



**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)<sup>0</sup>С:**
  - **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*

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

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

№ п/п	<b>Образцы топлив «бензин + добавка»</b>					
	Концентрация добавки % масс.	<i>Ацетон</i>		<i>Анизол</i>		<i>МТБЭ</i>
		ОЧИ, ед.	$\Delta$ , ед.	ОЧИ, ед.	$\Delta$ , 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	<b>5,00</b>	<b>87,0</b>	<b>+1,4</b>	<b>86,1</b>	<b>+1,3</b>	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.	$\Delta$ , ед.	ОЧИ, ед.	$\Delta$ , ед.	ОЧИ, ед.	$\Delta$ , ед.	ОЧИ, ед.	$\Delta$ , ед.	ОЧИ, ед.	$\Delta$ , 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	<b>1,00</b>	<b>88,0</b>	<b>+1,9</b>	<b>89,2</b>	<b>+2,0</b>	<b>87,7</b>	<b>+1,8</b>	<b>90,0</b>	<b>+2,1</b>	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	<b>94,8</b>	+1,0	91,4	+0,8	<b>94,9</b>	+1,0	90,1	+1,1
10	6,00	92,7	+0,7	<b>95,6</b>	+0,8	92,1	+0,7	<b>95,7</b>	+0,8	92,2	+2,1
11	7,00	93,4	+0,7	<b>96,2</b>	+0,6	92,9	+0,8	<b>96,5</b>	+0,8	<b>94,5</b>	<b>+2,3</b>

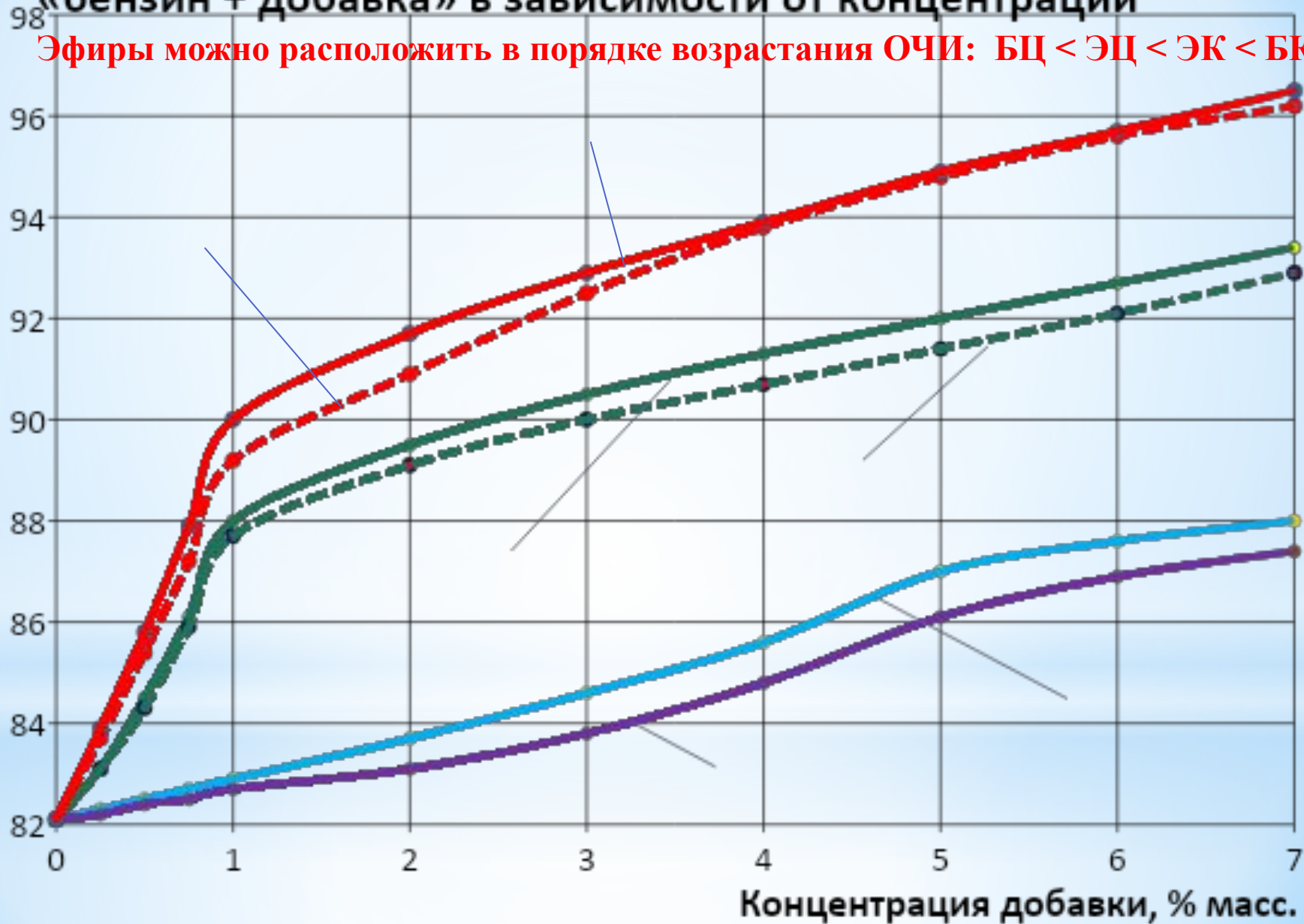


# Изменение ОЧИ образцов топлива состава

## «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 <sub>н.к.-100 °С</sub> , ед.	ОЧИ <sub>100-180 °С</sub> , 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 =  $\frac{\text{ОЧИ}_{\text{н.к.-100 } ^\circ\text{С}}}{\text{ОЧИ}_{\text{фр.н.}}}$

## *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

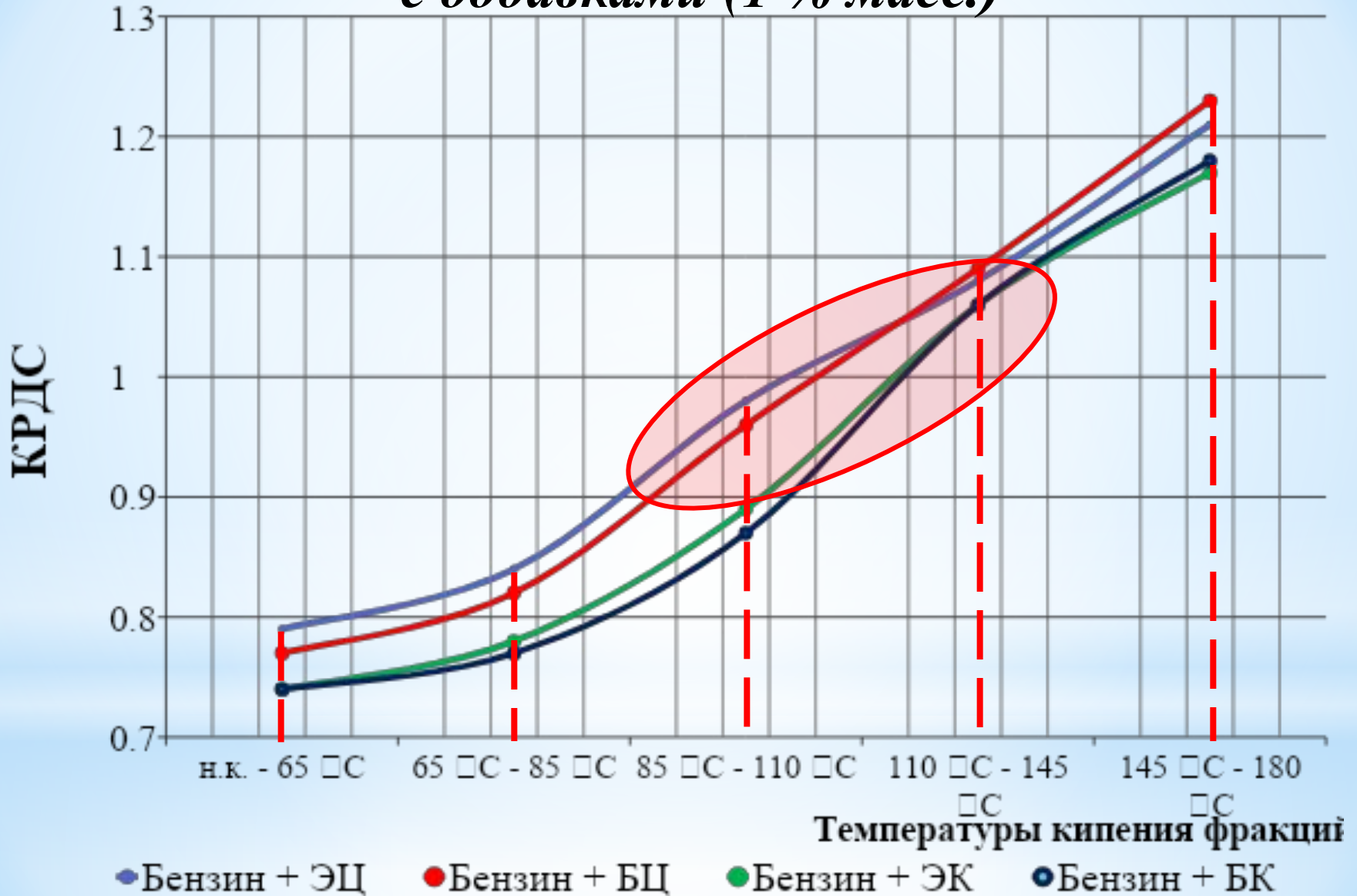
## *Групповой состав бензиновой фракции 100–180 °С*

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*

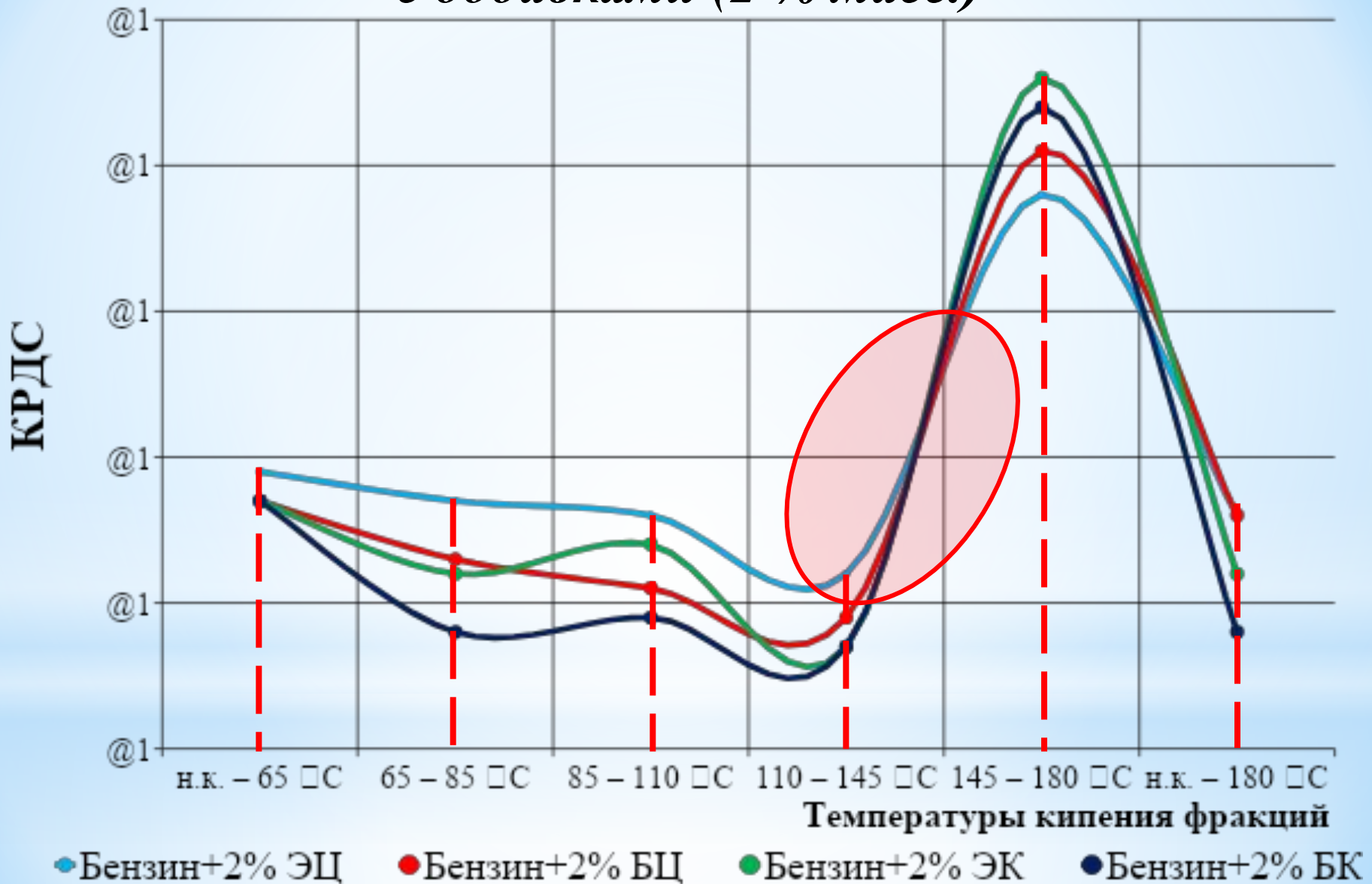
Узкие бензиновые фракции	ОЧИ образцов «бензин + добавка»										
	Бензин без добавок	Ацетон	Анизол	ЭЦ		БЦ		ЭК		БК	
		5%	5%	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
н.к. – 65 °С	64,2	72,1	74,0	69,6	89,5	68,1	81,8	66,8	86,2	66,6	75,9
65 – 85 °С	69,0	76,9	80,1	74,4	90,4	71,5	83,4	69,9	86,9	69,3	78,1
85 – 110 °С	78,9	84,6	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.)



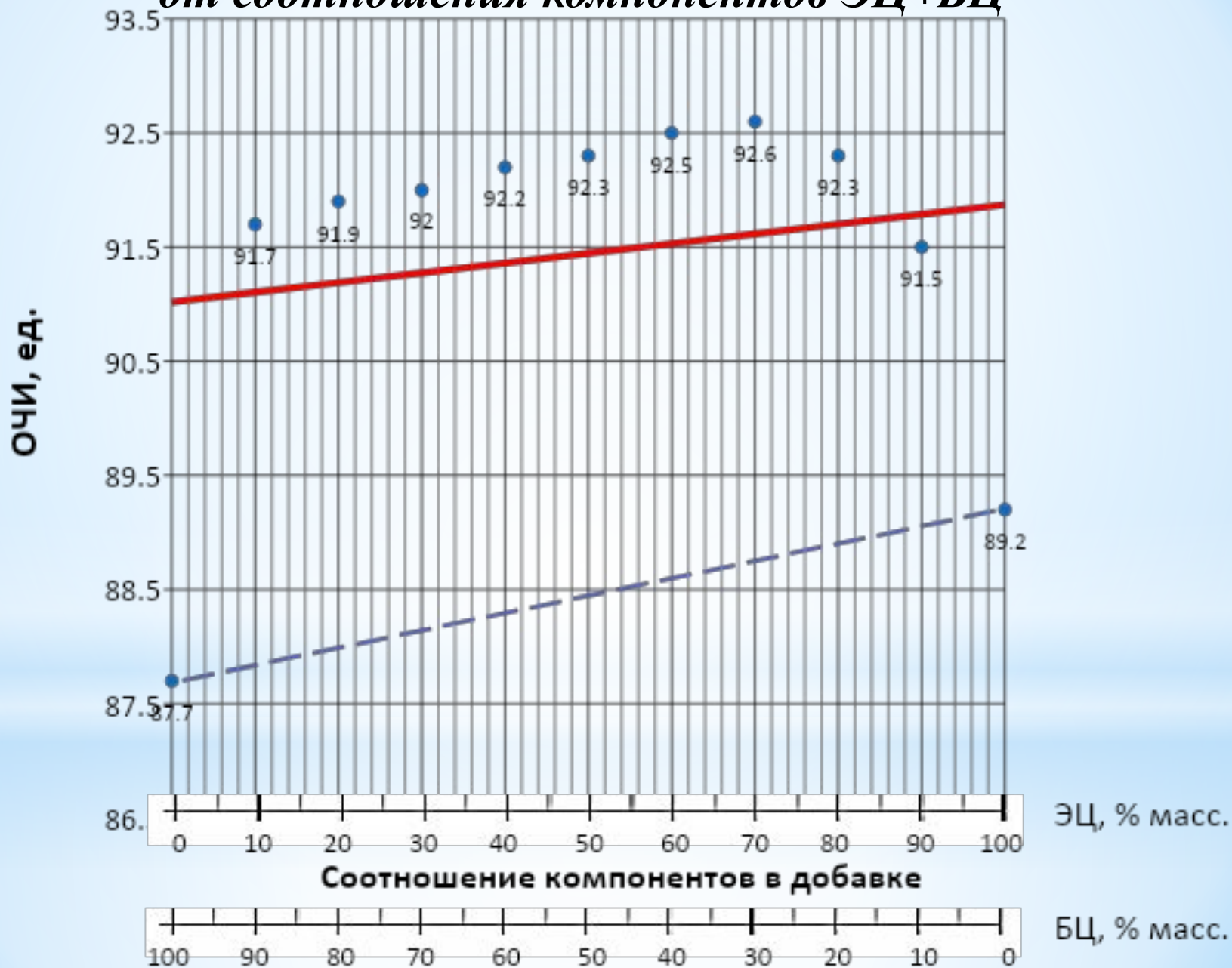
**КРДС = ОЧИ** низкокипящей. фр.. / **ОЧИ** высококипящей фр.

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

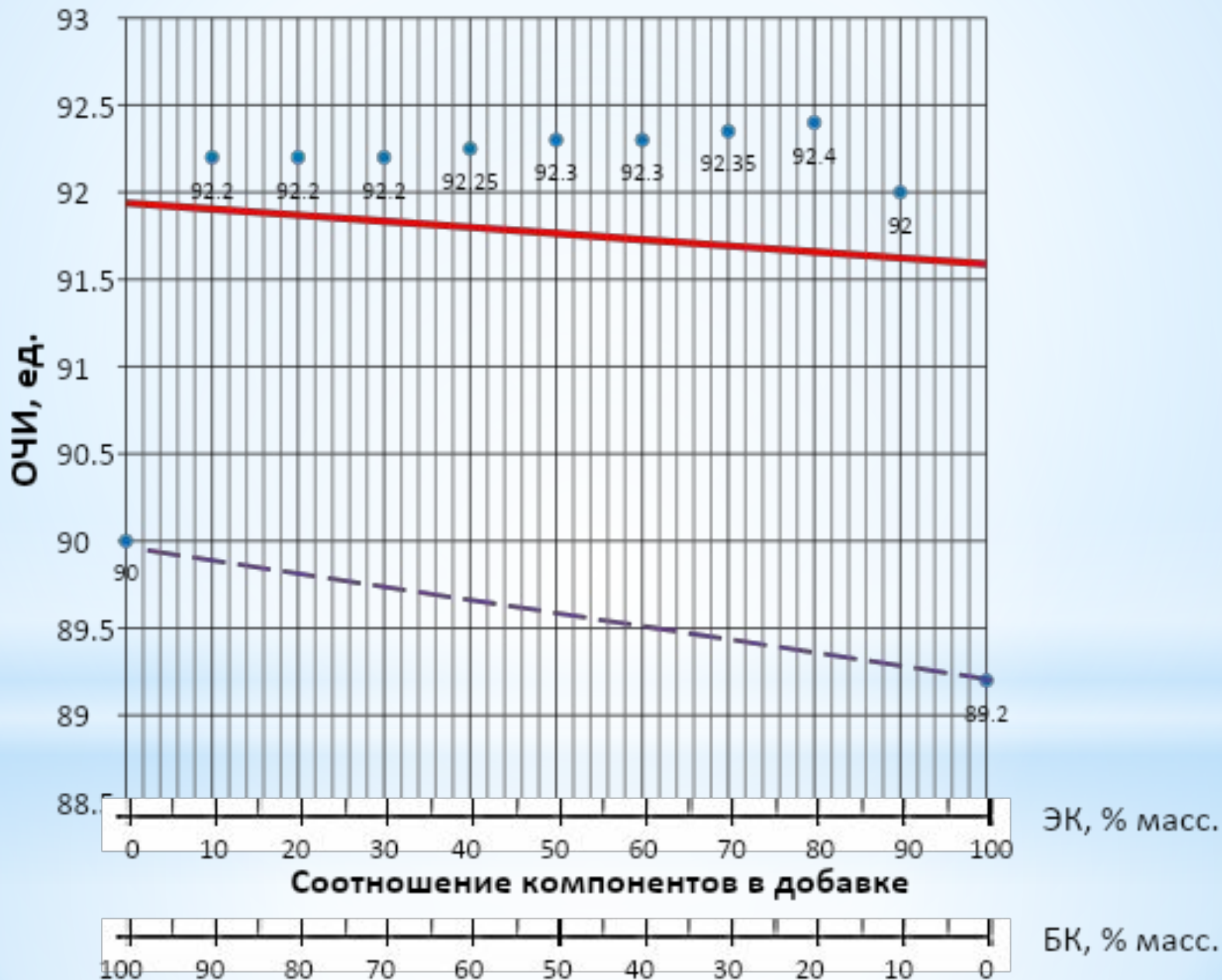


**КРДС = ОЧИ** низкокипящей. фр.. / **ОЧИ** высококипящей фр.

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

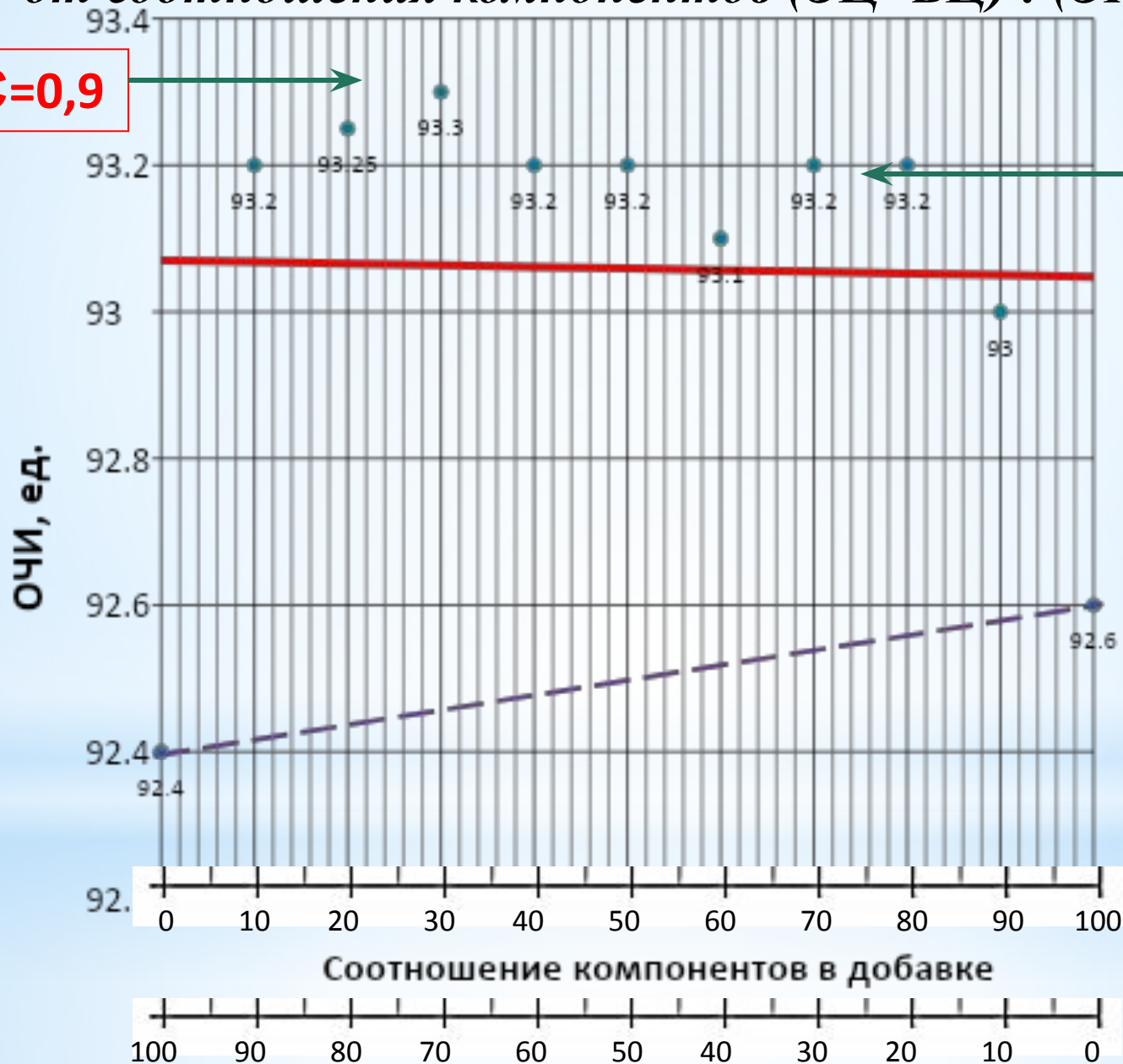


# Изменение ОЧИ составов «бензин+1% масс. добавки» от соотношения компонентов ЭК+БК





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



**КРДС=0,9**

**8**

**КРДС=0,9**

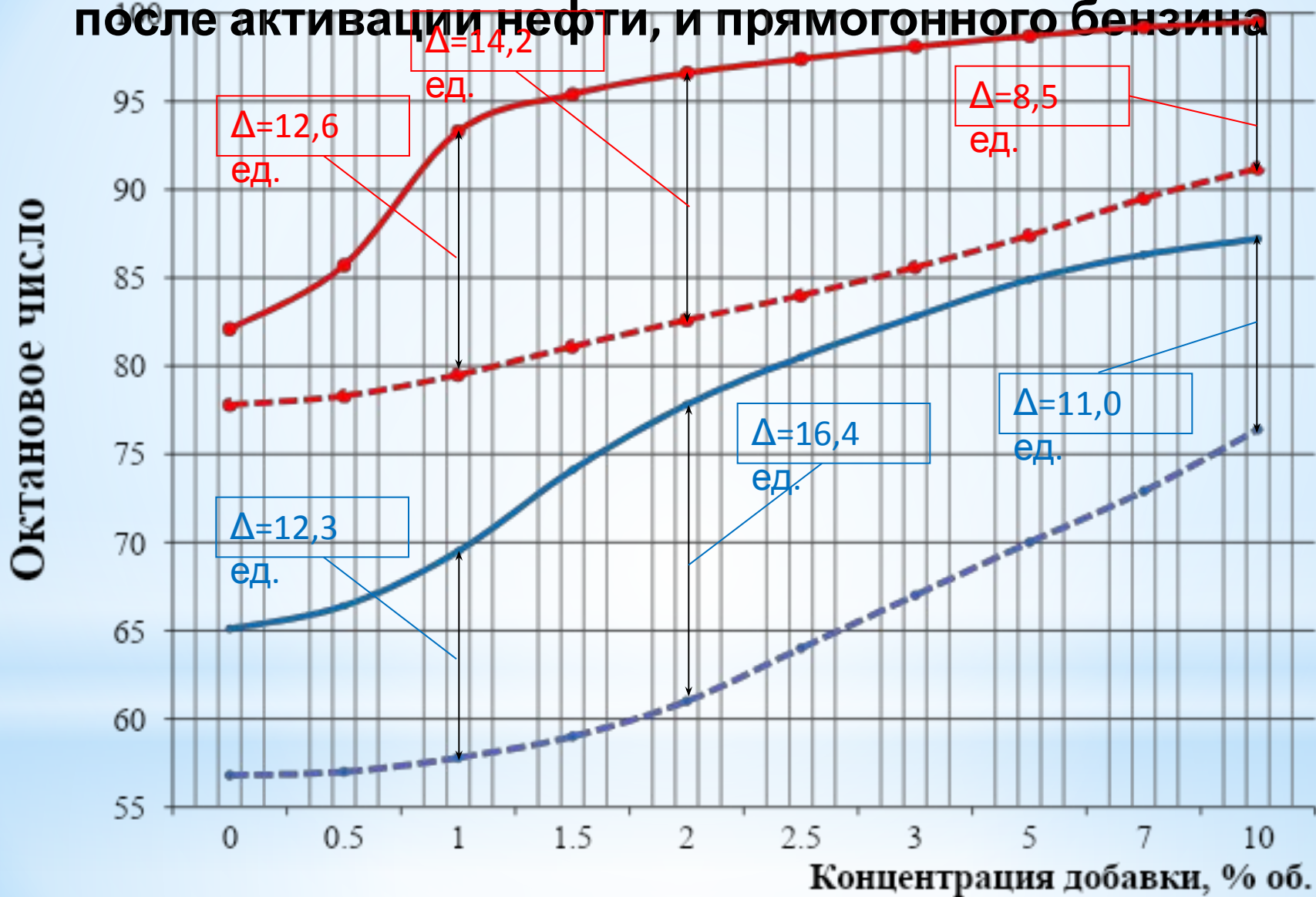
**4**

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**

<b>Концентрация МТБЭ, % масс.</b>	<b>0 %</b>	<b>1,0 %</b>	<b>2,0 %</b>	<b>5,0 %</b>	<b>10,0 %</b>
<b>ОЧМ, ед</b>	77,8	80,9	82,0	84,8	87,1
<b>ОЧИ, ед.</b>	82,1	85,2	86,5	90,1	96,0
<b>Чувстви- тельность</b>	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>		
<b>Бензин АИ-80</b>	для компаунда	<b>34,9</b>	– (?)	<b>34,9</b>	<b>80,0</b>	–
МТБЭ	для получения АИ-92	46,8	2,81 (6%)	35,62	<b>92,2</b>	<b>+ 1,78</b>
МТБЭ	для получения АИ-95	46,8	3,74 (8%)	35,13	<b>95,4</b>	<b>+ 4,45</b>
ЭЦ	для получения АИ-92	83,70	4,19 (5%)	37,35	<b>92,0</b>	<b>+ 0,05</b>
ЭК	для получения АИ-92	63,75	1,91 (3%)	35,76	<b>92,5</b>	<b>+ 1,64</b>
БЦ	для получения АИ-92	78,57	4,71 (6%)	37,52	<b>92,1</b>	<b>- 0,12</b>
БК	для получения АИ-92	44,65	1,34 (3%)	35,19	<b>92,9</b>	<b>+ 2,21</b>
ЭЦ+БЦ (70:30)	для получения АИ-92	82,16	0,82 (1%)	35,37	<b>92,6</b>	<b>+ 2,03</b>
ЭК+БК (80:20)	для получения АИ-92	59,93	0,60 (1%)	35,15	<b>92,4</b>	<b>+ 2,25</b>
<b>Ц:К (30:70)</b>	для получения АИ-92	66,60	0,67 (1%)	<b>35,22</b>	<b>93,3</b>	<b>+ 2,18</b>
<b>Ц:К (30:70)</b>	для получения АИ-95	66,60	1,00 (1,5%)	<b>35,38</b>	<b>95,7</b>	<b>+ 4,92</b>
<b>Бензин АИ-92</b>	ПАО «Татнефть»	<b>37,4</b>	– (?)	<b>37,4</b>	<b>92,0</b>	–
<b>Бензин АИ-95</b>	ПАО «Татнефть»	<b>40,3</b>	– (?)	<b>40,3</b>	<b>95,0</b>	–

***Спасибо за внимание***