

# Учебное пособие

**В.М. Капустин  
М.А. Ершов  
Р.В. Хакимов**

**Автомобильные  
бензины  
с высоко-  
октановыми  
добавками**



**РГУ нефти и газа (НИУ)  
имени И.М. Губкина**



Авторы выражают признательность  
и благодарность ПАО «Газпром нефть»  
за поддержку и участие в издании  
настоящего учебного пособия  
для студентов ВУЗов  
нефтегазового профиля

**V.M. Kapustin, M.A. Ershov,  
R.V. Khakimov**

**MOTOR GASOLINES  
WITH HIGH-OCTANE  
ADDITIVES**

A Textbook



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
2021**

**В.М. Капустин, М.А. Ершов,  
Р.В. Хакимов**

# **АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ С ВЫСОКООКТАНОВЫМИ ДОБАВКАМИ**

**Учебное пособие**

*Рекомендовано ученым советом  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина  
в качестве учебного пособия для студентов  
образовательных организаций высшего образования,  
обучающихся по направлению подготовки 18.03.01  
«Химические технологии»  
(уровень бакалавриат)*



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ  
ЦЕНТР**  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
2021

УДК 665.733 (075)

ББК 39.33-082-325

К20

Рецензенты:

д.т.н., профессор кафедры химии и технологии смазочных материалов  
и химмотологии *В.Г. Спиркин*;

к.т.н., заведующий лабораторией бензинов АО «ВНИИ НП»,  
*Д.А. Потанин*

**Капустин В.М., Ершов М.А., Хакимов Р.В.**

К20 Автомобильные бензины с высокооктановыми добавками: Учебное пособие. – М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. – 160 с.: ил.

ISBN 978-5-91961-363-3

Рассмотрены современное состояние производства автомобильных бензинов и основные требования к качеству бензина и его компонентов. Освещены технические и экологические аспекты применения различных присадок и добавок к бензинам и предложены оптимальные варианты их использования.

Пособие предназначено для бакалавров нефтяных и автомобильных вузов и факультетов, представляет интерес для работников топливно-энергетического комплекса, специалистов, работающих в сфере производства добавок и присадок к топливам.

УДК 665.733 (075)

ББК 39.33-082-325

ISBN 978-5-91961-363-3 © Капустин В.М., Ершов М.А., Хакимов Р.В., 2021  
© Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021  
© Голубев В.С., оформление серии, 2007

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Сокращения, термины и определения</b>	6
<b>Введение</b>	11
<b>Глава 1. Производство автомобильных бензинов</b>	15
1.1. Бензин и его основные свойства	15
1.2. Требования к качеству автомобильных бензинов	28
1.3. Требования к качеству бензиновых компонентов	47
1.4. Рецептуры автомобильного бензина	52
1.5. Производство и потребление автомобильных бензинов	55
<b>Глава 2. Высокооктановые добавки и присадки к автомобильным бензинам</b>	60
2.1. Металлсодержащие антидетонаторы	61
2.1.1. Тетраэтилсвинец или этиловая жидкость	63
2.1.2. Железосодержащие присадки	67
2.1.3. Марганецсодержащие присадки	71
2.1.4. Литийсодержащие присадки	73
2.1.5. Никельсодержащие присадки	74
2.2. Аминосодержащие добавки	75
2.3. Оксигенаты – высокооктановые добавки и компоненты	82
2.3.1. Спиртовые добавки к бензину	93
2.3.1.1. Этиловый спирт	93
2.3.1.2. Метанол	110
2.3.1.3. Изопропанол	124
2.3.1.4. Бутанолы	125
2.3.2. Эфиры	129
2.3.2.1. Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ)	129
2.3.2.2. Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ)	135
2.3.2.3. Метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ)	139
2.3.2.4. Диизопропиловый эфир (ДИПЭ)	141
2.3.3. Производные фурфуrolа	143
<b>Заключение</b>	148
<b>Рекомендуемая литература</b>	149
<b>Об авторах</b>	155

## СОКРАЩЕНИЯ, ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**ДВС** – двигатель внутреннего сгорания

**ЕС** – Европейский союз

**КПД** – коэффициент полезного действия

**МТБЭ** – метил-трет-бутиловый эфир

**МТАЭ, ТАМЭ** – метил-трет-амиловый эфир

**МЦТМ** – метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца

**НПЗ** – нефтеперерабатывающий завод

**ОЧИ** – октановое число по исследовательскому методу

**ОЧМ** – октановое число по моторному методу

**ПАВ** – поверхностно-активное вещество

**ПДК** – предельно допустимая концентрация

**ТМС** – тетраметилсвинец

**ТЭС** – тетраэтилсвинец

**Фр.** – фракция

**ЦТМ** – циклопентадиенилтрикарбонил марганца

**ЭТБЭ** – этил-трет-бутиловый эфир

**АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ** – углеводородное сырье нефтяного происхождения (в том числе такие горючие ископаемые, как уголь, торф, горючие сланцы, природный, попутный нефтяной газ и возобновляемая растительная биомасса), используемое для получения заменителей топлив из нефти.

**АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО** – топливо, полученное из альтернативного нефти сырья.

**БИОКОМПОНЕНТ** – продукт переработки пищевого и непищевого возобновляемого сырья растительного происхождения (зерновых культур, корнеплодов, сахарного тростника, древесины, отходов деревообрабатывающей промышленности и т.д.), используемый в качестве компонента топлив (получивших название биотоплив) с целью сокращения расхода нефти при производстве моторных топлив и улучшения их экологических свойств.

**БИОТОПЛИВО** – топливо, полученное из биомассы – возобновляемого сырья растительного происхождения.

**ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ БЕНЗИНА** – процентное содержание в бензине углеводородов различных групп – алканов, цикланов, аренов, алкенов и др.

**ДЕТОНАЦИЯ** – взрывное развитие процесса горения топливовоздушной смеси в камере сгорания бензинового двигателя, сопровождающееся «металлическим стуком», падением мощности и перегревом двигателя, увеличением дымности и токсичности отработавших газов, возможным повреждением поршней и прокладки блока цилиндров двигателя. На возникновение детонации в основном оказывают влияние степень сжатия двигателя, форма камеры сгорания, диаметр цилиндров, наличие на деталях камеры сгорания отложений, угол опережения зажигания, число об/мин коленчатого вала двигателя, температура и влажность воздуха, состав топливовоздушной смеси. Детонация возникает при применении в двигателе бензина, детонационная стойкость которого не соответствует требованиям двигателя, а также при применении обогащенной топливовоздушной смеси, больших нагрузках на двигатель, низкой частоте вращения коленчатого вала двигателя, чрезмерно большом угле опережения зажигания, высокой температуре и давлении воздуха во впускной системе двигателя. В результате детонации горение топливовоздушной смеси приобретает взрывной характер с резким повышением температуры в камере сгорания двигателя и образованием ударных волн, скорость которых достигает 2000 м/с, что является причиной ухудшения показателей работы двигателя.

**КАЧЕСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ** – совокупность нормируемых показателей качества, обеспечивающих соответствие эксплуатационных свойств бензинов требованиям двигателей, а также экологическим требованиям и условиям хранения и транспортирования бензина.

**КОМПЛЕКС МЕТОДОВ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ ОЦЕНКИ (КМКО)** – совокупность квалификационных методов ускоренных испытаний опытных образцов ГСМ (в т.ч. автомобильных бензинов), на натурных агрегатах систем двигателей, модельных и одноцилиндровых моторных установках, а также методов испытаний, предусмотренных в нормативных документах на продукт.



**КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ** – процентный состав в бензине компонентов, получаемых процессами первичной и вторичной переработки нефти. Зависит от наличия на нефтеперерабатывающем заводе технологических процессов, используемых для получения товарных бензинов требуемого качества и марки.

**МАРКА АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА** – торговое название (маркировка) бензина, указанное в паспорте качества на каждую товарную партию бензина, на таре с бензином, а также в нормативной конструкторской и эксплуатационной документации, в которой изложены вопросы транспортирования, хранения и применения автомобильного бензина в технике.

**МАРКЕТИНГ НЕФТЕПРОДУКТОВ** – система мероприятий и мер экономического, технического, организационного и рекламного характера, проводимых нефтяной компанией с целью расширения рынка сбыта и увеличения прибыли от продажи нефтепродуктов.

**НИЗШАЯ УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ** – показатель, характеризующий количество теплоты, образовавшееся в заданных условиях при сгорании единицы массы или объема бензина. Величина низшей удельной теплоты сгорания бензина во многом определяет его расход в двигателях и топливную экономичность автомобиля.

**ОКСИГЕНАТЫ** – синтетические кислородсодержащие продукты из сырья ненефтяного и нефтяного происхождения: низшие и высшие спирты (метанол, этанол, изобутанол, втор-бутанол и т.д.), простые и сложные эфиры (метил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-этиловый эфир и т.д.), используемые в качестве высокооктановых компонентов в составе автомобильных бензинов с целью снижения расхода нефти при их производстве. Использование оксигенатов позволяет также снизить количество вредных веществ в составе отработавших газов автомобильных двигателей. Вместе с тем, спирты ухудшают фазовую стабильность и совместимость бензинов с конструкционными материалами.

**ПРИСАДКА** – однокомпонентная или многокомпонентная смесь синтетических веществ в жидкой или твердой форме, вводимая в бензин в процессе его производства (иногда при заправке

техники) в концентрациях от 0,01 до 1% для улучшения отдельных или нескольких физико-химических свойств бензина. Например, антидетонационных, коррозионных, моющих, антинагарных, химической стабильности и т.д.

Присадки применяют, когда определенный показатель качества бензина невозможно или экономически менее выгодно улучшить технологическими процессами его производства.

**СТАНДАРТ** – нормативный документ, в котором в целях добровольного многократного использования устанавливаются характеристики продукции, правила осуществления и характеристики процессов ее производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации.

**ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ БЕНЗИНА** – количество тепла, необходимое для превращения 1 кг бензина в пар. Оказывает влияние на температуру сгорания топливовоздушной смеси в цилиндрах двигателя.

**ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ** – документ, который принят международным договором, ратифицированным в порядке, установленном законодательством Российской Федерации, или федеральным законом, или указом Президента Российской Федерации, или постановлением Правительства Российской Федерации и устанавливает обязательные для применения и исполнения требования к объектам технического регулирования.

**ХИММОТОЛОГИЯ** (химия, лат. motor – приводящий в движение и греч. logos – учение) – техническая прикладная наука о свойствах, качестве и рациональном применении топлив, смазочных материалов и спец. жидкостей ГСМ в технике. Изучает: физико-химические, эксплуатационные свойства и состав ГСМ; физико-химические процессы, протекающие в них при работе двигателей, энергетических установок, агрегатов и узлов машин и механизмов, а также в условиях хранения, перекачки и транспортирования ГСМ; устанавливает зависимости между составом, качеством ГСМ и показателями надежности, эффективности и др. характеристиками работы техники. Термин введен К. К. Папок в 1964 г.

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА** – свойства, проявляющиеся в условиях его

применения в двигателях и технике, а также в условиях его транспортирования и хранения. Определяются рядом физико-химических свойств бензина, которые характеризуются и контролируются рядом соответствующих показателей качества.

## ВВЕДЕНИЕ

Трудно найти в ведущих и развивающихся странах на нашей планете человека, который не смог бы ответить на вопрос: что такое бензин? настолько широко и привычно этот технический продукт вошел не только в экономику каждого государства, но и в деловую и повседневную жизнь абсолютного большинства граждан нашего индустриального общества.

И в то же время, среди многочисленных автовладельцев и рядовых потребителей бензина вряд ли найдется человек, который хотя бы смог упомянуть или перечислить многие уникальные свойства бензина, впервые полученного из нефти более ста лет тому назад единственным на тот период способом его получения – прямой перегонкой нефти. Чем же уникален этот всем известный продукт?

В настоящее время бензин (а точнее, автомобильный бензин), один из самых сложных по своему компонентному, углеводородному и химическому составу технических продуктов, среди всех производимых человеком многочисленных материалов, продуктов и веществ. Мировое производство автобензина достигло миллиарда тонн в год.

Сотни нефтеперерабатывающих заводов, работающих в составе вертикально-интегрированных нефтяных компаний, оснащаются все большим количеством новых установок, в которых реализованы сложнейшие термокаталитические и химические процессы вторичной переработки нефтяных фракций для увеличения выхода и улучшения эксплуатационных свойств автомобильного бензина.

А между тем, на рубеже XIX и XX веков бензин после переработки нефти путем прямой перегонки в осветительный керосин и смазочные (материалы уничтожался в основном сжиганием), как продукт, не находящий применения.

Ситуация изменилась после того, как бензиновый карбюраторный двигатель смог убедительно продемонстрировать свои технико-экономические преимущества в качестве энергосиловой установки для наземных транспортных средств по сравнению с паровым и электрическим двигателями.

Можно с уверенностью заявить, что без бензина не состоялась бы в начале XX века «автомобильная революция» и последующая автомобилизация населения нашей планеты.

На протяжении последующих ста лет автомобильный бензин постоянно изменялся в своем компонентном углеводородном и химическом составе, обеспечивая непрерывное улучшение технико-экономических и экологических показателей двигателей внутреннего сгорания.

Вместе с тем, в результате глобального масштаба применения бензина, токсичные продукты его сгорания в автомобильных двигателях стали одним из главных и наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, губительно влияющим на жизнь и здоровье людей, особенно в городах и густонаселенных районах. Кроме того, при сгорании каждого килограмма бензина расходуется более 14 кг чистого воздуха, а образующийся при сгорании углекислый газ вносит наибольший вклад в развитие парникового эффекта и глобального потепления климата.

Ни на какой другой технический продукт при его производстве, транспортировании, хранении и маркетинге общество не расходует столько материальных, трудовых, энергетических и финансовых ресурсов, сколько расходуется на получение высокооктанового бензина.

В автомобильный бензин, в первый среди всех видов топлив (авиакеросины, дизельные, судовые, котельные), стали вовлекать с целью экономии невозобновляемых ресурсов нефти и снижения токсичности продуктов сгорания альтернативные кислородсодержащие синтетические компоненты, в том числе биокomпоненты из возобновляемого растительного сырья.

На протяжении всего «жизненного цикла», от нефтеперерабатывающего завода до топливного бака автомобиля, автомобильный бензин преодолевает тысячи километров по сложнейшей системе нефтепродуктообеспечения, основой которой является широкий ассортимент технических средств: нефтепродуктопроводов, танкеров, железнодорожных и автомобильных цистерн, металлических резервуаров нефтебаз и автозаправочных станций.

При этом в нем постоянно протекают реакции окисления, полимеризации и смолообразования, скорость которых зависит от углеводородного и химического состава бензина, а также от внешних факторов: температуры и влажности окружающего воздуха, каталитической активности контактирующих с бензином металлических конструкционных материалов, бензостойкости неметаллических материалов и т.д. Учитывая эти обстоятельства, а также большое влияние показателей качества бензина на надежность работы автомобильных двигателей, контроль над его качеством постоянно усиливается и усложняется. В настоящее время технические требования в стандартах на автомобильный бензин и результаты его анализа в паспортах качества, сопровождающих каждую партию бензина, содержат более двадцати нормируемых показателей качества, определяемых моторными, химическими и физическими методами. Последние основаны на новейших достижениях в области спектрального анализа состава и строения веществ. Качество никакого другого технического продукта и материала не контролируется так тщательно и так всеобъемлюще.

Если углубиться в историю, то можно ознакомиться с многочисленными фактами, свидетельствующими о решающем влиянии бензина на результаты многих военных операций и даже сражений двадцатого столетия. Например, бензин и объемы его производства в странах антигитлеровской коалиции во многом приблизили сроки окончания Второй мировой войны, самой кровопролитной в истории человечества.

Главная роль в обеспечении прогрессивного развития технологий производства и увеличения выпуска автомобильных бензинов, повышения их качества и улучшения экологических свойств, оптимизации ассортимента и организации контроля качества принадлежит вертикально-интегрированным нефтяным компаниям (ВИНК), осуществляющим поиск, разведку, добычу нефти, ее переработку на многочисленных нефтеперерабатывающих заводах, транспортирование и маркетинг нефтепродуктов, в том числе автомобильных бензинов.

В основном от их усилий при активном взаимодействии с законодательными и исполнительными институтами государствен-

ной власти зависит производство и применение автомобильных бензинов, отвечающих по своему качеству и экологическим свойствам требованиям мировых стандартов.

Каковы же дальнейшие перспективы и новации в направлениях развития производства и применения этого удивительного продукта? Для того, чтобы обоснованно ответить на эти вопросы, необходимо:

- проанализировать, базируясь на химмотологических принципах, взаимосвязь изменений за последний период в компонентном, углеводородном и химическом составе автомобильных бензинов с ростом технико-экономических и экологических показателей работы бензиновых двигателей, а также с показателями производства бензина;
- оценить степень влияния на эксплуатационные (в т.ч. экологические), свойства и эффективность применения автобензинов содержания в их составе альтернативных кислородсодержащих компонентов из возобновляемого сырья и присадок различного функционального назначения;
- проанализировать тенденции в развитии вторичных углубляющих и облагораживающих процессов переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах, а также тенденции в изменении ассортимента и качества товарных автомобильных бензинов за последний период.

Одно можно считать бесспорным: бензин из нефти будет оставаться одним из главных источников энергии для автомобильного транспорта в ближайшие годы.

# **ГЛАВА I.**

## **ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

### **1.1. БЕНЗИН И ЕГО ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА**

На первоначальном этапе развития нефтяной отрасли в конце XIX века основными продуктами переработки нефти являлись осветительный керосин, смазочные масла для железнодорожного транспорта, паровых машин, станков и механизмов и топочный мазут.

Ситуация кардинально изменилась в начале XX века – после того, как были достигнуты приемлемые для автомобиля технико-экономические и эксплуатационные показатели четырехтактного двигателя внутреннего сгорания, работающего на бензине. Такой двигатель был сконструирован немецким инженером Готтлибом Даймлером в 1889 г. Кроме того, в США в 1913 г. Г. Фордом был изобретен конвейер сборки автомобилей, который позволил значительно снизить их себестоимость и ускорить их изготовление.

В результате количество автомобилей с бензиновыми двигателями только в США в 1925 г. достигло астрономической для того времени величины, равной 20 миллионов.

После Второй мировой войны автомобильный парк стремительно рос, и в настоящее время его численность превышает 1 млрд. штук и ежегодно увеличивается на 100 млн. В лидеры по производству автомобилей в мире вышел Китай, доля которого составляет 23% (табл. 1.1).

Суммарный объем выпуска автомобилей в Китае равен объему выпуска автомобилей в США, Японии и Германии, вместе взятых. Россия в первой десятке, но ее производство в 9 раз меньше, чем в Китае.



**Таблица 1.1.**

Доля (в %) количества автомобилей, производившихся в ведущих странах мира в 2017 г.

	<b>Страна</b>	<b>2017 г., %</b>
1	Китай	23
2	Япония	15
3	Германия	10
4	США	5
5	Индия	5
6	Бразилия	4
7	Испания	4
8	Южная Корея	3
9	Мексика	3
10	Россия	2

Согласно динамике увеличения парка легковых автомобилей в разных странах и регионах (табл. 1.2), прогнозируется его дальнейший рост. Автомобиль стал важнейшим средством достижения людьми их социальных и экономических целей. В большинстве стран мира доминирующее положение для всех категорий автомобильной техники (легковых, грузовых автомобилей, автобусов) занимает бензиновый двигатель. Например, в России доля легковых автомобилей с бензиновыми двигателями составляет около 90% от общего количества автомобилей данной категории. Для грузовых автомобилей в нашей стране этот показатель равен 64%, а для автобусов – 68%.

В последний период автомобильный парк России характеризуется высокими темпами роста. Объем ежегодных продаж автомобильной техники, особенно легковых автомобилей, постоянно возрастает на 600–800 тыс. В настоящее время по данным Аналитического агентства «АВТОСТАТ» автомобильный парк России составляет около 45 млн. единиц. Специалисты прогнозируют дальнейший динамичный рост автомобильного парка страны до 50–53 млн. автомобилей в 2022 г. (328–340 автомобилей на 1000 человек).

**Таблица 1.2.**

Динамика увеличения парка легковых автомобилей в разных странах и регионах (количество автомобилей на 1000 человек)

<b>Страна</b>	<b>2007 г.</b>	<b>2017 г.</b>
США	845	831
Канада	609	669
Мексика	224	629
Западная Европа	587	612
Восточная Европа	271	373
Бразилия	132	210
Центральная и Южная Америка	128	176
Китай	30	156
Азия	101	149
Индия	12	36

Соответственно увеличению объема выпуска автомобилей и росту автомобильного парка росла потребность в автомобильном бензине. Постоянное совершенствование конструкции бензиновых двигателей и рост их технико-экономических параметров не могли состояться без соответствующего улучшения эксплуатационных свойств автомобильного бензина и показателей его качества: детонационной стойкости, химической стабильности, фракционного состава, моющих свойств, экологических показателей и т.д. Энергичный рост мирового автомобильного парка требовал постоянного увеличения объемов производства автомобильных бензинов разных марок. Все это потребовало создания и развития термokatалитических вторичных процессов углубленной переработки нефтяных фракций для увеличения выхода бензина, облагораживающих вторичных процессов для улучшения его эксплуатационных свойств, а также разработки и применения многочисленных присадок различного функционального назначения. Ни для какого-либо другого вида топлива (авиабензинов, авиакеросинов, дизельных, судовых и печных топлив) не создано столько промышленных процессов переработки нефти и получения бензиновых компонентов, количество которых

в современных товарных автомобильных бензинах достигает 12 наименований.

В последний период развитие технологии получения автомобильных бензинов в основном направлено на улучшение их экологических показателей: исключение из состава бензинов высокотоксичного антидетонатора – тетраэтилсвинца (ТЭС), снижение содержания в товарных бензинах серы, ароматических, олефиновых углеводородов и бензола, что позволило значительно повысить надежность работы нейтрализаторов отходящих газов, уменьшить токсичность отходящих газов автомобильных двигателей и улучшить экологическую безопасность автомобильного транспорта в целом.

Прогрессивный рост технико-экономических и экологических показателей бензиновых двигателей был бы невозможен без улучшения эксплуатационных свойств и показателей качества бензина.

Последнее обеспечивается новыми облагораживающими процессами получения бензиновых компонентов, вовлечением в состав бензинов кислородсодержащих соединений (оксигенатов), в том числе из возобновляемого растительного сырья, а также использованием присадок различного функционального назначения.

Оценить степень влияния изменений в углеводородном и химическом составе бензина на показатели работы двигателя невозможно без достоверного и точного определения всего многообразия свойств и показателей качества бензина.

Поэтому количество контролируемых и нормируемых показателей качества товарных бензинов постоянно увеличивается – и для современных бензинов составляет более двадцати наименований, при определении которых используются моторные, физико-химические, а также физические методы, основанные на последних достижениях спектроскопии, хроматографии и компьютерных технологий.

Опыт применения автомобильных бензинов, а также результаты многочисленных испытаний их опытных образцов

перед постановкой на производство позволили обосновать трехуровневую систему взаимосвязанных свойств и показателей качества бензинов, оказывающих непосредственное влияние на технико-экономические и экологические показатели работы автомобильных двигателей (табл. 1.3).

Основой данной системы являются эксплуатационные свойства бензина, проявляющиеся в условиях его применения: сгорании в двигателе, транспортировании, хранении.

Каждое эксплуатационное свойство бензина определяется рядом его физико-химических свойств, которые, в свою очередь, характеризуются одним или несколькими показателями качества бензина.

Вся эта система направлена на достоверную оценку и обеспечение требуемого уровня качества бензина на всех стадиях его применения, что является сложной задачей, так как в бензине постоянно протекают последовательно-параллельные реакции окисления, поликонденсации и полимеризации химически нестабильных углеводородов и гетероорганических соединений. Скорость таких реакций зависит от температуры, продолжительности контакта бензина с металлическими и неметаллическими конструкционными материалами технических средств нефтепродуктообеспечения, а также от углеводородного и химического состава бензина.

В широком смысле качество автомобильного бензина является совокупностью всех его свойств, уровень которых обеспечивает выполнение двигателем и автомобилем заданных функций в течение установленного ресурса при сохранении технического состояния и технико-экономических показателей работы в установленных пределах.

В более узком и практическом смысле качество бензина является совокупностью показателей, измеряемые значения которых должны соответствовать установленным нормам на конкретную марку бензина.

**Таблица 1.3.**

Связь эксплуатационных и физико-химических свойств автомобильных бензинов

Эксплуатационные свойства бензина	Физико-химические свойства бензина	Показатель качества бензина в нормативных документах
Прокачиваемость	Прозрачность  Текучесть	Внешний вид (содержание воды и механических примесей), температура помутнения (для спиртосодержащих бензинов) Максимальный индекс паровой пробки
Испаряемость	Фракционный состав  Летучесть	Температура начала перегонки, температура перегонки 10%, 50% и 90%, конец кипения, остаток и потери в колбе. Объем фракций бензина, выкипающих при температурах до 70°C, 100°C и 150°C, температура конца кипения бензина, остаток в колбе Давление насыщенных паров
Воспламеняемость	Пожароопасность	Температура вспышки, температура самовоспламенения, температурные и концентрационные пределы воспламенения
Горючесть	Энергоемкость Детонационная стойкость	Плотность Октановое число
Склонность к образованию отложений • низкотемпературных • высокотемпературных	• термоокислительная стабильность • нагарообразующая способность	Содержание алкенов и аренов; концентрация фактических смол, устойчивость к окислению (индукционный период) Содержание алкенов; концентрация серы, свинца, железа и марганца

Эксплуатационные свойства бензина	Физико-химические свойства бензина	Показатель качества бензина в нормативных документах
Совместимость с конструктивными материалами	Коррозионная агрессивность  Совместимость с неметаллическими материалами	Содержание серы, коррозия медной пластинки, кислотность, содержание водорастворимых кислот и щелочей. Содержание и состав оксигенатов и аренов
Сохраняемость	Химическая и фазовая стабильности	Устойчивость к окислению (индукционный период) Температура помутнения (для спиртосодержащих бензинов)
Экологическая безопасность	Химическая безопасность (токсичность) Биологическая безопасность (токсичность продуктов сгорания)	Класс опасности, предельно допустимая концентрация (ПДК) в объектах окружающей среды Концентрация в бензине свинца, серы, бензола, алкенов и аренов

К эксплуатационным свойствам бензина относятся прокачиваемость, испаряемость, горючесть, склонность к образованию низко- и высокотемпературных отложений в двигателе, совместимость с конструктивными материалами, сохраняемость и экологическая безопасность.

Прежде чем поступить в камеру сгорания двигателя в виде топливовоздушной смеси, бензин прокачивается бензонасосом из топливного бака автомобиля через узлы системы питания и топливоподачи. Надежность работы указанных систем во многом определяется эксплуатационным свойством бензина – *прокачиваемостью*, которое характеризуется, в первую очередь, прозрачностью, то есть визуальным определением наличия или отсутствия в бензине механических примесей, источником которых являются атмосферная пыль и продукты коррозии, а также наличия нерастворенной воды, источником которой является атмосферная влага.

*Испаряемость* бензина – эксплуатационное свойство, характеризующее скорость перехода бензина из жидкого состояния в газообразное. Благодаря испаряемости образуется топливовоздушная смесь в камере сгорания двигателя. От скорости испарения бензина зависят: пусковые характеристики двигателя; продолжительность его прогрева и приемистость при изменении режима работы; вероятность образования паровых пробок в системе питания двигателя при высоких положительных температурах воздуха; потери бензина при хранении. Испаряемость бензина влияет на степень однородности состава топливовоздушной смеси, образующейся в камере сгорания двигателя, что определяет скорость, полноту сгорания смеси, мощность, развиваемую двигателем, и концентрацию токсичных компонентов в отработавших газах двигателя. С испаряемостью бензина, кроме того, связаны такие показатели работы двигателя, как износ цилиндро-поршневой группы и эксплуатационный расход бензина.

*Воспламеняемость* – эксплуатационное свойство бензина, характеризующее способность топливовоздушной смеси к образованию пламени в результате окисления углеводородов под воздействием давления, температуры и внешнего источника зажигания. Воспламеняемость бензина определяется пожароопасностью, которая характеризуется температурными пределами воспламенения, концентрационными пределами распространения пламени и температурой самовоспламенения. Так как испарение бензина в обычных условиях начинается при относительно низких температурах (30–35°C), температурные пределы его воспламенения находятся в области отрицательных температур, при которых концентрация паров бензина в воздухе достаточна для их воспламенения. Температурные пределы воспламенения горючей бензино-воздушной смеси составляют: нижний – минус 27 – минус 39°C, верхний – минус 8 – минус 27°C. Таким образом, в обычных условиях бензино-воздушная смесь может воспламениться от постороннего источника огня в интервале температур минус 8 – минус 39°C. При этом концентрационные пределы распространения пламени должны находиться в интервале от 1,0 до 6,0% по объему.

Важнейшим эксплуатационным свойством автомобильного бензина является *горючесть*, которая характеризует скорость, характер и полноту сгорания топливовоздушной смеси в камере сгорания двигателя, что во многом определяется детонационной стойкостью, контролируемой октановым числом. Данный показатель качества бензина имеет настолько большое значение для обеспечения надежной работы двигателя, что используется при маркировке бензинов всех марок. Например, марки бензинов «АИ-92» и «Премиум-95» означают, что детонационная стойкость таких бензинов должна быть не менее 92 и 95 единиц. На некоторых режимах работы автомобильного двигателя, в основном при быстром увеличении нагрузки, возникает особый вид горения топливовоздушной смеси – так называемое детонационное сгорание, или детонация. *Детонацией* называется особый (ненормальный) характер сгорания топлива в двигателе, при котором только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15–20 %), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется – в результате чего скорость распространения пламени возрастает до 1500–2500 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и многократное отражение от них приводят к вибрации и вызывают характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов черного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра.

Детонация — очень вредное явление. При детонационных режимах сгорания мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Детонация вызывает прогорание, коробление поршней и выходных клапанов и другие неполадки. При длительной работе в режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Высокий уровень детонационной стойкости бензина достигается увеличением в его компонентном составе доли высокооктановых компонентов, получаемых вторичными процессами



переработки нефти (каталитический крекинг, каталитический риформинг, изомеризация, алкилирование и др.), а также вовлечением в состав бензина высокооктановых оксигенатов (спиртов, эфиров) и антидетонационных присадок. За меру детонационной стойкости (ДС) принято октановое число.

*Октановым числом* называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная объемной доле (в %) изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу при стандартных условиях испытания. Октановое число изооктана принято равным 100, гептана – 0. Следовательно, если испытываемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей из 92 % изооктана и 8 % гептана, то его октановое число равно 92. Октановое число является нормируемым показателем детонационной стойкости автомобильного бензина, а также авиационного бензина, работающего на бедных смесях без применения наддува. Учитывая, что требования двигателя к детонационной стойкости и, следовательно, к величине ОЧ бензина различаются в зависимости от режима работы двигателя, определение ОЧ испытываемого образца проводят при различных условиях: моторным методом (ОЧМ) и исследовательским методом (ОЧИ). Считают, что ОЧИ лучше характеризует бензины при движении автомобиля в городских условиях, а ОЧМ – в условиях высоких нагрузок и скоростей при форсированном режиме работы двигателя. Среднее арифметическое между ОЧМ и ОЧИ называют октановым индексом и приравнивают к дорожному октановому числу, которое нормируется стандартами некоторых стран (например, США) и указывается на бензоколонках как характеристика продаваемого топлива.

В настоящее время накоплены данные детонационной стойкости практически всех углеводородов, входящих в состав автомобильных бензинов, а также бензиновых компонентов. Из данных табл. 1.4 и 1.5 следует, что углеводороды разных классов и различного строения, а также бензиновые компоненты отличаются не только величиной одноименных показателей детонационной стойкости (ОЧИ и ОЧМ), но и их разницей (ОЧИ-ОЧМ), что является показателем чувствительности бензина.

**Таблица 1.4.**

Показатели детонационной стойкости углеводородов, входящих в состав автомобильных бензинов

Углеводород	ОЧМ	ОЧИ	ОЧИ-ОЧМ
<b>Алканы</b>			
н-бутан	90,1	93,6	3,5
Изобутан	99,0	101,0	2,0
н-пентан	61,9	61,7	-0,2
2-Метилбутан	90,3	93,3	3,0
н-гексан	26,0	24,8	1,2
2-метилпентан (изогексан)	73,5	73,4	0,1
3-этилпентан	69,3	65,0	4,3
3,3-диметилпентан	86,6	80,8	5,8
3-этилгексан	52,4	53,5	1,1
3,4-диметилгексан	81,7	76,3	5,4
2,2,4-триметилпентан (изооктан)	100	100	0,0
2,3,4-триметилпентан	95,9	101,3	5,6
2,2,3,4-тетраметилпентан	95,5	101,5	6,0
Изодекан	92,4	113,0	20,6
<b>Циклоалканы</b>			
Циклопентан	87,0	101,0	14,0
Этилциклопентан	61,2	67,2	6,0
Изопропилциклопропан	76,2	81,1	4,9
Циклогексан	77,2	83,0	10,8
Этилциклогексан	40,8	46,5	5,7
н-пропилциклогексан	14,0	17,8	3,8
Пропилциклопентан	28,1	31,2	3,1
Декалин	38,0	44,0	6,0
Тетралин	65,0	69,0	4,0
<b>Арены</b>			
Бензол	108,8	115,0	6,2
Толуол	109,0	120,0	11,0
п-ксилол	109,6	116,4	16,8

Углеводород	ОЧМ	ОЧИ	ОЧИ-ОЧМ
м-ксилол	103,0	108,0	5,0
о-ксилол	100	100,0	0,0
Этилбензол	97,9	102,6	4,7
Изопропилбензол	99,3	108,0	8,7
<b>Алкены</b>			
Пентен-1	77,1	90,9	13,8
Пентен-2	80,0	93,7	13,7
1-этилциклопентен	72,0	90,3	18,3
Гексен-2	78,0	89,0	11,0
Циклогексен	73,0	85,0	12,0
Октен-1	34,7	28,7	-6,0
Октен-2	55,5	60,0	4,5
Октен-3	68,1	72,5	4,4
Октен-4	74,3	73,3	-1,0

**Таблица 1.5.**

Показатели детонационной стойкости отдельных бензиновых компонентов

Компонент	ОЧМ	ОЧИ	ОЧИ-ОЧМ
Бутановая фракция	89	94	5
Изобутановая фракция	97	101	4
Изопентановая фракция	90	93	3
Пентанамиленовая фракция	87	90	3
Изогексановая фракция	82	80	-2
Газовый бензин	86	89	3
Бензин прямой перегонки:			
фракция н.к.-62°C	75	76	1
фракция 60-180°C	43,5	45	1,5
фракция н.к.-180°C	46	47,5	1,5
<b>Бензин каталитического риформинга:</b>			
мягкого режима	85	92	7
обычного режима	87	99	10
жесткого режима	89	101	10
Бензин термического крекинга	76	83	7

Компонент	ОЧМ	ОЧИ	ОЧИ-ОЧМ
Бензин каталитического крекинга	85	94	9
Алкилбензин	90	92	2
Бензин гидрокрекинга	84	86	2
Бензин пиролиза	78	92	14
Бензин изомеризации	84	86	2

В процессе применения бензина в двигателе имеет место образование и накопление отложений на рабочих поверхностях деталей впускной системы (низкотемпературных отложений) и камеры сгорания двигателя (высокотемпературных отложений). Развитие данного процесса определяется одним из основных эксплуатационных свойств бензина – его *склонностью к образованию отложений*. Склонность бензина к образованию отложений в двигателе в основном определяется содержанием в его составе алкенов (непредельных углеводородов), аренов (ароматических углеводородов) и диенов с двойной связью в боковых цепях, характеризующихся повышенной склонностью к окислению по сравнению с углеводородами других классов. В результате в процессе реакций окисления, поликонденсации и полимеризации углеводородов, скорость которых зависит от температуры, наличия кислорода и каталитического влияния металлов, образуются нерастворимые смолистые высокомолекулярные вещества, откладываясь на рабочих поверхностях деталей впускной системы и камеры сгорания двигателя.

*Совместимость бензина с конструкционными материалами* системы питания и впускной системы двигателя, а также технических средств заправки, транспортирования и хранения бензина определяется химическим и углеводородным составом (в основном, содержанием сероорганических соединений и аренов), оказывающим влияние на коррозионную агрессивность бензина по отношению к металлам, их сплавам, резинам, пластмассам, эластомерам и т.д.

*Сохранимость бензина* является одним из его важнейших эксплуатационных свойств, т.к. определяет продолжительность (сроки) его хранения при обеспечении требований ко всем

показателям качества на базах и складах горючего в системе государственных резервов, имеющейся в каждой ведущей и развивающейся стране. Сохраняемость товарных автомобильных бензинов определяется химической стабильностью, которая оценивается таким показателем, как индукционный период, или устойчивость к окислению. Длительная продолжительность хранения товарных бензинов достигнута с помощью антиокислительных присадок.

*Экологическую безопасность* автомобильных бензинов характеризуют такие свойства, как химическая и биологическая безопасность. Химическая безопасность определяется показателями качества бензина: предельно допустимая концентрация паров углеводородов бензина в воздухе производственных помещений –  $100 \text{ мг/м}^3$ ; степень воздействия на организм – 4-й класс опасности. Данные показатели являются общими для автомобильных бензинов всех марок, содержатся во всех стандартах на бензины, но не определяются при контроле качества товарных бензинов, т.к. установленные нормы гарантируются составом используемых при производстве бензинов компонентов и присадок.

## 1.2. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Автомобильный бензин за столетний период развития его промышленного производства постоянно изменялся в своем компонентном составе и показателях качества в соответствии с растущими требованиями.

В России экологические стандарты и технический регламент на топлива (и, в частности, на бензин), формировались в течение длительного времени.

Первым «экологическим» показателем качества автомобильных бензинов, введенным в СССР в нормативную документацию в 1943 г., стал показатель «содержание серы», которое допускалось в бензинах различных марок по ГОСТ 2084-43 в пределах не более 0,15–0,60%.

В дальнейшем в бензинах стали контролировать содержание этиловой жидкости (ГОСТ 3254-46), ужесточили требования к содержанию серы до 0,1% (ГОСТ 3297-46, ГОСТ 2084-48). В послевоенные годы в российских бензинах постепенно понижалась концентрация экологически опасного антидетонатора – тетраэтилсвинца: до 0,013 г Pb/1 дм<sup>3</sup> бензина (ГОСТ 2084-77), до 0,010 г Pb/1 кг (ГОСТ Р 51105-97), до 0,005 г/дм<sup>3</sup> (ГОСТ Р 51866-02).

В 60-х годах XX века был разработан первый экологический стандарт «Автомобили с бензиновыми двигателями. Нормы определения содержания окиси углерода в отработавших газах» (ГОСТ 16533-70) и первый анализатор отработавших газов». Важно отметить, что новые требования стандарта распространялись не только на автомобили, сходящие с конвейера отечественных автозаводов, но и на автомобили, уже находящиеся в эксплуатации.

Современные экологические требования и соответствующие показатели были впервые введены в нормативную документацию на отечественные автомобильные бензины в 1993 г. (ТУ 38.401-58-88-93): контролировалось содержание в бензине ароматических углеводородов – в пределах не более 40–50% об. для бензинов различных марок, непредельных углеводородов (не более 10–20% об.) и бензола – не более 5% об.

В 1994 г. в России был разработан стандарт ГОСТ Р 51105-94 с требованиями к показателям качества автомобильных бензинов, соответствующими на тот период мировому уровню, с учетом возможностей и тенденций развития отечественной нефтеперерабатывающей промышленности (табл. 1.6 и 1.7). Впоследствии в данный стандарт был внесен ряд изменений, ужесточающих требования к отдельным показателям качества. Требования данного стандарта (ГОСТ Р 51105-94) значительно отличаются от требований основного стандарта на автомобильные бензины, действовавшего ранее (ГОСТ 2084-77): исключена марка АИ-72; по показателям испаряемости введено пять классов бензинов в зависимости от климатических условий их применения вместо ранее действовавшего двух классов (бензин летний и зимний); запрещено содержание в бензине свинца, марганца и железа (отсутствие); введена норма на содержание в бензинах бензола (не более 5,0% об.); ужесточены требования

к содержанию в бензинах серы (не более 0,05%) и т.д. Впервые введена норма на содержание в бензинах кислорода (не более 2,7% масс.), позволяющая использовать в составе бензина различные оксигенаты в соответствующем количестве.

Далее был разработан и введен в действие более прогрессивный стандарт на автомобильные бензины ГОСТ Р 51866-2002 (табл. 1.8 и 1.9), определяющий требования к качеству автомобильных бензинов трех марок: «Регуляр Евро-92»; «Премиум Евро-95» и «Супер Евро-98».

**Таблица 1.6.**

Требования к показателям качества автомобильных бензинов, вырабатываемых по ГОСТ Р 51105-94 с изм. №1-4 (EN 228-1993)

Наименование показателя	Значение для марки				
	Нормаль-80	Регуляр-91	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98
Октановое число, не менее:					
• по исследовательскому методу	80,0	91,0	92,0	95,0	98,0
• по моторному методу	76,0	82,5	83,0	85,0	88,0
Концентрация свинца, г/дм <sup>3</sup> , не более	Отсутствует				
Концентрация марганца, мг/дм <sup>3</sup> , не более	Отсутствует				
Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> бензина, не более	5,0				
Индукционный период бензина, мин., не менее	360				
Массовая доля серы, %, не более	0,05				
Объемная доля бензола, не более	5,0				

Наименование показателя	Значение для марки				
	Нормаль-80	Регуляр-91	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98
Массовая доля кислорода, %, не более	2,7				
Испытание на медной пластинке	Выдерживает класс 1				
Внешний вид	Чистый, прозрачный				
Плотность при 15°C, кг/м³	700–750	725–780	725–780	725–780	725–780
Концентрация железа, г/дм³, не более	Отсутствие				

*Примечание:*

1. За отсутствие свинца принимают концентрацию менее 2,5 мг/дм³, за отсутствие марганца – менее 0,25 мг/дм³, за отсутствие железа – менее 0,01 г/дм³.

2. Автомобильные бензины, предназначенные для длительного хранения (5 лет) в Госрезерве и Министерстве обороны, должны иметь индукционный период не менее 1200 мин.

**Таблица 1.7.**

Требования к показателям испаряемости автомобильных бензинов, вырабатываемых по ГОСТ Р 51105-94 с изм. №1-4, в зависимости от климатических условий их применения

Наименование показателя	Значение для класса				
	1	2	3	4	5
Давление насыщенных паров бензина, кПа (ДНП) мин. макс.	35 70	45 80	55 90	60 95	80 100
Фракционный состав:					
температура начала перегонки, °С, не ниже	35	35	Не нормируется		
пределы перегонки, °С, не выше:					
10%	75	70	65	60	55
50%	120	115	110	105	100



Наименование показателя	Значение для класса				
	1	2	3	4	5
90%	190	185	180	170	160
конец кипения, °C, не выше	215				
доля остатка в колбе, % (по объему)	2				
остаток и потери, % (по объему)	4				
объем испарившегося бензина, % при температуре:					
70°C мин.	10	15			
макс.	45	45	47	50	50
100°C мин.	35	40	40	40	40
макс.	65	70	70	70	70
180°C не менее	85	85	85	85	85
конец кипения, °C, не выше	215				
остаток в колбе, % (по объему), не более	2				
Индекс испаряемости, не более	900	1000	1100	1200	1300

**Таблица 1.8.**

Требования к показателям качества автомобильных бензинов, вырабатываемых по ГОСТ Р 51866-2002 (с изм. № 1, 2 (EN 228-2004))

Наименование показателя	Значения для марки		
	Регуляр Евро-92	Премиум Евро-95	Супер Евро-98
Октановое число, не менее:	92,0	95,0	98,0
• по исследовательскому методу			
• по моторному методу	83,0	85,0	88,0
Концентрация свинца, мг/дм, не менее	отс.	отс.	отс.
Плотность при 15°С, кг/м	720–755	720–755	720–755
Концентрация серы, мг/кг, не более:			
Вид I	150	150	150
Вид II	50	50	50
Вид III	10	10	10
Устойчивость к окислению, мин, не менее	360	360	360

Наименование показателя	Значения для марки		
	Регуляр Евро-92	Премиум Евро-95	Супер Евро-98
Концентрация смол, промытых растворителем, мг на 100 см <sup>3</sup> бензина, не более	5	5	5
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C), единицы по шкале	Класс 1	Класс 1	Класс 1
Внешний вид	Прозрачный и светлый	Прозрачный и чистый	Прозрачный и чистый
Объемная доля углеводородов, %, не более			
• олефиновых	21,0	18,0	18,0
• ароматических:			
Вид I	42,0	42,0	42,0
Вид II	35,0	35,0	35,0
Вид III	35,0	35,0	35,0
Объемная доля бензола, %, не более	1,0	1,0	1,0
Массовая доля кислорода, %, не более	2,7	2,7	2,7
Объемная доля оксигенатов, %, не более			
• метанола	отсутствие		
• этанола	5	5	5
• изопропилового спирта	10	10	10
• изобутилового спирта	10	10	10
• третбутилового спирта	7	7	7
• эфиров (C <sub>5</sub> и выше)	15	15	15
• других оксигенатов	10	10	10

**Таблица 1.9.**

Требования к показателям испаряемости автомобильных бензинов, вырабатываемых по ГОСТ Р 51866-02 с изм. № 1, 2, в зависимости от климатических условий их применения

Наименование показателя	Значение для класса					
	A	B	C и CI	D и DI	E и EI	F и FI
Давление насыщенных паров бензина, кПа (ДНП) • не менее • не более	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Фракционный состав: Объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре: • 70°C (И70) • 100°C (И100) • 150°C (И150), не менее	20,0-48,0	20,0-48,0	20,0-48,0	20,0-48,0	20,0-48,0	20,0-48,0
	46,0-71,0	46,0-71,0	46,0-71,0	46,0-71,0	46,0-71,0	46,0-71,0
	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
	210	210	210	210	210	210
Конец кипения, °C, не выше	2	2	2	2	2	2
Остаток в колбе, % (по объему), не более	-	-	1050	1150	1200	1250
Максимальный индекс паровой пробки (ИПП)						

В новом стандарте требования к содержанию в бензинах серы определены в зависимости от экологического класса бензина (виды I, II, III); введены требования к содержанию в бензинах углеводородов (олефиновых, ароматических), в зависимости от экологического класса бензина, а также требования к содержанию в бензинах большого ряда оксигенатов в концентрации от 5 до 15%.

Необходимо подчеркнуть, что в соответствии с положениями Федерального закона «О техническом регулировании», все требования и нормы к показателям качества бензинов, содержащиеся в указанных стандартах, носят рекомендательный характер, то есть не обязательны. В связи с этим, целесообразно отметить, что при составлении контрактной документации между поставщиком (продавцом) и покупателем отдельных партий автомобильных бензинов обязательно наличие в документации положения о соответствии качества бензина требованиям того или иного стандарта. В этом случае требования к показателям качества поставляемой партии бензина приобретают обязательный характер.

Развитие новой системы технического регулирования началось с введением в действие специального технического регламента, определяющего обязательные требования к вредным выбросам автомобильной техники и экологическим показателям качества автомобильных бензинов. Настолько актуальной стала проблема загрязнения отработавшими газами автомобильного транспорта атмосферы городов и густонаселенных районов, во многом определяемая эксплуатационными, в том числе экологическими свойствами и качеством применяемых топлив. С вступлением в силу данного регламента многочисленные показатели качества автомобильного бензина и соответствующие нормы впервые разделены на две категории: обязательные и добровольные. В первую группу, в соответствии с положениями закона «О техническом регулировании», вошли показатели качества, определяющие его экологическую безопасность. Это показатели химического состава бензина (содержание свинца, марганца, железа, серы, бензола) и углеводородного состава (содержание ароматических и олефиновых углеводородов). Кроме того, в обязательные экологические показатели введено давление насыщенных паров автомобильных бензинов, так как оно

в основном определяет степень загрязнения атмосферы низкокипящими углеводородами, испаряющимися из бензина в процессе его транспортирования и хранения. Однако в техническом регламенте определены очень широкие пределы давления насыщенных паров бензинов разного вида: соответственно 45–80 кПа для летнего периода и 50–100 кПа – для зимнего периода. Более четкие требования к данному показателю содержатся в стандартах и ТУ на товарные бензины, в которых более тщательно учитываются время года и климатические характеристики региона, куда с НПЗ отгружаются партии товарных бензинов.

Показатели качества бензинов и соответствующие нормы, не вошедшие в перечень требований специального технического регламента, носят не обязательный, а добровольный характер исполнения, но должны учитываться в нормативных документах на товарный бензин (стандарт, ТУ). При этом, если конкретные стандарты и ТУ фигурируют в контрактах на поставку бензина, то его производитель или продавец обязан гарантировать соответствие всех потребительских свойств (качества) продукта требованиям соответствующего нормативного документа.

Основными положениями специального технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных, загрязняющих веществ», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2005 г. № 609, являются:

- обязательные технические требования к составу ОГ автомобильной техники различных экологических классов, экологические нормы и сроки их введения в действие на все виды и типы автомобильной техники, выпускаемой в обращение на территории РФ (то есть выходящей с конвейера на автомобилестроительных и автосборочных заводах, а также закупаемой по импорту);
- обязательные требования к экологическим показателям качества автомобильных топлив, в том числе бензинов (соответствующие нормам Евро-2, Евро-3 и т.д.), применяемых на технике аналогичных экологических классов.

В специальном техническом регламенте установлены сроки последовательного перехода на все более жесткие нормативы вредных выбросов выпускаемой в обращение новой автомобильной техники, для эксплуатации которой необходимы топлива соответствующих экологических классов.

В дальнейшем в России был утвержден технический регламент, устанавливающий обязательные требования к экологическим показателям и срокам их введения в действие для всех видов топлив, выпускаемых в оборот и находящихся в обороте. В данном техническом регламенте «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 118 от 27 февраля 2008 г., установлены классы бензина и сроки перехода российской нефтеперерабатывающей промышленности на классы 3, 4 и 5. Технический регламент вступил в силу в 2013 г. Производство автомобильного бензина экологического класса 2 было завершено в конце 2012 г.; класса 3 – должно завершиться в 2014 г.; класса 4 – в 2015 г. С 2016 г. разрешен только бензин класса 5.

Содержание серы в автомобильных бензинах российского производства и применяемых на территории Российской Федерации будет снижено до 10 мг/кг, объемная доля бензола уменьшится до 1%, содержание ароматических углеводородов снизится до 35%. В специальном техническом регламенте предусмотрено наличие в автомобильных бензинах широкого ассортимента оксигенатов: от этанола до эфиров, содержащих 5 и более атомов углерода в молекуле (не более 15%).

В октябре 2011 г. решением комиссии Таможенного Союза утвержден технический регламент, в котором изложены требования к автомобильному бензину – и который начинает свое действие с 01.01.2014 г. Согласно этим требованиям определены сроки перехода и основные нормы экологических классов автомобильных бензинов 2–5 (табл. 1.10). Также приведена сравнительная таблица требований нормативно-технической документации различных стран к автомобильному бензину (табл. 1.11).

**Таблица 1.10.**  
Требования ТР ТС 013/2011 и сроки перехода на экологические классы

Государство – член ТС	Сроки перехода			
	К2	К3	К4	К5
Российская Федерация	не допускается	до 31.12.2014	до 30.06.2015	с 01.07.2016 бессрочно
Республика Беларусь	не допускается	до 31.12.2014	до 31.12.2015	с 01.01.2016 бессрочно
Республика Казахстан	до 31.12.2017	до 31.12.2017	с 01.01.2018 бессрочно	
Республика Армения	не допускается	до 31.12.2016	до 31.12.2016	с 01.01.2017 бессрочно
Кыргызская Республика	до 31.12.2017	до 31.12.2017	с 01.01.2018 бессрочно	
Характеристики автомобильного бензина и нормы для экологических классов				
Массовая доля серы, мг/кг, не более	500	150	50	10
Объемная доля бензола, %, не более	5	1	1	1
Массовая доля кислорода, %, не более		2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, %, не более: ароматических / олефиновых		42 / 18	42 / 18	42 / 18
Октановое число по исследовательскому / моторному методу, не менее	80 / 76	80 / 76	80 / 76	80 / 76

Государство – член ТС	Сроки перехода			
	K2	K3	K4	K5
Давление насыщенных паров, кПа: в летний период / в зимний период	35–80 / 35–100	35–80 / 35–100	35–80 / 35–100	35–80 / 35–100
Концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup> , не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация марганца, мг/дм <sup>3</sup> , не более	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация свинца*, мг/дм <sup>3</sup> , не более	5	5	5	5
Объемная доля монометиланилина, %, не более	1,3	1,0	1,0	отсутствие
Объемная доля оксигенатов, %, не более: метанола** этанола изопропанола третбуанола изобутанола эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле, других оксигенатов (с Ткк не выше 210 °С)	1 5 10 7 10 15	1 5 10 7 10 15	1 5 10 7 10 15	1 5 10 7 10 15

\* для РФ для экологических классов K2, K3, K4 и K5 – отсутствие // \*\* для РФ для экологических классов K3, K4 и K5 – отсутствие.



**Таблица 1.11.**  
Требования нормативно-технической документации различных стран к автомобильному бензину

Наименование показателя	Требования нормативно-технической документации					
	Россия		Всемирная топливная хартия 2019	Евросоюз EN 228	США, Калифорния CaRFG Phase 3	Япония
	ТР ТС 013/2011	ГОСТ 32511-2013				JIS K 2202
Октановое число: по исследовательскому методу по моторному методу	≥ 80 ≥ 76	≥ 80/92/95/98 ≥ 76/83/85/88	≥ 91/95/98/102 ≥ 82,5/85/88	≥ 91/95 ≥ 81/85	- -	≥ 89/96 -
Массовая доля серы, мг/кг	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 15*	≤ 10
Объемная доля углеводородов, %: ароматических бензола олефиновых	≤ 35,0 ≤ 1,0 ≤ 18,0	≤ 35,0 ≤ 1,0 ≤ 18,0	≤ 35,0 ≤ 1,0 ≤ 10,0	≤ 35,0 ≤ 1,0 ≤ 18,0	≤ 22,0 ≤ 0,7 ≤ 4,0	- ≤ 1,0 -
Концентрация кислорода, % масс.	≤ 2,7	≤ 2,7	≤ 3,7 + E22	≤ 3,7	1,8-3,5 (3,7)**	≤ 1,3-3,7
Концентрация металлов, мг/кг	Отсутствие Pb, Mn, Fe	Отсутствие Pb, Mn, Fe	≤ 1 или отсутствие	Отсутств. Pb, Mn	Отсутств. Pb, Mn	Отсутств Pb
Содержание фосфора, мг/кг	-	-	≤ 1	-	≤ 5 мг/л	-
Содержание хлора, мг/кг	-	-	≤ 1	-	-	-
Концентрация смол, промывных раств.-м, мг/100 см <sup>3</sup>	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5	-	≤ 3
Концентрация смол, промывных раств.-м, мг/100 см <sup>3</sup>	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5	-	≤ 3

Наименование показателя	Требования нормативно-технической документации					
	Россия		Всемирная топливная хартия 2019	Евросоюз EN 228	США, Калифорния CaRFG Phase 3	Япония JIS K 2202
	ТР ТС 013/2011	ГОСТ 32511-2013				
Концентрация смол, промывных раств-м, мг/100 см <sup>3</sup>	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5	-	≤ 3
Концентрация смол, не промывных раств-м, мг/100 см <sup>3</sup>	-	-	≤ 30	-	-	≤ 20
Содержание механических примесей, мг/л	-	-	≤ 1 ASTM D5452	-	-	-
Определение взвешенных частиц, код ИСО	-	-	18/16/13	-	-	-
Индукционный период бензина, мин	-	≥ 360	≥ 480	≥ 360	≥ 240	≥ 240
Чистота форсунки, %	-	-	≤ 5 ASTM D5598	-	≤ 5 ASTM D5598	-
Чистота впускного клапана, мг	-	-	≤ 30 CEC F-05-A-93	-	≤ 50 ASTM D5500	-
Отложение в камере сгорания, мг/цилиндр	-	-	≤ 140% **** ASTM D 6201	-	≤ 1300 мг/цил. ASTM D 6201	-
Индекс образования твердых частиц в ОГ	-	-	указать	-	-	-

**Примечание:** \* Указана среднелетовая норма

\*\* Указана норма для отдельной партии бензина

\*\*\* Указана норма при проведении квалификационных испытаний

\*\*\*\* Указана норма в % от базового бензина при проведении сравнительных испытаний бензина с моющей присадкой

Таким образом, в настоящее время в России в отношении требований к качеству товарных автомобильных бензинов действуют технический регламент и национальные стандарты, требования в которых в основном соответствуют мировому уровню и при этом учитывают устаревшую структуру автомобильного парка нашей страны.

Развитие производства автомобильных бензинов и совершенствование двигателей сопровождалось ростом контролируемых показателей качества бензина и созданием новых методов определения их физико-химических свойств. Развивалась и совершенствовалась система и методы испытаний как модернизированных и новых бензиновых двигателей, так и опытных образцов автомобильных бензинов, содержащих компоненты, присадки, полученные новыми технологическими процессами, и т.д.

Многочисленные методы определения физико-химических свойств оказались способными лишь косвенно оценить влияние качества и уровня эксплуатационных свойств бензина на технико-экономические показатели работы двигателя, которые изменяются в зависимости от режима работы двигателя в различных условиях эксплуатации техники (в основном дорожных и климатических). Например, при изменении показателей фракционного состава бензина можно только качественно оценить соответствующие изменения пусковых свойств двигателя, его приемистость и т.д.

Поэтому опытные образцы автомобильных бензинов перед постановкой их на производство испытывают в стендовых условиях на полноразмерных двигателях – и, при необходимости, на автомобилях в дорожных условиях, что является длительными и дорогостоящими мероприятиями.

Методы оценки эксплуатационных свойств автомобильных бензинов получили название квалификационных и были объединены в комплексы методов квалификационной оценки (КМКО) для испытания опытных (новых или модернизированных) образцов топлива.

По своему аппаратному оформлению квалификационные методы разделяют на безмоторные модельные установки, одноцилиндровые двигатели и полноразмерные двигатели.

Сущность квалификационного метода заключается в создании на основе принципов физического моделирования условий ис-

пытания опытного образца бензина, максимально приближенных к реальным условиям его применения (в том числе критическим) в двигателе, его узлах и системах, а также к условиям транспортирования и хранения.

Достоверность результатов испытания нефтепродукта квалификационным методом определяется степенью корреляции полученных результатов с данными реальной эксплуатации техники и применения продукта.

Первым квалификационным методом признан метод определения детонационной стойкости автомобильных бензинов на одноцилиндровой моторной установке с переменной степенью сжатия, разработанный в 1927 г. итальянским инженером Г. Рикардо.

В настоящее время при испытаниях опытных образцов автомобильных бензинов перед постановкой их на производство используется целый ряд квалификационных методов оценки эксплуатационных свойств. По результатам квалификационных испытаний опытного образца бензина принимается решение о допуске данной марки бензина к производству и применению.

Используются следующие квалификационные методы.

1) Метод оценки распределения детонационной стойкости бензина по фракциям и фракции, выкипающей до 100°C. Сущность метода заключается в определении ОЧИ фракций испытуемого образца бензина, выкипающих в пределах: начало кипения (н.к.) – 100 °C и 100 °C – конец кипения (к.к.), полученных разгонкой с последующим расчетом коэффициента распределения детонационной стойкости бензина по фракциям ( $K_{р.д.с.}$ ) по формуле:

$$K_{р.д.с.} = \frac{\text{ОЧИ фракции}_{н.к.} - 100^{\circ}\text{C}}{\text{ОЧИ фракции}_{100^{\circ}\text{C}} - \text{к.к.}}$$

$K_{р.д.с.}$  характеризует степень различия детонационной стойкости низкокипящих и высококипящих фракций бензина, от чего зависит величина его *дорожного октанового числа*. Значение  $K_{р.д.с.}$  для всех марок бензинов должно быть не менее 0,78. Кроме того,

нормируют значение ОЧИ фракции н.к. – 100°C: для бензина АИ-80 – не менее 70; для АИ-92 – не менее 80; для АИ-95 – не менее 82; для АИ-98 – не менее 85.

2) Метод оценки склонности бензина к образованию паровых пробок, сущность которого заключается в следующем: охлажденную пробу испытуемого бензина в количестве 1,5 мл вводят в специальную стеклянную бюретку, соединенную с уравнильной склянкой, заполненной глицерином. Бюретку опускают в водяную баню, нагретую до температуры 40–45°C. Наблюдают за увеличением объема паровой фазы бензина в бюретке, и после прекращения испарения измеряют объем паровой фазы, совмещая уровни бензина в бюретке и глицерина в уравнильной склянке. Отношение объема паровой фазы к объему жидкой фазы бензина составляет соотношение «пар – жидкость» при данной температуре. Проводят несколько определений, каждый раз увеличивая температуру на 4–6°C, пока фазовое соотношение «пар – жидкость» не достигнет величины 30–40. По результатам испытаний строят график зависимости фазового соотношения от температуры, по которому точно определяют температуру образования паровой пробки при соотношении «пар – жидкость», равном 20. При испытании бензинов с кислородсодержащими синтетическими компонентами (оксигенатами) в уравнильную склянку вместо глицерина заливают фторсодержащую жидкость М-1.

3) Метод определения потерь бензина от испарения, сущность которого заключается в продувке 10 мл испытуемого образца бензина в специальной стеклянной пробирке десятикратным объемом воздуха при 20°C в течение 3–5 мин и последующем определении потери массы бензина.

Потери бензина от испарения (X) в % рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m}{m_1},$$

где  $m_1$  – масса бензина до испарения, г;  $m_2$  – масса бензина после испарения, г.

4) Метод оценки химической стабильности бензина (ГОСТ 22054), сущность которого заключается в окислении бензина в герметической стальной бомбе кислородом воздуха при  $110^{\circ}\text{C}$  в течение 6 ч под давлением, создаваемым насыщенными парами испытуемого бензина, и последующем определении образовавшегося в бензине количества продуктов окисления.

Испытуемый образец бензина в количестве 25 мл заливают в стеклянные стаканчики и в бомбочках помещают в прибор ЛСАРТ, прогретый до  $110^{\circ}\text{C}$ . По истечении 6 ч бомбочки вынимают, дают им остыть, а затем извлекают стаканчики с окисленным топливом. Бензин фильтруют через беззольный бумажный фильтр, доведенный до постоянного веса. У профильтрованной пробы определяют содержание фактических смол по ГОСТ 8489. Для этого стаканы с ацетоном помещают в открытые гнезда бани прибора для определения содержания смол (Метод определения фактических смол по Бударову), нагретой до  $110^{\circ}\text{C}$  и выдерживают до полного испарения ацетона. Закрывают гнезда бани крышками, выдерживают стаканы еще 20 мин, затем стаканы вынимают, охлаждают в эксикаторе 30–40 мин и взвешивают. Определение количества осадка проводят путем взвешивания доведенных до постоянного веса фильтров с осадком. Суммарное количество продуктов окисления

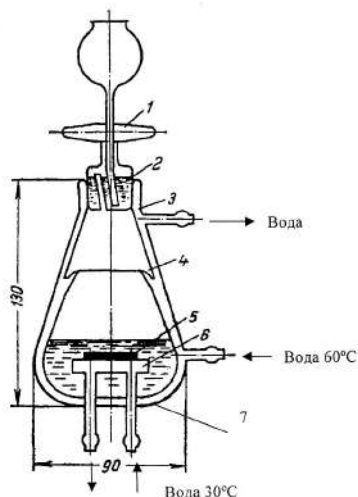


Рис. 1.1. Схема прибора для определения коррозионной активности бензинов в условиях конденсации воды:

- 1 – стеклянная пробка;
- 2 – водяной затвор;
- 3 – двухстенная водяная колба;
- 4 – канавка для дистиллированной воды;
- 5 – металлическая пластинка;
- 6 – стеклянный столик;
- 7 – испытуемый образец бензина

(фактические, ацетоновые смолы, осадок на фильтре) вычисляют в мг/100 мл бензина. Норма по данному показателю для бензинов всех марок – не более 100 мг/100 мл.

5) Метод определения коррозионной активности бензинов в условиях конденсации воды (ГОСТ 18597), сущность которого заключается в определении потери массы стальной пластинки после контакта с нагретым топливом в специальной стеклянной колбе при насыщении топлива водой и конденсации ее на поверхности пластинки. Испытание проводят на специальном приборе (рис. 1.1) в течение четырех часов при температуре теплоносителя 30°C в полый стеклянный площадке, на которой размещена пластинка, и 60°C в рубашке стеклянной колбы. Величину коррозии (К) в г/м<sup>2</sup> вычисляют по формуле:

$$K = \frac{(m - m_1) - h}{S},$$

где  $m$  и  $m_1$  – масса пластинки до испытания и после испытания, г;  $h$  – постоянная травления пластинки, г;  $S$  – площадь рабочей поверхности пластинки, м<sup>2</sup>.

6) Метод определения оценки склонности бензина к образованию отложений во впускной системе двигателя, сущность которого заключается в определении массы отложений, образующейся на алюминиевой пластинке размером 445×105 мм, помещенной внутри впускного трубопровода одноцилиндровой моторной установки УИТ-65 или ИТ9-2, при сгорании испытуемого образца бензина в условиях режима испытания, соответствующего определению ОЧМ бензина. Для проведения испытаний двигатель дооборудуют специальным впускным трубопроводом с наружным электроподогревателем, обеспечивающим нагревание стенок трубопровода до 130°C. Время испытания 75 мин. Расхождение результатов параллельных определений не должно превышать 10% от среднего арифметического значения массы отложений. Норма для автобензинов всех марок – не более 100 мг.

Для бензинов с оксигенатами, кроме того, используются следующие квалификационные методы:

1) метод определения фазовой стабильности бензина, сущность которого заключается в оценке температуры помутнения бензина по ГОСТ 5066 после определения в испытуемом образце содержания растворенной воды методом Фишера по ГОСТ 14870 и последующего добавления (если это необходимо) в бензин воды до концентрации 0,05 и 0,15% масс. (для бензинов с содержанием синтетического компонента до 5 и 20% об, соответственно). По аналогии с требованиями к низкотемпературным свойствам дизельных топлив температура помутнения бензинов с синтетическими компонентами летнего вида должна быть не выше минус 5°C, бензина зимнего вида – не выше минус 20°C (для районов с умеренным климатом) и не выше минус 35°C (для районов с холодным климатом).

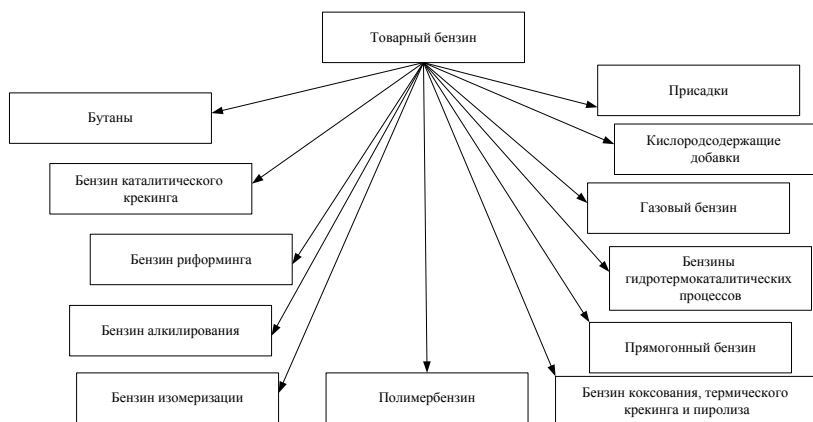
2) метод определения совместимости бензина с резинами, сущность которого заключается в выдерживании 100 мл испытуемого бензина в контакте с образцом резины определенной формы марки ЯК 3325 массой 1,2 г в герметическом металлическом контейнере при 70°C в течение 4 ч с последующим определением в бензине концентрации фактических смол по ГОСТ 8489. Образец резины после испытаний сушат фильтровальной бумагой, взвешивают на аналитических весах, затем помещают в термостат на 20 ч при 100°C, вновь взвешивают и по результатам взвешивания рассчитывают в процентном соотношении изменение показателей основных физико-механических свойств резины: набухания, вымывания и изменения массы.

### 1.3. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ БЕНЗИНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Автомобильный бензин по своему компонентному составу – один из наиболее сложных из всех нефтепродуктов. В зависимости от процессов переработки нефти, освоенных на нефтеперерабатывающем заводе, и соответствующего набора установок в состав бензина может вовлекаться от восьми до двенадцати компонентов первичной и вторичной переработки нефти, что позволяет не только максимально увеличить выход бензина из перерабатываемой



нефти, но и обеспечить высокий уровень его эксплуатационных, экологических свойств и соответствующих показателей качества, отвечающих требованиям современных автомобилей. В состав товарных бензинов входят компоненты, представленные ниже.



Процентное соотношение указанных компонентов для каждого товарного бензина различно. Если необходимо получить бензин с октановым числом 95 по исследовательскому методу, то в разных регионах мира он получается в зависимости от тех мощностей вторичных процессов, которые имеются на НПЗ.

Многокомпонентный состав товарного бензина определяет дополнительную сложность его производства (рис. 1.2).

Все основные компоненты автомобильных бензинов различаются показателями детонационной стойкости, испаряемости, содержанием серы (табл. 1.12). Кроме того, показатели качества разных партий каждого компонента также несколько отличаются вследствие изменений в кинетике протекания термокаталитических, термодинамических и гидродинамических процессов.

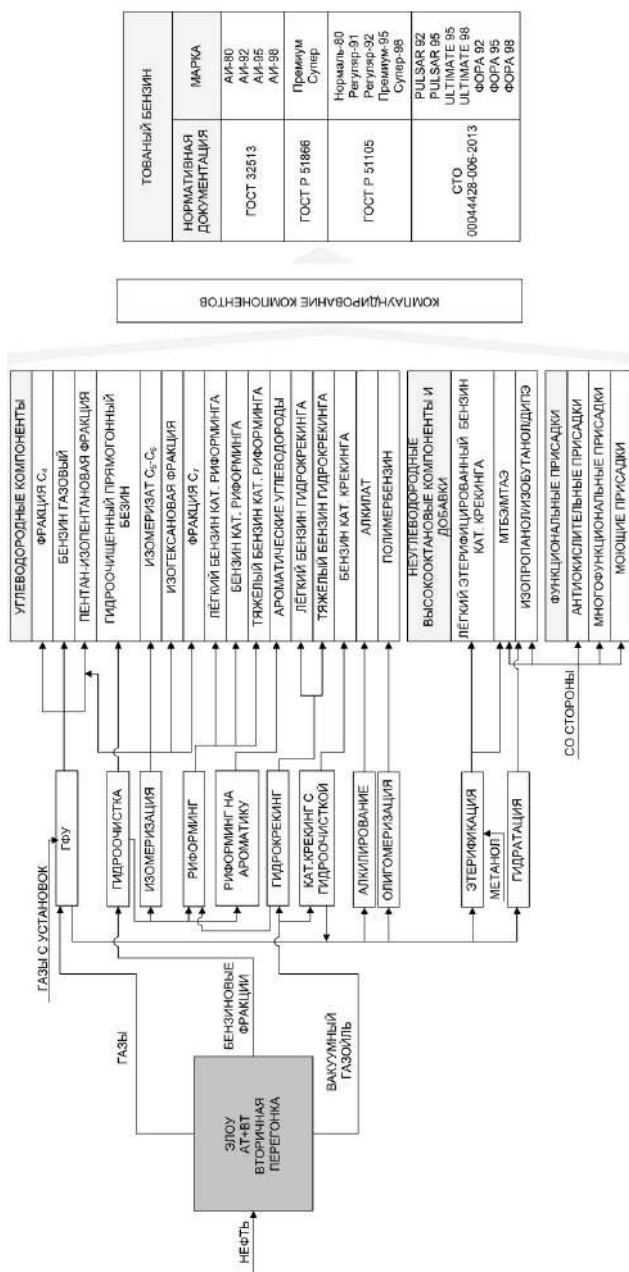


Рис. 1.2. Схема производства товарного бензина

**Таблица 1.12.**  
Физико-химические свойства основных бензиновых компонентов

Показатель качества	Прямой бензин	Бензин каталитического риформинга	Бензин каталитического крекинга	Алкилат	Изомеризат	Легкий бензин (НК – 85°С)	Бензин коксования
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	640-710	770-780	725-750	690-700	680-700	690-700	730
ОЧИ	59	96	92	95	92	92	68
ОЧМ	57	85	82	92	91	82	65
ДНП, кПа	55	48	55	58	88	55	47
Содержание серы, % мас.	0,01-0,08	10 <sup>-4</sup>	0,03-0,08	Отс.	Отс.	10 <sup>-4</sup>	0,01-0,02
Содержание углеводородов: • ароматика • олефины	7 0	58 0	25 23	0 0	0 0	3 1	23 40
Фракционный состав: температура начала перегонки, °С	35-50	35-50	30-45	30-45	30-45	30-45	
10%	40-70	60-70	52-75	66-75	50-55	45-50	
50%	45-100	110-120	97-120	105-110	55-58	60-65	
90%	60-140	160-180	165-185	115-130	58-60	70-75	
Конец кипения, °С	70-170	195-215	205-215	170-190	62	85	

Каждый бензиновый компонент, с точки зрения обеспечения качества товарного бензина, характеризуется как достоинствами, так и недостатками (табл. 1.13). Поэтому развитие на НПЗ различных вторичных углубляющих и облагораживающих процессов получения бензиновых компонентов с учетом потребности рынка должно основываться на результатах технико-экономического анализа и подробного бизнес-плана.

**Таблица 1.13.**

Качественная характеристика влияния компонентов на физико-химические и экологические свойства автомобильных бензинов

Компонент	Достоинства	Недостатки
Бензин прямой перегонки	Хорошие показатели термо-окислительной химической стабильности	Низкие показатели детонационной стойкости
Бензин каталитического крекинга	Высокое октановое число	Низкие показатели химической стабильности и большое содержание ароматических углеводородов
Бензин каталитического риформинга	Высокое октановое число	Очень большое содержание ароматических углеводородов
Изомеризат	Высокое октановое число, отсутствие серы и ароматических углеводородов	Большое давление насыщенных паров
Алкилат	Высокое октановое число, отсутствие серы и ароматических углеводородов	-
МТБЭ	Высокое октановое число	Низкая температура кипения. Отравление подземных вод при попадании в них бензина с МТБЭ

## 1.4. РЕЦЕПТУРЫ АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА

Компонентный состав бензина изменяется в соответствии с климатическими и сезонными требованиями к показателям его испаряемости, а также зависит от марки вырабатываемого бензина (табл. 1.14). На всех российских нефтеперерабатывающих заводах, как правило, одновременно вырабатываются автомобильные бензины нескольких марок (например, АИ-80, АИ-92, АИ-95), компонентный состав которых заметно различается. Объем поставок бензинов различных марок должен соответствовать потребностям регионов, в которые производится отгрузка товарной продукции. К изложенному следует добавить, что работа каждой установки по производству компонентов автомобильного бензина является непрерывным процессом с задачей постоянного достижения проектной мощности и производительности установки для минимизации себестоимости производства, которая влияет на цену товарного бензина и прибыль предприятия в целом.

**Таблица 1.14.**

Варианты компонентного состава автомобильных бензинов разных марок

Компонент, % мас.	АИ-95	АИ-98
Бутан-бутиленовая фракция и изопентан	1–10	1–10
Газовый бензин	-	-
Бензин прямой перегонки	-	-
Бензин каталитического риформинга	45–90	25–88
Бензин каталитического крекинга	10–50	10–20
Бензин гидрокрекинга	10–30	10–30
Толуол	8–15	10–15
Ксилольная фракция	20–40	20–40
Бензин замедленного коксования	-	-
Гидролизованный бензин пиролиза	10–20	10–20
МТБЭ	10–15	10–15
Алкилат	10–20	10–20
Изомеризат	10–15	10–20

Стоимость строительства современных высокопроизводительных установок глубокой переработки нефтяных фракций достигает 0,6–1,5 млрд. долл., и поэтому полным комплексом установок оснащены далеко не все нефтеперерабатывающие заводы. Кроме того, серьезным фактором, влияющим на развитие процессов вторичной переработки нефти и, соответственно, на компонентный состав товарных бензинов, является объем потребности автомобильного парка в бензинах разных марок и классов.

Например, в России долгое время сохранялась потребность в низкооктановом бензине АИ-80, при производстве которого экономически нецелесообразно использовать такие высокооктановые и дорогостоящие компоненты, как алкилат и изомеризат. С 2013 г. АИ-80 выведен из ассортимента российских бензинов.

В соответствии с изложенным, компонентный состав автомобильных бензинов заметно отличается не только для марок, но и для разных НПЗ. Из данных табл. 1.15 следует, что в автомобильных бензинах российского производства среднее содержание высокооктановых компонентов, получаемых в каталитическом крекинге, изомеризации и алкилировании, значительно ниже, чем для автомобильных бензинов, вырабатываемых в США и странах Западной Европы.

**Таблица 1.15.**

Структура компонентного состава автомобильных бензинов в разных странах

<b>Основные компоненты товарных бензинов, %</b>	<b>Россия</b>	<b>Страны ЕС</b>	<b>США</b>
Бензин прямой перегонки	2,3	2,1	2,1
Бутан-бутиленовая фракция	1,4	3,0	3,0
Бензин термического крекинга	0,5	0,5	0,0
Бензин каталитического риформинга	54,1	43,2	28,0
Бензин каталитического крекинга	22,4	28,2	33,5
Бензин гидрокрекинга	3,0	3,0	3,2
Изомеризат	12,6	8,0	4,0
Алкилат	2,3	5,0	11,2

Основные компоненты товарных бензинов, %	Россия	Страны ЕС	США
Оксигенаты	1,4	7,0	15,0

*Примечание: в России оксигенаты представлены МТБЭ, в странах ЕС – этанолом и частично МТБЭ, в США – этанолом*

Указанное различие еще более ярко выражено при сравнении использования в составе автомобильных бензинов высокооктановых оксигенатов, обеспечивающих значительное улучшение экологических свойств бензинов. К сожалению, надо отметить сравнительно большие объемы использования в составе российских автомобильных бензинов низкооктанового компонента прямой перегонки и высокоароматизированного риформата.

Перечисленные различия определяют в целом более низкое качество российских бензинов по уровню детонационной стойкости и несоответствие их экологических свойств современным мировым требованиям.

К качеству современных автомобильных бензинов предъявляются высокие требования, в соответствии с которыми бензины должны:

1. иметь оптимальные антидетонационные свойства при различных режимах на бедных и богатых смесях;
2. быть безопасными в обращении и не вызывать загрязнения окружающей среды;
3. обладать хорошей испаряемостью, а также обеспечивать легкий запуск двигателя при низких температурах окружающего воздуха, устойчивую работу и хорошую приемистость двигателя, не образовывать паровых пробок в топливной системе при пониженном давлении и повышенной температуре;
4. надежно прокачиваться в различных условиях эксплуатации, не выделять твердой фазы при отрицательных температурах;
5. быть высокостабильными, не окисляться, не осмоляться в процессе хранения, не разлагаться на составные компоненты, не образовывать отложения в системе питания двигателей;

6. не вызывать коррозию средств хранения, транспортирования, перекачки, топливной системы и камеры сгорания. Продукты сгорания бензина не должны корродировать детали двигателя;
7. иметь стабильную и широкую сырьевую базу для производства.

## 1.5. Производство и потребление автомобильных бензинов

Если проанализировать прогноз глобального спроса на автомобильный бензин, который приводит министерство энергетики США, то можно заметить, что в странах Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) в период с 2020-го по 2035 год ожидается интенсивное сокращение потребления автобензина в результате борьбы за декарбонизацию транспорта (рис. 1.3). Конечно, гигантский ненасыщенный рынок стран, не входящих в ОЭСР, по-прежнему будет создавать положительную динамику роста мирового спроса на автобензин. Однако и в этих странах низкоуглеродные технологии постепенно будут замедлять динамику роста.

Автомобильный бензин сегодня – самый крупнотоннажный продукт нефтепереработки. В 2019 году глобальный спрос на него составил более 1,1 млрд тонн. Из них 127,4 млн тонн пришлось на неуглеводородные высокооктановые компоненты – оксигенаты, из которых лидерами являются биоэтанол (86,9 млн тонн), МТБЭ (24,7 млн тонн) и метанол (12,1 млн тонн).

Производство автомобильного бензина в России составило 40,2 млн т, при этом 97,5% пришлось на бензин экологического класса К5. Основной маркой бензина остается АИ-92 с объемом производства 25,5 млн т, выработка бензина АИ-95 составила 13,4 млн т, на АИ-80 пришлось 893 тыс. т, АИ-98 – 170 тыс. т, АИ-100 – 240 тыс. т (рис. 1.4).

В 2019 году не произошло роста среднего октанового числа бензинового пула (92,8 ед.). В условиях отсутствия в России норм по расходу топлива многие производители легковых автомобилей



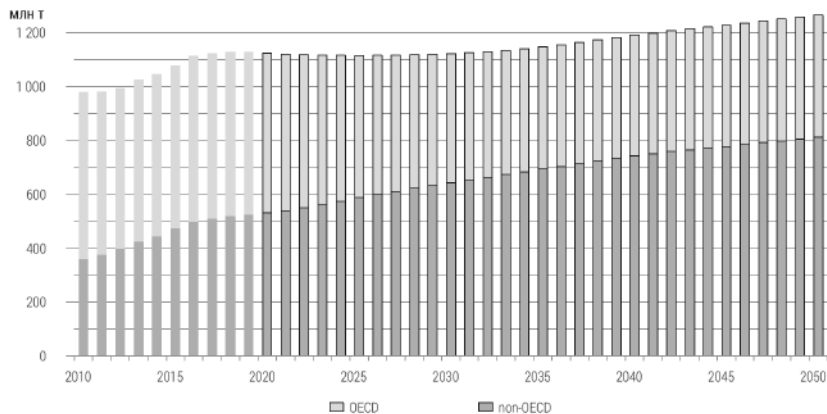


Рис. 1.3. Прогноз мирового спроса на автомобильный бензин

предлагают модели экономического класса, рассчитанные на работу на бензине АИ-92, что замедляет рост спроса на более высокооктановое топливо.

Выпуск дизельного топлива в 2019 году составил 78,4 млн т, 90% пришлось на топливо экологического класса К5. Продолжается постепенный рост выработки топлива зимнего (+505 тыс. т) и арктического (+432 тыс. т), их суммарная доля выросла с 20,3 до 21,3%, продолжая положительную динамику последних лет (18% в 2014 году).

Лидерами среди компаний по выпуску автомобильных бензинов, занимающих суммарно более 70% рынка, являются «Роснефть» – 14 млн т (34,7%, включая «Башнефть»), «Лукойл» – 7,9 млн т (19,5%) и «Газпром нефть» – 6,4 млн т (15,9%). По производству дизельного топлива лидируют «Роснефть» – 27,8 млн т (35,5%, включая «Башнефть»), «Лукойл» – 16,8 млн т (21,4%), «Газпром нефть» – 8,6 млн т (10,9%) и «Сургутнефтегаз» – 7,1 млн т (9,0%). Суммарная доля 4-х компаний составляет 76,9%.

Согласно консервативному допущению, производство оксигенатов в период до 2050 года будет расти темпами 2% в год (рис. 1.5). При подобном сценарии объем их выпуска к 2050 году составит 227,8 млн тонн. Позитивный прогноз роста спроса и, соответственно, производства оксигенатов базируется на двух

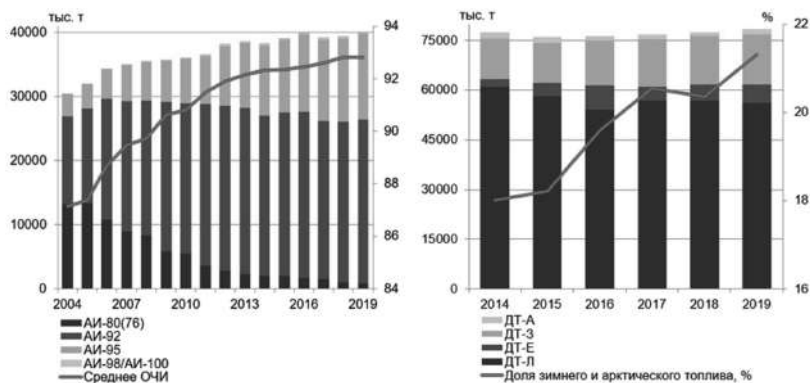


Рис. 1.4. Динамика производства автомобильного топлива в России

их преимуществах, помимо высокой детонационной стойкости. Во-первых, оксигенаты, как было указано выше, относятся к низкоуглеродным топливным компонентам, то есть в процессе их жизненного цикла эмиссия парниковых газов меньше, чем у ископаемых топлив. Во-вторых, оксигенаты производятся из альтернативного сырья и уже сегодня являются драйвером развития соответствующих отраслей: биоэтанол – для сельского хозяйства, метанол и МТБЭ – для переработки газа и угля. Кроме того, производство этих, а также ряда других оксигенатов (пропанолов, бутанолов, фуранов и т.д.) должно дать импульс развитию переработки муниципальных и промышленных отходов, а также производства электротоплив в будущем. Таким образом, на горизонте до 2050 года ожидается существенное замедление роста спроса на автомобильный бензин, благодаря тенденциям электрификации и повышения эффективности ДВС, при одновременном увеличении производства бензиновых оксигенатов. В результате средняя доля оксигенатов в суммарном бензиновом пуле даже в данном консервативном прогнозе может возрасти с нынешних 11,8% до 18%.

Понимание данного тренда заставляет задуматься о глобальном изменении будущих формул (рецептур) автомобильного бензина с учетом увеличивающейся доли оксигенатов. В этой связи

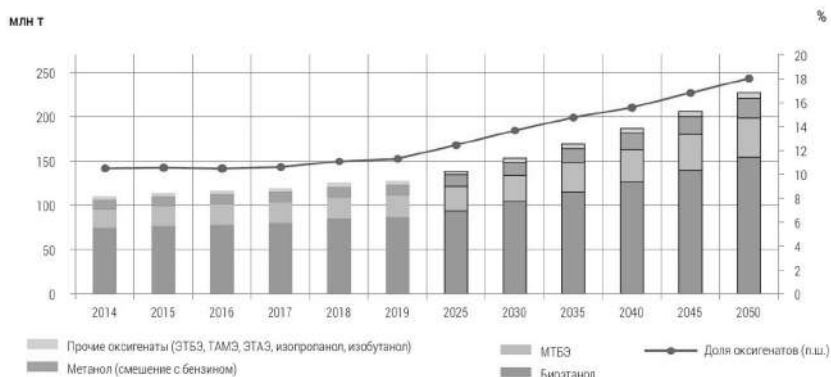


Рис. 1.5. Мировое производство бензиновых оксигенатов

особый интерес представляют результаты исследования свойств топливных композиций с высокой долей оксигенатов. Так, в работах [11–18] показано, что антидетонационная эффективность этанола и некоторых других оксигенатов находится на очень высоком уровне или вообще достигает максимума при концентрациях 20–40% в низкооктановых углеводородных фракциях. Это позволило разработать топливные композиции высокооктанового бензина (аналога бензина марок АИ-92 и АИ-95) на основе низкооктановых фракций и различных оксигенатов:

- этанола (топливо E30 [11–12]);
- смеси этанола и 2-метилфурана (топливо EF30 [14, 15]);
- пропанола (топливо P30 [18]);
- МТБЭ в композиции с изооктеном в сочетании с газовым бензином (MI30 [16,17]);
- метанола в сочетании с низкооктановой фракцией процесса Фишера-Тропша (топливо MFT30 [13]).

Экспериментальные результаты показали, что существует огромный потенциал повышения эффективности производства высокооктанового топлива на основе дешевых низкооктановых фракций с добавлением низкоуглеродных оксигенатов. Низкооктановыми углеводородными фракциями могут быть гидроочищенный прямогонный бензин (гидрообессеривание необходимо для удовлетворения требований к содержанию серы в конечном топли-

ве), бензин гидрокрекинга, который считается ключевым процессом глубокой переработки нефти, газовый бензин, а также бензин Фишера-Тропша. Октановые числа смешения низкоуглеродных компонентов при их добавлении в низкооктановые фракции находятся на очень высоких уровнях и существенным образом превышают октановые числа смешения этих же добавок при их классическом использовании в концентрации 5–10% в базовом бензине с ОЧИ  $\approx 90$ . Эта разница дает возможность производства высокооктанового топлива на базе только дешевых низкооктановых фракций и низкоуглеродных оксигенатов.

## ГЛАВА 2.

# ВЫСОКООКТАНОВЫЕ ДОБАВКИ И ПРИСАДКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ

Присадки, добавки и компоненты к бензинам призваны улучшать товарные свойства топлива. Условимся под присадкой понимать количество вещества до 1,0% (мас.), под добавкой – до 5% (мас.), а под компонентом – более 5% (мас.).

Наиболее востребованы присадки, добавки и компоненты, улучшающие антидетонационные, антиокислительные и моющие свойства. На рис. 2.1 представлена классификация наиболее востребованных присадок, добавок и компонентов к бензинам.

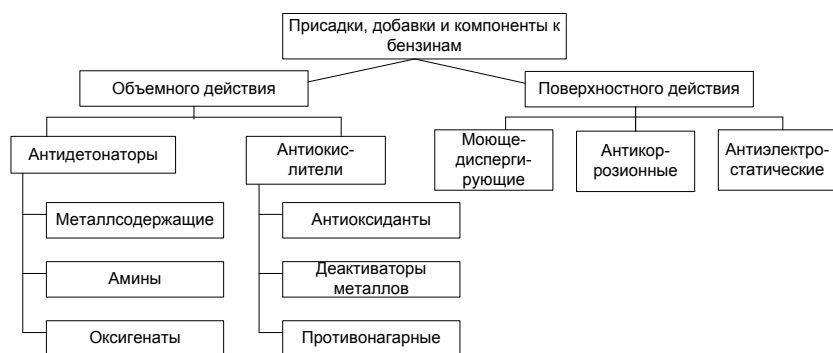


Рис. 2.1. Классификация присадок, добавок и компонентов к бензинам

Механизмы действия присадок, добавок и компонентов разные. Одни относятся к механизму объемного действия, другие – к механизму поверхностного действия, но все их объединяет способность улучшить те или иные свойства товарных бензинов.

В таблице 2.1 приведены основные виды присадок к бензинам, различающиеся по функциональному назначению и механизму действия.

**Таблица 2.1.**

Механизм действия основных видов присадок, добавок и компонентов к бензинам

<b>Виды присадок, добавок и компонентов</b>	<b>Функция</b>	<b>Механизм действия</b>
Антидетонаторы	Повышение октанового числа	Объемный, химический – радикально-цепной
Антиокислительные (ингибиторы окисления)	Повышение химической стабильности	Объемный, химический – радикально-цепной
Моюще-диспергирующие	Удаление нагаров с поверхности деталей топливных систем	Поверхностный, химический – хемосорбция на частицах смол нагара, перевод их в раствор
Антикоррозионные (ингибиторы коррозии)	Защита металлов от химической и электрохимической коррозии	Поверхностный, химический – адсорбция, хемосорбция, образование защитного слоя
Антиэлектро-статические	Предотвращение накопления зарядов статического электричества при перекачках топлив	Поверхностный, физический – повышение электропроводности топлив

## 2.1. МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ АНТИДЕТОНАТОРЫ

При анализе большого объема экспериментальных данных, полученных в результате многолетних исследований, была выявлена уникальная закономерность зависимости антидетонационных свойств химических соединений от заряда ядра атома химического элемента, являющегося основой данного соединения, и структуры электронных оболочек атома.

Оказалось, что антидетонационные свойства всех химических элементов связаны с числом электронов на S-, P- и f-оболочках элемента. В общем виде установленная закономерность представлена графически (рис. 2.2).

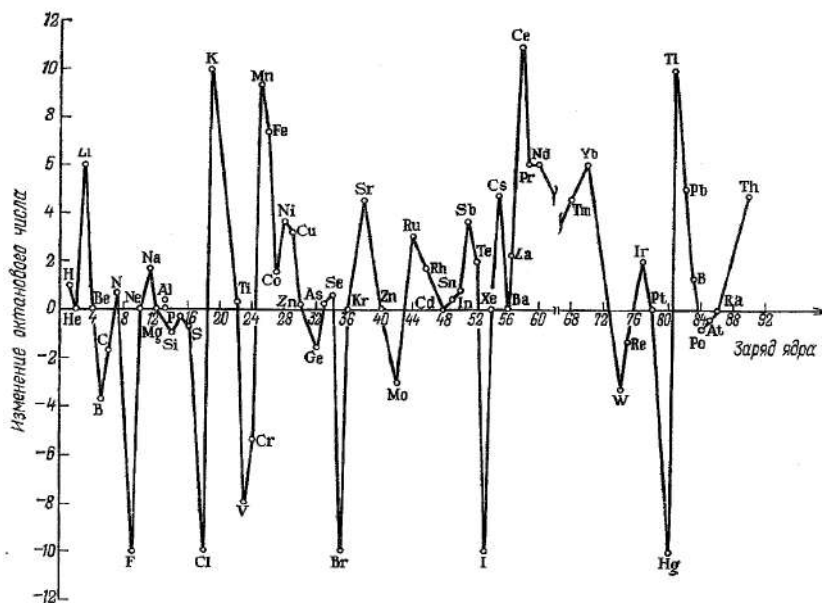


Рис. 2.2. Антидетонационные и продетонационные свойства химических элементов

Из данных рис. 2.2 следует, что эффективными антидетонаторами должны быть соединения на основе химических элементов лития, калия, марганца, железа, церия, неодима, иттербия, таллия. Из рис. 2.2 также видно, что свинец по своей антидетонационной эффективности занимает в данной системе далеко не первое место.

Но именно химическое соединение на базе свинца в XX столетии сыграло выдающуюся роль в повышении октанового числа бензина. В данном случае научные достижения соединились с потребностью рынка в получении дешевой присадки, резко поднимающей антидетонационные свойства автомобильного бензина.

Механизм объемного действия большинства металлсодержащих антидетонаторов связан с разрушением взрывчатых пероксидов, накапливающихся в бензине при сгорании в цилиндре двигателя. Например, тетраэтилсвинец (ТЭС) разлагается с образованием атомарного свинца и этильного радикала:



Затем свинец окисляется кислородом воздуха до диоксида свинца:



Диоксид свинца взаимодействует с пероксидами (одними из главных источников детонации) и разрушает их с образованием относительно инертных веществ:



По такому же механизму работают наиболее известные железо-, марганецсодержащие присадки.

### 2.1.1. ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ ИЛИ ЭТИЛОВАЯ ЖИДКОСТЬ

В первые десятилетия XX века в ряду главных задач автомобилестроителей стояло повышение мощности автомобильных двигателей и улучшение их топливной экономичности, что эффективно достигалось увеличением степени сжатия двигателя. Однако действовавшие в тот период промышленные процессы переработки нефти (прямая перегонка и термический крекинг) не позволяли получить бензин с необходимо высоким уровнем детонационной стойкости. Наиболее эффективным из найденных веществ, впоследствии названных антидетонаторами, оказался тетраэтилсвинец (ТЭС), получивший название «этиловая жидкость». Применение «этиловой жидкости» оказало огромное влияние на улучшение



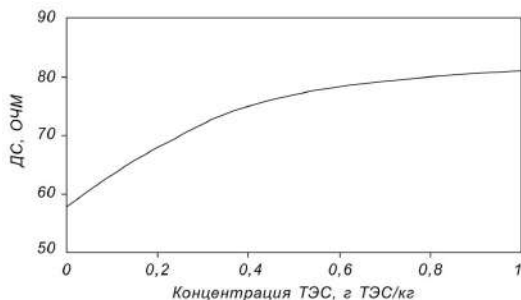


Рис. 2.3. Зависимость детонационной стойкости прямогонного бензина от концентрации ТЭС в нем

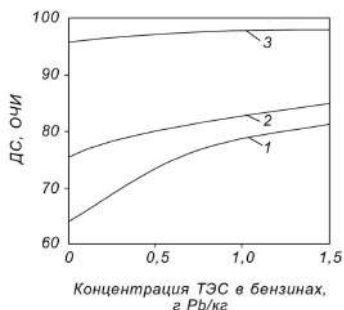


Рис. 2.4. Антидетонационная эффективность ТЭС в бензиновых компонентах: 1 – бензин прямой перегонки; 2 – бензин термического крекинга; 3 – бензин каталитического риформинга

технико-экономических показателей бензиновых автомобильных и авиационных двигателей. В настоящее время применение ТЭС из-за его высокой экологической опасности запрещено в составе автомобильных бензинов в ведущих и развитых странах.

Уникальное химическое вещество ТЭС, синтезированное в Цюрихе профессором К.Левичем в 1852 г., получило спустя почти 70 лет путевку в большую промышленность и стало на многие десятилетия основой производства автомобильных и авиационных бензинов во всех странах мира. (Авторами открытия использования ТЭС в качестве высокооктановой добавки к бензинам стали д-р Миджлей-младший, Бойд и Кеттеринг в 1921 г.)

Оценить степень влияния ТЭС (в зависимости от его концентрации) на детонационную стойкость прямогонного бензина можно по данным рис. 2.3: увеличение концентрации ТЭС для повышения детонационной стойкости бензина достигает предельного значения, после которого повышение ОЧ бензина практически прекращается. При этом октановое число может увеличиваться на 20–25 единиц. Так эффективно не могла в то время действовать больше ни одна присадка.

Содержание углеводородов различных групп в бензиновых фракциях, полученных разными процессами переработки нефти, определяет антидетонационную эффективность в них ТЭС. Так, из данных рис. 2.4 следует, что ТЭС повышает октановое число (по исследовательскому методу) в большей степени в бензине прямой перегонки по сравнению с бензином термического крекинга, содержащим значительное количество олефиновых углеводородов, а также с бензином каталитического риформинга, в котором содержится до 50% ароматических углеводородов.

Экономический эффект от применения антидетонатора ТЭС в производстве бензина оказался настолько огромным по сравнению с созданием новых промышленных технологических процессов получения из нефти высокооктановых бензиновых компонентов, что своеобразная гонка за лидером в направлении разработки эффективного антидетонатора и присадок на его основе не прекратится, пока будет существовать производство автомобильных бензинов.

Необходимо отметить, что мнение многих исследователей о непревзойденной антидетонационной эффективности ТЭС является с учетом реалий сегодняшнего дня некорректным, так как значительное увеличение ОЧ бензина (до 20 единиц) достигалось при очень большой концентрации ТЭС (1,7 мл этиловой жидкости на 1 кг бензина). Проявившееся впоследствии, в связи со значительным ростом автомобильного парка, большое отрицательное влияние свинецсодержащих продуктов сгорания ТЭС в составе отходящих газов автомобильных двигателей на здоровье людей и окружающую среду заставило нефтепереработчиков постепенно снижать допустимую концентрацию ТЭС в этилированных бензинах. Так, в период 50–70-ых годов прошлого века нормы

на концентрацию ТЭС в бензине (г ТЭС/кг) были снижены: в США с 1,3–2,38 до 0,51; в странах Западной Европы – с 1,0–1,7 до 0,5.

Свинец не принадлежит к элементам, претерпевающим кругооборот в природе. Оксиды свинца настолько стабильны, что в биосфере происходит их непрерывная аккумуляция.

В далекой от автомобильных трасс и городов Гренландии экологи обнаружили в слое льда 1965 г. свинец в концентрации 0,2 мг/кг, что превысило его концентрацию в более ранних слоях в 400 раз.

По степени воздействия на жизнь и здоровье человека свинец относится к высокоопасным веществам, что определяется его высокой токсичностью и способностью накапливаться в организме. При этом степень токсичности свинца зависит от его химической формы. Наиболее опасны алкилированные соединения свинца, в том числе ТЭС и ТМС (тетраметилсвинец), которые являются нейротоксичными ядами. К концу 90-х годов XX столетия ТЭС был запрещен в большинстве стран мира, в том числе в России.

Итак, «король антидетонаторов» умер, но его смерть породила в ведущих странах ряд новых серьезных проблем технико-экономического и, как ни странно, экологического характера. Например, после запрета в США в 1986 г. применения этилированных бензинов американские моторостроители столкнулись с отрицательным явлением повышенного износа седел впускных клапанов бензиновых двигателей – по причине отсутствия на клапанах свинецсодержащих отложений, характеризующихся высокой смазывающей способностью. Пришлось срочно подбирать новый материал для клапанов и заменять старые клапаны на новые не только на выпускаемых, но и на уже эксплуатируемых сотнях тысяч автомобилей.

Запрет на применение в бензинах ТЭС заставил нефтепереработчиков вовлекать в их состав все большее количество высокооктановых компонентов каталитического риформинга. В результате содержание в бензинах ароматических углеводородов, при сгорании которых в двигателе образуются канцерогенные соединения типа бенз(а)пирена, достигло 50 и 60%.

Возмещать потерю «октанового фонда» бензинов после исключения из их состава ТЭС пришлось различными способами:

строительством большого количества установок и наращиванием мощностей производства высокооктановых бензиновых компонентов – каталитического риформинга, каталитического крекинга, алкилата и изомеризата; расширением производства высокооктановых оксигенатов (спиртов, эфиров); созданием и внедрением новых антидетонаторов и присадок на их основе с низкой токсичностью и экологической опасностью.

### 2.1.2. ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ПРИСАДКИ

Первым в борьбу со свинцом вступил элемент железо. В 1924 г. в Германии Ф. Мюллером была установлена высокая антидетонационная эффективность синтезированного металлорганического соединения – пентакарбонила железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (рис. 2.5). Вскоре немецкая фирма «А. С. Рибек» организовала выпуск автомобильного бензина «моталин» с 0,1% антидетонационной присадки на основе пентакарбонила железа (ПКЖ), содержащей в своем составе монометиланилин для предотвращения фотохимического разложения ПКЖ и  $\alpha$ -хлорнафталин для снижения износа цилиндров двигателя оксидами железа, образующимися в результате термического распада ПКЖ. Попытки найти и ввести в состав присадки выноситель железа, аналогичный по своему действию выносителям свинца в этиловой жидкости, не увенчались успехом.

Высокий износ цилиндров автомобильных двигателей заставил прекратить производство «моталина», объем которого достиг 20 тыс. т бензина в год.

В 1952 г. были получены данные, свидетельствующие о высокой детонационной стойкости нового металлорганического железосодержащего соединения – дициклопентадиенила железа, или ферроцена (рис. 2.6).

Ферроцен, синтезированный в 1950 г. Т. Кили и П. Посон, родоначальник обширного класса так называемых сандвичевых металлоценовых соединений.

Исследования и испытания бензинов с ферроценом и его моноалкилпроизводными (бис-метил-, бис-этил-, нонаметил-,

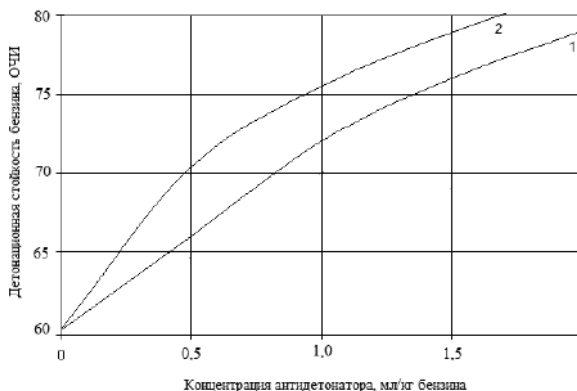


Рис. 2.5. Антидетонационная эффективность ПКЖ и ТЭС в бензине: 1 – ПКЖ, 2 – ТЭС



Рис. 2.6. Структурная формула дициклопентадиенила железа (ферроцена)

декаметил-, декаэтилферроцен и др.) продолжались с переменным успехом более 20 лет, но не привели к внедрению нового антидетонатора в промышленное производство автомобильных бензинов. Образующиеся в камере сгорания двигателя оксиды железа, отлагаясь на электродах свечей зажигания, снижали надежность их работы и, накапливаясь в моторном масле, вызывали повышенный износ деталей цилиндропоршневой группы двигателя.

В процессе исследований был установлен механизм действия железоорганических антидетонаторов, сущность которого заключалась в образовании в результате термического распада ферроцена ультрадисперсных частиц  $\alpha$ -оксида железа диаметром 1,5–3,0 нм, обладающих высокой химической активностью. На поверхности этих частиц в предпламенной зоне горения топливовоздушной смеси происходила рекомбинация пероксидных радикалов

и атомов водорода с обрывом пероксидных цепных реакций предпламенного окисления углеводородов и снижением концентрации активных радикалов в зоне реакции.

В середине 90-х годов прошлого века антидетонационные присадки на основе ферроцена и его производных широко применялись в России.

Результаты исследований и испытаний железосодержащих присадок позволили убедиться в их достаточно высокой детонационной стойкости (рис. 2.7), хороших эксплуатационных, в т.ч. высоких экологических свойствах и отсутствии отрицательного влияния на технико-экономические показатели и надежность работы двигателей при концентрациях присадок, не превышающих 37 мг Fe/дм<sup>3</sup> бензина.

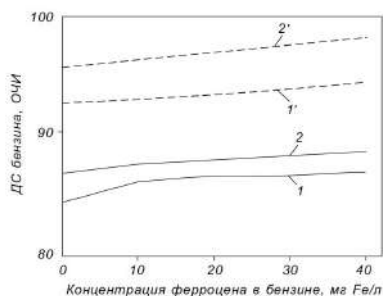


Рис. 2.7. Зависимость детонационной стойкости бензинов от концентрации ферроцена:

1 – бензин АИ-92; 2 – бензин АИ-95; 1, 2 – ОЧМ; 1', 2' – ОЧИ

При применении бензина с ферроценом зафиксировано снижение концентрации в отработавших газах двигателей оксидов углерода на 15–30% и несгоревших углеводородов в 1,2–2,8 раза в зависимости от режима работы двигателя.

Экологи не возражали против применения ферроцена в качестве антидетонационной присадки, сравнивая молекулу ферроцена с молекулой гемоглобина и обнаруживая сходство в их строении.

Гемоглобин является одним из главных компонентов человеческой и животной крови и содержит в своём составе атом железа. Уникален созданный природой механизм действия гемоглоби-

на, заключающийся в присоединении к атому железа атомов кислорода в легких – с последующим переносом кислорода по кровяным артериям ко всем органам и тканям организма для обеспечения реакций окисления. Накапливающиеся в тканях губительные атомы азота, замещая в дальнейшем в гемоглобине атомы кислорода, переносятся с молекулами гемоглобина по венам в легкие и покидают организм с выдыхаемым воздухом. Из всех многочисленных микроэлементов среды обитания человека железо относят к самому главному, ответственному за репродуктивное, рост и развитие человеческого организма. Суточная потребность в железе взрослого человека составляет 10 мг для мужчин и 18 мг для женщин (для сравнения, марганца необходимо всего лишь 2,5 мг и 5 мг соответственно). В результате проведенных исследований считается, что женщины живут дольше на 10–15 лет, т.к. при удовлетворении суточной потребности в железе на 100% его содержание у женщин больше, чем у мужчин. Недостаток железа в организме человека вызывает серьёзное заболевание – железодефицитную анемию, которая излечивается лекарственными препаратами, например, ферроцероном на основе ферроцена.

Немецкими специалистами проведены медико-биологическое исследование влияния паров и продуктов сгорания бензинов с ТЭС и ферроценом на состояние и развитие белых мышей. Результаты исследования оказались настолько очевидными, что Федеральное экономическое агентство Германии рекомендовало применение бензинов с присадками на основе ферроцена в концентрациях не более 15 мг на 1 л бензина.

Действующая в настоящее время в странах ЕС европейская нормаль EN 228 с требованиями к качеству автобензинов не запрещает наличия в них железа и марганца

В России бензины с антидетонационными присадками на основе ферроцена и его алкилпроизводных в концентрациях не более 18 мг Fe/л, с учётом положительных результатов большого объёма исследований и межведомственных испытаний, были допущены к производству и применению в 1994 г., что во многом способствовало быстрому вытеснению ТЭС из состава товарных бензинов.

Однако на пути технически обоснованного и прогрессивного применения железосодержащих присадок встала проблема, связанная с широким распространением в нашей стране малотоннажного (нередко подпольного) производства автобензинов, основанного на смешении бензиновых компонентов и присадок. На ряде таких производств, в погоне за октановым числом выпускаемого бензина значительно превышают допустимую концентрацию присадки. Результат – повышенное нагарообразование, отложение оксидов железа на свечах зажигания двигателя, перебои в их работе и ухудшение показателей работы автомобильных двигателей в целом.

Поэтому в техническом регламенте «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 118 от 27 февраля 2008 г., наличие в автомобильных бензинах железа, как и свинца, запрещено.

### **2.1.3. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ПРИСАДКИ**

Вслед за железосодержащими присадками в борьбу со свинцом вступили марганецсодержащие присадки, работы по созданию которых проводились в 60–70-ые годы прошлого века параллельно в России и США.

Стартом проектов стал в 1954 г. удачный лабораторный опыт немецких химиков Е. Фишера и Р. Икра, в результате которого из дициклопентадиена, хлорида марганца и окиси углерода был синтезирован антидетонатор циклопентадиенилтрикарбонил марганца (ЦТМ) (рис. 2.8).

Высоко оценив перспективы ЦТМ как эффективного и экологически безопасного антидетонатора академик А.Н. Несмеянов с сотрудниками разработали технологию его получения.

Было установлено, что ЦТМ проявляет наибольшую антидетонационную эффективность в алкановых и изоалкановых углеводородах. В табл. 2.2 приведена эффективность ЦТМ для не-



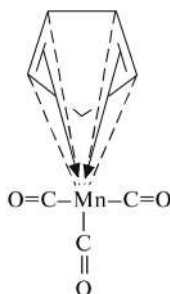


Рис. 2.8. Структурная формула цикlopentadiенилтрикарбонила марганца

которых компонентов товарного бензина. Наилучшей приемистостью обладает прямогонный бензин.

Наибольшие трудности возникли, так же, как и в случае с железосодержащими присадками, при решении вопроса обеспечения выноса оксидов марганца из камеры сгорания двигателя.

### Таблица 2.2.

Антидетонационная эффективность ЦТМ в различных бензиновых компонентах

Бензиновый компонент	Детонационная стойкость базового бензина		Прирост октанового числа	
	ОЧМ	ОЧИ	ЦТМ	
			Δ ОЧМ	Δ ОЧИ
• каталитического крекинга	74,7	80,7	5,4	9,4
• термического крекинга	68,6	73,2	7,8	12,3
• риформинга	75,0	78,9	8,0	11,1
• прямой перегонки	65,3	65,3	15,5	15,8

**Примечание:** концентрация ЦТМ в бензиновых компонентах 0,5 г металла на 1 кг бензина

Поиск выносителей оксидов марганца из камеры сгорания двигателя не дал положительных результатов, и в 1979 г. все работы в этом направлении были в СССР прекращены.

Примерно в этот же период, начиная с 1957 г., в США велись работы по созданию марганецсодержащей антидетонационной присадки. Американцы сделали ставку на метилциклопентадиен-

нилкарбонил марганца (МЦТМ), жидкая форма которого, к тому же, была более удобна с технологической точки зрения. Однако высокая температура застывания МЦТМ, равная  $1,5^{\circ}\text{C}$ , не позволяла применять его в холодное время года.

За период 1970–75 гг. фирма «Этил Корп.» провела испытания присадок на основе МЦТМ и доказала их эффективность при 105 мг Мп/л бензина.

Новая антидетонационная присадка на основе МЦТМ под торговой маркой АК-33х (в дальнейшем – Хайтек-3000, Хайтек-3062, ММТ) стала поступать в продажу взамен этиловой жидкости и скоро нашла применение на семидесяти нефтеперерабатывающих заводах США. В 1977 г. объем продаж присадки достиг 4500 т. Но затем было доказано, что марганцевый антидетонатор не только вызывает нарушения в работе свечей зажигания бензиновых двигателей вследствие замыкания электродов токопроводящим нагаром, но и снижает эффективность работы нейтрализаторов отработавших газов.

В итоге Управлением США по защите окружающей среды осенью 1978 г. на применение МЦТМ был наложен запрет.

В настоящее время антидетонационная присадка ММТ на основе МЦТМ достаточно широко используется в ряде стран при производстве автомобильных бензинов в качестве октанбустера, то есть для корректировки, в случае необходимости, величины октановых чисел товарных партий бензинов в пределах 0,5–1,5 единиц.

В российском стандарте на автомобильные бензины ГОСТ Р 51105-97 допускалось наличие марганецсодержащих антидетонаторов в бензине АИ-80 не более 50 мг Мп/дм<sup>3</sup> и в бензине АИ-92 не более 18 мг Мп/дм<sup>3</sup>, что позволяло повысить октановое число базового бензина на 3–4 и 1–2 единицы соответственно. В новом регламенте в России марганец также запрещен.

## 2.1.4. ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПРИСАДКИ

Большой комплекс исследований и испытаний проведен с целью разработки антидетонационной присадки на основе элемента

лития, а точнее, изоалкилкарбоксилата лития (присадка «Ликар»), а также его концентрата в ацетоне (присадка «Литон»). Показано, что при концентрации лития в бензине в пределах до 20 мг/л опытные присадки повышают детонационную стойкость бензина на 2–3 единицы ОЧМ, соответственно, не оказывая отрицательного влияния на физико-химические показатели качества бензина. Физико-механические свойства резинотехнических изделий в конструкции системы питания автомобиля при контакте с бензином, содержащим 5% ацетона (компонента присадки «Литон»), изменяются в допустимых пределах.

Установлено, что испытываемые литийсодержащие присадки относятся к 4-ому классу опасности. Теоретически показано, что в отработанных газах (ОГ) двигателя продукты сгорания изоалкилкарбоксилата лития представлены в форме сульфата ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) или карбоната лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), для которых предельнодопустимые концентрации (ПДК) в воздухе пока не установлены. Для сравнения, ПДК хлористого лития ( $\text{LiCl}$ ) в атмосфере рабочей зоны составляет 0,5 мг  $\text{Li}/\text{м}^3$ , а в атмосферном воздухе – 0,05 мг/м<sup>3</sup>. Расчетами показано, что при содержании литиевой присадки в бензине в концентрации 17 мг  $\text{Li}/\text{л}$  содержание лития в ОГ двигателя составит 1,0 мг/м<sup>3</sup>, а в форме карбоната лития – 5,3 мг  $\text{Li}/\text{м}^3$ . По утверждению авторов литиевой присадки, при разбавлении воздуха в закрытом помещении в 11 раз, а на открытом воздухе в 110 раз токсичность ОГ по литию будет находиться в допустимых пределах.

При испытании бензинов с литийсодержащей присадкой на одноцилиндровых моторных установках получены результаты, свидетельствующие о повышенной склонности таких бензинов к образованию отложений на впускных клапанах и в камере сгорания двигателя.

Исследователи продолжают оптимизировать композицию литийсодержащей присадки путем подбора в ее составе средних и кислых солей изокарбоновых кислот, а также спиртов и эфиров для обеспечения высоких антиагарных и моющих свойств присадки. В новом регламенте соединения лития также запрещены.

### 2.1.5. НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПРИСАДКИ

Другим направлением исследований в области создания малотоксичных антидетонационных присадок является разработка

композиций на основе циклопентадиенилнитрозила никеля (ЦНН), хорошо растворяющегося в углеводородах и характеризующегося достаточно высокой детонационной стойкостью (рис. 2.9).

В процессе исследований показано, что по степени воздействия на организм человека ЦНН относится ко 2-ому классу опасности по ГОСТ 12.1.007, т.е. его токсичность достаточно высока. При этом установленная предварительно ПДК ЦНН в воздухе рабочей зоны составляет 150 мг/м<sup>3</sup>.

Композиции никельсодержащих присадок представляют собой растворы ЦНН в бензине в концентрации от 10 до 30 мг на 1 см<sup>3</sup> и относятся к 3-ему классу опасности.

Применение ЦНН позволяет снизить вредные выбросы в отработавших газах бензинового и дизельного двигателя.

При этом карбонильный никель играет роль катализатора горения, так же, как и в случае применения карбонильного железа и марганца. Исследования никельсодержащей антидетонационной присадки продолжаются. В промышленности не применяется.

## 2.2. АМИНОСОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ

В процессе поиска антидетонаторов к автомобильным бензинам в 1919 г. было обнаружено, что детонационную стойкость бензина повышают ароматические амины или азотсодержащие производные аренов (табл. 2.3 и рис. 2.10). При этом практически значимый эффект достигался при добавке в бензин, например, анилина в концентрации 1% и более. Поэтому этот класс соединений принято относить к добавкам. Ароматические амины характеризуются наибольшим антидетонационным эффектом в бензинах прямой перегонки. Эффект снижается в бензинах каталитического риформинга и каталитического крекинга. Независимо от углеводородного состава бензина прирост ОЧИ при добавлении ароматических аминов превышает прирост ОЧМ на 1,0–1,5 единицы.

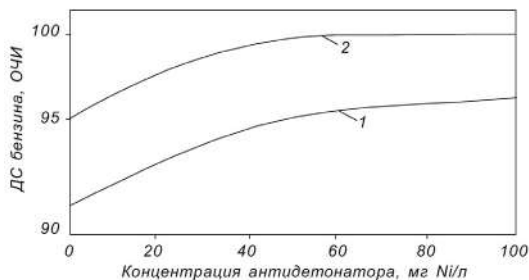


Рис. 2.9. Влияние никельсодержащего антидетонатора на детонационную стойкость бензинов АИ-92 (1) и АИ-95 (2)

**Таблица 2.3.**

Сравнение октановых чисел смешения ароматических аминов

Ароматический амин	Формула	Октановое число смешения	
		ОЧМ	ОЧИ
Анилин		320	310
N-метиланилин		250	280
N, N-диметиланилин		84	85
N-этиланилин		300	420
Н-толуидин		305	340
Ксилидин (смесь изомеров)		210	340

Зависимость антидетонационной эффективности ароматических аминов от углеводородного и компонентного состава базового бензина аналогична соответствующим зависимостям для всех известных антидетонаторов и состоит в том, что эффективность добавки в бензин ароматического амина понижается с увеличением детонационной стойкости базового бензина. При этом ароматические амины различного строения различаются по своей антидетонационной эффективности.

Безольные антидетонаторы – ароматические амины (анилин и его производные) применяются в концентрации в бензине 1–10% и более. По эффективности действия превосходят кислородсодержащие соединения (спирты, эфиры).

К сожалению, ароматические амины, за исключением N-метиланилина, могут образовывать смолы в камере сгорания двигателя. Все ароматические амины обладают устойчивым трупным запахом.

Анилин ( $C_6H_5NH_2$ ) – жидкость, температура кипения  $184^\circ C$ , плавления –  $6^\circ C$ , концентрация 1%. При понижении температуры анилин выпадает из топлива в виде осадка, поэтому применяется редко.

При содержании в бензине 1% анилина ОЧ увеличивается на 3 ед.

Производные анилина более химически стабильны по сравнению с анилином.

Находят применение N-метиланилин (экстралин), БВД (смесь N-метиланилина с МТБЭ). Производные анилина имеют следующие недостатки: они тормозят процесс горения бензина (снижается экономичность двигателя), повышают токсичность отработавших газов.

Производные анилина (N-метиланилин, ксилидины) в прошлом использовались как ракетные топлива.

Наибольшее распространение получил N-метиланилин, входящий в состав октаноповышающих и моющих присадок (АДА, экстралин и др.).

На основе ароматических аминов производится и применяется присадки экстралин – технический метиланилин (смесь

метиланилина и анилина в соотношении 90 : 10). Аналогичные присадки предложены для зарубежных бензинов.

АДА (продукт на основе N-метиланилина) – прозрачная маловязкая жидкость желтого цвета. Добавка в низкооктановый бензин 1,5% этой присадки увеличивает его ОЧ более чем на 6 ед. АДА в России применяется на различных НПЗ в концентрации не более 1,3% мас.

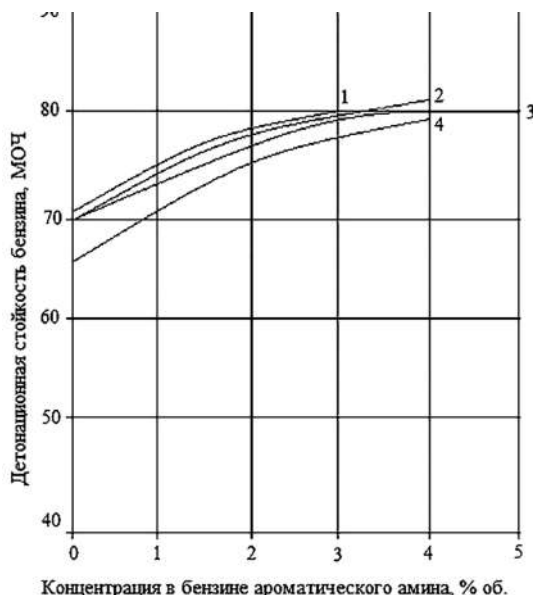


Рис. 2.10. Зависимости детонационной стойкости бензинов от содержания ароматических аминов различного строения:

1 – монометиланилин, 2 – анилин, 3 – ксилидин, 4 – экстралин

Указанная норма установлена с учетом повышения склонности бензинов с большими концентрациями N-метиланилина – монометиланилина (ММА) – к образованию отложений во впускной системе бензинового двигателя.

Первого июля 2016 года состоялся полный переход на выпуск в оборот на территории РФ автомобильных бензинов 5-го экологического класса (Евро-5). В результате запрета на применение в 5-м классе одной из наиболее дешевых антидетонационных добавок –

N-метиланилина – российский топливный рынок испытывает ощутимую потребность в новых эффективных октаноповышающих компонентах. Сегодня эта потребность восполняется за счет использования различных ароматических аминов, по функциональному составу отличных от N-метиланилина (анилин, толуидины, ксилидины, анизидины и т.д.), отходов нефтехимических производств и даже отдельных формально не запрещенных металлорганических присадок.

Отмеченная проблема затрагивает, в первую очередь, так называемых независимых производителей топлива, которых принято не замечать. Однако они по факту обеспечивают заметную долю поставляемого на российские АЗС бензина. Вместе с тем имеются значительные сложности и у нескольких крупных НПЗ, не успевших завершить модернизацию.

Следствием сложившейся негативной ситуации являются рост себестоимости бензина и снижение его качества. Поэтому анализ текущей ситуации и поиск потенциальных решений остаются крайне актуальными задачами.

Наиболее распространенным способом замены N-метиланилина у производителей бензина в настоящее время является использование различных других ароматических аминов. Несмотря на их более высокую стоимость, для ряда предприятий это все равно оказывается выгоднее, чем, например, увеличивать потребление таких октаноповышающих компонентов, как МТБЭ.

Причинами запрета на применение N-метиланилина в составе автомобильных бензинов называются высокая токсичность этого соединения и рост концентрации оксидов азота (NOx) в отработавших газах (из-за наличия в N-метиланилине атома азота). Несмотря на существование множества соединений из класса ароматических аминов, для которых доказана высокая октаноповышающая способность, запрет согласно Техническому регламенту Таможенного союза (ТР ТС 013/2011) формально коснулся только N-метиланилина. В результате топливный рынок наполнился предложениями по поставке антидетонационных добавок на базе других ароматических аминов.

Антидетонационные свойства ароматических аминов известны давно – в бензины они начали вводиться раньше



**Таблица 2.4.**  
Характеристики ароматических аминов

Наименование соединения и содержание азота (WN, % масс.)	Плотность при 20°C, кг/м³	Температура, °C		Краткие характеристики опасности¹)	Показатели применения относительно N-метиланилина	
		кип.	крист.		ОЧИ²)	стоимость
Автомобильный бензин ГОСТ 32513-2013	720-780¹)	< 215	< -60	-	-	-
бензол	876	80,8	5,6	H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372	0,3	0,4
N-метиланилин (WN = 13,1)	989	196,2	-57,0	H227, H301, H311, H331, H373, H400, H410,	1	1
анилин (WN = 15,1)	1022	184,1	-6,0	H227, H301, H311, H317, H318, H331, H341, H372, H351, H400, H410	< 1	0,9
метатолуидин (WN = 13,1)	989	203,3	-31,3	H227, H301, H311, H331, H373, H400	< 1	1,1
ортотолуидин (WN = 13,1)	998	200,3	-14,4	H227, H301, H312, H313, H319, H331, H350, H400	< 1	1,5

Наименование соединения и содержание азота (W <sub>N</sub> , % масс.)	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °C		Краткие характеристики опасности <sup>1)</sup>	Показатели применения относительно N-метиланилина	
		кип.	крист.		ОЧИ <sup>2)</sup>	стоимость
паратолуидин (W <sub>N</sub> = 13,1)	962	200,4	43,6	H301, H311, H317, H319, H331, H351, H400	< 1	1,2
2,4-ксилидин (W <sub>N</sub> = 11,6)	972	214	-14,3	H227, H301, H311, H331, H351, H373, H411	> 1	2,4
2,5-ксилидин (W <sub>N</sub> = 11,6)	979 (21°C)	214	15,5	H227, H301, H311, H331, H373, H411	~ 1	4,2
2,6-ксилидин (W <sub>N</sub> = 11,6)	984	216	11,2	H227, H302, H312, H315, H332, H335, H351, H401, H411	< 1	5,2
пара-анилидин (W <sub>N</sub> = 11,4)	1089 (57,2°C)	240-243	56-59	H300, H301, H310, H311, H330, H331, H341, H350, H373, H400	< 1	> 1,5
N-метил-пара-анилидин (W <sub>N</sub> = 10,2)	1010 (37°C)	240-243	35-37	H302, H312, H315, H319, H332, H335	< 1	> 1,5

тетраэтилсвинца. Например, патент Великобритании № 631522 описывает возможность применения в качестве антидетонаторов различных изомеров толуидинов, ксилидинов, анизидина и других ароматических аминов.

В таблице 2.4 «Характеристики ароматических аминов» приводятся некоторые их виды, которые в настоящее время используются как основа поставляемых в Россию антидетонационных добавок. По сравнению с N-метиланилином данные соединения обладают рядом существенных технических недостатков.

Во-первых, высокой температурой кристаллизации – отдельные представители при нормальных условиях являются твердыми веществами (паратолуидин, пара-анизидин и N-метил-пара-анизидин). При их введении возможно ухудшение низкотемпературных свойств топлива.

Во-вторых, высокой температурой кипения – некоторые виды кипят при температурах выше максимальной температуры конца кипения автомобильного бензина – 215°C (2,3-ксилидин; 2,6-ксилидин; пара-анизидин и N-метил-пара-анизидин). Их введение в топливо будет способствовать повышению нагарообразования в цилиндре, а также росту концентрации несгоревших углеводородов в отработавших газах.

В-третьих, повышенной склонностью к окислению в присутствии кислорода воздуха. Это особенно свойственно для анилина, но характерно также для толуидинов и ксилидинов. Следствием окисления является рост смолообразования в бензине, изменение цвета добавки и топлива с ухудшением его потребительских свойств.

## 2.3. Оксигенаты – высокооктановые добавки и компоненты

Оксигенаты – кислородсодержащие соединения (от лат. *oxxygenium* – кислород). Нас интересуют те кислородсодержащие соединения, которые могут использоваться в качестве добавок к бензину. Даже частичная замена бензина на оксигенаты позволя-

ет практически исключить локальные перегревы двигателя, в результате чего значительно улучшается экологическая характеристика отработанных газов автомобиля, снижается эмиссия оксидов азота, дающих наибольший парниковый эффект.

Сегодня во всех развитых странах оксигенаты рассматриваются как основная альтернатива металлорганическим и аминовым добавкам к бензинам. На практике используют: метанол, этанол, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-*трет*-амиловый эфир (МТАЭ) и другие. Введение оксигенатов в состав бензина позволяет повысить их детонационную стойкость, так как увеличение концентрации кислорода в топливе снижает теплоту сгорания топливовоздушной смеси, а следовательно, замедляется распад пероксидных радикалов, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате падает максимальная температура горения.

Кроме того, оксигенаты снижают содержание токсичных веществ в отработанных газах, увеличивая полноту сгорания топлива. Например, введение с оксигенатами 2% кислорода в состав топлива снижает содержание в отработанных газах монооксида углерода (угарного газа) и несгоревших углеводородов на 7–10%, улучшая таким образом экологические свойства моторных топлив.

В данном разделе рассматриваются только высокоэффективные бензиновые оксигенаты, классификация которых дана на рис. 2.11. В табл. 2.5 приведены их основные физико-химические свойства.

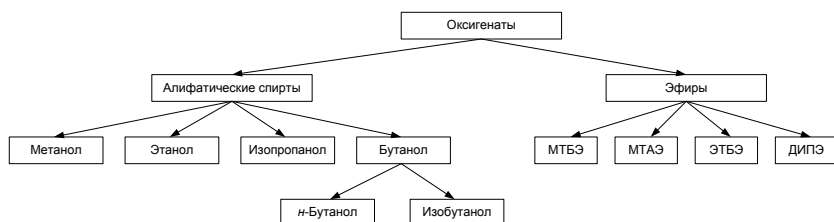


Рис. 2.11. Классификация бензиновых оксигенатов

МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир, ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир,

МТАЭ – метил-трет-амиловый эфир, ДИПЭ – диизопропиловый эфир

Общей для всех оксигенатов закономерностью является прямолинейный характер роста показателей детонационной стойкости бензина при увеличении в нем содержания спиртов или эфиров.

Добавление спиртов и эфиров в бензин обеспечивает значительное повышение октановых чисел низкокипящих фракций бензина и сглаживает неравномерность распределения детонационной стойкости бензина по фракциям, что улучшает процесс сгорания топливовоздушной смеси в цилиндрах двигателя на переменных режимах его работы. К недостаткам применения оксигенатов как бензиновых добавок следует отнести их низкую фазовую стабильность и коррозионную агрессивность некоторых из них.

При введении в бензин метанола и этанола он теряет свою физическую (фазовую) стабильность и расслаивается на углеводородный и спиртовой компоненты в условиях попадания в композицию воды или при понижении температуры.

Механизм явления расслоения спирто-бензиновых смесей в условиях их практического применения заключается в следующем. Все углеводороды при контакте с воздухом поглощают из него влагу, которая постепенно накапливается в них в форме растворенной воды до определенного предела концентрации, различающегося для углеводородов различного строения. Наиболее склонны к влагопоглощению ароматические углеводороды, наименее – алкеновые. С повышением температуры предельная концентрация растворенной воды в углеводородах возрастает, с понижением температуры – падает. Поэтому в результате суточных и сезонных колебаний температуры воздуха растворенная в бензине вода переходит в состояние свободной воды, которая, оседая в виде капель, накапливается на дне резервуаров, железнодорожных цистерн и топливных баков автомобилей, которые должны быть оборудованы приспособлениями для слива отстоя воды.

Спирты, в отличие от углеводородов, вступают с водой в химическую реакцию гидратации. Поэтому вода растворяется в спирте без ограничений. Когда в спиртовой части спирто-бензиновой смеси фактическая концентрация растворенной воды из воздуха превышает предельную, образующаяся свободная вода растворяется в спирте и не позволяет гидратированным молекулам

**Таблица. 2.5.**  
Физико-химические свойства некоторых оксигенатов

Показатель	Базовый бензин	Метанол	Этанол	Изо-пропанол	n-Бутанол*	Изо-Бутанол*	втор-Бутанол*	трет-Бутанол*	МТБЭ	МТАЭ	ЭТБЭ	ДПЭ
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	700-780	791,4	789,3	789	810	802	806	787,7	746	770	742	726
Октановое число:												
по моторному методу	75-85	94	92	95	94	96	98	95	102	99	105	100
по исследовательскому методу	75-95	111	108	117	99,6	108	110	106	118	112	118	110
Температура, °C												
кипения	35-205	64,7	78,4	82,4	117,5	108,1	99,5	82,5	55,2	86,3	73	68
застывания	-60÷-80	-93,9	-114,1	-89,5	-90,2	-108	-114,7	-25,5	-108	-80	-97	-86,2
Теплота, кДж/кг												
испарения	180-306	1183	839,3	672	591,2	578,4	562,4	535,4	337	326	315	314
сгорания	42500	22315	26945	33470	35520	35520	35520	35520	38220	39392	39262	39344
Содержание кислорода, % (мас.)	-	49,9	34,7	26,6	21,6	21,6	21,6	21,6	18,2	15,7	15,7	15,6
Давление насыщенных паров при 38°C, кПа	45-100	35	17	13	8,4	8,5	9,7	14	61	22	20,7	47

\* Используется в качестве фазовых стабилизаторов метанола и этанола в бензинах

спирта вступать во взаимодействие с молекулами углеводов. Спирто-бензиновая смесь расслаивается и становится непригодной для применения.

Показателем фазовой стабильности спирто-бензиновых смесей является их температура помутнения. На рис. 2.12 дана зависимость температуры помутнения этанолбензиновой смеси от содержания в ней воды. Отмечено что чем больше этанола в смеси и содержания в нем воды, тем выше температура помутнения и хуже фазовая стабильность. Решение данной проблемы возможно путем использования стабилизаторов спирто-бензиновой композиции, таких как изопропанол, бутанолы, поверхностно-активные вещества и др.

Увеличение содержания в бензине ароматических углеводов способствует улучшению фазовой стабильности этанолсодержащего бензина. Однако, ужесточение требований по содержанию в бензинах ароматических углеводов не более 35% (в том числе бензола не более 1%) не позволяет отнести их к фактору, способному улучшить фазовую стабильность спиртосодержащих бензинов.

К недостаткам бензинов, содержащих метанол и этанол, относится также их коррозионная агрессивность к ряду металлических материалов (и их сплавов), из которых изготовлены контактирующие с бензином детали систем питания автомобилей и технических средств нефтепродуктообеспечения.

Углеводороды, входящие в состав бензина, совершенно инертны по отношению ко всем металлам и их сплавам.

Наиболее сильное коррозионное поражение металлов и сплавов топливных автомобильных баков, резервуаров и т.д. наблюдается на границе раздела фаз бензина и свободной (подтоварной) воды в результате развития процессов электрохимической коррозии. Наличие в спиртах полярной гидроксильной группы обуславливает их коррозионную агрессивность по сравнению с углеводородами, что приводит к загрязнению топлива продуктами коррозии, забивающими топливные фильтры, а в ряде случаев – к разрушению и поломке деталей автомобильных топливных систем, а также разгерметизации топливных резервуаров. Кроме

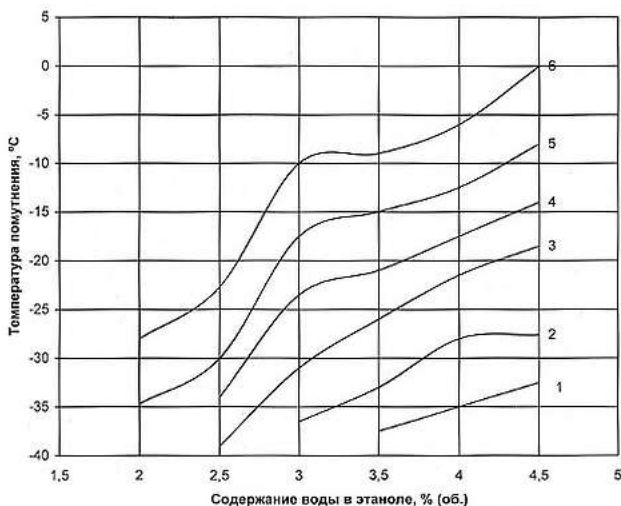


Рис. 2.12. Влияние содержания воды в этаноле на температуру помутнения этанолбензиновой смеси.

Кривые в зависимости от содержания этанола в бензине, % об.:

1 — 5%; 2 — 10%; 3 — 20%; 4 — 30%; 5 — 40%; 6 — 50%

того, этанол даже при малом содержании растворенной воды обладает хорошей электропроводностью, что усиливает коррозию металлов.

Автомобильный бензин может долгое время храниться в резервуарах нефтебаз, поэтому одним из важнейших его эксплуатационных свойств является сохраняемость, определяемая для спиртосодержащих бензинов дополнительной фазовой стабильностью.

В результате опытного двухлетнего хранения образцов бензинов с различными оксигенатами в контакте с воздухом показано, что использование в составе бензина метанола, в том числе со стабилизаторами и МТБЭ, приводит к ухудшению фазовой стабильности метанолсодержащих бензинов, температура их помутнения повышается на 20°C и более, пропорционально увеличению концентрации растворенной воды.

Для изготовления деталей агрегатов систем питания автомобилей и средств транспортирования, хранения и заправки бензином используется большой ассортимент металлических сплавов



различного состава (стали, бронзы, латунные, алюминиевые, цинковые и свинцовые сплавы), что создает благоприятные условия для ускорения развития электрохимических коррозионных процессов в результате контакта разных металлов.

При контакте с метанолсодержащим бензином наиболее стойким материалом по сравнению с различными марками меди, латуни и стали является алюминий.

В результате одних испытаний автомобилей на метанолсодержащих бензинах не обнаружено отклонений в техническом состоянии и характеристиках узлов и агрегатов систем питания после пробега 12 тыс. км и 80 тыс. км. По другим данным, после 11–33 тыс. км пробега автомобилей на бензине с добавкой метанола зафиксирован выход из строя коренных и шатунных подшипников вследствие коррозионного поражения свинцовой бронзы вкладышей по причине попадания топлива через цилиндры двигателя в картер, а также обнаружена коррозия деталей карбюратора.

Несмотря на имеющиеся противоречия в результатах определения коррозионной агрессивности спиртосодержащих бензинов, все детали из медных и цинковых сплавов в топливных системах автомобилей в Бразилии, где в качестве топлива широко применяются этанол и бензино-этанольное топливо, заменены на никелевые.

Не менее агрессивными, чем по отношению к металлам и сплавам, спиртосодержащие бензины оказались к резинам и другим неметаллическим полимерным материалам, из которых изготовлены многие узлы, прокладочные изделия и герметизирующие материалы систем питания автомобилей, а также средства хранения, транспортирования бензина и заправки автомобильной техники.

В процессе исследований эксплуатационных свойств бензинов с этанолом и метанолом были разработаны эффективные способы борьбы с их неудовлетворительной фазовой стабильностью и высокой коррозионной агрессивностью. Найден широкий круг веществ и присадок, добавление которых в небольших количествах в спирто-бензиновые композиции обеспечивает необходимый уровень их фазовой стабильности в любых географических

и климатических условиях применения. В качестве эффективных стабилизаторов бензинов с этанолом и метанолом могут быть использованы алифатические спирты  $C_3-C_{12}$ , простые и сложные эфиры, амины, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, поверхностно-активные вещества и т.д. Использование в бензине с 5% этанола металлоорганических антидетонаторов на основе железа и марганца в концентрации 20 мг на 1 л бензина позволяет понизить температуру помутнения бензина на 4–6°C. Одновременно повышается на 2–4 единицы октановое число бензина. Еще больший стабилизирующий эффект оказывает введение в спирто-бензиновую смесь антидетонационной добавки монометиланилина в допущенной концентрации 1,3%, при которой температура помутнения бензина понижается на 10–16°C.

Высокая коррозионная агрессивность спиртосодержащих бензинов может быть снижена до уровня углеводородных бензинов также с помощью применения широкого ассортимента ингибиторов коррозии различного состава, например, триэтиламина, пиридина, хинолина в концентрации 0,05–0,15% мас. в зависимости от содержания в бензине спирта. Кроме того, показано, что многие ингибиторы коррозии на основе ПАВ повышают стабильность спиртосодержащих бензинов.

Введение оксигенатов в бензин изменяет его фракционный состав. На рис. 2.13 показано, что 10–15% мас. добавки оксигенатов увеличивают объем его легких фракций, что положительно сказывается на пусковых свойствах.

Аналогично фракционному составу, метанол, этанол и МТБЭ оказывают влияние на изменение другого важного показателя испаряемости бензина – давления насыщенных паров (ДНП) (рис. 2.14). При этом в случае добавления к бензину спиртов испарение спирто-бензиновой смеси происходит с положительным отклонением от закона Рауля – вследствие азеотропного характера испарения. В результате ДНП смеси летнего бензина и 5% метанола увеличивается и соответствует требованиям к зимнему бензину. Изменение давления насыщенных паров бензина при добавлении в него этанола невелико, а при добавлении МТБЭ имеет тенденцию к незначительному снижению.

Увеличение ДНП бензина при введении в его состав спиртов, особенно метанола, способствует повышению склонности бензина к образованию паровых пробок в системе питания автомобиля, что снижает надежность системы при эксплуатации автомобильной техники в летнее время.

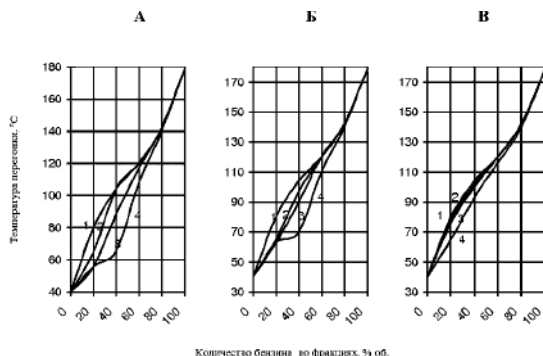


Рис. 2.13. Влияние добавки оксигенатов (А – метанол, Б – этанол, В – МТБЭ) на изменение фракционного состава бензина.

Кривые по содержанию оксигенатов в бензине, % мас.:

1–0%; 2–5%; 3–10%; 4–15%.

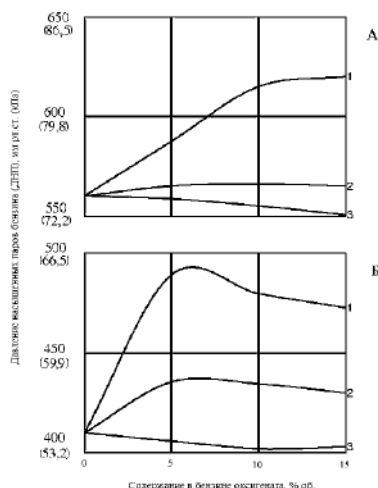


Рис. 2.14. Влияние содержания оксигенатов в бензине на изменение давления насыщенных паров зимнего (А) и летнего (Б) бензинов.

Кривые: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – МТБЭ

Изобутанол способствует заметному понижению давления насыщенных паров метанолсодержащего бензина и как бы нейтрализации отрицательного влияния метанола (рис. 2.15).

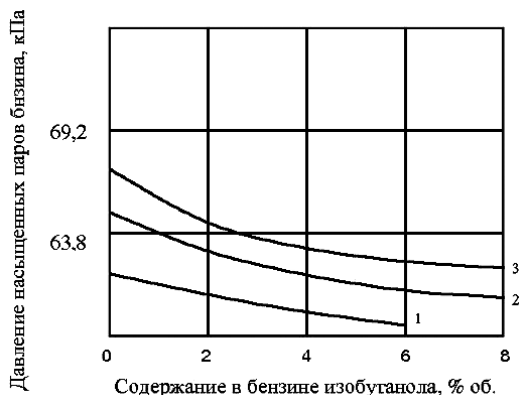


Рис. 2.15. Влияние добавки изобутанола на давление насыщенных паров метанолсодержащего бензина.

Содержание метанола в бензине: 1 — 5% об., 2 — 10% об., 3 — 15% об.

Спиртосодержащие бензины активно растворяют смолистые отложения и загрязнения, образующиеся на внутренних поверхностях технических средств нефтепродуктообеспечения. В результате хранения и транспортирования таких бензинов в них происходит быстрое увеличение концентрации фактических смол и механических примесей, что создает дополнительные трудности при заправке техники и повышает склонность бензина к образованию отложений во впускной системе бензинового двигателя. Поэтому при проведении товарно-транспортных операций с партиями спиртосодержащих бензинов необходимо обеспечивать повышенные требования к чистоте и техническому состоянию средств хранения, транспортирования и заправки, а также предъявлять более высокие требования к их обслуживанию и регламентным работам, например, организации ежедневного слива отстоя из всех емкостей, залитых бензином со спиртом.

Учитывая отрицательное влияние спиртовых добавок на ряд эксплуатационных свойств бензинов, особенно ухудшение совместимости таких бензинов с конструкционными материалами систем питания автомобилей, далеко не все автомобилестроительные

компаниям рекомендуют применение спиртосодержащих бензинов в автомобилях своего производства. Практически все основные мировые автопроизводители не рекомендуют использование бензина с добавками метанола, а содержание этанола и МТБЭ в бензине регламентируют в концентрациях не более 10% и 15% соответственно. В противном случае автопроизводитель снимает с себя все гарантийные обязательства (включая гарантийное техническое обслуживание) на проданный автомобиль.

Таким образом, в вопросах борьбы за экологически чистый автомобиль и экономию нефти нефтепереработчики и топливopоизводители пока не находят полного взаимопонимания с автомобилестроителями по ряду технических вопросов. Учитывая эти противоречия, ЕС (EN 590) с 1995 г. рекомендует содержание в автобензинах оксигенатов не более 2,8% мас. кислорода, что соответствует 3% метанола, 10% этанола и 15% МТБЭ.

В России из всех оксигенатов в составе товарных бензинов достаточно широко используется только МТБЭ. Несмотря на значительные мощности отечественного гидролизного производства этанола (более 250 тыс. т в год) и метанола (около 3 млн. т в год), а также большие масштабы проведенных в России исследований и испытаний спиртосодержащих бензинов, их производство пока не организовано, хотя подготовлена вся необходимая нормативная база. С 2002 г. вступил в силу стандарт ГОСТ Р 51866 «Топлива моторные. Бензины неэтилированные», в котором регламентировано содержание в бензине широкого ассортимента оксигенатов. Кроме того, в России действует ГОСТ Р 52201-2004 «Этанольное моторное топливо для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием. Бензолы. Общие технические требования».

Очевидно, что для развития производства и применения бензинов с добавками спиртов необходимы законодательные меры и гибкая политика финансовых преференций, подтверждающая стремление государства к уменьшению вредного воздействия автотранспорта на здоровье людей, в том числе путем использования компонентов из возобновляемого растительного сырья.

Практические решения для стимулирования в нашей стране производства спиртов в целом пока отсутствуют, очевидно, по при-

чине возникших за последний период в США и странах Евросоюза больших проблем, связанных с ростом цен на кукурузу и пшеницу.

Таким образом, введение в автомобильные бензины оксигенатов повышает их детонационную стойкость, так как при увеличении концентрации кислорода в топливе снижается теплота сгорания топливовоздушной смеси, происходит более быстрый отвод тепла из камеры сгорания, и в результате понижается максимальная температура горения. Это дает возможность увеличить степень сжатия топливовоздушной смеси и тем самым повысить КПД автомобильного двигателя.

В то же время оксигенаты (особенно спирты) имеют проблемы с фазовой стабильностью в смеси с бензинами. Эти смеси обладают коррозионной агрессивностью. Оксигенаты в количестве 5–15% мас. изменяют фракционный состав бензина, его давление насыщенных паров. Но эти недостатки не являются препятствием для широкого использования оксигенатов, особенно биоэтанола и МТБЭ. Поэтому рассмотрим более подробно свойства наиболее востребованных оксигенатов. Начнем со спиртов.

### 2.3.1. СПИРТОВЫЕ ДОБАВКИ К БЕНЗИНУ

Как уже отмечалось (рис. 2.11), к спиртовым добавкам относятся этанол, метанол, изопропанол и бутанолы. Наиболее популярная спиртовая добавка – этанол.

#### 2.3.1.1. Этиловый спирт

Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт, часто просто «спирт») –  $C_2H_5OH$  – второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов. Легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость с характерным запахом, обладает наркотическим действием; служит действующим компонентом алкогольных напитков.

Этанол в чистом виде впервые был получен в XIII веке из продуктов брожения пищевого растительного сырья с помощью разработанных средневековыми алхимиками методов перегонки и ректификации жидких веществ. В дальнейшем этанол, как сильнейший растворитель, оказал значительное влияние на развитие химической и других отраслей промышленности, получил широкое применение в качестве горючего для двигателей ракетно-космической техники и для автомобильного транспорта. В настоящее время мировое производство этанола превышает 80 млн. т в год и продолжает возрастать.

По способу промышленного получения этанол подразделяют на синтетический, гидролизный и пищевой. Синтетический этанол в основном вырабатывают методом сернокислотной или прямой гидратации этилена, образующегося при переработке нефти термокаталитическими процессами. Гидролизный и пищевой этанол получают ферментативным гидролизом углеводов, соответственно непищевого и пищевого растительного сырья.

Товарный этанол содержит от 4 до 12% об. воды, до 0,45% об. смеси низших и высших спиртов (метанол, пропанол, изобутанол и др.), до 0,05% об. альдегидов, а также до 0,05% об. кислот и эфиров.

В зависимости от содержания в этаноле воды и указанных примесей, концентрация которых определяется степенью его ректификации, товарный этанол подразделяется на разные марки, требования к составу которых регламентированы отдельными стандартами. Например, в России вырабатывается этиловый спирт технического, этиловый спирт из пищевого сырья, спирт-сырец и др.

Наиболее экономичным является производство синтетического спирта из этилена, получаемого пиролизом бензина и углеводородных газов. Цена такого этилового спирта зависит от цены нефти и не может считаться топливом, альтернативным нефтяному. Наиболее распространенным является пищевой этанол, производство которого основано на быстро возобновляемом крахмалсодержащем растительном сырье (табл. 2.6). В то же время быстрый рост цен на растительное сырье, которое используется для приготовления продуктов питания, заставляет совершенствовать производство гидролизного спирта из отходов переработки древесины.

Из данных табл. 2.6 следует, что различные виды растительных культур, из которых получают топливный этанол, сильно различаются урожайностью. Для каждого вида культуры урожайность, в зависимости от географических и климатических условий, может изменяться в два и более раза. В результате выход топливного этанола при переработке растительного сырья в различных регионах колеблется в значительных пределах – от 300 до 11050 л/га.

Наиболее массовым растительным сырьем сегодня являются кукуруза (в США) и сахарный тростник (в Бразилии). При этом биоэтанол может быть как добавкой к бензину (до 10–15% об.), так и основным топливом с добавкой к нему бензина (до 5–15% об.). В США и Бразилии производят более 85% мирового биоэтанола.

**Таблица 2.6.**

Растительное сырье и показатели производства топливного этанола

Сырье	Урожай, т/га	Этанол, л/т сырья	Этанол, л/га
Маниока	10–65	170	1700–11050
Фуражная свекла	50–105	90	4500–9350
Сладкий картофель	8–50	167	1336–8350
Сахарный тростник	50–90	80	3500–8100
Сладкое сорго	45–80	70	2750–6400
Сахарная свекла	15–50	90	1350–4500
Виноград	10–25	130	1300–3250
Ирландский картофель	10–25	110	1110–2750
Рис	2,5–5,0	430	1075–2150
Кукуруза	1,7–5,4	360	600–1940
Сорго	1,0–3,7	350	350–1300
Пшеница	1,0–2,1	340	510–710
Ячмень	1,2–2,5	250	300–630



Топливный биоэтанол можно получить из сухого и сырого помола зерна.

На рис. 2.16 представлены схемы этих технологий при производстве топливного этанола. По схеме сухого помола зерно или биомасса после очистки поступают в мельницу, которая дробит их в тонкий порошок. Далее тонкоизмельченный материал смешивается с водой и ферментом амилазой и поступает в котлы, где крахмал разжижается при температуре 95–150°C. Значение  $pH = 7$  поддерживается благодаря добавлению серной кислоты или гидроксида натрия.

Далее идет процесс осахаривания. Смесь, взятая из котлов, охлаждается, и в нее добавляется фермент  $\beta$ -амилаза для превращения молекул крахмала в ферментные сахараиды (декстрозы). Чтобы вызвать брожение и превращение сахараидов в этанол и диоксид углерода, добавляют дрожжи. Бродильную смесь пропускают через несколько аппаратов до ее полного сбраживания и затем сливают из бака. Ферментация осуществляется при наличии примерно 25–33 % твердого вещества. Ферментированное сырье перекачивается в систему дистилляции для удаления твердых частиц и воды. Забродившая смесь, которая называется брагой и содержит около 10% спирта, подается в колонну ферментированного сырья. Сверху этой колонны этанол и вода в виде пара удаляются вместе с диоксидом углерода и подаются в нижнюю часть колонны ректификации, которая работает при нормальном давлении и выдает в качестве продукта этанол с концентрацией до 91–92% мас. Для снижения содержания этанола в отработанной воде колонна дистилляции работает в сочетании с отдельной отпарной колонной. Затем спирт пропускается через систему дегидратации, чтобы удалить оставшуюся воду. На большинстве предприятий для поглощения последнего остатка воды в этаноле используют молекулярные сита.

После удаления этанола из ферментированного сырья осадок перекачивается из колонны в ряд центрифуг для удаления воды. Осушенный осадок называется бардой и представляет собой богатую питательную добавку в корм домашнего скота.

Охлажденный этанол из дегидрататора поступает в бак хранения этанола. Этанол, который в дальнейшем используется в ка-

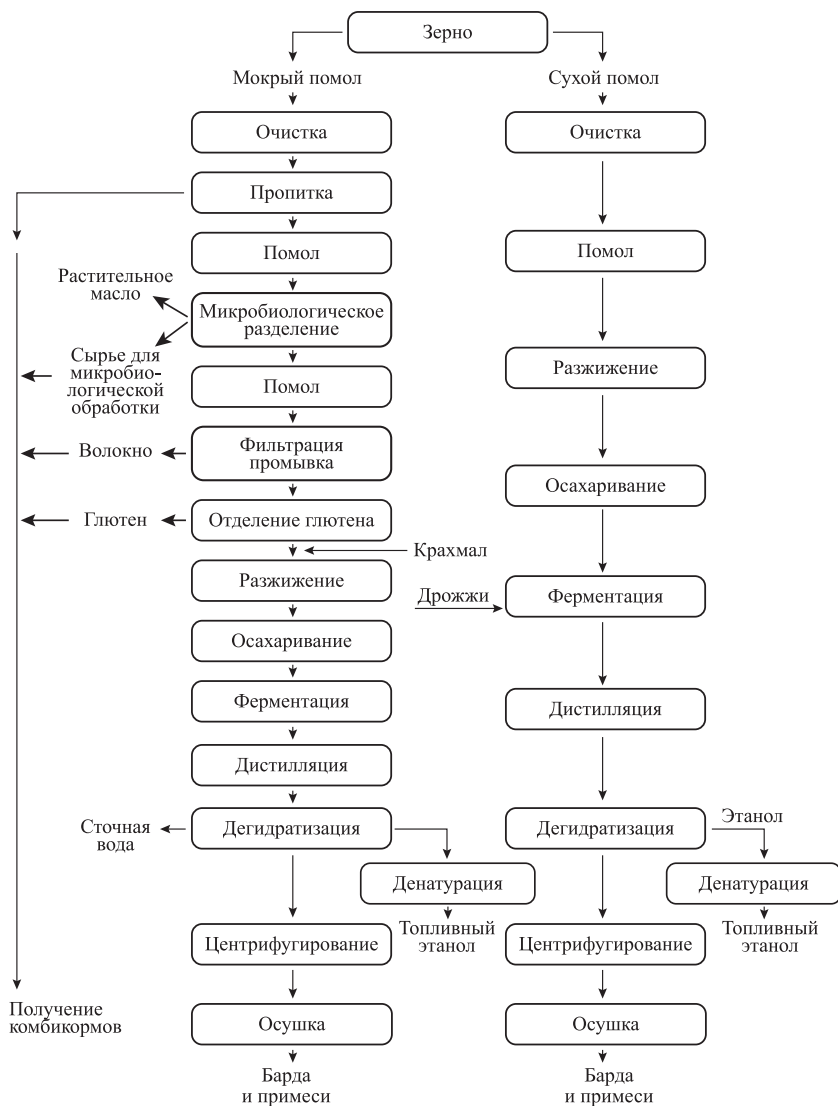


Рис. 2.16. Схемы производства топливного этанола при помощи сырого и сухого помола зерна

честве топлива, денатурируется добавлением в него до 5% мас. веществ, которые делают спирт непригодным для употребления в пищевых целях. В России в перечень денатурирующих веществ входят бензин, керосин, кротоновый альдегид и битрекс.

При сыром помоле зерна биомасса после очистки и измельчения подвергается термической пропитке в водном растворе диоксида серы в течение 24–48 ч для того, чтобы освободить зародыш, волокно и шелуху.

Затем зародыш извлекается из ядра; его используют при изготовлении растительного масла. Оставшаяся зародышевая мука добавляется к шелухе и волокнам для получения кукурузной мезги (кукурузного глютенowego корма). Доли зерновых ядер с высоким содержанием белковых веществ, называемых глютеном, отделяются и образуют кукурузную глютеную муку, которая используется в кормлении животных. При сыром помоле в процессе брожения участвует только крахмал – в отличие от метода сухого помола, когда сбраживается вся смесь.

Реализация комплексного подхода к переработке зерна, т.е. получение побочных продуктов из зерна и продуктов его переработки: глютен (клейковина), крахмал или глюкоза, хлебопекарные сублимированные дрожжи или кормовые дрожжи,  $\text{CO}_2$ , метан, бензол, толуол, ксилол, эфиры фталевых кислот, этиленгликоль и каротин, глицерин, уксус из эфиральдегидной фракции, ЭТБЭ в виде добавки к бензину – дает существенный экономический эффект, поскольку стоимость некоторых побочных продуктов иногда превышает стоимость основного, а затраты на производство можно переводить с одного продукта на другой, тем самым снижая себестоимость производства основного продукта (этанола).

Гидролизный этанол получают из целлюлозы (рис. 2.17).

Стоимость целлюлозы, полученной из отходов и остатков древесины, гораздо ниже сельскохозяйственных культур. Из целлюлозы можно получить этанол путем первичного превращения ее в сахара и последующего обычного брожения. Известны два способа превращения целлюлозы: кислотный и ферментативный гидролиз. Ферментативный гидролиз как бы дополняет кислотный.



Рис. 2.17. Схема производства топливного (гидролизного) этанола из целлюлозы ферментативным гидролизом

Технология кислотного гидролиза основана на применении разбавленной серной кислоты (1%-й) при высоких температуре и давлении для освобождения целлюлозы от других компонентов биомассы, например, лигнина, с получением моносахаридов.

Одной из проблем, связанных с проведением процесса гидролиза разбавленной кислотой, является то, что данный процесс не заканчивается образованием сахаридов. Вступая в дальнейшие реакции, сахариды распадаются на соединения меньшего размера, такие, как фурфуролы, которые не только не могут использоваться в качестве исходного материала при производстве этанола, но и фактически ингибируют последующий процесс расщепления. Путем применения технологии кислотного гидролиза вырабатывается около 50% сахара.

Данный процесс позволяет получить 190–230 л этанола из 1 т абсолютно сухого исходного сырья.

Для использования в качестве бензиновой добавки гидролизный этанол представляется более перспективным, чем биоэтанол, получаемый из сельскохозяйственных культур, так как применение в производстве биоэтанола последних вызвало резкое подорожание, например, кукурузы – продукта питания первой категории, необходимого для населения.

Одним из самых спорных вопросов, связанных с производством биоэтанола, является получение полезной энергии.

Исследования показали, что средний прирост полезной энергии в производстве этанола в промышленности по сравнению с затратами энергии на его изготовление составляет 1,38:1. Максимальный прирост полезной энергии, который наблюдался в промышленном производстве, составил 2,09:1. При максимальном использовании самых лучших технологий на практике прирост полезной энергии мог бы составлять 2,51:1. Другими словами, производство этанола сделает возможным увеличение энергоресурсов более чем в два раза по сравнению с затратами на его производство.

Способность этанола гореть с выделением большого количества тепла обратила на себя внимание двигателестроителей еще на заре создания автомобильных двигателей внутреннего сгорания. В начале XX века стремительно растущий автомобильный парк испытывал дефицит в нефтяном бензине, и этанол рассматривался как дополнительный топливный источник.

Первые испытания этанола в качестве горючего для карбюраторных автомобильных двигателей показали его неудовлетворительные пусковые свойства вследствие относительно высокой температуры кипения, равной  $78^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с бензином, легкие фракции которого начинают испаряться при температуре  $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$ .

Высокое значение скрытой теплоты испарения этанола, равное  $900\text{ кДж/кг}$  (для бензина –  $300\text{ кДж/кг}$ ), не позволяет достигать при сгорании спирто-воздушной смеси в цилиндрах двигателя температур сгорания бензино-воздушной смеси, что снижает КПД двигателя. Однако высокая детонационная стойкость этанола (106–108 единиц ОЧИ) обеспечивает ему значительное преимущество перед бензином в направлениях повышения мощности бензинового двигателя и снижения удельного расхода топлива. При этом значительно более низкая по сравнению с бензином теплота сгорания этанола ( $42500\text{ кДж/кг}$  и  $26900\text{ кДж/кг}$  соответственно) определяет его относительно высокий эксплуатационный расход при применении в качестве топлива в двигателе по сравнению с бензином.

Кроме того, бензин с содержанием этанола более 20% характеризуется повышенной (по сравнению с нефтяным бензином) коррозионной агрессивностью – и несовместим с отдельными неметаллическими материалами, используемыми в конструкциях систем питания автомобилей и технических средств нефтепродуктообеспечения.

Учитывая такой неоднозначный характер влияния добавок этанола на эксплуатационные свойства бензина, применение этанола в качестве энергоносителя для бензиновых двигателей до настоящего времени развивается в двух направлениях, определяемых для разных стран факторами технического, сырьевого и экономического характера. Это использование чистого, так называемого топливного этанола и применение смесей этанола с бензином в различных соотношениях.

Датой начала этого своеобразного соревнования можно назвать 1902 г., в котором на международном конкурсе в Париже было продемонстрировано более семидесяти моделей карбюраторных двигателей, часть которых работала на чистом этаноле, а часть – на его смесях с бензином. В 1906 г. Парижское автобусное общество эксплуатировало городские автобусы на смеси бензина и этанола в равных долях, которая была дешевле бензина и менее пожароопасна. Этаноло-бензиновые смеси стали широко использоваться в качестве автомобильного топлива в Германии.

В последующие годы работы по внедрению на автотранспорте этаноло-бензиновых топлив постоянно расширялись, и – если в начальный период они проводились, в основном, с целью повышения мощности двигателей, то в дальнейшем, в 70-х годах прошлого века, приобрели большое значение для экономии ограниченных и невозобновляемых нефтяных ресурсов, а также снижения отрицательного воздействия ОГ двигателей на окружающую среду. Результаты испытаний автомобилей на бензинах, содержащих 25% этанола, показали, что при этом практически в два раза снижается концентрация в ОГ экологически опасных оксидов углерода, азота и несгоревших углеводородов.

В среднем этанол в бензин добавляют не более 5% мас., только в Бразилии и США – 10 и более % мас.

До 10% мас. включительно топливная смесь не требует каких-либо изменений в системе дозаправки или конструкции автомобиля. Этанол также может быть использован в смеси с бензином в концентрации 85% об. в автомобилях, имеющих небольшую модификацию. Эти автомобили, называемые «автомобилями с универсальным потреблением топлива» (*flexible-fuel vehicles*), уже имеются в массовом производстве, и они стоят не дороже автомобилей, работающих только на бензине. И наконец, этанол может быть также использован для получения ЭТБЭ, который также обеспечивает значительное уменьшение уровня вредных веществ в выхлопных газах.

Этанол – превосходное очищающее средство: в новых автомобилях он позволяет поддерживать чистоту двигателя. В более старых автомобилях под действием этанола отслаиваются загрязняющие вещества и остатки, осаждающиеся в системе подачи топлива. Иногда они могут накапливаться в топливном фильтре, и их удаляют просто путем замены фильтра.

Этанол адсорбирует воду, в результате чего водный конденсат, образовавшийся в системе подачи топлива, поглощается спиртом, не имея возможности скапливаться и замерзать. Благодаря тому, что этаноловые смеси содержат как минимум 5–10% этанола, при эксплуатации нет необходимости в добавке антифриза в бензопровод в зимний период.

Наибольшее применение в качестве топлива нашел абсолютированный этанол, содержащий не менее 99,5% основного вещества. Задача обезвоживания этилового спирта решается ректификацией: азеотропной, экстрактивной, солевой и вакуумной, а также способами разделения, сочетающими ректификацию с расслаиванием, адсорбцией, мембранным разделением. Абсолютированный этанол может быть получен методом ректификации при пониженном давлении. Все большее значение приобретает процесс первапорации (испарения через мембрану), основанный на различии в скоростях проникновения компонентов через полимерный материал.

Основным недостатком этанола-бензиновых топлив является фазовая нестабильность, обусловленная наличием в них

небольших количеств воды и, как следствие, ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Как уже отмечалось ранее, стабилизаторы помогают устранить возникающие трудности.

Для обеспечения стабильности бензинов со спиртами при производстве, хранении и применении необходимо предотвращать попадание в них воды. Также рекомендуется вводить спирт в бензин непосредственно перед заправкой автомобиля.

В качестве стабилизаторов этанола-бензиновых смесей предлагается использовать алифатические спирты  $C_3 - C_{12}$  нормального и разветвленного строения, фенолы, алкилацетаты, простые и сложные эфиры и их металлоорганические производные, кетоны, амины, ПАВ, а также гликоли и их эфиры, альдегиды, кетали, ацетали, алкилкарбонаты, карбоновые кислоты и смеси указанных соединений. Хорошими и при этом дешевыми стабилизаторами являются сивушные масла, обеспечивающие гомогенность топлива при температуре выше  $-25^{\circ}\text{C}$ .

В настоящее время разработаны жесткие требования к химическому составу топливного этанола (табл. 2.7), отличающиеся от требований к пищевому и техническому этанолу, что обеспечивает уменьшение склонности этанола в составе бензина к образованию отложений на деталях впускной системы бензинового двигателя, а также отсутствие вредных продуктов сгорания этанола, например, ацетальдегида, в составе ОГ двигателя. Из данных табл. 2.8 также следует, что крепость топливного этанола во всех странах (кроме США) выше по сравнению с пищевым и техническим спиртом (98,7–99,8% об. и 92,5–96,2% об., соответственно), что свидетельствует о необходимости абсолютирования (обезвоживания) топливного этанола на конечной стадии его получения методами азеотропной ректификации, адсорбции на молекулярных ситах, ректификации под вакуумом и др.

Следует отметить, что в разных странах требования к составу топливного этанола различаются как перечнем контролируемых показателей, так и нормами на них (табл. 2.8).

Несмотря на все эксплуатационные недостатки спиртосодержащих бензинов, устранение которых путем использования присадок и модернизации систем питания автомобилей требует



дополнительных затрат, бензины с различным содержанием спиртов (в основном биоэтанола), а в ряде стран, спирты с добавкой бензина, применяются все в больших масштабах. При этом решаются две задачи: сокращение расхода нефти (при производстве бензина), цена которой постоянно возрастает, а также значительное снижение вредных выбросов автомобильным транспортом.

**Таблица 2.7.**

Требования к качеству топливного этанола (ASTM D 5798)

Наименование показателя	Класс летучести		
	1	2	3
Содержание этанола и высших спиртов, % об., не менее	79	74	70
Содержание углеводов, % об.	17–21	17–26	17–30
Давление насыщенных паров при 380 С, кПа	38–59	48–65	66–83
Содержание фосфора, мг/л, не более	0,3	0,3	0,4
Содержание серы, мг/л, не более	210	260	300
Содержание метанола, % об., не более	-	0,5	-
Содержание высших спиртов C3 – C8, % об., не более	-	2,0	-
Содержание воды, % масс., не более	-	2,0	-
Кислотность, мг уксусной кислоты/кг, не более	-	50,0	-
Содержание неорганических хлоридов, мг/кг, не более	-	1,0	-
Содержание смол, вымываемых растворителем, мг/100 мл, не более	-	5,0	-
Содержание смол, невымываемых растворителем, мг/100 мл, не более	-	20,0	-
Содержание меди, мг/100 мл, не более	-	0,07	-
Внешний вид	Продукт должен быть светлым, прозрачным, без видимых включений		

**Таблица 2.8.**

Технические требования к качеству топливного этанола в различных странах

Показатель					
	Бразилия	Канада	США	Германия	Польша
Содержание этанола, % об., не менее	99,3	98,7	92,1	99,8	99,6
Содержание метанола, % об., не более	-	-	0,5	-	-
Содержание воды, % об., не более	-	0,1 (мас)	1,0	-	0,4
Концентрация кислот в пересчете на уксусную, г/л, не более	0,03	0,03	0,07	-	0,03
Сухой остаток, г/л, не более	-	-	0,05	-	0,02
Концентрация меди, мг/кг, не более	0,07	0,10	0,10	-	0,10
Концентрация хлоридов, мг/кг, не более	-	10,0	5,0	-	40,0
Концентрация си- вучного масла в пересчете на амиловый спирт, г/л безводного этанола, не более	-	-	-	0,004	0,2
Концентрация эфиров в пересчете на этилацетат, г/л безводного этанола, не более	-	-	-	0,002	0,2
Денатурирующие вещества, % об.	3	1	2,0 – 4,8	-	-

Для решения этих задач в разных странах системой льготных кредитов, низких налогов, акцизов, а также различными законодательными и нормативными мерами создаются благоприятные условия для увеличения производства бензинов с биоэтанолом.

Темпы развития этого направления зависят от большого числа факторов экономического, технического, экологического и законодательного характера, весомость которых для разных стран и регионов различна. Например, в разных штатах США применяют шесть марок бензинов, различающихся составом и содержанием биоэтанола (рис. 2.18).

Особенно энергично окисгенаты стали повсеместно внедряться в состав автобензинов в 80-х годах прошлого века в связи с катастрофическим ухудшением экологической обстановки в густонаселенных районах и городах развитых стран, а также из-за периодически возникающих региональных нефтяных кризисов, приводящих к росту цены на нефть.

Увеличивается производство автомобильных бензинов, содержащих 5, 10, 15 и 22% этанола, в США, Бразилии, Швеции, Франции, Голландии, Канаде и Колумбии. В продажу поступают смеси биоэтанола с бензином марок E-85 (85% этанола), E-95 (95% этанола) и E-100 (чистый этанол). Для применения таких топлив выпускаются автомобили с модернизированной системой питания.

В Бразилии 40% автомобильного парка эксплуатируется на чистом этаноле, 60% парка – на бензине с 22% абсолютированного этилового спирта.

По выпуску этанола, как добавки к бензинам, первое место в мире уверенно занимает США, и затем Бразилия. Остальные страны им в этом значительно уступают. Ниже в табл. 2.9 приведены данные по производству и потреблению этанола в ряде стран мира в 2010 году (млрд. галлонов).

**Таблица 2.9.**

Производство и потребление этанола в мире

Страна	Производство	Потребление
США	13084	12803
Бразилия	7228	6599
Страны ЕС	1,17	1,337
Китай	0,578	0,497
Индия	0,379	0,483

Страна	Производство	Потребление
Канада	0,359	0,480

В целом в мире насчитывается около 580 предприятий по выпуску этанола общей мощностью 80 млн. т. год. Стоимость биоэтанола в Европе и США – в среднем 0,7–0,9 долларов за литр; бензина в США – 1,0, а в Европе – 2,2 доллара за литр.

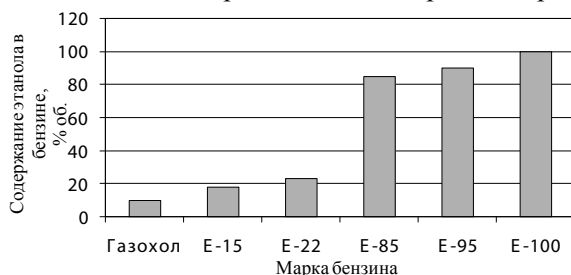


Рис. 2.18. Содержание этанола в бензинах различных марок, выпускаемых в США

Ниже приведены названия этанолобензиновых смесей и концентрации в них этанола.

№	Название	Концентрация этанола в бензине, % масс.
1	Газохол	5, 10
2	E-10, E-15, E-22, E-85, E-95	10, 15, 22, 85, 95
3	E-100 (топливный этанол)	100
4	ВКД	Не более 6,0
5	Этанол (добавка в бензин)	100
6	ОДЭ (8–16% N-метиланилина)	84–92
7	ВКДЭ (гидрохол*)	70–80

\*Кроме этилового спирта содержит 7–8% N-метиланилина, 0,08% диэтилфталата и 15–20% СТЭ-1

Повышение экономичности двигателей внутреннего сгорания с искровым воспламенением происходит за счет увеличения их степени сжатия и использования технологий прямого впрыска и турбонаддува. Внедрение указанных технологий вызывает необходимость ужесточения требований к детонационной стойкости автомобильного бензина.

Для производства бензинов с высокой детонационной стойкостью применяются октаноповышающие кислородсодержащие компоненты (оксигенаты), среди которых наиболее распространен биоэтанол – в 2018 году в мире его было произведено 80 млн тонн. Жизненный цикл получения биоэтанола из возобновляемой растительной биомассы сопровождается снижением количества  $\text{CO}_2$  в атмосфере, а процесс его сгорания в двигателе – уменьшением содержания вредных веществ ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}$ ) в отработавших газах по сравнению с нефтяным бензином. Таким образом, биоэтанол относится к экологически чистым высокооктановым компонентам бензина.

Основной объем потребляемого в мире биоэтанола используется в виде добавки до 5–10% об. (топлива E-5-E-10) в бензин, применяемый в автомобилях с бензиновыми двигателями без модификаций. Также он используется для выпуска топлива E85 (50–85% об.). Недостатком первого варианта, особенно для России, является фазовая нестабильность топлив E5–E10 при отрицательных температурах, а второго – необходимость специальной модификации автомобилей для работы на топливе E85.

Перспективным направлением является разработка среднеэтанольного топлива с содержанием этилового спирта 20–40% (топлива E-30), которое лишено проблемы фазовой нестабильности и потенциально может применяться на автомобильной технике без модификаций. При этом, благодаря высокой антидетонационной эффективности этанола, топливо E-30 может быть получено на основе низкооктановых фракций, что существенно улучшает экономику производства такого топлива.

В связи с этим актуальной задачей являются разработка биоэтанольного топлива E-30 на основе дешёвых низкооктановых углеводородных фракций и исследование его физико-химических и эксплуатационных характеристик с целью оценки возможности его применения на современной автомобильной технике.

Во всем мире уже давно ведутся поиск и использование альтернативных источников энергии. В транспортном секторе значительная роль принадлежит биотопливу или биокомпонентам традиционных топлив, получаемым из возобновляемой биомассы. Среди различных видов биотоплива 90% потребления приходится

на биоэтанол (этиловый спирт, произведенный путем переработки пищевого растительного сырья), который в больших объемах используется в качестве оксигената – кислородсодержащего высокооктанового компонента топлив. В 2016 году было произведено около 80 млн тонн топливного биоэтанола (рис. 2.19).

**Таблица 2.10.**

Максимальная концентрация биоэтанола в бензине по данным на 2016 г.

Страна/Регион	Максимальная концентрация этанола в стандартном бензине, %
Аргентина	5
Австралия	4
Бразилия	20–27
Канада	5–8,5
Китай (9 провинций)	10
Колумбия	8–10
Коста-Рика	7
Страны ЕС	5–10
Индия	5–10 (20)
Индонезия	3–5
Филиппины	10
Таиланд	20
Ямайка	10
Кения	10
Парагвай	25–27,5
Перу	7,8
США	10–15
Украина	7
Россия	5

Как видно из таблицы 2.10, максимально возможные концентрации спирта в бензинах разнятся, при том что существенных

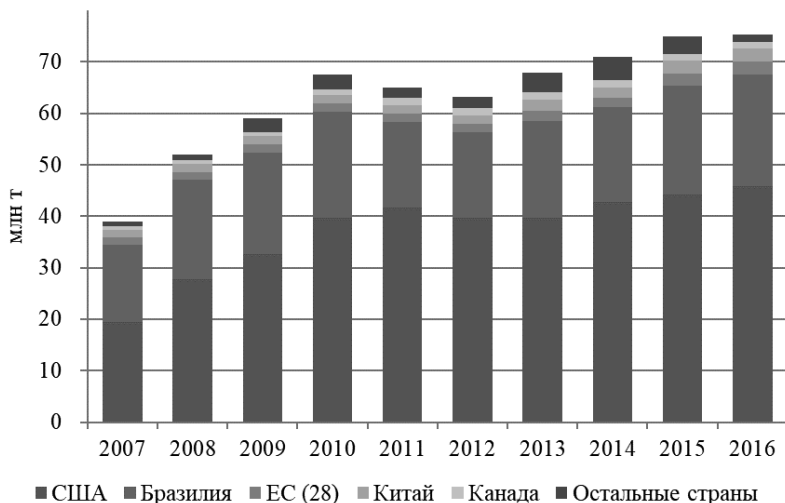


Рис. 2.19. Мировое производство биоэтанола

различий в автомобильной технике представленных стран нет, поэтому такое разделение носит больше формальный характер.

Основной объем мирового потребления биоэтанола (около 48 млн т/год) приходится на США – по состоянию на 2017 год биоэтанол там занимает 0,07% от общего количества используемого автомобильного бензина.

По данным Ассоциации по возобновляемым видам топлива, более 95% потребляемого в США бензина приходится на E-10 [6]. Однако в США официально разрешен к производству и применению (для автомобилей не старше 2001 года выпуска) бензин, содержащий до 15% об. биоэтанола (E-15), который продается на территории 29 штатов на более чем 1200 АЗС [7]

### 2.3.1.2. Метанол

Метанол (метилловый спирт) –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , простейший одноатомный спирт, бесцветная ядовитая жидкость. Физико-химические свойства приведены в табл. 2.5.

Несмотря на высокую ядовитость метанола и его паров, ПДК которых составляет 5 мг на м<sup>3</sup> воздуха, этот продукт каталитической конверсии углеводов каменного угля или природного газа с водяным паром может применяться в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Смертельная доза метанола при употреблении внутрь – 30 г и более, но тяжелое отравление со слепотой может быть уже при 5–10 г.

Метанол – один из важнейших продуктов химической промышленности, и поэтому характеризуется большим объемом мирового производства и является сырьем для получения многих продуктов органического синтеза, в том числе метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Оптимальная добавка метанола, рекомендуемая к применению в автомобилях с двигателем обычной конструкции, – до 3%; при таких концентрациях бензино-спиртовая смесь характеризуется удовлетворительными эксплуатационными свойствами и дает заметный экономический эффект. Добавка метанола к бензину снижает теплоту сгорания топлива и стехиометрический коэффициент при незначительных изменениях теплоты сгорания топливовоздушной смеси. Вследствие изменения стехиометрических характеристик использование 15%-й добавки метанола (смесь М-15) в стандартной системе питания ведет к обеднению топливовоздушной смеси примерно на 7%. В то же время при введении метанола повышается октановое число топлива (в среднем на 3–8 единиц для 15%-й добавки), что позволяет компенсировать ухудшение энергетических показателей за счет повышения степени сжатия. Одновременно метанол улучшает процесс сгорания топлива благодаря образованию радикалов, активизирующих цепные реакции окисления. Исследования горения бензино-метанольных смесей в одноцилиндровых двигателях со стандартной и послойной системами смесеобразования показали, что добавка метанола сокращает период задержки воспламенения и продолжительность сгорания топлива. При этом теплоотвод из зоны реакции снижается, а предел обеднения смеси расширяется и становится максимальным для чистого метанола.



Конструктивные особенности автомобильных двигателей, работающих на метаноле, достаточно известны и отработаны.

Первое широко распространенное метаноловое топливо — это бензин М-85 (смесь 85% метанола и 15% бензина). Чистый метанол создает проблемы при холодном пуске двигателя, поэтому добавляется 15% бензина для повышения летучести топлива и легкости пуска. Топливо М-85 имеет октановое число 100. Высокое октановое число обеспечивает плавное сгорание при более высокой степени сжатия, чем в карбюраторных двигателях (без детонационных ударов). Более высокая степень сжатия позволяет эффективно изменить конструкцию двигателя, в которой можно оптимизировать расход энергии. Неслучайно в течение ряда лет на гоночных автомобилях применяется чистый метанол. Метанол обеспечивает также более высокую скорость распространения фронта пламени, чем бензин, что повышает оборотность двигателя и улучшает его эффективность.

Особенности эксплуатационных свойств метанола проявляются и при его использовании в смеси с бензином. Возрастают, например, эффективный КПД двигателя и его мощность, однако топливная экономичность при этом ухудшается.

Для холодного запуска двигателя при высоком содержании метанола в топливной смеси или при пониженных температурах используют электроподогрев воздуха или топливовоздушной смеси, частичную рециркуляцию горячих отработанных газов, добавки к топливу летучих компонентов и другие меры.

Добавки метанола к бензину в целом способствуют улучшению экологических характеристик отработанных газов автомобиля.

Кроме того, несколько компаний развивают технологию изготовления автомобилей с топливными батареями, работающими на метаноле. Многие эксперты полагают, что метанол будет наилучшим топливом для транспортных средств с топливными батареями, так как его простая химическая структура упрощает их конструкцию.

Одной из наиболее серьезных проблем так же, как у этанола, затрудняющих применение добавок метанола, является низкая стабильность бензино-метанольных смесей и особенно чувствительность их к воде.

Склонность к расслоению усиливается с понижением температуры, увеличением концентрации воды и уменьшением содержания ароматических соединений в бензине. Например, при повышении содержания воды в топливной смеси от 0,2 до 1,0% об. температура расслаивания повышается от -20 до +10°C, т. е. такая смесь практически непригодна для эксплуатации.

Стабилизаторы используют те же – пропанол, изoproпанол, изобутанол и другие спирты. Добавка 1% изoproпанола снижает температуру расслоения почти на 10°C, а добавка 25% сохраняет стабильность смесей М-15 даже с низким содержанием ароматических соединений в бензине практически до -40°C в широком диапазоне содержания воды.

Процесс сухой перегонки древесины долгое время оставался, пожалуй, единственным способом производства метанола (отсюда его название – «древесный спирт»). Сейчас он полностью вытеснен каталитическим синтезом из оксида углерода и водорода.

Получение метанола из синтез-газа впервые было осуществлено в Германии в 1923 г. фирмой BASF. Тогда процесс проводился под давлением 10–35 МПа на оксидных цинк-хромовых катализаторах в интервале температур 320–400°C. Мощность первой промышленной установки не превышала 20 т в сутки.

До 1960-х годов метанол синтезировали только на цинк-хромовом катализаторе при температуре 300–400°C и давлении 25–40 МПа. Впоследствии распространение получил синтез метанола на медьсодержащих катализаторах (медь-цинк-алюмохромовом, медь-цинк-алюминиевом или других) при 200–300 °C и давлении 4–15 МПа.

Современный промышленный метод получения метанола – каталитический синтез из оксида углерода (II) (CO) и водорода (H<sub>2</sub>) по следующей схеме:



Остальные технологии (перегонка каменного угля, торфа, щепы и другого сырья) обходятся примерно в 2 раза дороже и имеют второстепенное значение.

Современная технологическая схема получения метилового спирта из природного газа включает в себя следующие основные стадии (рис. 2.20):

- очистку природного газа от соединений серы путем гидрирования их до сероводорода с последующей адсорбцией последнего оксидом цинка (ZnO);
- конверсию природного газа в синтез-газ (паровой риформинг);
- непосредственно сам синтез метанола на медьсодержащих катализаторах. Смесь на выходе из реактора содержит 3–5% метилового спирта. После охлаждения смеси и конденсации метанола-сырца оставшийся газ подают обратно в реактор. Метанол-сырец, помимо метанола (94–99%), содержит также воду, бутиловые, амиловые спирты, пропанол и ряд других примесей;
- ректификация метанола-сырца.

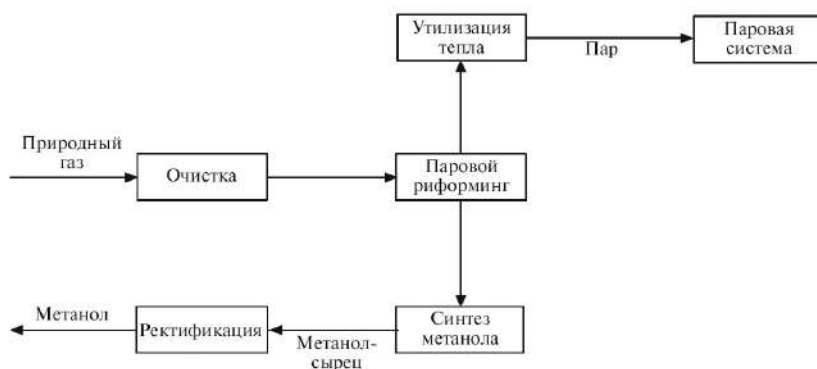


Рис. 2.20. Схема производства метанола

Лидирующее положение в технологии производства метанола занимают фирмы Johnson Matthey Catalysts, Davy Process Technology (США) и Linde (Германия).

В 80-х годах XX века в СССР в НАМИ совместно с ВНИИ НП проводились испытания бензина с различным содержанием метанола. Было показано, что бензин с содержанием метанола 5%

обладает температурой помутнения  $-10^{\circ}\text{C}$ . Такой бензин можно использовать в качестве летнего. Для зимних условий эксплуатации предполагалось вводить в бензин фазовый стабилизатор. В качестве последнего рассматривались *n*-амиловый спирт, метилэтилкетон, изопропиловый и изобутиловый спирты, а также метил-трет-бутиловый эфир. Лучшие результаты показал *n*-амиловый спирт, но от него было решено отказаться в пользу применения изобутанола ввиду более высоких антидетонационных характеристик. Изобутиловый спирт позволял понизить температуру помутнения топлива вплоть до  $-60^{\circ}\text{C}$ . Также имеются данные о наблюдении синергетического эффекта в отношении совместимости с водой при использовании в качестве фазовых стабилизаторов изобутилового и трет-бутилового спиртов.

Метанол является агрессивным корродирующим агентом. В частности, метанол травит алюминий. Однако это в большей степени относится к метанольным топливам с высокой концентрацией спирта и, в частности, к метанолу-сырцу, содержащему примеси муравьиной кислоты и формальдегида. Технический метанол (ГОСТ 2222-95) уже является более инертным агентом. В том случае, если метанол выступает в качестве добавки к бензину, то коррозионная активность такой смеси незначительна и в большой степени зависит от наличия воды. Так, при содержании метанола 10–15% сталь, латунь и медь не подвергаются коррозии, только алюминий способен медленно менять свой цвет. При содержании метилового спирта до 5% результаты испытаний еще более незначительны.

Метиловый спирт оказывает влияние на скорость износа цилиндропоршневой группы, так как растворяет масляную пленку на стенках цилиндров, а также ускоряет старение масла, что выражается в увеличении кислотности и содержания механических примесей по сравнению с обычным бензином. С другой стороны, при работе двигателя на метаноле снижается тепловая напряженность цилиндропоршневой группы, а также снижается коксообразование в камере сгорания и клапанах.

Теплота сгорания метанола ниже таковой величины для МТБЭ и ТАМЭ. Данный факт может означать, что запас хода транспортного средства на одном баке может снизиться. Чтобы понять,

какова будет разница в теплотворной способности между традиционными бензинами с МТБЭ и бензином с добавкой метанола, обратимся к зависимостям, полученным в источнике. Теплота сгорания бензина составляет  $\sim 43$  МДж/кг [52], МТБЭ – 35,2 МДж/кг, метанола – 22,7 МДж/кг. Для правильного сравнения необходимо рассчитать удельную теплоту сгорания бензиновых смесей с оксигенатами в количествах, обеспечивающих одинаковый прирост октанового числа.

**Таблица 2.11.**

Сравнение теплотворной способности бензинов с МТБЭ и метанолом

Компонент	Содержание кислорода, % мас.	Содержание оксигената, % мас.	Удельная теплота сгорания аддитивная, МДж/кг
Метанол	1,75	3,49	42,29
МТБЭ	1	5,50	42,42

Как видно из таблицы 2.11, низкая теплота сгорания метанола будет компенсироваться уменьшенным содержанием в смеси, что обеспечит весьма несущественный проигрыш аддитивной теплоты сгорания топлива. Кроме того, присутствие метилового спирта в топливе положительно повлияет на теплопроизводительность топливовоздушных смесей – высокое значение теплоты испарения метанола снижает теплонапряженность цилиндра и улучшает полноту сгорания топлива. В то же время регулировка двигателя на потребление высокооктанового метанольного топлива путем увеличения степени сжатия позволяет добиться даже снижения расхода топлива. Кислород, содержащийся в молекуле, уменьшает количество воздуха, необходимого для полного сгорания, поэтому в равных объемах воздуха метанола можно сжечь в 2,31 раза больше, чем бензина. Этим отчасти объясняется тот факт, что мощность двигателя с правильно отрегулированной топливной аппаратурой при работе на метаноле выше, чем при работе на бензине.

Согласно данным из источников, метиловый спирт способен оказывать негативное влияние на резино-технические изделия. В 25 НИИ МО РФ было исследовано влияние бензина А-76, в котором содержались метанол и МТБЭ, на целый ряд каучуков и резин на их основе. В результате исследований выявлено, что метанол, в отличие от МТБЭ, ухудшает свойства резин. Это влечет за собой повышенный износ двигателей и ухудшение самого топлива за счет растворения в нем продуктов взаимодействия РТИ и спирта. Установлено, что к воздействию метанола устойчивы фторсодержащие каучуки. НАМИ также было установлено, что при использовании бензина А-76 с 5% метанола наблюдается деформация пластмассового смотрового окна карбюратора одноцилиндровой установки НАМИ-1М, но без нарушения герметичности. В связи с этим не рекомендуется использовать более 3-5% метанола в бензине в стандартных автомобилях.

Известно, что бензины с метанолом отличаются низкой химической стабильностью. При испытании бензина А-76 с метиловым спиртом на соответствие ГОСТ 2084-77 было выявлено, что фактическое содержание смол оказалось выше нормы (5 мг на 100 мл). Вследствие этого норму содержания смол повысили до 10 мг на 100 мл. В то же время в отчете указано, что для метанольных бензинов это не имело принципиального значения, так как они не рекомендовались к длительному хранению. Важно отметить, что бензин А-76 является этилированным, что также вносит свой вклад в обеспечение большого количества смолистых веществ в топливе. Таким образом, важной задачей экспериментальной части будет являться проверка химической стабильности метанольных топлив.

Метиловый спирт повышает давление насыщенных паров. Так, в концентрации до 5% об. метанол способствует росту давления насыщенных паров на 20 кПа [63]. Для топлива М-10 образование паровых пробок в двигателе возможно при температуре на 8–11°C ниже, чем для обычного бензина. Поэтому необходимо учитывать факт повышения испаряемости бензинов при сезонном приготовлении продукции.

Следующим немаловажным физическим свойством метанола является теплота испарения, практически втрое превышающая аналогичную величину для бензина (1,2 МДж против 0,3 МДж

соответственно). Так как количество воздуха, необходимое для создания стехиометрической смеси, при использовании метанола составляет 45% от соответствующего количества для бензина, то при испарении воздух теряет значительное количество теплоты. Именно этим объясняется отказ двигателя к запуску при температурах ниже  $+10^{\circ}\text{C}$ . В целях улучшения пусковых свойств двигателей при работе на топливах с метанолом рекомендуется использовать 4–6% об. изопентана, 6–8% об. диметилового эфира, а также бутан и сжиженные газы. Подобные добавки делают возможным пуск двигателя даже при  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Также для улучшения холодного запуска при высоком содержании метилового спирта применяются электроподогрев топливоздушнoй смеси или воздуха, частичная рециркуляция отработавших газов. Компания «Даймлер-Бенц» разработала несколько собственных способов улучшения холодного пуска двигателя:

- подогрев рабочей смеси во впускном коллекторе с помощью терморезисторов. Для топлива М-100 это позволяет снизить температуру пуска двигателя в интервале от  $-25$  до  $-35^{\circ}\text{C}$ ;
- подогрев форсунок до температуры около  $200^{\circ}\text{C}$ , который осуществляется стандартной стержневой свечой накаливания, связанной термически с форсункой. В результате подогрева кипящее топливо впрыскивается в холодный воздух, который конденсируется до тонкого тумана и поступает в камеру сгорания. С помощью данной меры надежный пуск двигателя возможен в интервале от  $-10$  до  $-15^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что данное решение подходит только автомобилям, оснащенным непосредственным впрыском топлива;
- установка испарительной камеры со встроенной свечой накаливания в непосредственной близости от впускного клапана. Данное решение позволяет перевести топливо в парообразную фазу и снизить температуру запуска двигателя до значений в диапазоне от  $-12$  до  $-17^{\circ}\text{C}$ .

Интересно отметить, что двигатель на топливе М-85 запускается несколько дольше, чем на обычном бензине. Например,

при окружающей температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  бензиновый двигатель запускается за 1 секунду, при заправке М-85 – за 3 секунды. При понижении температуры до  $-7^{\circ}\text{C}$  разница во времени достигает уже 17 секунд (3 и 20 с соответственно), то есть запуск двигателя без его подготовки к отрицательным температурам практически невозможен.

Метанол давно и подробно изучен учеными и отнесен к числу сильных, преимущественно нервных и сосудистых ядов с резко выраженными кумулятивными свойствами. Смертельная доза метанола при приеме внутрь равна 30 г, но уже 5–10 г метанола могут вызвать тяжелое отравление, сопровождающееся слепотой. В связи с этим для подтверждения возможности использования метанола в составе моторных топлив в Советском Союзе было проведено токсикологическое исследование метанольных топлив специалистами НИИ гигиены труда и профессиональных заболеваний Академии медицинских наук СССР. Комплекс мероприятий включал в себя измерение концентрации паров топлива в кабине грузовых транспортных средств, а также полное медицинское обследование участников эксперимента. Всего в исследовании приняло участие 164 человека, в том числе в динамике от 6 месяцев до 5 лет осмотрено 62 человека. Представленные выводы свидетельствуют о гигиенической целесообразности использования нового вида топлива с добавлением метанола до 15%.

Изучение высокометанольных топлив проводилось также в Европе. В 1980-х гг. в Штутгарте (Федеративная Республика Германия) проходил испытания городской автобус, силовая установка которого была переоборудована под использование чистого метанола с принудительным воспламенением спирто-воздушной смеси. В течение сравнительно короткого периода времени новый двигатель удалось довести до уровня, обеспечивающего надежный привод городских автобусов. Особенно выгодными оказались низкие уровни шума и малая токсичность. Водители отмечали прекрасные ходовые качества (эластичность, приемистость). Расход топлива составил от 90 до 105 л метанола на 100 км, что обнаруживает высокую близость к стандартам дизельного двигателя с энергетической точки зрения.



В таблице 2.12 приведены данные по требованиям к содержанию оксигенатов в бензинах в крупнейших странах-автопроизводителях и России. Нормативы являются общенациональными, применяются к стандартным автомобильным бензинам, допущенным к применению в обычных ДВС. Присутствие метилового спирта позволяет эффективнее увеличивать долю кислорода в топливе (50% мас. метанола составляет кислород), снижая тем самым содержание других оксигенатов.

**Таблица 2.12.**

Содержание оксигенатов в стандартных бензинах ведущих стран-автопроизводителей

Показатель	Китай	Япония	Германия	США	Южная Корея	Россия
Доля в общем объеме произведенных в мире авто, %	26,76	12,42	8,13	6,84	6,19	2,79
Доля кислорода в бензине, % мас.	2,7	3,7	3,7	-	2,3	2,7
Содержание оксигенатов, % об. (% мас.), не более:						
метанол	(0,3)	-	3	-	(0,1)	-
этанол	-	-	10	-	-	5
эфиры >C <sub>5</sub>	-	10	22	-	-	15

В таблице 2.13 приведены также страны, допускающие использование метанола в стандартных автомобильных бензинах.

**Таблица 2.13.**

Предельное содержание метанола в стандартных бензинах различных стран

Страна	Стандарт	Предельное содержание метанола, % об.
США	ASTM D4814	2,75
ЕАЭС	TP TC 013/2011	1,00
Марокко	Decree 1546-07	3,00
ЮАР	SANS 1598:2014	3,00
Таиланд	-	3,00
Иордания	JS 164/2008	3,00
Ливан	2003:753	3,00
Азербайджан	AZS 388-2014	3,00
Украина	DSTU 4839:2007	3,00

Европейский стандарт качества топлива (European Standard EN 228:2012) позволяет использовать до 3% метанола с равным количеством присадок в бензине, продаваемом в Европе. В 2012 году в Европе самым большим потребителем метанола являлась Румыния. Максимальное содержание метанола в отдельных партиях бензина составляло 28%, а в среднем эта цифра была на уровне 14%, что существенно превышает нормы европейского стандарта. Еще одним крупным потребителем метанольного топлива является Великобритания (до 2%, в среднем 1%). Важно заметить, что спирт получают из биомассы (таким же образом поступают в Нидерландах). В Польше используется бензин с максимальным содержанием метанола до 3,8%, хотя в среднем содержание составляет 0,2%. Бельгия, Мальта, Финляндия и Словения планируют использование метанола в бензинах.

В США существует регламент ASTM D4814 «Automotive Spark-Ignition Engine Fuel» на стандартные автомобильные бензины, допускающий применение метанола до 0,3 % об., либо до 2,75 % об. при использовании эквивалентного количества спирта с четырьмя и более атомами углерода в молекуле в качестве фазового стабилизатора.

В России в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» были разработаны бензины «Регуляр-92», «Премиум-95» и «Супер-98» с добавкой метанола и изобутилового спирта в качестве стабилизатора. Для улучшения моющих свойств к ним добавлялась многофункциональная присадка «Керопур-3458 Н». Бензины «Премиум-95» и «Супер-98» дополнительно содержали МТБЭ и АДА. Опытные партии бензинов успешно прошли испытания в АО «ВНИИ НП» и получили допуск к производству и применению.

Интересно отметить, что во ВНИИ НП также были разработаны собственные Технические условия на бензины с метиловым спиртом (ТУ 38.401-58-288-01 «Неэтилированный бензин для автомобильного транспорта, содержащий метанол»). Допустимое содержание метанола – не более 3% об. для всех марок бензина (АИ-80М, АИ-92М, АИ-95М и АИ-98М). Кроме того, данный бензин подразделяется на 5 классов в зависимости от климатического района применения в соответствии с ГОСТ 16350-80; наиболее жестким требованием к фазовой стабильности являлось обеспечение температуры помутнения топлив на уровне ниже  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Сравнительно недавно, в 2013 году, во ВНИИ НП был разработан стандарт организации СТО 11605031-075-2013 на «Бензины экспортные для автомобилей экологического класса «ЕВРО-6» (ЕН-228-2012), согласно которому в топливе допустимо содержание 3% об. метанола. Основное назначение данного стандарта – производство автомобильных бензинов, поставляемых на экспорт в ЕС.

Помимо готовых топлив, ВНИИ НП разрабатывал октаноповышающие добавки на основе метанола. Так, была разработана высокооктановая добавка ОДЭ-М (ТУ 0258-080-11726438-2000), в состав которой, помимо метанола и N-метиланилина (около 80% и 8-17% мас. соответственно), входят антикоррозионная и моющая присадки, а также стабилизатор. В соответствии с ГОСТ Р 51866-2002 содержание метилового спирта в бензинах допускалось до 3% об. Однако, после введения Технического Регламента Таможенного Союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» требования к топливам ужесточились, в том числе и к содержанию метанола – полное его отсутствие.

Также, помимо ЕС, в странах ЕАЭС (кроме России) разрешено использование примесей метанола до 1%. В Узбекистане проведены исследования по применению метанола в бензинах в концентрации 3 и 5 %, завершены стендовые испытания метанольных бензинов на двигателях Nexia, по их результатам разработаны технические условия TSh 39.3-285:2012 «Бензины автомобильные метанольные» с 1, 3 и 5% метанола, проводятся дорожные испытания метанольных бензинов на автомобилях.

В России использование метилового спирта в автомобильных бензинах запрещено Техническим регламентом Таможенного союза. Однако перспективным направлением можно считать производство экспортных октаноповышающих добавок с использованием метанола. Особый интерес будут вызывать комплексные добавки, состоящие из МТБЭ/ТАМЭ и метанола, так как последний является сырьем в производстве указанных эфиров.

Помимо непосредственного добавления метанола в топливо, существует метод прямого получения бензина из метанола: технология предполагает получение метанола из синтез-газа и дальнейшую его полимеризацию с целью получения углеводородов. Данная технология была разработана в 70-х гг. XX века компанией Mobil и получила название Methanol to Gasoline (MTG). Метиловый спирт последовательно превращается в диметиловый эфир, затем в легкие олефины, которые затем преобразуются в алканы, циклоалканы и ароматические углеводороды. Интересно отметить, что, по данным самой Mobil, полученный бензин обладает отличными характеристиками: октановое число по исследовательскому методу составляет 92 пункта при октановом индексе в 87 пунктов. Кроме того, отмечается относительно низкое содержание олефинов (12% об.), ароматических углеводородов и бензола (26 и 0,3 % об. соответственно), а также полное отсутствие серы. Единственным веществом, для контроля над которым отводится отдельная технологическая стадия, является дюрол (1,2,4,5-тетраметилбензол). Содержание последнего в жидком продукте реакции составляет порядка 7–8 % мас., в то время как рекомендованное содержание дюрола не превышает 2%.

В настоящее время одной из главных проблем внедрения метанольных топлив является отсутствие парка транспортных средств, оборудованных для возможности потребления топлив с любым содержанием спиртов в их составе. 10 октября 2012 года Подкомитет по энергетике Служб энергетики и торговли Белого Дома США провел слушания под названием «Американская энергетическая инициатива: фокус на альтернативные виды топлива и транспортные средства, проблемы и возможности». Основной темой данного слушания стала инициатива, согласно которой производители автомобилей обязаны наращивать долю двигателей, способных работать на любой комбинации метанола, этанола и бензина. Исходя из этого, следует, что использование в том числе метанольных топлив признано эффективным и нуждается во внедрении.

### 2.3.1.3. Изопропанол

Изопропиловый спирт (пропанол-2, изопропанол, диметилкарбинол) — простейший вторичный одноатомный спирт алифатического ряда.

Химическая формула изопропилового спирта:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . Бесцветная жидкость с характерным запахом. Изопропанол обладает всеми свойствами вторичных спиртов жирного ряда.

В российских условиях в связи с ограниченным оборотом этанола изопропиловый спирт имеет шансы на существенное увеличение объемов выпуска для применения в качестве добавки в автомобильные бензины. Однако отметим, что изопропиловый спирт в промышленных масштабах производится исключительно из пропилена — газа, получаемого на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах из невозобновляемого сырья — нефти или нефтяных газов. В результате изопропиловый спирт сегодня не выдерживает конкуренции со спиртами, биоэтанолом, так как большинство развитых стран — импортеров нефти и газа, в настоящее время развивают льготные программы налогообложения биотоплив. В результате, несмотря на высокие антидетонационные свойства и отсутствие проблем с расслоением смешанных автомо-

бильных топлив, изопропанол из-за высокой стоимости рассматривается исключительно как добавка для фазовой стабилизации спиртобензиновых топлив на базе этанола либо с целью обезвоживания бензинов на базе углеводородного сырья.

### 2.3.1.4. БУТАНОЛЫ

Бутанол  $C_4H_9OH$  — бесцветная жидкость с характерным запахом сивушного масла. Известны н-бутанол  $CH_3(CH_2)_3(OH)$ , вторбутанол  $CH_3CH_2CH_2(OH)CH_3$ , изобутанол  $(CH_3)_2CHCH_2OH$ , трет-бутанол или триметилкарбинол  $(CH_3)_3COH$ . Физико-химические свойства бутанолов разного строения представлены выше (табл. 2.5).

Бутанол, производимый из возобновляемых непищевых источников сырья, по аналогии с биоэтанолом называют биобутанолом (к нему относят н-бутанол и (или) изобутанол). Биобутанол может добавляться к обычному бензину или бензину, содержащему этанол, он может быть использован в современных автомобильных двигателях, и потенциально его поставка может быть налажена при использовании существующей инфраструктуры поставки топлива. Преимущества топливного биобутанола перед биоэтанолом следующие:

- благодаря низкому давлению насыщенных паров (ДНП) биобутанол легко смешивается с обычным бензином;
- потребители сталкиваются с меньшими проблемами по экономии топлива. Бутанол содержит на 31,8% больше энергии, чем этанол: удельная теплота сгорания бутанола составляет 35 520 кДж/кг против 26 945 кДж/кг у этанола; при сгорании бензина выделяется около 42 500 кДж/кг;
- биобутанол может добавляться в более высоких концентрациях, чем биоэтанол при использовании в стандартных автомобильных двигателях;
- бутанол — гораздо менее агрессивное вещество с точки зрения коррозионной активности и проникновения в материал прокладок и уплотнений трубопроводов, чем этанол, поэтому может транспортироваться

по существующим топливным трубопроводам, тогда как этанол должен транспортироваться железнодорожным или водным транспортом.

Недостатком биобутанола является его невысокое октановое число, поэтому его лучше использовать как компонент товарного бензина (например, как изомеризат), но и в качестве добавки он тоже может применяться.

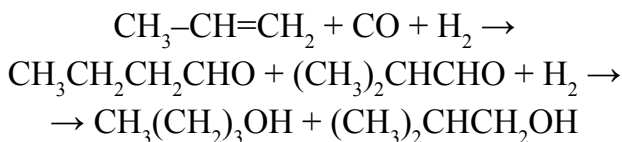
В последние годы в мире возрастает интерес к биобутанолу.

Многие западные компании реализуют свои проекты в этом направлении (BP и DuPont, Gevo, Cobalt Technologies, Butylfuel, Butalco и др.).

На сегодня эти проекты находятся на стадии пилотных или демонстрационных установок. Единственной страной, где налажено производство биобутанола, является Китай. В настоящее время 11 предприятий выпускают более 320 тыс. т/год биобутанола. Хотя китайский биобутанол для топливных целей сейчас не используется, однако такой вариант возможен в перспективе.

Для этого рассмотрим способы получения этого продукта и их экономическую эффективность.

Основной промышленный метод получения н-бутилового спирта из газового сырья – оксосинтез из пропилена при 120–160°C и 20–35 МПа:



Из одной тонны пропилена образуется 1185–1310 кг смеси масляного альдегида с н-бутиловым спиртом и 305–320 кг изобутилового спирта. В качестве катализатора используют  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$ , где L – электронодонорный лиганд (триалкил- или триарилфосфины либо фосфиты), который позволяет повысить выход н-бутанола до 1390 кг, снизить давление до 5–10 МПа, а также проводить процесс в одну стадию.

Изобутиловый спирт содержится в значительном количестве в сивушных маслах, откуда выделяется фракционной перегонкой. Его получают также оксосинтезом (вместе с н-бутиловым спиртом) и из смеси синтез-газа ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) по схеме, аналогичной синтезу метанола, но при других параметрах. Оксосинтез характеризуется лучшими технико-экономическими показателями.

*Втор-*бутиловый спирт получают взаимодействием 70–85%-й серной кислоты с бутенами, содержащимися во фракциях  $\text{C}_4$  термического и каталитического крекинга нефтепродуктов, пиролиза жидких углеводородов и одностадийного дегидрирования бутана. Из бутенов предварительно удаляют изобутен и бутадиен. Образующуюся втор-бутилсерную кислоту гидролизуют.

Сырьевая база для синтеза втор-бутилового спирта может быть расширена за счет димеризации этилена в н-бутены или олигомеризации его с образованием бутена в качестве побочного продукта. В оптимальных условиях из 1 т бутенов образуется 1,1 т втор-бутилового спирта. Его можно синтезировать также эпоксидированием бутенов органическими гидропероксидами с последующим гидрированием полученного эпоксида в спирт или прямой гидратацией бутенов.

*Трет-*бутиловый спирт синтезируют взаимодействием 40–65%-й серной кислоты с изобутиеном, содержащимся во фракциях  $\text{C}_4$ , так же, как втор-бутиловый спирт, и прямой гидратацией изобутана в присутствии сульфокатионитов.

Кроме того, втор-бутиловый спирт – это промежуточный продукт в производстве метилэтилкетона, а трет-бутиловый спирт – это промежуточный продукт в производстве изобутена высокой степени чистоты из газов нефтепереработки.

Промышленных способов получения биобутанола из биомассы пока нет, хотя целый ряд разработок имеется.

Отметим, что в России трет-бутиловый спирт начал активно использоваться в качестве компонента антидетонационных добавок с середины 1990-х годов, когда отечественные заводы по производству синтез-каучука не находили сбыта своей продукции. На базе имеющихся простаивающих мощностей был организован выпуск антидетонационной добавки фэтерол, представляющей собой



продукт этерификации метилового спирта бутиленами и содержащий 50–85% мас. метил-трет-бутилового эфира и 15–50% мас. трет-бутилового спирта. За счет высокого содержания в фэтероле трет-бутилового спирта при использовании предлагаемой добавки в составах моторных топлив удалось добиться не только улучшения антидетонационных свойств, но и снижения содержания СО в отработавших газах. Фэтерол производился по ТУ 2421-009-04749189-95 как продукт марок А (для поставки на экспорт) и Б (для внутреннего производства автомобильных бензинов). Фэтеролы марок А и Б представляли собой смеси метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и трет-бутилового спирта (ТБС), отличающиеся содержанием ТБС и примесей. Кроме того, производили марки В, Г и Д, в составе которых для повышения антидетонационных свойств присутствовала марганецсодержащая присадка в концентрации 0,12, 0,3, и 0,9 г/л (в пересчете на марганец) соответственно.

Основные показатели качества фэтерола марок А и Б приведены в табл. 2.14.

Биобутанолом может называться любой из приведенных изомеров, если способ его получения предполагает переработку возобновляемого растительного сырья. В настоящее время из четырех изомеров бутиловых спиртов под биобутанолом подразумеваются только два: н-бутанол и изобутанол. Оба этих вещества широко применяются в различных областях, особенно в производстве лакокрасочных материалов в качестве растворителей или промежуточного сырья для дальнейшего синтеза. Так, например, бутиловые спирты используются для получения бутилакрилата – мономера производства акриловых дисперсий. Кроме этого, н-бутанол и изобутанол применяются для производства пластификаторов, присадок к маслам, в парфюмерной промышленности [46].

В настоящее время главным процессом производства бутиловых спиртов является оксосинтез (гидроформилирование) [46, 47]. Сырьем служит пропилен, который вырабатывается на НПЗ на установках каталитического крекинга, пиролиза, дегидрирования и др. На рис. 2.21 представлена блок-схема получения синтетических бутиловых спиртов методом оксосинтеза при использовании пропана в качестве сырья.

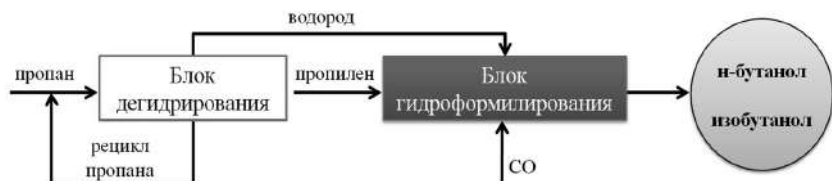


Рис. 2.21. Блок-схема получения синтетических бутиловых спиртов методом оксосинтеза

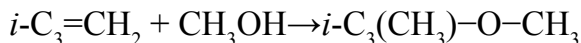
Современное производство бутиловых спиртов базируется на использовании углеводородного сырья. В условиях непрерывно растущих цен на нефть снижается рентабельность такого производства, и одновременно открываются новые перспективы для биобутанола – продукта переработки возобновляемого растительного сырья.

## 2.3.2. Эфиры

В качестве топливных добавок в промышленности используются следующие эфиры (рис. 2.11): МТБЭ, ЭТБЭ и МТАЭ. Наиболее востребован в промышленности МТБЭ.

### 2.3.2.1. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)

МТБЭ – продукт взаимодействия метанола и изобутилена (сырье – фракция  $C_4$  пиролиза прямогонного бензина, температура этерификации 70–120°C, катализатор – сульфокатионит):



Он допущен к применению как добавка в бензин для повышения его детонационной стойкости в концентрации до 10–15% (в бензинах АИ-95 и АИ-98). Увеличивает полноту сгорания бензина и снижает токсичность (содержание СО и углеводородов)

в отработавших газах, так как в молекуле МТБЭ содержится кислород (свойства даны в таблице 2.5).

Недостатками МТБЭ являются: относительно низкая теплота сгорания (35,2 против 43 МДж/кг у бензина), частичная растворимость в воде (5% мас.), повышенная эмульгирующая способность, высокая летучесть и воздействие на резины.

За рубежом были случаи попадания МТБЭ в грунтовые воды. В концентрации  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ % МТБЭ оказывает отрицательное влияние на организм человека.

С 2006 г. МТБЭ запрещен в США из-за имевших место случаев попадания его в питьевую воду.

Первые промышленные установки по производству МТБЭ были построены в Италии в 1973 году. За 33 года МТБЭ прошел путь от стремительного распространения во всем мире (как самая эффективная высокооктановая добавка в бензин) до запрета как сильнейшего яда и отравителя пресной воды. Рассмотрим, как происходил триумф, и закат МТБЭ.

Его применение началось после того, как было доказано, что это наиболее эффективная кислородсодержащая добавка к товарным бензинам. Использование его в составе автомобильных бензинов в концентрации до 15% не оказывало отрицательного влияния на показатели физической и химической стабильности бензина, он обладал низкой коррозионной агрессивностью, был в меру токсичен.

Высокая детонационная стойкость МТБЭ позволяла снизить в бензине содержание высокооктановых, но экологически опасных ароматических углеводородов, а низкое давление насыщенных паров увеличивало в бензине, в основном зимнего вида, содержание бутанов, что благоприятно отражалось на экологических показателях производства эфиросодержащих бензинов. МТБЭ смешивался с любыми углеводородами без ограничений и характеризовался теплотой сгорания, более высокой по сравнению со спиртами.

Большую положительную роль в развитии производства и применения МТБЭ в составе автомобильных бензинов сыграли в 1990 г. поправки к «Закону о чистом воздухе» в США, предусматривающие применение в экологически неблагополучных городах США бензинов, содержащих 2% кислорода.

**Таблица 2.14.**

Основные показатели качества фэтерола

Фэтерол	Состав, % (мас.)					Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup> , не более
	Сумма МТБЭ и ТБС	ТБС, не более	Метанол, не более	Углеводороды C <sub>4</sub> – C <sub>8</sub> , не более	Вода, не более		
А	98,5	30	0,1	1,0	0,1	740 - 760	2
Б	97,0	50	0,5	1,5	0,5	740 - 780	3

Применение МТБЭ в 90-х гг. XX столетия постоянно возрастало, технологии его производства совершенствовались. Мировой спрос на МТБЭ достиг своего пика в 2002 г. и составил порядка 22 млн. т/год, из которых более половины приходилось на США и более четверти – на Европу.

Быстрому развитию производства МТБЭ способствовали не только его высокие эксплуатационные свойства, но и положительная тенденция в нефтеперерабатывающей промышленности в области производства углеводородов C<sub>4</sub>. Построенные мощности пиролиза обеспечили получение большого количества углеводородных фракций C<sub>4</sub>, содержащих 20–25% смеси изобутилена и н-бутилена, а также до 45% бутадиена. После выделения бутадиена фракция C<sub>4</sub> направлялась на синтез МТБЭ.

В промышленности наиболее востребованы следующие технологии производства МТБЭ:

фирмы CD TECH (США);

НИИ «Ярсинтез» (Россия);

фирмы Snamprogett (Италия);

фирмы Chemische Werke (Германия).

Технологии получения МТБЭ отличают друг от друга в основном тип реакционного устройства и наличие или отсутствие рециркуляции отработанной изобутенсодержащей фракции.

В одном аппарате часто совмещают реакционную зону с колонной выделения МТБЭ. Процесс, происходящий в таком аппарате, называют **«каталитической перегонкой»**. Разработчики такой технологии – компании Axens (Франция), UOP, CD Tech (США). Обычно аппарат для «каталитической перегонки» представляет собой ректификационную систему, в среднюю часть которой вмонтировано реакционное устройство, заполненное катализатором. МТБЭ выводят с установки снизу колонны в жидкой фазе.

Для предотвращения отравления катализатора перед колонной «каталитической перегонки» монтируют защитный реактор (фор-реактор). Наиболее экономичный вариант технологии – сочетание двух последовательно включенных реакторов с кипящим слоем катализатора и колонны «каталитической перегонки». В конце 1980-х гг. первая такая промышленная установка была пущена на заводе в г. Фейзин (Франция).

На рис. 2.22 представлена схема производства МТБЭ на основе процесса «каталитической перегонки» с прямоточным фор-реактором (разработка НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль).

Метанол выходит из сырьевой емкости 6, его смешивают с фракцией углеводородов  $C_4$ , поступающей из емкости 7, в аппарате 1 и направляют в прямоточный фор-реактор 2 и далее в колонну «каталитической перегонки» 3, где осуществляют синтез МТБЭ. С верха колонны 3 в паровой фазе выводят отработанную углеводородную фракцию, содержащую не вступивший в реакцию метанол, а полученный МТБЭ выводят снизу. Углеводородную фракцию после сепаратора 8 отправляют в колонну водной отмывки 4 и колонну 5 для выделения непрореагированного метанола, который затем возвращают в процесс.

Отработанный катализатор подвергают регенерации и повторно используют в производстве МТБЭ. Срок службы катализатора зависит от чистоты используемого сырья и достигает 3 лет.

Ниже представлены данные по выходам продуктов производства МТБЭ, % мас.:

МТБЭ .....	98,5
$C_4$ -углеводороды .....	0,1

Метанол .....	0,5
Трет-бутиловый эфир .....	0,5
Димеры изобутилена .....	0,4
Итого .....	100,0

В России МТБЭ в основном получают по технологии НИИ «Ярсинтез», которая успешно конкурирует с западными технологиями.

Несмотря на все технико-экономические достоинства МТБЭ при его использовании в качестве компонента автомобильных бензинов, широкое применение эфиросодержащих бензинов выявило ряд негативных последствий экологического характера.

Автомобильный бензин, содержащий МТБЭ, особенно в больших концентрациях 11–15% об., характеризовался характерным эфирным запахом. Работники АЗС, в течение многих часов подряд заправляющие автомобили бензином, были убеждены, что продолжительное вдыхание паров эфиросодержащего бензина приводит к головным болям, головокружению и раздражению дыхательных путей.

Главным недостатком МТБЭ оказалось отравление им питьевой воды в артезианских скважинах – вследствие утечек бензина с МТБЭ из заглубленных топливных резервуаров. В результате в 5% проб, отобранных в США в 1999 г. из 2740 источников питьевой воды, были обнаружены поддающиеся измерению концентрации МТБЭ. Несмотря на столь незначительные данные, комитет Конгресса США по охране окружающей среды и общественным работам в 2000 г. принял законопроект, запрещающий применение МТБЭ в составе автобензинов с рекомендацией замены его на этанол. В 2003 г. запрет на применение МТБЭ был введен в штате Калифорния, а в 2006 г. – в США. В дальнейшем МТБЭ был запрещен в скандинавских странах Европы.

Очистка питьевой воды от следов МТБЭ связана со значительными трудностями и невозможна при использовании существующих технологий. Предлагается питьевую воду из артезианских скважин фильтровать не только через активированный уголь, но и дополнительно через фильтры из полистирольных смол.

Для разложения присутствующего в воде МТБЭ выведены специальные штаммы микроорганизмов.

Производители МТБЭ и эфиросодержащего бензина считают указанные решения недостаточно обоснованной сверхмерой, губящей один из лучших оксигенатов, по многим показателям превосходящий спирты и другие альтернативные бензиновые компоненты. Есть мнение, что решение в США пролоббировано сельскохозяйственным большинством для эффективного использования кукурузы.

Многие страны, в которых широко применялись бензины с МТБЭ, не могли оставаться в стороне от инициативы США, хотя бы по той причине, что вслед за запретом МТБЭ последовало резкое снижение цены на его сырьевые компоненты. Может быть, главной виной возможного заката МТБЭ, после его поистине триумфального шествия в течение тридцати лет впереди всех альтернативных компонентов автобензина, является низкая глубина заложения артезианских скважин в Калифорнии?

В 2000 г. в Германии, Великобритании, Дании созданы комитеты по подробному изучению влияния МТБЭ на экологию грунтовых вод. Правительство Дании выделило 130 млн. долл. на совершенствование систем, предотвращающих утечки и проливы бензина, в том числе с МТБЭ.

Потребление МТБЭ резко сократилось в США, а затем в скандинавских странах и Западной Европе в целом с 22,0 млн. т в 2002 г. до 14,1 млн. т в 2005 г. и до 11 млн. т в 2011 г. с дальнейшим снижением на 3–5% мас. в год.

Каковы же дальнейшие перспективы производства и применения «короля оксигенатов» МТБЭ? Во многих странах, кроме США, не считают проблему токсичности МТБЭ, в случае попадания его с очень малой долей вероятности в водоносные подземные пласты, а затем в питьевую воду, достаточно убедительной и доказанной по сравнению с огромными преимуществами широкого применения МТБЭ в автомобильных бензинах. Если темпы роста его спроса сократятся, то необходимо увеличивать производство этанолсодержащих бензинов, ликвидируя одновременно их эксплуатационные недостатки техническими и технологическими способами, в том числе модернизацией автомобилей с бензино-

выми двигателями. При этом нельзя забывать о соответствующем сокращении зерновой продовольственной базы.

В Европе мощности по производству МТБЭ составляют 2 млн. т/год, из них наибольшие активы сосредоточены в Великобритании, Нидерландах и Бельгии.

В России производство МТБЭ составляет 0,8 млн. т/год. В основном это предприятия ПАО «Сибур Холдинг» и группа компаний «Титан». Потребление в России составило 0,5 млн. т/год, остальное производилось на экспорт. Очевидно, что в долгосрочной перспективе потребление МТБЭ в Европе и России будет снижаться.

### 2.3.2.2. Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ)

ЭТБЭ — бесцветная, прозрачная, подвижная легковоспламеняющаяся жидкость с эфирным запахом (табл. 2.5). Практически нерастворим в воде, но образует с ней азеотропную смесь. Смешивается со многими органическими растворителями, в том числе с алифатическими и ароматическими углеводородами, этанолом, метанолом, диэтиловым эфиром, хлороформом, тетрахлоридом углерода.

ЭТБЭ является простым эфиром. Его химические свойства типичны для этого класса соединений, но, в отличие от многих других простых эфиров, он не образует пероксидных соединений, что значительно повышает безопасность его хранения и использования. При нагревании способен распадаться на изобутилен и этиловый спирт. Скорость распада увеличивается в присутствии кислотных катализаторов.

ЭТБЭ обладает высоким октановым числом (105 по моторному и 118 по исследовательскому методу). Преимущество ЭТБЭ по сравнению с МТБЭ состоит в том, что для его изготовления используется этанол, получаемый из возобновляемого растительного сырья (биоэтанол). Использование ЭТБЭ в смеси с бензином позволяет понизить летучесть топливной смеси, а также уменьшить содержание угарного газа (СО) в выхлопах.

ЭТБЭ получают в аналогичных условиях и на том же оборудовании, что и метил-трет-бутиловый эфир. Синтез



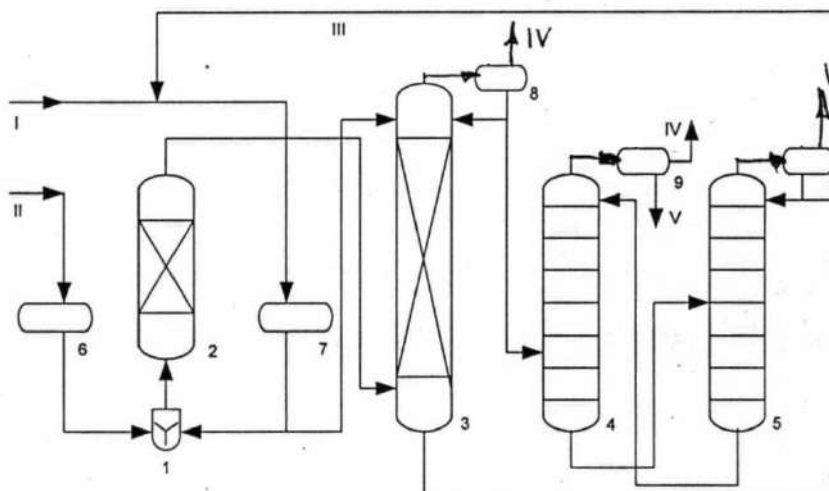
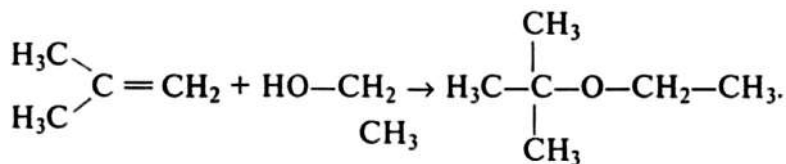


Рис. 2.22. Принципиальная схема производства МТБЭ:

*I* – аппарат смешения; 2 – прямоточный фор-реактор; 3 – колонна «каталитической перегонки»; 4 – колонна водной отмывки; 5 – колонна отделения спирта от воды; 6, 7 – сырьевые емкости; 8, 9, 10 – сепараторы; *I* – метанол; *II* –  $C_4$ -фракция; *III* – метанол-рецикл; *IV* – отработанная углеводородная фракция; *V* – вода; *VI* – МТБЭ

осуществляется из изобутилена и этилового спирта при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  и давлении 1–2 МПа в присутствии кислотного катализатора:



Замена метилового спирта на этиловый не требует большой реконструкции установки по производству МТБЭ, поэтому – это наиболее рациональный способ перевода установок МТБЭ на ЭТБЭ. На рисунке 2.23 представлена принципиальная схема технологии производства ЭТБЭ компании Unde (Германия).

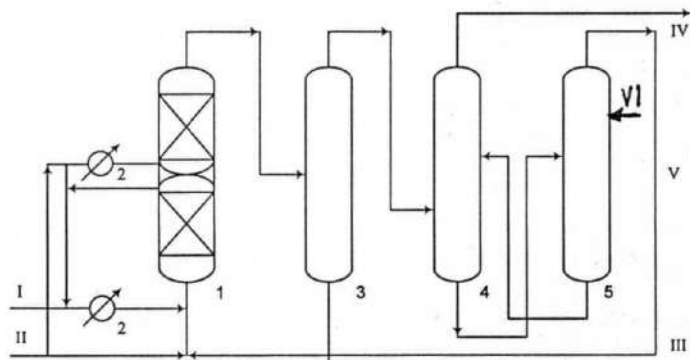


Рисунок 2.23. Принципиальная схема производства ЭТБЭ:

*1 – двухступенчатый реактор; 2 – теплообменник; 3 – ректификационная колонна (дебутизатор); 4, 5 – колонны для отбора водной непрореагировавшего этанола;*

*I – изобутиновое сырье; II – этанол; III – ЭТБЭ; IV – рафинат, состоящий из бутан-бутеновой фракции; V – азеотропная смесь этанола и воды, VI – вода*

Изобутиновое сырье подогревают в теплообменнике 2 до температуры реакции, смешивают с этанолом и подают в двухступенчатый реактор 1 (можно использовать и одноступенчатый реактор). Непрореагировавшее сырье первой ступени возвращают в процесс. ЭТБЭ отбирают как продукт из нижней части ректификационной колонны 3. Дистиллят из этой колонны – фракцию  $C_4$  – направляют в колонны 4 и 5 отбора этанола. Избыточный этанол извлекают и возвращают в процесс. Верхний продукт колонны для разделения этанола и воды – азеотропную смесь этанола и воды – возвращают в реакторную секцию. Поток фракции  $C_4$  после реакции направляют на разгонку рафината.

Отличительная особенность данной технологии – применение двухступенчатой реакторной системы, в которой первый реактор работает в режиме рециркуляции. Этот способ позволяет слегка расширить слой катализатора, что исключает образование локальных перегревов. Сведено к минимуму протекание побочных реакций, например, образования диэтилового эфира. Температуру на входе в реактор поддерживают в пределах от  $50^\circ\text{C}$  в начале пробега и до  $65^\circ\text{C}$  в конце. Важная особенность двухступенчатой

системы состоит в том, что катализатор может быть заменен отдельно в каждом реакторе без прекращения работы всей установки. В качестве катализатора в этом процессе применяют ионообменную смолу. Обычная степень превращения изобутена составляет 94%. Для фракций  $C_4$  с установки пиролиза, содержащей до 25% изобутена, достижима еще более высокая степень превращения.

Ниже приведен материальный баланс производства МТБЭ (% об.):

*Взято*

1. Фракция $C_4$ .....	93,2
из нее, изобутилен .....	12,8
2. Этанол технический .....	6,8

*Итого* ..... 100,0

*Получено*

1. ЭТБЭ .....	13,8
2. Трет-бутиловый спирт .....	3,2
3. Отработанная фракция $C_4$ .....	83,0
из нее, изобутилен .....	0,5

*Итого* ..... 100,0

После запрета МТБЭ в США ЭТБЭ стал одной из основных добавок к товарному бензину, повышающих октановое число.

К положительным качествам данного эфира следует отнести большую полноту сгорания, чем у других оксигенатов за исключением МТБЭ, большую безопасность для окружающей среды и двигателей, чем у металлоорганических и азотсодержащих антидетонаторов.

Эфир не ядовит, не вызывает коррозии металлов и не воздействует на эластомеры, хорошо смешивается с углеводородами. Добавка ЭТБЭ позволяет снизить эмиссию оксида углерода и углеводородов, в том числе бензола и бутадиена. Он плохо растворим в воде, имеет низкую плотность, не классифицируется как канцероген.

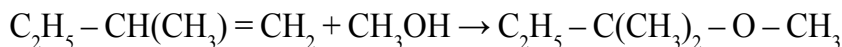
Так как производство ЭТБЭ и МТБЭ схоже, не представляет серьезных трудностей переход с одного эфира на другой.

В настоящее время в мире производится около 2 млн. т ЭТБЭ в год. Широкое распространение этой добавки сдерживают более высокие цены, так как биоэтанол существенно дороже метанола, высокий рост цен наблюдается на фракции, содержащие изобутилен. В 2012 г. цена на ЭТБЭ достигала 1500 долларов США за тонну, что приводило к увеличению цен на бензин.

В России ЭТБЭ пока не производится.

### 2.3.2.3. Метил-трет-амиловый эфир

Метил-трет-амиловый эфир (сокращенно его называют МТАЭ или ТАМЭ) – продукт взаимодействия метанола и изоамилена (сырье — фракция  $C_5$  пиролиза прямогонного бензина и каталитического крекинга, температура этерификации 70–100°C, давление 1,4–2,0 МПа, катализатор – бифункциональный):



Свойства данного эфира приведены в табл. 2.5.

По основным показателям МТАЭ близок к МТБЭ, но имеет более низкое ОЧ и применяется в значительно меньшем масштабе. За счет связанного кислорода МТАЭ способствует снижению содержания монооксида углерода в продуктах сгорания за счет повышения полноты сгорания топлива. Как и в случае других третичных эфиров, не рекомендуется превышение количества МТАЭ в товарном компаундированном бензине более 15% об.

В мире МТАЭ производится 2,2 млн. т. При большой близости технологий получения МТБЭ и МТАЭ их совместное получение существенно ухудшает показатели процесса, что обусловлено различием фазовых переходов компонентов.

Бензиновые фракции, состоящие в основном из олефинов  $C_5 - C_7$ , пригодны для последующей этерификации метанолом. В настоящее время производство МТАЭ реализовано компаниями ЕС Erdolchemie, British Petroleum, Texaco, UOP, НИИ «ЯрСинтез».

Реакция получения эфира протекает в реакторах со стационарным слоем катализатора – ионообменной смолы (сульфокатионита). Для получения нужного фракционного состава сырья, идущего на синтез, применяется блок предварительного разделения.

Схема установки по производству МТАЭ практически не отличается от схем установок по производству МТБЭ. В случае технологии компании UOP в дистилляционную колонну вводят особую насадку, названную KataMax, которая повышает суммарную глубину превращения изоамилена в МТАЭ до 94%.

Технология НИИ «ЯрСинтез» (Россия) отличается от известных иностранных компаний своим формованным катализатором и простотой системы загрузки катализатора.

Материальный баланс для производства МТАЭ приведен ниже, в % мас.:

Взято

Углеводороды  $C_5$ .....88,1

Метанол.....11,9

Всего.....100,0

*Получено* ТАМЭ.....38,3

Рафинат.....61,7

Всего.....100,0

Благодаря технологии «каталитической перегонки» с противотоком реагентов и внутренним теплосъемом успешно преодолены термодинамические ограничения, и теплота реакции используется для непрерывного отделения и вывода продуктов. Конверсия фракции  $C_5$  может достигать 99–100 % в зависимости от используемого оборудования. В России МТАЭ выпускается в Самаре. Мощность установки 300 тыс.т/год.

МТАЭ и МТБЭ близки по физико-химическим свойствам. При запрете МТБЭ МТАЭ может его заменить, так как при попадании в почву не разлагается, не подвергается гидролизу в природных водах, не вызывает раздражения кожи, глаз и дыхательных путей.

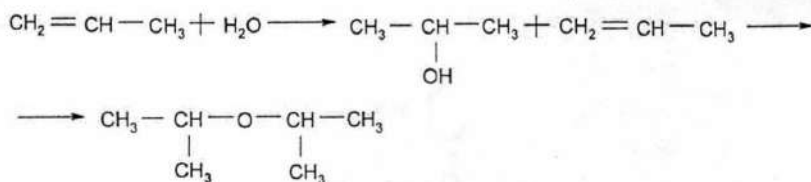
МТАЭ имеет более высокую температуру кипения и наиболее низкое давление насыщенных паров (в сравнении с ЭТБЭ и МТБЭ), что позволяет успешно применять его в летний пери-

од. МТАЭ также обладает более низкой растворимостью в воде (в 4 раза меньше, чем МТБЭ) и не накапливается в водных источниках за счет высокой биоразлагаемости.

#### 2.3.2.4. Диизопропиловый эфир (ДИПЭ)

ДИПЭ обладает свойствами, близкими к МТБЭ и ЭТБЭ. Он содержит 15,7% кислорода (МТБЭ – 18,2%, ЭТБЭ – 15,7), имеет высокое октановое число (см. табл. 2.5), менее агрессивен к резинам по сравнению с МТБЭ. Бензины с добавкой до 11% мас. ДИПЭ допускаются к применению в России.

ДИПЭ получают гидратацией пропилена до изопропанола и его дальнейшим взаимодействием с дополнительным количеством пропилена:



На основе ДИПЭ разработаны и производятся еще две добавки к бензинам:

- добавка ВКД (смесь ДИПЭ и изопропилового спирта), применяемая для улучшения антидетонационных и моющих свойств бензинов. ВКД имеет плотность 725–0,755 кг/м<sup>3</sup>, пределы выкипания 50–100°C, содержит не более 0,5% воды;
- добавка к бензинам, получаемая смешением ДИПЭ (до 80%), изопропилового спирта и продуктов сополимеризации бутилена и пропилена.

В тоже время из-за высокой токсичности и себестоимости производства ДИПЭ в настоящее время в качестве высокооктановой добавки практически не применяется.

Третичные гексены и гептены бензина каталитического крекинга целесообразно превращать в высокооктановые эфиры метанола. На установках каталитического крекинга разделением бензина можно получать легкую бензиновую фракцию  $C_5-100^\circ C$ , пригодную для оксиалкилирования, в результате которой октановый индекс возрастает на 2–3 пункта и значительно, на 25–35%, падает содержание в бензине олефинов. Технологически целесообразно оставить эфиры в бензине каталитического крекинга FCC как компоненты товарного бензина.

В процессе каталитического крекинга можно существенно увеличить выход легких олефинов  $C_3-C_7$  и вырабатывать меньше тяжелых фракций бензина, обогащенных ароматическими углеводородами. При эффективном использовании этих возможностей суммарный эффект «облагораживания» бензинов каталитического крекинга (включая ДИПЭ + МТБЭ + алкилат + оксиалкилат  $C_5-C_7$ ) значительно возрастает (рис. 2.24).

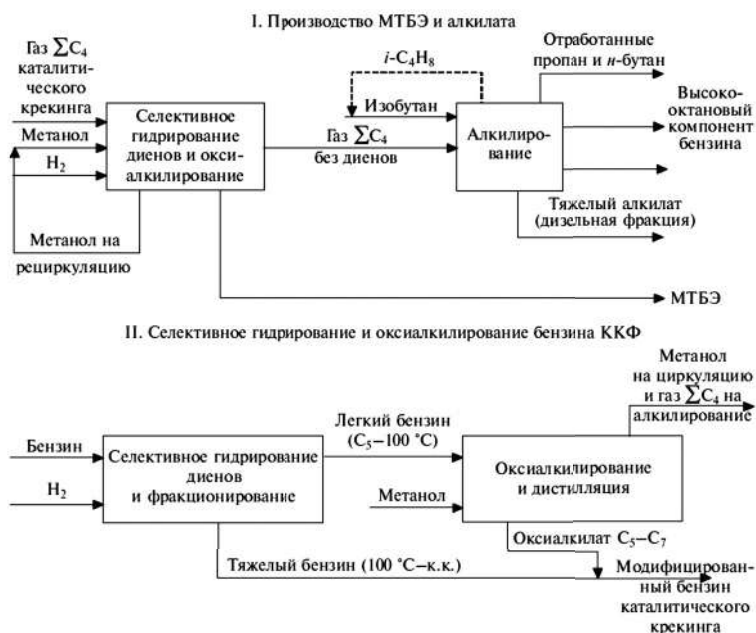


Рис. 2.24. Блок-схемы технологий «облагораживания» бензинов каталитического крекинга

### 2.3.3. Производные ФУРФУРОЛА

Как было отмечено, из фурфурола получается широкий спектр оксигенатов, которые могут быть использованы в качестве компонентов топлив (рис. 2.25).

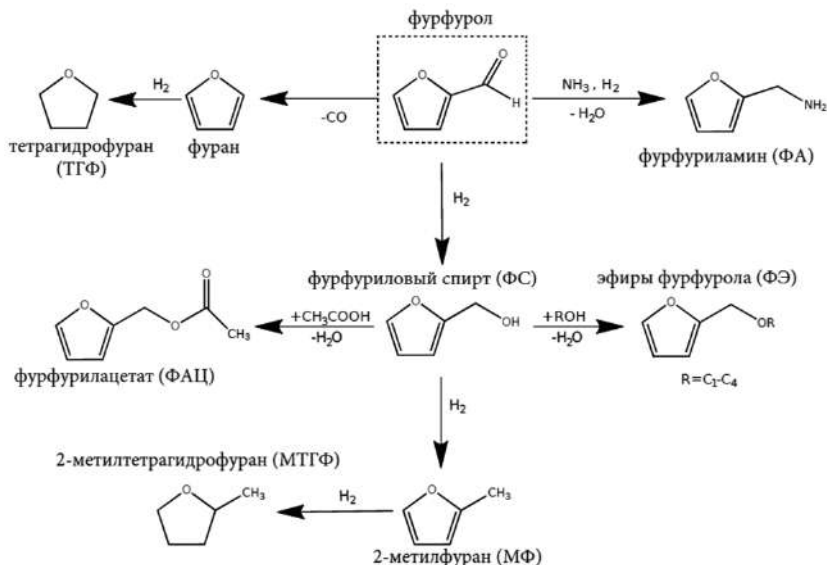


Рис. 2.25. Схема образования высокооктановых добавок из фурфурола

Исходя из анализа рассмотренной отечественной и зарубежной литературы, где в качестве основополагающего критерия для выбора была взята способность того или иного вещества повышать антидетонационную стойкость бензина, наиболее перспективными были выбраны следующие направления исследований: получение 2-метилфурана (октановое число смешения по исследовательскому методу, согласно литературным данным из различных источников, составляет от 130 до 180 единиц) селективным гидрированием фурфурола, получение фурфуриламина (октановое число смешения достигает 194 единицы) в низкооктановой углеводородной базе восстановительным аминирова-



нием. В области переработки глицерина в качестве основного научно-технического решения выбрана стратегия получения моноспиртов, таких как пропанол-1 и пропанол-2 (октановые числа смешения порядка 110–115 единиц) путем гидрогенолиза, а также в качестве октаноповышающих компонентов в работе планируется рассмотрение эфиров фурфурола (таких как пропил- и изопропилфурфуриловый эфир) и процесса их каталитического синтеза в реакции со спиртами  $C_3$ , который обладает рядом сложностей, обусловленных двустадийностью получения эфиров через соответствующие ацетали. Вопрос применения эфиров фурфурола и их вовлечения в качестве добавок к топливам недостаточно изучен, поэтому данная область исследований является предметом научного поиска. Пропил- и изопропилфурфуриловые эфиры, в свою очередь, смогут стать достойной альтернативой существующим на рынке топливных добавок России метил-трет-бутиловому эфиру (МТБЭ) и метил-трет-амиловому эфиру (МТАЭ), выработка которых суммарно составляет 1,8 млн т/год, но их дальнейшее развитие, а именно строительство мощностей по производству МТБЭ и МТАЭ, сдерживается отсутствием доступного сырья – изобутилена и изоамилена, которые могут быть направлены для нужд нефтехимии. Использование фурфуриламина может быть рассмотрено в качестве альтернативы запрещенного на сегодня монометиланилина (ММА), который отечественные производители топлива пытаются заменить другими ароматическими аминами (анилин, толуидины, ксилидины, анизидины) зарубежного производства, уступающими ММА по ряду характеристик, в том числе по стоимости. Использование спиртов  $C_3$  также позволит диверсифицировать рынок топливных добавок. На предприятии «Завод синтетического спирта» (г. Орск) имеется опыт производства добавок к топливу на основе изопропилового спирта, полученного по технологии сернокислотной гидратации пропилена, в состав которых входит побочный продукт производства – диизопропиловый эфир, обладающий повышенной способностью к образованию взрывоопасных перекисных соединений, и монометиланилин. Использование н-пропанола в качестве октаноповышающей добавки к топливу в промышлен-

ных объемах не производилось, влияние н-пропанола на эксплуатационные свойства бензина изучено слабо. Помимо высокого октаноповышающего потенциала, спирты  $C_3$  характеризуются неограниченной растворимостью в воде, обладают относительно высокими коэффициентами распределения между углеводородами и водой, а значит, характеризуются низкой вымываемостью из бензина. Кроме того, стоит отметить высокие антиобледенительные свойства спиртов.

Фурановые соединения, а именно 2-метилфуран, также обладают заметными преимуществами перед наиболее распространенными классами оксигенатных добавок – это высокая энергонасыщенность, нерастворимость в воде, невысокая (сравнимая с бензином) скрытая теплота испарения (что поможет преодолеть проблему холодного пуска двигателя), относительно высокие температуры кипения (что делает эти соединения более удобными при хранении и транспортировке). Основные физико-химические и эксплуатационные свойства производных фурфуrolа представлены в таблице 2.15.

Таким образом, можно заключить, что планируемые к исследованию вещества ввиду ряда своих особенностей и необходимого набора физико-химических свойств имеют огромный потенциал для их дальнейшего использования в качестве октаноповышающих добавок к автомобильному бензину и смогут занять свою нишу на топливном рынке.

### **Таблица 2.15.**

Основные физико-химические и эксплуатационные свойства производных фурфуrolа

Показатель	фурфурол	ФС	Фураны					МФЭ
			фуран	2-МФ	ДМФ	ТТФ	МТГФ	
Брутто-формула	$C_5H_4O_2$	$C_5H_6O_2$	$C_4H_4O$	$C_5H_6O$	$C_6H_8O$	$C_4H_8O$	$C_5H_{10}O$	$C_6H_8O_2$
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1159	1130	936	913	890	880	855	1010 <sup>1)</sup>
Температура кипения, °С	161,7	170,0	31,3	64,0	93,3	66,0	80,0	134,5
Температура кристаллизации, °С	-36	-15	-86	-89	-63	-108	-136	-
Кинематическая вязкость при 40 (100)°С, мм <sup>2</sup> /с	1,07	2,32	0,41 <sup>2)</sup>	0,39 <sup>2)</sup>	0,48 <sup>2)</sup>	0,61 <sup>2)</sup>	0,70	1,35 <sup>1)</sup>
Температура самовоспламенения, °С	393	391	390	450	286	321	270	-
Массовая доля кислорода, %	33,3	32,6	23,5	19,5	16,6	22,2	18,6	28,6
Удельная низшая теплота сгорания:								
• МДж/кг	24,4	26,0	29,3	31,2	32,9	34,9	32,8	26,1 <sup>3)</sup>
• % от бензина	58,1	61,9	69,8	74,3	78,3	83,1	78,1	62,1
• МДж/л (при 20°С)	28,3	29,4	27,4	28,5	29,3	30,7	28,0	26,4
• % от бензина	89,8	93,3	87,1	90,4	93,0	97,5	89,0	83,7
Теплота испарения, кДж/кг	444	540	398	358	332	410	364	-
ДНП при 37,8 °С, кПа	0,69	0,48	65,8 <sup>2)</sup>	18,9 <sup>2)</sup>	13,4	48,3	0,14 <sup>2)</sup>	1,47 <sup>1)</sup>
Растворимость в воде при 20 °С, г/л	10 <sup>1)</sup>	1000 <sup>1)</sup>	10	≤0,00	<1	1000	14	11,3 <sup>1)</sup>
Растворимость воды при 20 °С, г/л	83	≥100	1	3	≤0,00	≥0,1	44	8,35
Коэффициент распределения октанол/вода, logP	0,46	0,28	1,34	1,85	2,30	0,46	1,52	1,01
Октановое число смешения по исследовательскому методу (ОЧИсм):								
• в низкооктановой фракции (ОЧИ = 60–80)		-	-	170–180	170–180	-	-	-
• в высокооктановой фракции (ОЧИ = 90–97)	131	115–150	-	130–140	119–140	70	72	-

Эфиры фурфурола					ФАЦ	ФА	Продукты сравнения			
ЭФЭ	и-ПФЭ	и-ПФЭ	и-БФЭ	и-БФЭ			ЭС	МТБЭ	ММА	АБ
$C_7H_{10}O$	$C_8H_{12}O_2$	$C_8H_{12}O_2$	$C_9H_{12}O_2$	$C_9H_{12}O_2$	$C_7H_8O_3$	$C_5H_7NO$	$C_2H_6O$	$C_3H_{12}O$	$C_7H_9N$	-
986	970	1000	950	-	1117	1050	789	746	980	~750
136,5	174,0	153,9	189,0	-	176,0	145,0	78,4	55,0	196,0	-
-	-	-	-	-	-	-70	-114	-108	-57	-
0,95 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	-	1,50 <sup>2)</sup>	0,36 <sup>2)</sup>	1,47	-
-	-	-	-	-	390	350	365	460	500	-
25,4	22,8	22,8	21,1	21,1	34,2	16,5	34,8	18,2	-	-
Удельная низшая теплота сгорания:										
29,6 <sup>3)</sup>	29,6 <sup>3)</sup>	30,9 <sup>3)</sup>	30,9 <sup>3)</sup>	30,9 <sup>3)</sup>	22,5 <sup>3)</sup>	25,1 <sup>3)</sup>	26,9	38,2	40,7	42,0
70,5	70,5	73,6	73,6	73,6	53,6	59,8	64,0	91,0	96,9	100
27,6	28,7	29,6	29,4	-	25,1	26,4	21,2	28,5	39,9	31,5
87,6	91,1	94,0	93,2	-	79,8	83,7	67,4	90,5	126,6	100
277	-	268	-	-	470 <sup>4)</sup>	-	837	337	501 <sup>5)</sup>	352
1,2 <sup>2)</sup>	-	0,6 <sup>1)</sup>	-	-	0,13 <sup>6)</sup>	0,53 <sup>2)</sup>	15,87	57,00	0,06 <sup>1)</sup>	-
3,8	-	-	-	-	0,007	1000	∞	4,8 <sup>1)</sup>	4,3 <sup>1)</sup>	н/р
30,4	-	-	1,4	-	7,5	1000	∞	1,5	3	н/р
1,82	2,20	2,00	2,75	2,45	1,34	0,55	-0,30	0,94	1,73	-
-	112	-	98	-	-	194	145	150	300	-
110-115	-	-	-	-	130	126	128	108	200	-

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном учебном пособии удалось собрать всю основную информацию об автомобильных бензинах. Накоплен большой материал о физико-химических свойствах, производстве, добавках и присадках.

Вся история развития производства и применения автомобильного бензина свидетельствует, что он играл, играет и будет продолжать играть ведущую роль в развитии человечества. Россия в данном направлении на передовых позициях, и, хочется верить, не отстанет от ведущих стран мира по качеству и количеству автомобильного бензина.

Многие вопросы необходимо решить на пути улучшения автомобильного двигателя, и от качества бензина зависит прогресс автомобильного транспорта. С этими мыслями хотелось бы завершить данное учебное пособие.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Р. Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М.: Химия, 2010. – 308 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти: учеб. пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
3. Анферов В. В., Коваленко В. Г. Автозаправочные станции и комплексы. Комментарии в вопросах и ответах. Череповец, Рост, Метранпаж, 2004. – 238 с.
4. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти: В 3 ч. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2000. – 224 с. (часть I); 2001. – 415 с. (часть II); 2003. – 504 с. (часть III).
5. Бурячко В. Р., Гук А. В. Автомобильные двигатели: рабочие циклы. Показатели и характеристики. Методы повышения эффективности энергопреобразования. – СПб.: НПиКЦ, 2005. – 292 с.
6. Глаголева О. Ф., Капустин В. М. Технология переработки нефти: в 2 ч. Часть I. Первичная переработка нефти. – М.: КолосС, 2006. – 400 с.
7. Гуреев А. А., Серегин Е. П., Азев В. С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. – М.: Химия, 1984. – 200 с.
8. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. Учебное пособие для вузов. – М. Нефть и газ, 1996. – 444 с.
9. Данилов А. М. Введение в химмотологию. – М.: Техника, – ТУМА ГРУПП, 2003. – 464 с.
10. Данилов А. М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
11. Давлетьяров Ф. А., Зоря Е. И., Цагарели Д. В. Нефтепродуктообеспечение. Под ред. д.т.н., профессора Д. В. Цагарели. М.: Математика, 1998. – 662 с.
12. Денисов В. Н., Роголев В. А. Проблемы экологизации автомобильного транспорта. – СПб.: МАНЭБ, 2005. – 312 с.
13. Емельянов В. Е., Скворцов В. Н. Моторные топлива: антидетонационные свойства и воспламеняемость. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2006. – 192 с.

14. Ерохов В. И. Системы впрыска топлива легковых автомобилей. – М.: Транспорт, 2002. – 174 с.
15. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
16. Капустин В. М., Кукес С. Г., Бертолусини Т. А. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. – М.: Химия, 1995. – 305 с.
17. Капустин В. М., Чернышева Е. А. Основные каталитические процессы переработки нефти. – М.: Калвис, 2006. – 116 с.
18. Капустин В. М. Технология производства автомобильных бензинов. – М.: Химия, 2015. – 256 с.
19. Капустин В. М., Рудин М. Г., Кукес С. Г. Справочник нефтепереработчика. – М.: Химия, 2018. – 416 с.
20. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти: в 2 ч. Часть II. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2008. – 334 с.
21. Капустин В. М. Технология переработки нефти: в 4 ч. Часть I. Первичная переработка нефти. – М.: КолосС, 2012. – 452 с.
22. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС, 2008. – 232 с.
23. Капустин В. М., Карпов С. А., Царев А. В. Оксигенаты в автомобильных бензинах. – М.: КолосС, 2011. – 336 с.
24. Карпов С. А., Капустин В. М., Старков А. К. Автомобильные топлива с этанолом. – М.: КолосС, 2007. – 216 с.
25. Кульчицкий А. Р. Токсичность автомобильных и тракторных двигателей: учеб. пособие/Владим. рос. ун-т. Владимир, 2000. – 256 с.
26. Лернер М. О. Горение и экология. – М.: МГП «Контакт», 1992. – 313 с.
27. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 455 с.
28. Павлова Е. И., Буралев Ю. В. Экология транспорта. Учеб. для вузов. – М.: Транспорт, 1998. – 232 с.
29. Папок К. К. Химмотология топлив и смазочных масел/науч. ред. А. Б. Виппер. – М.: Воениздат, 1980. – 192 с.

30. Рудин М. Г., Сомов В. Е., Фомин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2004. – 334 с.
31. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Орешенков А. В. Качество автомобильных топлив. Эксплуатационные свойства, требования к качеству, методы испытаний. – НПИКЦ, 2006. – 400 с.
32. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г. Г. Валявин, Р. Р. Суюнов, С. А. Ахметов и др. – СПб.: Недра, 2010. – 223 с.
33. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / Под ред. В. М. Школьников. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Тех-информ, 1999. – 596 с.
34. Цагарели Д. В., Бондарь В. А., Зоря Е. И. Технологическое оборудование автозаправочных станций (комплексов). Автозаправочные станции. – М.: ООО «Паритет Граф», 2000. – 407 с.
35. Stacy C. Davis, Robert G. Boundy. Transportation Energy Data Book // Oak Ridge National Laboratory. Edition 38. 2017.
36. Энглин Б. А., Емельянов В. Е., Левинсон Г. И. Отчет по разработке и результатам испытаний в объеме I этапа метанольных бензинов А-76. // Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти. М., 1982. – 31 с.
37. Штарке К. Специальные топливные присадки для альтернативных видов топлива на основе спиртов для карбюраторных и дизельных двигателей / БАСФ Акциенгезелльшафт, Людвигсхафен, ФРГ. 1983. – 25 с.
38. Результаты комплекса испытаний бензометанольной смеси на грузовых автомобилях семейства ЗИЛ-130. Отчет НИИГлавмосавтотранса, НАМИ, Института гигиены труда и профзаболеваний, в/ч 74242, Московского Управления Госкомитета РСФСР по обеспечению нефтепродуктами, ГосНИИМетанол-проекта МХП СССР. – М., 1982. – 202 с.
39. Терентьев Г. А., Тюков В. М., Смаль В. Ф. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. – М.: Химия, 1989. – 272 с.
40. Ерохов В.И. Новая концепция применения спиртов в качестве альтернативного моторного топлива // Международный научно-технический журнал «Транспорт на альтернативном топливе». 2010. № 3. С. 55–62.



41. Стендовые испытания бензометанольной смеси с октановым числом, соответствующим бензину А-76. Отчет НАМИ, 1982 г.
42. Томин А.В. Комплексная оценка эффективности оксигенатов в автомобильных бензинах. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: ОАО «ВНИИ НП», 2013. – 107 с.
43. Физическая энциклопедия / Д. М. Алексеев, А. М. Балдин, А. М. Бонч-Бруевич, А. С. Боровик-Романов, Б. К. Вайнштейн, С. В. Вонсовский, А. В. Гапонов-Грехов, С. С. Герштейн, И. И. Гуревич, А. А. Гусев, М. А. Ельяшевич, М. Е. Жаботинский, Д. Н. Зубарев, Б. Б. Кадомцев, И. С. Шапиро, Д. В. Ширков; под общ. ред. А. М. Прохорова. — М.: Советская энциклопедия, 1999. — Т. 5. – 692 с.
44. Аксенов И.Я., Аксенов В.И. Транспорт и охрана окружающей среды. – М.: Транспорт, 1986. – 176 с.
45. Goriva i maziva. №1 (16), 1977. С. 13-21.
46. Лушко В. А., Шатров Е. В., Соколов В. В., Шифрин Г. Г. Бензометанольные смеси – топливо для карбюраторных двигателей // Автомобильная промышленность.– М.: Машиностроение, 1980.– С. 32-35.
47. Hydrocarbon process. № 2 (59), 1980. P. 72-75.
48. Коханов С. И. Разработка и исследование антидетонационных добавок для автомобильных бензинов. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006. – 116 с.
49. Потанин Д. А. Разработка технологий производства метанол-содержащих топлив. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2019. – 140 с.
50. Карпов С. А., Кунашев Л. Х., Царев А. В., Капустин В. М. Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины // Нефтегазовое дело. 2006. № 2. 12 с.
51. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1980. – 328 с.
52. Nylund N., Ikonen M., Kytö M., Lappi M., Westerholm M., Laurikko J. Performance evaluation of alternative fuel/engine concepts 1990-1995. Final report including addendum of diesel vehicles //

- Alternative motor fuels. Annex V. VTT Energy. Technical research centre of Finland, Espoo. 1996. – 120 p.
53. Даг Хюттербройкер. Опыт работы автомобильных двигателей на спиртах с особым учетом требований холодного пуска // Даймлер-Бенц АО, Штутгарт-Унтертюркхайм. 1986. – 21 с.
54. Александров В. Ю., Кузубова Л. И., Яблокова Е. П. Экологические проблемы автомобильного транспорта: аналитический обзор / ГПНТБ СО РАН; Новосиб. обл. ком. по экологии и природ. ресурсам; ПО «Север». – Новосибирск, 1995. – 113 с.
55. Стрижак Н. С. Техника безопасности и производственная санитария в химической промышленности. Издание 2. – М.: Химия, 1964. – 653 с.
56. Worldwide Fuel Specifications // Hartenergy, 2017.
57. Технический регламент Таможенного союза 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
58. Сайдахмедов С. И. Разработка антидетонационных кислородсодержащих композиций на базе местных сырьевых ресурсов Республики Узбекистан: Автореф... дис. канд.техн. наук. – М.: ОАО «ВНИИ НП», 2008. – 25 с.
59. Ершов М. А. Применение высокооктановых добавок на основе метанола и других продуктов при производстве автомобильных бензинов [Электронный ресурс]: презентация / М. А. Ершов – Электрон. дан. – Узбекистан, Бухара, 2014. – 11 слайдов. – Загл. с экрана.
60. Terry Helton, Mitch Hindman. Methanol to gasoline technology an alternative for liquid fuel production. [Электронный ресурс]: презентация / GTL Technology forum 2014, Norris Conference Centers CityCentre Houston, Texas, July 30-31, 2014. – 32 слайда.
61. Aakko-Saksa P., Koponen P., Kihlman J., Reinikainen M. Biogasoline options for conventional spark-ignition cars // VTT Technical Research Centre of Finland, Finland. 2011. 212 p.
62. Кручинин Л. А. Баланс рынка топливных присадок в РФ. Взгляд со стороны // Материалы конференции «Топливные присадки 2018». – Москва, 6 сентября 2018 г.

63. The Bioeconomy to 2030. Designing a policy agenda // Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD publishing, 2 – No. 56691, 2009.
64. Ершов М. А. Опыт и перспективы применения биоэтанольных топлив [Текст] / М. А. Ершов, Е. В. Трифонова, И. Ф. Хабибуллин, В. Е. Емельянов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 12. – С. 33-37.
65. Gross P. China's use of fuel methanol and implications on future energy trends // Washington Methanol Policy Forum. Washington, 13 June 2017.
66. Elfasakhany A. Investigations on the effects of ethanol-methanol-gasoline blends in a spark-ignition engine: performance and emissions analysis. // Engineering science and technology, an international journal 18, 2015, p 713-719.
67. Ershov M. A., Grigor'eva E. V., Khabibullin I. F., Emel'yanov V.I. Development of E30 Bioethanol Fuel Composition Based on Low-Octane Fractions of Exhaustive Hydrocarbon Feedstock Processing. Chem Technol Fuels Oils 2016; 52:241–9.
68. Tadeu C. Cordeiro De Melo, D. Sc., Vitor Loureiro Ximenes, M. Sc., Guilherme Bastos Machado, D. Sc. Brazilian Automotive Trends and Experience: Towards Low Carbon Mobility // Petrobras Cenpes Research & Development Center. February, 18th, 2020.
69. Meta-analysis for an E20 / 25 technical development study. – Task 2: Meta-analysis of E20 / 25 trial reports and associated data [Text] / Final Report / Geringer B. [et al]; Institute for Powertrains and Automotive Technology, 2014–58 p.
70. Данилов А. М. Применение присадок в топливах: Справочник. – 3-е изд., доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.

**В.М. Капустин**

Заведующий кафедрой «Технология переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, академик РАЕН, профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки РФ, член двух специализированных докторских советов, член редакционной коллегии ряда научно-технических журналов, член президиума Российского национального комитета Мирового нефтяного совета, член президиума Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков России, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники в 2002, 2009 и 2019 гг., лауреат премии Правительства РФ в области образования в 2018г., почетный нефтехимик, почетный работник ТЭК, почетный работник высшего профессионального образования. Автор 472 научных трудов, из них семь монографий, 22 учебника и учебных пособия, 70 авторских свидетельств и патентов, 147 статей, автор книг по нефтеперерабатывающим заводам и маркетингу по странам СНГ, автор учебника из 4 томов по технологии переработки нефти. Ранее работал вице-президентом ОАО ТНК, генеральным директором ОАО «ВНИПИнефть», вице-президентом швейцарской компании «VITOL», голландской компании ICD, консультантом американской компании «Амосо», катализаторных компаний «Grace Davison», «Criterion». В течение последних 15 лет В.М. Капустин занимался разработкой новых технологических схем комплексов глубокой переработки нефти. Под его руководством спроектированы и построены НПЗ «ТАНЕКО», комплекс установок по каталитическому крекингу в НК «ТАИФ», комплекс глубокой переработки нефти в Рязанской нефтеперерабатывающей компании и Нижневартовское НПО. Под его руководством защищено 22 кандидатских и две докторские диссертации. Родился 24 апреля 1952 года.



**М.А. Ершов**

Доцент кафедры «Технологии переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кандидат технических наук, генеральный директор Центра мониторинга новых технологий, советник Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков. Соавтор 60 научно-технических статей и 23 патентов на изобретение. Спикер

многочисленных международных научных и бизнес-конференций по нефтепереработке, производству альтернативных топлив и биотехнологиям. Автор курса лекций по перспективным моторным топливам для студентов и специалистов нефтяных компаний. Разработчик ключевых межгосударственных, национальных и корпоративных стандартов на моторные топлива. В 2010–2019 гг. работал во Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти (ВНИИ НП) в должностях научного сотрудника, заведующего лабораторией перспективных и специальных бензинов, начальника отдела топлив. В 2020 году запустил информационный сервис FUELS Digest по глобальному мониторингу научно-технической и технологической информации в области производства и применения нефтяных и альтернативных моторных топлив, присадок и компонентов. Родился 14 мая 1988 г.



**Р.В. Хакимов**

Преподаватель кафедры «Технологии переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Автор 6 научно-технических статей и 2 патентов. Спикер международных конференций по нефтепереработке и автоматизации технологических процессов и производств. Член ассоциации проектного управления Young Crew SOVNET. В 2011-2017 годах работал в ОАО «ВНИПИнефть» в должности главного специалиста отдела 3D-моделирования и инжиниринга нефтеперерабатывающих объектов специализированного института ПАО «НК «Роснефть»». Соавтор многочисленных научно-исследовательских работ Минэнерго РФ по направлению «Нефтепереработка». Основатель онлайн-школы «Академия нефтегазопереработки». Родился 19 ноября 1987 г.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

**Капустин** Владимир Михайлович  
**Ершов** Михаил Александрович  
**Хакимов** Роман Вильевич

## **АВТОМОБИЛЬНЫЕ БЕНЗИНЫ С ВЫСОКООКТАНОВЫМИ ДОБАВКАМИ**

Редактор *Т.К. Рубинская*  
Художник-график *М.С. Голубева*  
Технический редактор *Г.В. Лехова*  
Корректор *Е.В. Быстракова*  
Компьютерная верстка *Ю.А. Титова*

---

Подписано в печать 10.08.2021. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 500 экз. Заказ 02420-21.

---

ISBN 978-5-91961-363-3



9 785919 613633

Отпечатано в ОАО «Подольская фабрика офсетной печати».  
142100, г. Подольск, Революционный проспект, 80/42.  
Тел. 8 (4967) 69-97-22, 8 (4967) 69-97-29. E-mail: zakaz@pfop.ru



**ДЛЯ ЗАМЕТОК**





**ДЛЯ ЗАМЕТОК**