигенаты фотохимически менее активны, чем углеводороды, и, следовательно, имеют более низкую смогообразующую способность. Наиболее дешевые и доступные оксигенаты метанол и этанол обладают хорошими антидетонационными свойствами, но проявляют большую гигроскопичность, и в процессах сгорания образуют альдегиды, способствующие образованию смога. Наиболее подходящими оксигенатами для бензинов являются эфиры, и в первую очередь ТАМЭ (метил-трет-амиловый эфир) и МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир). МТБЭ содержит в своем составе 18 % кислорода, и добавлять его допускается в количестве до 15 %, что обеспечивает содержание кислорода в таком бензине 2,7 % [21].

Физико-химические характеристики некоторых кислородсодержащих добавок представлены в таблице 5 [9].

Таблица 5 – Физико-химические свойства кислородсодержащих топливных добавок

Показатель	МТБЭ	ТАМЭ	Изопропанол	Бутанол-1	Этанол
1. Плотность при 20 °С, кг/м ³	740	740	785,1	810	789
2. ОЧИМ	118	100	-	99,6	110
3. ОЧсм (по ИМ)	115-135	105-112	115-120	95-110	100-130
4. Температура кипения, °С	55,2	86	82,4	117,7	78,3
5. Предельная норма содержания в бензине, % об.	15	17,2	10	12,5	-
6. Рнас при 38 °С, кПа	55,2	27,6	12,9	8,4	9,58
7. Теплота сгорания стехиометрической смеси (низшая), кДж/кг	35200	37700	33400	-	30608

Для оценки эффективности данных добавок были составлены топливные композиции бензинов А-80 (ОЧИМ = 80,1) и каталитического крекинга (ОЧИМ = 89,0) с МТБЭ, изопропанолом, бутанолом и их смесями

и определены их ОЧ и ОЧ_{см} отдельных компонентов в зависимости от состава композиции.

Октановые числа композиций экспериментальным методом определялись на установке УИТ-85.

Октановые числа смешения оксигенатов определяли по формуле:

$$ОЧ_{см} = [ОЧ_{ТК} - ОЧ_{б} \cdot x] / (1 - x), \quad (1)$$

где ОЧ_б – октановое число базового бензина; ОЧ_{см} – октановое число смешения оксигената; x – доля базового бензина в топливной композиции, % об.; ОЧ_{ТК} – октановое число топливной композиции.

Результаты исследования топливных композиций представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Октановые числа смешения оксигенатов в условиях исследуемых топливных композиций

Состав топливной композиции, % об.	Результаты исследования	
	Показатель	Значение
1. Бензин каталитического крекинга – 95 % МТБЭ – 5 %	ОЧ _{ТК} экспериментальное	90,7
	ОЧ _{см} оксигената	123,0
2. А-80 – 95 % МТБЭ – 5 %	ОЧ _{ТК} экспериментальное	82,3
	ОЧ _{см} оксигената	125,0
3. Бензин каталитического крекинга – 90 % Изопропанол – 10 %	ОЧ _{ТК} экспериментальное	91,6
	ОЧ _{см} оксигената	115,3
4. А-80 – 90 % Изопропанол – 10 %	ОЧ _{ТК} экспериментальное	83,8
	ОЧ _{см} оксигената	118,0

Согласно полученным данным, представленным в таблице 2, видно, что с повышением октанового числа базового бензина, ОЧ_{см} оксигената уменьшается, что обуславливает более высокое содержание кислородсодержащих добавок в бензинах с низким октановым числом. В России в составе автобензинов содержание МТБЭ в среднем составляет 12 % – для автобензина марки АИ-92, до 5 % – для АИ-95 и АИ-98.

Также были исследованы топливные композиции, содержащие смеси оксигенатов. Их октановые числа были также определены

экспериментальным и расчетным методами. Октановые числа топливных композиций расчетным методом определялись следующей зависимостью:

$$OЧ_{\text{тк}} = OЧ_{\text{б}} \cdot x + \sum_{i=1}^n [(y_i) \cdot OЧ_{\text{см}i}], \quad (2)$$

где $OЧ_{\text{см}i}$ – октановое число смешения i -го оксигената;

y_i – объемная доля i -го оксигената.

Октановые числа смешения для расчета принимаем из таблицы 2 ($OЧ_{\text{см}}$ бутанола-1 = 96).

Результаты проведенного исследования представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Октановые числа топливных композиций, содержащих смеси оксигенатов

Состав топливной композиции, % об.	Результаты исследования	
	Показатель	Значение
1. Бензин каталитического крекинга – 90 % МТБЭ – 5 % Изопропанол – 5 %	$OЧ_{\text{тк}}$ расчетное	92,2
	$OЧ_{\text{тк}}$ экспериментальное	93,7
	Синергизм	1,5
2. А-80 – 90 % МТБЭ – 5 % Изопропанол – 5 %	$OЧ_{\text{тк}}$ расчетное	84,2
	$OЧ_{\text{тк}}$ экспериментальное	86,1
	Синергизм	1,9
3. А-80 – 85 % МТБЭ – 5 % Изопропанол – 5 % Бутанол-1 – 5 %	$OЧ_{\text{тк}}$ расчетное	85,0
	$OЧ_{\text{тк}}$ экспериментальное	87,7
	Синергизм	2,7

Октановые числа смешения смеси оксигенатов всегда выше, чем при использовании их в отдельности, так как возникает синергизм при их совместном применении в топливной композиции.

Таким образом, чем больше в топливной композиции разнообразных оксигенатов, тем выше их синергитический эффект.

Несмотря на их высокую эффективность оксигенаты в чистом виде использовать не столь эффективно ввиду необходимости наличия моющих, антиокислительных и прочих компонентов для обеспечения наилучшего набора характеристик. Большую роль с данной точки зрения приобретают многофункциональные композиции на основе оксигенатов ввиду наличия большого спектра корректирующих возможностей вкупе с наибольшей

выгодой, т.к. компоненты зачастую подбираются таким образом, чтобы проявлялся как межкислородный, так и межкомпонентный синергизм внутри присадки и компоненты не дезактивировали друг друга, что бывает сложно предугадать при отдельной закупке компонентов.

Присадки и модифицирующие составляющие композиции вводятся в товарное топливо при помощи разных технологий и на разных этапах его производства, но во всех случаях необходимо обеспечивать эффективное смешение их с бензином, минимизируя при этом энергетические и трудовые затраты. Кроме того, необходимо следить за тем, чтобы концентрация не превышала допустимые значения и за соблюдением технологических особенностей ввода добавки в состав автомобильных бензинов.

Многофункциональные присадки представляют собой совокупность присадок различного назначения. Введение в состав топлива подобной композиции позволяет обеспечить необходимые моющие, антикоррозионные, антиобледенительные свойства, а также повысить ее химическую стабильность.

Усредненный состав многофункциональной присадки включает моющую присадку, антикоррозионный компонент, антиокислитель, деэмульгатор и маслоноситель, представляющий собой минеральное масло или синтетическую жидкость.

Наиболее выгодным будет использование присадок на основе компонентов, производимых на самом предприятии, на близлежащих нефтехимических или химических комплексах или же просто легкодоступных для закупа. В условиях Павлодарского НПЗ такими компонентами являются МТБЭ («Нефтехим ltd») и низкомолекулярные спирты (пропанол, изобутанол). В качестве примера можно привести октаноповышающую добавку к автомобильным бензинам на основе изобутанола, дополнительно содержащую побочные продукты производства бутиловых спиртов или их смесь с отходами получения

2-этилгексанола, при содержании побочных компонентов от 5 % масс. до 30 % масс. и содержании подобной добавки в составе топлива в количестве 3-15 % масс. Технический результат заключается в получении добавки, которая обладает высокой антидетонационной эффективностью, фазовой стабильностью при низких температурах, при этом обеспечивается снижение себестоимости за счет квалифицированного использования неостребованных отходов, упрощения компонентного состава и возможности его получения на одном предприятии [22].

Другим вариантом является многофункциональная добавка к автомобильному бензину, содержащая МТБЭ 20-40 % мас., моющую присадку (включающую модификатор трения Хайтек 6437) до 10 % мас., стабилизатор цвета диэтиламин или триэтилентетрамин 0,01-0,2 % мас., антидетонационную добавку на основе ароматических аминов (включающую в качестве основного компонента N-метиланилин). Техническим результатом является добавка, которая в заявленном интервале и при соблюдении соотношения компонентов наряду с высокими антидетонационными, моющими и антикоррозионными свойствами обладает стабильностью цвета после 1 года хранения [23].

Вывод

Обобщая вышесказанное, можно резюмировать, что наиболее эффективным путем интенсификации производства бензинов с повышенными экологическими характеристиками является модернизация существующих установок с целью введения новых технологий. Однако при существующем уровне материально-технического обеспечения данный вариант можно применять в крайне ограниченном числе случаев. Следовательно, выходом из ситуации является оптимизация состава топлива при существующих возможностях производства, а также незначительные модернизации и нововведения, не требующие больших капитальных затрат. Использование вычислительной техники для

оптимизации состава товарного топлива, а также применение неуглеводородных компонентов и присадок (в частности оксигенатов) – область с высоким потенциалом, который в настоящее время раскрыт не до конца.

Список используемых источников

1. Дервяго И., Салонилов В., Луговский А., Головач А. Эколого-экономическая оценка эффективности использования топливных добавок // Наука и инновации. 2016. № 9. С. 36-39.
2. Energyprom.kz: проект по мониторингу экономики Казахстана URL: <http://www.energyprom.kz/ru/a/reviews/npz-narashivayut-obemy-proizvodstvo-benzina-po-itogam-i-kvartala-vyroslo-na-175-za-god> (дата обращения: 21.10.2017).
3. Качество товарной продукции ТОО «ПНХЗ» // ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». URL: https://www.pnhz.kz/product/quality_of_product (дата обращения: 15.03.2018).
4. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Орешенков А.В. Перспективы улучшения качества автомобильных топлив в Российской Федерации // ХимМотТоринг. 2008. № 1. С. 21-24.
5. Нурмухаметова Э.Р., Ахметов А.Ф., Рахматуллин А.Р. Исследование бензина каталитического крекинга // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2014. № 2. С. 181-193. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/NurmukhametovaER/NurmukhametovaER_1.pdf.
6. Сайфуллин Д.В., Кудачкин К.А. Селективная сероочистка бензинов каталитического крекинга // Технологии нефти и газа. 2013. № 2. С. 10-12.
7. Пат. 2242501 РФ, МПК С 10 G 45/08. Способ гидроочистки бензина каталитического крекинга / В.П. Томин, В.А. Микишев, А.И. Ёлшин, И.Е. Кузора, Л.Г. Сливкин, С.Н. Аверин, Н.Р. Газимзянов, В.Ф. Довганюк. 2003126936/04, Заявлено 05.09.2003; Опубл. 20.12.2004. Бюл. 6.

8. Матузов Г.Л., Ахметов А.Ф. Пути производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Башкирский химический журнал. 2007. № 2. С. 121-125.

9. Хайрутдинов О.И., Хуснутдинов Р.Э., Савельев Е.Д. Применение кислородсодержащих соединений в автомобильных бензинах // Вестник молодого ученого УГНТУ. 2017. № 2. С. 36-41.

10. Тамаев Н.Р., Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Пути снижения содержания бензола в катализатах риформинга // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 133-137.

11. Сидоров Г.М. Разработка и внедрение энергосберегающей технологии фракционирования нефти: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 1993. 145 с.

12. Сидоров Г.М., Деменков В.Н., Мощенко Г.Г. Получение тяжелой фракции бензина-сырья процесса риформинга в колоннах фракционирования нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 12. С. 16-21.

13. Баланич А.А., Сидоров Г.М., Деменков В.Н. Разработка технологии выделения высокооктановой фракции из катализата риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 3.

14. Сидоров Г.М., Ахметов А.Ф., Зиннатуллин Р.Р. Опыт получения компонентов автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 1. С. 31-33.

15. Везирова Н.Р., Везиров Р.Р. Развитие технологии получения бензина из прямогонной бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 1. С. 19-21.

16. Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Абдульминев К.Г. Технологические расчеты и теория каталитического риформинга бензина. Уфа: ООО «Монография», 2008. 160 с.

17. Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г., Богданова З.Х. Варианты комбинированной технологии каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2013. № 3. С. 284-290. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/AkhmetovTV/AkhmetovTV_1.pdf.

18. Плюсы изомеризации всей нефти // Нефть и капитал. 2008. № 4. С. 49-52.

19. Казаков М.О. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$: дис. ... канд. хим. наук. Омск, 2012. 148 с.

20. Процесс гидроизомеризации и катализаторы // Фирма ОЛКАТ. URL: http://www.olkat.ru/process_gidroizomerizacii_i_katalizatori (дата обращения: 02.11.2017).

21. Гильмутдинов А.Т., Танатаров М.А., Зайнуллин Х.Н., Кантор Е.А. Исследование антидетонационных свойств кислородсодержащих соединений // Химия и технология топлив и масел. 1983. № 12. С. 16-17.

22. Пат. 2603644 РФ, МПК С 10 L 1/18. Октаноповышающая добавка к автомобильным бензинам и топливная композиция ее содержащая / М.А. Ершов, Е.В. Григорьева, В.Е. Емельянов, М.А. Брыксина, Л.А. Смирнова. 2015145156/04, Заявлено 21.10.2015; Опубл. 27.11.2016. Бюл. 33.

23. Пат. 2400529 РФ, МПК С 10 L 1/18. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину и топливная композиция, ее содержащая / В.Е. Емельянов, Т.А. Климова, А.М. Бакалейник, И.В. Клокова. 2009137476/04, Заявлено 12.10.2009; Опубл. 27.09.2010. Бюл. 27.

References

1. Derevyago I., Salonikov V., Lugovskii A., Golovach A. Ekologo-ekonomicheskaya otsenka effektivnosti ispol'zovaniya toplivnykh dobavok [Ecological and Economic Assessment of the Effectiveness of Fuel Additives Use]. *Nauka i innovatsii – Science and Innovations*, 2016, No. 9, pp. 36-39. [in Russian].
2. *Energyprom.kz: projekt po monitoringu ekonomiki Kazakhstana* [Energyprom.kz: Project on Monitoring the Economy of Kazakhstan]. URL: <http://www.energyprom.kz/ru/a/reviews/npz-narashivayut-obemy-proizvodstvo-benzina-po-itogam-i-kvartala-vyroslo-na-175-za-god> (accessed 21.10.2017). [in Russian].
3. *Kachestvo tovarnoi produktsii TOO «PNKhZ». TOO «Pavlodarskii neftekhimicheskii zavod»* [Quality of Commercial Products of LLP «PNHZ». LLP «Pavlodar Petrochemical Plant»]. URL: https://www.pnhz.kz/product/quality_of_product (accessed 15.03.2018). [in Russian].
4. Safonov A.S., Ushakov A.I., Oreshenkov A.V. Perspektivy uluchsheniya kachestva avtomobil'nykh topliv v Rossiiskoi Federatsii [Prospects for Improving the Quality of Automotive Fuels in the Russian Federation]. *KhimMotoring*, 2008, No. 1, pp. 21-24. [in Russian].
5. Nurmukhametova E.R., Akhmetov A.F., Rakhmatullin A.R. Issledovanie benzina kataliticheskogo krekinga [Research of Catalytic Cracking Gasoline]. *Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo» – Online Edition «Oil and Gas Business»*, 2014, No. 2, pp. 181-193. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/NurmukhametovaER/NurmukhametovaER_1.pdf [in Russian].
6. Saifullin D.V., Kudachkin K.A. Selektivnaya seroochistka benzinov kataliticheskogo krekinga [Selective Desulfurization of Catalytic Cracking Gasoline]. *Tekhnologii nefti i gaza – Oil and Gas Technologies*, 2013, No. 2, pp. 10-12. [in Russian].

7. Tomin V.P., Mikishev V.A., Elshin A.I., Kuzora I.E., Slivkin L.G., Averin S.N., Gazimzyanov N.R., Dovganyuk V.F. *Sposob gidroochistki benzina kataliticheskogo krekinga* [Method for Hydrotreating Catalytic Cracking Gasoline]. Patent RF, No. 2242501, 2004. [in Russian].

8. Matuzov G.L., Akhmetov A.F. Puti proizvodstva avtomobil'nykh benzinov s uluchshennymi ekologicheskimi svoistvami [Ways of Manufacture of Automobile Gasolines by Improved Ecological Properties]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal – Bashkir Chemical Journal*, 2007, No. 2, pp. 121-125. [in Russian].

9. Khairutdinov O.I., Khusnutdinov R.E., Savel'ev E.D. Primenenie kislorodsoderzhashchikh soedinenii v avtomobil'nykh benzinakh [Application of Oxygen-Containing Compounds in Automobile Gasolines]. *Vestnik molodogo uchenogo UGNTU – Bulletin of A Young Scientist of the USPTU*, 2017, No. 2, pp. 36-41. [in Russian].

10. Tamaev N.R., Solodova N.L., Terent'eva N.A. Puti snizheniya sodержaniya benzola v katalizatakh riforminga [Ways of Reducing Benzene in Reforming Catalysts]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Herald of Kazan Technological University*, 2013, pp. 133-137. [in Russian].

11. Sidorov G.M. Razrabotka i vnedrenie energosberegayushchei tekhnologii fraktsionirovaniya nefiti: dis. kand. tekhn. nauk [Development and Implementation of Energy-Saving Technology of Oil Fractionation: Cand. Engin. Sci. Diss.] Ufa, 1993. 145 p. [in Russian].

12. Sidorov G.M., Demenkov V.N., Moshchenko G.G. Poluchenie tyazheloi fraktsii benzina-syr'ya protsessa riforminga v kolonnakh fraktsionirovaniya nefiti [Preparation of a Heavy Fraction of the Feed Gas for the Reforming Process in Oil Fractionation Columns]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refining and Petrochemistry*, 1993, No. 12, pp. 16-21. [in Russian].

13. Balanich A.A., Sidorov G.M., Demenkov V.N. Razrabotka tekhnologii vydeleniya vysokooktanovoi fraktsii iz katalizata riforminga [Development of a Technology for isolating the High-Octane Fraction from the Reforming Catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refining and Petrochemistry*, 1994, No. 3. [in Russian].

14. Sidorov G.M., Akhmetov A.F., Zinnatullin R.R. Opyt polucheniya komponentov avtomobil'nykh benzinov s uluchshennymi ekologicheskimi svoystvami [Experience in Obtaining Components of Automotive Gasolines with Improved Environmental Properties]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy – International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2014, No. 1, pp. 31-33. [in Russian].

15. Vezirova N.R., Vezirov R.R. Razvitie tekhnologii polucheniya benzina iz pryamogonnoi benzinovoi fraktsii [Development of Gasoline Production Technology from the Straight-Run Gasoline Fraction]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refining and Petrochemistry*, 2000, No. 1, pp. 19-21. [in Russian].

16. Kondrasheva N.K., Kondrashev D.O., Abdul'minev K.G. *Tekhnologicheskie raschety i teoriya kataliticheskogo riforminga benzina* [Technological Calculations and the Theory of Catalytic Reforming of Gasoline]. Ufa, Monografiya Publ., 2008. 160 p. [in Russian].

17. Akhmetov T.V., Teregulova E.I., Abdul'minev K.G., Bogdanova Z.Kh. Varianty kombinirovannoi tekhnologii kataliticheskogo riforminga i izomerizatsii benzinovykh fraktsii [Variants of the Combined Technology of Catalytic Reforming and Isomerization of Gasoline Fractions]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Neftegazovoe delo» – Electronic Scientific Journal «Oil and Gas Business»*, 2013, No. 3, pp. 284-290. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/AkhmetovTV/AkhmetovTV_1.pdf. [in Russian].

18. Plyusy izomerizatsii vsei nafty [Pros of isomerization of All Naphtha]. *Neft' i capital – Oil and Capital*, 2008, No. 4, pp. 49-52. [in Russian].

19. Kazakov M.O. *Gidroizomerizatsiya benzolsoderzhashchikh benzinovykh fraktsii na katalizatore Pt/SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃: dis. ... kand. khim. nauk* [Hydroisomerization of Benzene-Containing Gasoline Fractions on Pt/SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃ Catalyst: Cand. Chem. Sci. Diss.]. Omsk, 2012. 148 p. [in Russian].

20. *Protsess gidroizomerizatsii i katalizatory. Firma OLKAT* [Hydroisomerization Process and Catalysts. OLKAT Company]. URL: http://www.olkat.ru/process_gidroizomerizatsii_i_katalizatory (accessed 02.11.2017). [in Russian].

21. Gil'mutdinov A.T., Tanatarov M.A., Zainullin Kh.N., Kantor E.A. *Issledovanie antidetonatsionnykh svoystv kislorodsoderzhashchikh soedinenii* [Investigation of the Antiknock Properties of Oxygen-Containing Compounds]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1983, No. 12, pp. 16-17. [in Russian].

22. Ershov M.A., Grigor'eva E.V., Emel'yanov V.E., Bryksina M.A., Smirnova L.A. *Oktanopovyshayushchaya dobavka k avtomobil'nyim benzinam i toplivnaya kompozitsiya ee sodержashchaya* [Octane-Raising Additive to Automobile Gasolines and a Fuel Composition Containing]. Patent RF, No. 2603644, 2016. [in Russian].

23. Emel'yanov V.E., Klimova T.A., Bakaleinik A.M., Klokova I.V. *Mnogofunktsional'naya dobavka k avtomobil'nomu benzinu i toplivnaya kompozitsiya, ee sodержashchaya* [Multifunctional Additive to Automobile Gasoline and a Fuel Composition Containing It]. Patent RF, No. 2400529, 2010. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Хайрутдинов О.И., магистрант кафедры «Технология нефти и газа»,
ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

O.I. Khairutdinov, Undergraduate Student of Oil and Gas Technology
Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: oleg220695@mail.ru

Сидоров Г.М., доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа,
Российская Федерация

G.M. Sidorov, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Professor of Oil
and Gas Technology Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian
Federation

e-mail: kaskad@ufanet.ru