

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*На правах рукописи  
УДК 66.097.362.3*

**НУСРАТОВ ШАХРИЁР ОДИЛ УГЛИ**

Специальность: 5А320402 – Технология основного органического синтеза

**АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПУТИ ПРОИЗВОДСТВА  
АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА**

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание академической степени магистра

Научный руководитель к.т.н.,

А.И. Сайдахмедов

**Ташкент – 2017г.**

## ОГЛАВЛЕНИЯ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	7
1.1. Мировое состояние производства автомобильных бензинов	7
1.2. Способы получения автомобильного бензина с использованием альтернативных методов	10
1.3. Присадки на основе металлоорганических соединений	12
1.4. Октаноповышающие добавки на основе ароматических аминов	20
1.5. Кислородсодержащие октаноповышающие добавки	25
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1. Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы	37
2.2. Определение содержания массовой доли механических примесей в аппарате Сокслета	39
2.3. Определение кинематической вязкости	40
2.4. Определение содержания воды по методу Дина и Старка	43
2.5. Определение содержания серы сжиганием в лампе	44
<b>ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА</b>	47
3.1. Производство бензина	47
3.2. Основные физические и химические процессы производства бензина	48
3.3. Этапы производства бензина	49
3.4. Технологический процесс производства бензина	50
3.5. Получение газового бензина	51
3.6. Результаты анализов полученного продукта	52
3.7. Технические условия исходного продукта	59
3.8. Разработка бензинометанольных топливных смесей	63
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	69
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> . . . . .	70

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Переработка новых видов сырья может быть затруднительной, и в некоторых случаях требует применения новых технологий и процессов. В настоящий момент в нефтеперерабатывающей промышленности существует необходимость своевременной модернизации и обновления используемых технологий для их соответствия непрерывно меняющимся качеству и видам сырья, а также производства более качественных продуктов с соблюдением норм меняющегося законодательства в области охраны окружающей среды.

Нефтяные топлива являются важнейшим источником энергии. Особенно велика их роль при использовании на автомобильном транспорте. Вследствие исключительной эффективности их применения в двигателях внутреннего сгорания, а также ввиду ежегодного увеличения автомобильного транспорта, приспособленного к жидким нефтяным топливам, серьезной альтернативы им в ближайшие десятилетия, по-видимому, не предвидится.

В то же время нефтяные топлива при использовании в двигателе внутреннего сгорания представляют собой потенциальную угрозу для окружающей среды, являясь важнейшим фактором её загрязнения.

Наряду с этим в мире наблюдается тенденция естественного истощения запасов нефтяного сырья, увеличения доли тяжелых нефтей в объеме переработки углеводородного сырья, ужесточения требований к эксплуатационным и экологическим характеристикам моторных топлив диктует необходимость поиска альтернативных видов энергоресурсов для расширения производства автомобильных бензинов и дизельных топлив.

В Узбекистане также в настоящее время считается актуальным поиск новых путей производства нефтепродуктов с использованием современных технологий.

Одним из ценных продуктов, получаемых из нефти является автомобильные бензины.

Долгое время бензин получали путём ректификации (перегонки) и

отбора фракций нефти, выкипающих в определённых температурных пределах (до 100 °С - бензин I сорта, до 110 °С - бензин специальный, до 130 °С - бензин II сорта). Однако общим свойством этих бензинов является низкое октановое число. Это побудило нефтепереработчиков ещё в 1930-е годы отбирать фракцию до 90-95 °С, чтобы в неё не попадал н-гептан, либо включать в отбор более тяжёлые фракции с их последующей чёткой ректификацией для удаления нормальных парафинов. Подобная «денормализация» прямогонных бензинов позволяет довести октановое число до 74-76 пунктов с существенным, однако, снижением выхода целевого продукта.

В настоящее время из нефтей отгоняют фракцию НК-180 °С, которую потом вторично делят на фракции НК-62 °С или НК-85 °С. Эти последние дистилляты используют как компоненты товарных бензинов либо направляют на облагораживание (изомеризация).

С истощением сырьевых запасов, также актуальным становится вопрос расширения ресурсов автомобильного топлива.

В условиях Узбекистана автомобильный бензин производится из двух крупных нефтеперерабатывающих заводов – Ферганского и Бухарского нефтеперерабатывающих заводов.

К счастью, специалисты по нефтепереработке располагают целым рядом технологических вариантов, которые помогут решить данную задачу. При современном уровне развития хозяйства важная роль среди основных задач отводится энергосбережению, рациональному использованию природных ресурсов и охране окружающей среды.

Автомобильный транспорт потребляет в настоящее время значительную долю топлив нефтяного происхождения.

Совершенствование существующих двигателей внутреннего сгорания, создание более совершенных энергосиловых установок нового типа (электромобили с питанием двигателя от аккумуляторов или топливных элементов, газотурбинные двигатели, разные варианты двигателей

внутреннего сгорания) имеют целью улучшение экономических показателей, а проблема дефицита топливных ресурсов здесь практически не затрагивается.

Для автомобилей, по мнению специалистов, по крайней мере на ближайшие десятилетия двигатель внутреннего сгорания останется основным типом силовой установки. Это вынуждает искать решения проблемы автомобильных энергоресурсов.

В данной работе рассмотрены и проведен сравнительный анализ альтернативных методов производства бензинов с использованием альтернативных ресурсов.

Так называемая GTL-технология по переводу газа в жидкое состояние (gas to liquids technologies), где получение синтез-газа является промежуточным, но ключевым шагом.

Технология переработки метанола в бензин (ПМвБ) преобразует метанол в углеводороды (преимущественно в бензин с высоким октановым числом) и воду в каталитических реакторах с неподвижным слоем катализатора.

Выход производимого бензина с завода будет иметь высокое октановое число.

Как известно октановое число показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива (способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии) для двигателей внутреннего сгорания. Число равно содержанию (в процентах по объёму) изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с н-гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытаний.

В мировой экономике все больше применение находит биоэтанол, смесь, получаемая при переработке возобновляемого растительного сырья, которая в качестве основного компонента содержит этанол, и применяется для производства биотоплива.

Для производства биоэтанола широко используются растительные культуры, среди которых пшеница, кукуруза и др.

Биоэтанол используется в качестве основного компонента этанольного моторного топлива, содержащего бензин. Содержание в бензине этилового спирта составит до 10% об. В некоторых странах предусмотрено обязательное использование этанола как компонента моторного топлива.

#### **Цели и задачи исследования:**

- изучение и сравнение способов производства автомобильных бензинов на основе альтернативных источников сырья;
- изучение схемы процесса MTG – метанол в бензин.
- использование местных сырьевых ресурсов – метанола, вырабатываемого в больших объемах в Узбекистане в качестве добавок к бензину, что позволяет улучшить качества и расширить ресурсы.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты исследования доложены и обсуждены на конференциях по развитию нефтегазовой отрасли Узбекистана.

1. Ш.О. Нусратов. Альтернативные методы получения автомобильного бензина. Журнал нефти и газа. Специальный выпуск. 2017. С.112-115.

2. Ш.О. Нусратов, А. Икрамов. Изучение свойств бензина с добавлением метанола и алкилоксибутанов. Материалы IX международной научно-технической конференции: «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса». Навои, 12-14 июня, 2017. С.420.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 67 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, указателя литературы из 79 наименований и приложения.



## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Мировое состояние производства автомобильных бензинов

Нефтеперерабатывающая промышленность относится к числу стратегически важных отраслей хозяйства многих стран мира. В последнее десятилетие в мировой нефтеперерабатывающей промышленности происходили заметные технологические и структурные сдвиги. В этот период суммарная доля углубляющих процессов нефтепереработки: каталитический крекинг, гидрокрекинг, термический крекинг, или висбрекинг, коксование, каталитический риформинг, алкилирование, изомеризация возросла в целом по нефтеперерабатывающей промышленности мира до 50%.

Технологические сдвиги в нефтепереработке во многом были обусловлены быстрым ростом мощностей в Азиатско-Тихоокеанском регионе, а также возросшими требованиями к качеству моторных топлив в странах с развитой нефтеперерабатывающей промышленностью. Экологические требования к моторному топливу в последнее десятилетие ужесточились практически во всех нефтяных странах мира. Среди возможных альтернатив создания экологически безопасного топлива рассматривались следующие:

- реформулированные бензины (США), т.е. бензины с измененными составом и характеристиками, обеспечивающими экологическую безопасность;
- неэтилированные высокооктановые бензины;
- альтернативные виды топлив, в частности бензины с этанолом, оксигенированные бензины (бензины с эфирами МТВЕ, ЕТВЕ, ТАМЕ) и др.

Производство бензина в странах Европы осуществляется на 135 НПЗ, производительность которых составляет 852 млн. тонн нефти в год, что составляет около 20% мировой нефтепереработки (на 1.01.2008 г.). Объем рынка бензинов в Европе на протяжении последних трех лет составляет 112.0-125.0 млн. тонн. Для производства этого бензина нефтеперерабаты-

вающие заводы использует более 6.0 млн. тонн добавок (ЕТВЕ, МТВЕ, ТАМЕ), что в денежном эквиваленте оценивается в 6.5 млрд. долларов США.

Компонентный состав европейского бензина на протяжении последних лет включал в себя: бензин каталитического крекинга – 30%, бензин каталитического риформинга – 50%, продукты алкилирования - 5%, изомеризации – 8%, добавки (ЕТВЕ, МТВЕ, ТАМЕ, этанол) -7%.

Среди европейских НПЗ наиболее удачный компонентный состав бензинов в Германии: бензин каткрекинга и риформат – 73.4%, алкитат - 5.1%, изомеризат - 16.2%, добавки - (этанол, ЕТВЕ, МТВЕ, ТАМЕ и др.) - 5.3%.

В Европе действует стандарт на бензин EN 228, который по своей сути и отражает спецификацию этанольных смесей E5. EN 228 (Aromatics %vol. - 35, Benzene %vol- 1, Olefins %vol - 18, Oxygen %wt.- 2.7, Sulphur mg/kg- 10) – это стандарты бензина Евро-5.

В данное время EN 228 проходит ревизию в части повышения содержания этанола в смесях от E5 до E10. Стандарт бензина E85 (85% - этанола, 15% - бензина) с 2007 года официально действует в Австрии и Франции, с 2008 года в Германии. На сегодня в мире около 40 государств используют бензин E85. Кроме общеевропейских стандартов в странах ЕС действуют внутренние стандарты на этанольные топлива, которые не могут иметь условия хуже общих стандартов.

Для биоэтанола и смесевых бензинов на его основе используются буквенно-цифровые обозначения: E5, E10, E85. E - от английского ethanol, а цифры - это процентное (в объемных долях) содержание биоэтанола в топливе. Наиболее распространены смеси E5, E10 и E85, в Бразилии пользуется спросом и чистый биоэтанол - E100.

Производство бензина в США осуществляется на 149 НПЗ, производительностью 872 млн. тонн, что равно 20,5 % мировой нефтепереработки. Компонентный состав американского бензинового

фонда (реформулированный бензин) в начале 2007 года был таким: бензин каталитического крекинга - 34%, бензин риформинга – 28%, алкилат – 12%, изомеризат – 4%, добавки (этанол, ЕТВЕ, МТВЕ и др.) – 15%, прочие -7%.

Бензин – один из главных моторных топлив, потребляемый в США и основной продукт, получаемый с сырой нефти. Потребление бензина в США в 2009 году составляло приблизительно 137 миллиардов галлонов (385.9 млн. тонн), среднее число потребления около 377 миллионов галлонов (1.05 млн. тонн) в день. Бензин составляет приблизительно 62% всей энергии для транспорта, 46% всего нефтяного потребления, и 17 % полного американского потребления энергии. Приблизительно 49 баррелей бензина производится с каждых 100 баррелей нефти - такая технология американских НПЗ. Бензин в США продается на 162 000 АЗС, каждая автозаправка обычно продает три сорта бензина: Regular, Midgrade, Premium. Более 1950 АЗС в США торгуют бензином Е85. Сегодня в США насчитывается около 249 млн. транспортных средств.

Таблица 1

<b>№</b>	<b>Страны и континенты</b>	<b>% к мир. потреблению</b>	<b>2015 г.</b>
1	США	39.6	385.9
2	Азия и Океания	21.6	210.8
3	Западная Европа	11.5	112.5
4	Центральная и Южная Америка	6.0	58.2
5	Северная Америка	5.4	52.8
6	Восточная Европа и страны СНГ	5.4	52.8
7	Ближний Восток	7.0	67.9
8	Африка	3.5	34.2
9	Всего мировое потребление	100.0	975.1

## **1.2. Способы получения автомобильного бензина с использованием альтернативных методов**

Высокие цены на нефть и энергию, сохраняющиеся в течение длительного времени, а также увеличивающийся спрос на автомобильное топливо, заставляют искать альтернативные источники производства топлив и химических продуктов. Такие виды ресурсов, как природный газ, уголь и биомасса, являются привлекательными для производства синтез-газа. Твердое сырье, будь то каменный уголь, бурый уголь, нефтяной кокс или биомасса, например, продукты сельского хозяйства или лесной промышленности, такие как черный щелок целлюлозно-бумажного производства или городские отходы, может быть подвергнуто газификации с производством газа, перспективно пригодного для дальнейшей переработки. Дизельное топливо, получаемое методом Фишера-Тропша, уже доказало свою привлекательность: оно представляет собой низкотоксичное, полностью сгорающее топливо, аналогичное по свойствам традиционному дизельному топливу. Уже построены большие заводы и несколько крупных нефтяных компаний рассматривают организацию крупнотоннажного производства дизельного топлива по Фишеру-Тропшу. Диметиловый эфир (ДМЭ) привлекает постоянно возрастающее внимание в качестве альтернативного топлива: использование ДМЭ вместо сжиженного газа в бытовых целях развивается высокими темпами. ДМЭ также привлекателен как экологически безопасное, чистое дизельное топливо, отличающееся низким уровнем выбросов, помимо того, ДМЭ рассматривается как потенциальное топливо для газовых турбин и топливных элементов. Таким образом, диметиловый эфир имеет реальный потенциал развития в универсальный энергоноситель. В частности, в Китае устойчиво растет производство и потребление диметилового эфира из угля. Кроме того, в Швеции интерес вызывает синтез ДМЭ из биомассы, например из черного щелока, остаточного продукта при производстве целлюлозы. Обе эти страны, Китай и Швеция, разрабатывают планы производственных

испытаний автомобилей большой грузоподъемности на ДМЭ. Среди синтетических видов топлива бензин кажется несколько недооцененным вариантом. Однако чистый, высококачественный бензин также можно производить с высокой эффективностью из угля: либо отталкиваясь от метанола, либо путем интегрированного процесса превращения синтез-газа в бензин через диметиловый эфир. ДМЭ как промежуточный продукт делает интегрированный процесс особенно подходящим для синтез-газа, обогащенного СО. В настоящей статье приводится краткая информация о преимуществах интегрированного синтеза бензина и особо рассматривается вопрос интеграции синтеза бензина с газоподготовкой на основе газификации угля.

Процесс превращения синтез-газа в бензин известен с семидесятых годов прошлого века, когда исследователи компании «Мобил» обнаружили, что метанол, производимый в больших количествах и с высокой эффективностью из синтез-газа, превращается в бензин с высокой селективностью на цеолите H-ZSM-5.

Технология получила известность под названием «метанол в бензин», или процесс МТО и практиковалась в промышленных масштабах в Новой Зеландии с середины восьмидесятых годов до того момента, когда снижение цен на нефть в девяностых сделало производство нерентабельным. В восьмидесятых годах компания Топсе разработала интегрированный процесс для превращения синтез-газа в бензин путем совмещения синтезов метанола и МТО в одном цикле через промежуточный продукт диметиловый эфир (ДМЭ). Схема процесса «метанол в бензин» (MTG) Интегрированный синтез бензина Топсе (ТИГАЗ) Диметиловый эфир (ДМЭ) привлекает постоянно возрастающее внимание в качестве альтернативного топлива: использование ДМЭ вместо сжиженного газа в бытовых целях развивается высокими темпами продукт, представляющий собой метанол и диметиловый эфир.

### 1.3. Присадки на основе металлоорганических соединений

Чтобы обеспечить стабильную работу двигателя, бензин должен иметь строго фиксированные параметры - прежде всего, октановое число. Но свойства нефти, из которой получают бензин, непостоянна и «плавают» довольно в широком диапазоне. Чтобы не менять технологию переработки для каждой партии нефти, на нефтеперерабатывающих заводах используют специальные добавки, присадки - это во много раз дешевле. Современный бензин содержит самые различные присадки - антиокислительные, противоизносные, антиобледнители, противодымные и др.

Среди известных присадок наиболее эффективными и дешевыми октаноповышающими (антидетонационными) являются органические соединения свинца – тетраэтилсвинец (ТЭС) и тетраметилсвинец (ТМС). До недавнего времени ТЭС и ТМС нашли широкое применение в различных странах. Но от их использования в развитых странах отказались еще в середине 90-х годов, с введением норм EVRO-4. Этиловая жидкость – сильнейший яд, его ПДК – 0,005 мг/м<sup>3</sup>, а продукты сгорания этилированного бензина очень быстро выводят из строя каталитический нейтрализатор. В Европе и США к запрету на использование соединений свинца готовились основательно – пришлось даже модернизировать технологию нефтепереработки и конструкцию двигателей [12].

Тetraэтилсвинец в промышленности получают взаимодействием хлористого этила сплавом свинца и натрия по схеме [13].



Тetraэтилсвинец применяют как антидетонатор в составе так называемой этиловой жидкости в небольшом количестве добавляемой к бензину (150 мг/л). В этиловую жидкость вводят галогенсодержащие добавки для уменьшения абразивного действия окиси свинца, которое может ускорить износ деталей двигателя. Благодаря наличию галогенсодержащих органических веществ, при сгорании бензина в цилиндрах двигателя

выделяются хлористый и бромистый водород, который взаимодействуют с окисью свинца, превращая ее в бромид или хлорид свинца – летучие соединения, удаляющиеся с выхлопными газами.

Состав и свойства некоторых этиловых жидкостей, применяющихся в США и Германии, приведены ниже [14].

Состав, вес. %	Этиловые жидкости		
	I	II	III
Тetraэтилсвинец	54,6	63,30	61,42
Дибромэтан	36,4	25,74	35,68
Дихлорэтан	-	8,73	-
Хлорнафталин	3,0	-	-
Красители и прочие вещества	-	2,23	2,90
Плотность при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	1,79	1,671	1,755
Температура воспламенения, <sup>0</sup> С	-	выше 110	выше 110
Температура застывания, <sup>0</sup> С	-	-23	-10,5
Объемное отношение этиловая Жидкость: тетраэтилсвинец	-	1,561	1,531

Одним из основных показателей надежной, долговечной, эффективной и экономичной работы любого карбюраторного или инжекторного двигателя является детонационная стойкость бензина. С ростом парка импортных автомобилей вызвана необходимость увеличения производства высокоэффективных бензинов Аи-91, Аи-92, Аи-95 и Аи-98. В настоящее время в развитых странах не выпускаются бензины А-72, А-76 и постепенно сокращается производства бензина Аи-80.

Получение из нефти высокооктановых бензинов с октановым числом 92, 95, 98 довольно дорого.

В связи с этим широкое распространение получил метод получения товарного высокооктанового бензина из сортов с более низким октановым числом путем добавления антидетонационных присадок (менее 0,5 %) и

добавок (более 0,5 %).

Среди известных наибольшее распространение в качестве присадок во всех странах мира получил в прошлом тетраэтилсвинец. Добавление ТЭС в концентрации 0,05 % повышает октановое число бензина на 15-17 единиц. Он растворим в бензине и органических растворителях, чрезвычайно ядовит, относится к первой группе опасности по отравляющему действию. Значительное одновременное попадание ТЭС в организм или постепенное отравление им вызывает смерть. Сейчас самая популярная когда-то добавка-тетраэтилсвинец - запрещена. В 2000 году доля выработки этилированных бензинов составила всего 8 %. В 2001 году на НПЗ России наблюдалось дальнейшее сокращение выпуска этилированных бензинов, к середине года его производства было практически полностью прекращено. Производство этилированного бензина сейчас сведено к минимуму, а к 2003 году производства бензина с тетраэтилсвинцом вообще прекращено.

Производству и применению тетраэтилсвинца посвящены ряд работ [15-17].

Бухарский НПЗ благодаря использованию в качестве сырья газоконденсата выпускает неэтилированные высокооктановые бензины марки Аи-85, Аи-91, Аи-93, Аи-95.

Ферганский НПЗ в настоящее время из-за отсутствия экологически чистых добавок почти полностью выпускает этилированный бензин марки Аи-80.

Американская фирма Ethyl предложила добавки на основе марганца, которые в относительно малом количестве (18 мг/л против 150 мг/л у тетраэтилсвинца) способны повысить октановое число литра бензина на одну единицу – такие присадки до сих пор широко применяются в США и в России они успешно прошли испытания.

А антидетонаторы на основе железа-ферроцены, которые во времена тетраэтилсвинца были разрешены, автозаводы сразу отвергли. Потому что, железосодержащие присадки значительно снижают ресурс свечей зажигания,

каталитических нейтрализаторов и датчиков кислорода.

Однако, сейчас широко применяются железосодержащие антидетонаторы из-за их экологичности и относительной дешевизны. Железосодержащим антидетонатором установлено нормы добавки < 37 мг/л. Но это норма часто нарушается, что приводит к износу двигателя и образованию красного токопроводящего нагара на свечах, который быстро выводит их из строя. Ферроцен входит в состав добавки «ФеррАДА» присадок «АПК», «Ферро 3» и ряда других препаратов допущенных Госстандартом для использования в России.

Антидетонационная присадка «ФеррАДА» - смесовая присадка на основе железа и монометиланилина. «ФеррАДА» обеспечивает повышение октанового числа бензина на 7 пунктов при концентрации 1%, предохранение топливной системы от загрязнения и коррозии; экономию топлива до 5%; снижение токсичности выхлопов автотранспорта. «ФеррАДА» сочетает наличие моющих, защитных свойств и качеств антифриза.

Несколько лет назад Российские НПЗ начали использовать антидетонационные добавки, содержащие марганец (метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец). Но теперь производства бензина с марганцевыми присадками свернуто: в России марганцевый антидетонатор не выпускается, а импортные поставки после повышения курса доллара стали не выгодны.

Российская корпорация «Трэсси» для улучшения антидетонационных и экологических свойств автобензинов разработала присадки АДМ-6 (регулятор горения) [1], представляющие собой кислород - и азотсодержащие соединения, органические производные марганца и железа. При введении АДМ-6 октановое число бензинов повышается до 16 единиц. На 1 т бензина Аи-92 и Аи-95 расходуется около 9 кг присадки. При реализованной стоимости 2,2 долларов США/кг расходы АДМ-6 составляет не более 20 долл.

В Республике Узбекистан ароматические амины и металлоорганические соединения не производятся. Кроме того, во многих

странах использование соединения марганца запрещено. В таблице - 1.1 приведены относительные эффективности некоторых широко распространенных антидетонационных присадок [18].

Таблица 1.1

Относительная эффективность антидетонационных присадок

№	Присадка	Формула	Относительная эффективность (бензол принять за единицу)
1	Бензол	$C_6H_6$	1,0
2	Толуол	$C_7H_8$	1,3
3	Этанол	$C_2H_5OH$	2,0
4	Толуидин	$NH_2C_6H_4CH_3$	10,0
5	Анилин	$C_6H_5NH_2$	13,5
6	Йодистый этил	$C_2H_5J$	13,9
7	Ксилидин	$NH_2C_6H_3(CH_3)_2$	15,0
8	Дифениламин	$C_6H_5NH-C_6H_5$	16,0
9	Тетраэтилолово	$Sn(C_2H_5)_4$	25,0
10	Диэтилселен	$Se(C_2H_5)_2$	60,0
11	Диэтилтеллур	$Te(C_2H_5)_2$	200
12	Дихлордиэтилсвинец	$(C_2H_5)_2PbCl_2$	300
13	Тетракарбонилникел	$Ni(CO)_4$	300

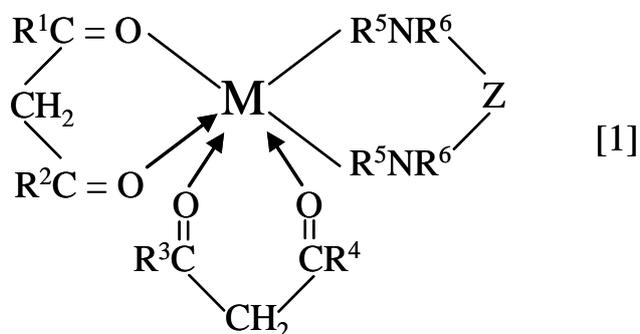
Как видно из данных таблиц среди известных присадок наивысшими антидетонационными свойствами обладают диэтилтеллур, дихлордиэтилсвинец и тетракарбонил никель, их относительная эффективность по сравнению с антидетонационными свойствами бензола превышает 200-300 раз.

Хотя, элементарноорганические соединения обладают высокими антидетонационными свойствами, они не нашли широкое применение из-за малодоступности, высокой стоимости и ряда других причин.

Предложено применение гексакоординированных комплексов

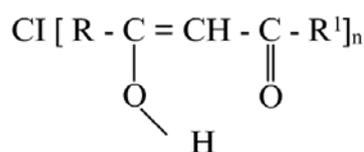
переходных металлов – марганца, железа, кобальта и никеля в качестве антидетонатора.

Патентовано соединения формулы 1 [19], где M=Mn, Fe, Co, Ni, L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> – одинаковые или различные хелатообразующие β - дикетоны C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, имеющие ν или более групп CF<sub>2</sub>X, расположенных рядом с карбонильной группой; X=H, F, Cl, Ph, алкил C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> или C<sub>n</sub> F<sub>2n</sub> V : n = 1-6, V = H, F, Cl, L<sub>3</sub> – лиганд имеющий структуру A - Z - B, в которой A и B-NH<sub>2</sub>; NHR<sub>5</sub>; NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>; RhR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>; OH; OR<sub>6</sub>; SH; SR<sub>5</sub>; R<sub>3</sub>; R<sub>6</sub> – алкильные радикалы. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; Z – двухвалентная углеводородная группа C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.



Вышеуказанная соединения используют в качестве антидетонатора для топлива. Недостатком данного антидетонатора является его малодоступность исходных соединений, многостадийность и нетехнологичность производства.

В качестве присадки предложено применять 0,004-0,11 % хелатное соединения церия [20] общей формулы



Где R и R<sup>1</sup> – алкил, циклоалкил, арил или алкиларил.

Для повышения детонационной стойкости различных топлив в работе [21] предложено вводить в них добавки циклопентадиенил железо дикарбонил галогенида, (хлора, йода и бром) который относительно дешево и в отличие от свинцовых антидетонаторов не приводит к выбросам вредных

веществ. Однако в работе не указывается эксплуатационные свойства топлив с добавкой антидетонаторов. Поскольку, ресурсы брома и особенно йода ограничены, данная присадка не представляет интерес с точки зрения экономики.

Для повышения октанового числа бензина предлагается использование ММТ (марганецсодержащая присадка) [22]. ММТ в неэтилированных бензинах не разрешено до 1978 г. Начиная с 1978 года, испытан неэтилированный бензин с ММТ и без нее на 84 автомобилях (пробег 80000 км). По данным фирмы Ether Corp, применение ММТ в концентрации 0,5-0,22 г/л в этилированном (0,21 г Рв/л) бензине повышает его октановое число на 0,4-0,9 единиц.

В качестве антидетонационной присадки к бензину предложено использовать остаточные фракции С<sub>4</sub> и процесса получения метил - третбутилового эфира (МТБЭ) из пиролиза в количестве 5-6% этой фракции без изменений норм летучести. Ее антидетонационные свойства близки к МТБЭ и на 20-30 единиц выше от октанового числа технического бутана, он улучшает качество легких фракций автобензина [23].

Исследовано влияние металлокомплексов М<sub>1</sub> на процессе горения дизельного топлива В-0,5, мазута М-40, базовых масел АСВ-5, М-11 и др. Показано, что наиболее эффективными являются олово и марганецсодержащие соединения. Существенной недостаткой металлокомплексных соединений является сложность их получения и дороговизна [24].

Реализована программа по исследованию влияния добавок 15 мг/л ферроцена и бензина на характер выбросов выхлопных газов. Замеры проводили после пробега примерно 10 тыс. км. При этом установлено, что введение ферроцена приводит к меньшим выбросам загрязнителей и заметной экономии топлива, отмечается низкий уровень выброса твердых частиц, не отмечено содержание в выхлопе летучих соединений железа [22]. Однако последние времени специалистами установлено, что применение

ферроцена в качестве присадки приводит преждевременному выводу из строя системы зажигания автомобиля. При повышении концентрации ферроцена выше 18 мг/л через 3000 километров пробега свечи выходят из строя. Кроме того, в системе питания автомобиля выпадает осадки, затрудняет прохода топлив через карбюратора и др.

В качестве антидетонаторов были предложены присадки на основе соединений металлов платиновой группы общей формулы:

$\text{XRh}^2\text{R}^1\text{R}^2$  (1), где X – лиганд, содержащий связь, например циклооктадиенил;  $\text{R}^1\text{R}^2$  – Rh, бензил, нитробензил, алкил –  $\text{C}_1$  –  $\text{C}_{16}$ ;  $\text{PhCoPh}(\text{C}_5\text{Ph}_5)_3\text{Pd}$ ; (P2);  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n - \text{N}(\text{R}^1\text{R}^2) - \text{M} - \text{N}(\text{R}_3\text{R}_4) - (\text{CH}_2)_n - \text{Ph}$ ,  $\text{C}_1 - \text{C}_5$   $n = 1 - 5$ ; M – Pt, Pd, Rh, Jr [25, 26].

В литературе описаны многочисленные работы, посвященные к применению металлокомплексов элементарорганические соединений в качестве присадки к моторным топливам [27 - 29].

Металлоорганические соединения свинца, железа, марганца, кобальта являются высокоэффективными октаноповышающими присадками. При вовлечение их в состав бензина в малых количествах (до 150 мг/л) приводит к резкому повышению октанового числа последних. Высокая токсичность, дефицитность, высокая стоимость металлоорганических соединений препятствуют использование их в широком масштабе.

#### 1.4. Октаноповышающие добавки на основе ароматических аминов

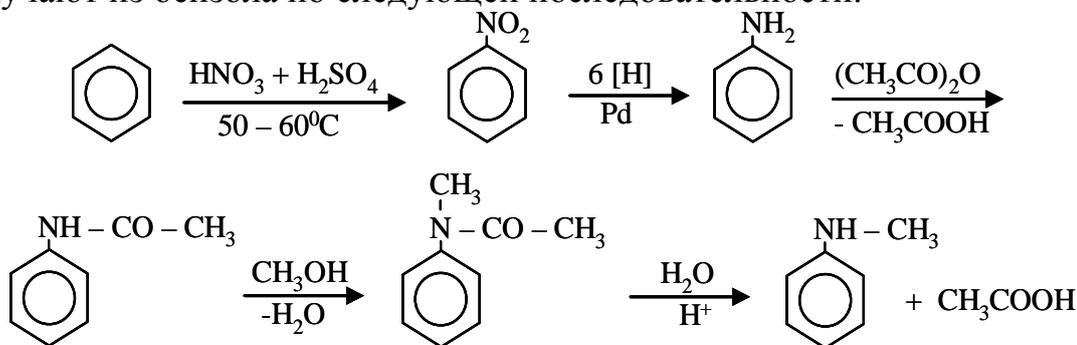
Азотсодержащие органические соединения являются эффективными присадками к топливам. Среди азотсодержащих присадок наиболее эффективными являются ароматические амины (табл.1.2.)

Таблица 1.2

Сравнительная эффективность гомологов анилина

№	Ароматический амин	Формула	Относительная эффективность, %
1	Анилин	$C_6H_5NH_2$	100
2	Толуидин	$CH_3C_6H_4NH_2$	122
3	м-Ксилидин	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	140
4	Кумидин	$(CH_3)_3C_6H_2NH_2$	151
5	Этиламинобензол	$C_6H_5C_2H_4NH_2$	114
6	Амиламинобензол	$C_5H_{11}C_6H_4NH_2$	115
7	Монометиланилин	$C_6H_5NHCH_3$	140
8	Монопропиланилин	$C_6H_5NHC_3H_7$	75
9	Дифениламин	$C_6H_5NHC_6H_5$	150
10	Диметиланилин	$C_6H_5N(CH_3)_2$	21

Из данных таблиц видно среди ароматических аминов наиболее активными являются м-ксилидин, кумидин, монометиламин и дифениламин. Определенная закономерность между строением ароматических аминов и их эффективностью не наблюдается. Среди ароматических аминов наиболее доступным является N-метиланилин (монометиланилин, ММА). Его получают из бензола по следующей последовательности:



Монометиланилин выпускается ОАО «Волжский оргсинтез» по ТУ 2471-269-00204168-95 [40]. Содержание 1-3% ММА в прямоугольных и

товарных бензинах повышает октановое число на 6-16 единиц. Однако испытание проведенных на лаборатории ФНПЗ показали, что при добавке ММА-3,0% с марганецорганической добавкой Hitech-3000 50 мг/л повышается октановые число бензина максимум на 6,8 единиц (таблица 1.3).

Таблица 1.3

Изменение октанового числа бензина при совместном вовлечение  
ММА и присадки Hitech-3000

Присадки	Октановое число, ОЧМ		Прирост октанового числа
	без присадкой	с присадкой	
ММА-1% +20% метанол + Hitech-18 мг/л	76,0	80,0	4,0
ММА-1% + Hitech-18 мг/л	76	76,8	0,8
ММА-1% + Hitech-50 мг/л	76	81,0	5,0
Метанол-20%	76	79,0	3,0
ММА-2% + Hitech-50 мг/л	76	81,2	5,2
ММА-1% + Hitech-18 мг/л	76	76,4	0,4
ММА-3,5% + Hitech-50 мг/л	76	82,8	6,8
Катализат-35/Г-300 + 18мг Hitech	80	81,8	1,8

Как видно из данных таблиц при совместном вовлечение ММА-3% и Hitech – 50 мг/л октановое число бензина повышается максимум 6,8 единиц. При этом для нужд Ферганского нефтеперерабатывающего завода необходимо примерно 30 тыс. тонн в год ММА и 500 тонн Hitech-3000, т.е. при стоимости ММА-2000 долларов США за тонну, требуется привести ММА на сумму 60 млн. долларов США в год. Это повышает стоимость каждую тонну бензина на 60 долларов США без стоимости Hitech-3000.

«НПФ технохим» разработал ряд октаноповышающих добавок к бензинам нового поколения на основе монометиланилина, за разработку

которых в марте 2001 года была присуждена премия Правительства Российской Федерации в области науки и техники [41]. Октаноповышающие присадки к бензинам могут быть использованы как предприятиями нефти - и газоперерабатывающей промышленности при производстве бензинов, так и на нефтебазах и автозаправочных станциях для корректировки октанового числа бензина.

Антидетонационная присадка АДА на основе ароматических аминов применяется в целях повышения детонационной стойкости бензинов и октанового числа бензиновых фракций [42]. АДА представляет собой маслянистая жидкость от желтого до светло-коричневого цвета.

Состав АДА: монометиланилин, стабилизированный антиокислителем. Добавки АДА к базовому бензину А-76 в количестве 1,5 % масс повышает его октановое число на 6 единиц.

Присадку АДА можно использовать для смешения с МТБЭ для снижения процента ввода эфира и стабилизации бензинов, что приводит к значительному снижению затрат на производство бензинов.

Бензольная высокооктановая добавка БВД предназначена для применения в автомобильных бензинах для улучшения их экологических и эксплуатационных свойств.

Композиция добавки БВД включает в качестве антидетонационных компонентов ароматические амины и кислородсодержащие соединения, а также стабилизаторы, моющие и другие присадки. Присадка БВД содержит в своем составе монометиланилина с массовой долей 65,0-70,0% и кислородсодержащих компонентов (в основном метанола) 30,0 %.

Вовлечение БВД к бензину марки А-70 в количестве 2,5 % повышает его октановое число на 6 единиц.

В последние годы в лаборатории ФНПЗ были проверены октаноповышающие свойства БВД (таблица 1,4).

Таблица 1.4

## Октаноповышающие свойства присадки БВД

№	Продукты и смеси	Октановое число, ОЧМ		Прирост октанового числа
		без присадки	с присадкой	
1	1% БВД	68	68,8	0,8
2	1% БВД	70	72,5	2,5
3	Катализат л - 35-11/300 + 1% БВД	79	79,2	0,2
4	3% БВД	64	70,2	6,2
5	3% БВД	69,5	74,2	4,7
6	Катализат л - 35-11/300 + 3% БВД	80,0	80,8	0,8

Из таблицы видно, что вовлечение БВД к низкооктановым бензинам до 3,0% действует эффективно, чем на бензин с октановым числом 79,0 и 80,0 ОЧМ.

Многофункциональная антидетонационная присадка ФеррАДА предназначена для улучшения эксплуатационных свойств автомобильных бензинов, повышает детонационную стойкость бензинов и придает им моющие, антикоррозионные и антиобледнительные свойства [43].

Добавка ФеррАДА к бензину марки А-70 в количестве 1% позволяет повысить октановое число последнего на 7 единиц. ФеррАДА представляет собой смесь монометиланилина и ферроцена. Массовая доля железа в нем не менее 0,3 %.

В последние годы в России разработан новый вид присадки «Октан-Максимум» [44].

Антидетонационная железосодержащая присадка «октан-максимум» используется для повышения октанового числа автобензинов, способствует повышению плотности сгорания топлива и снижению токсичности отработанных газов, не содержит токсичного тетраэтилсвинца. Входящий в

состав присадки моющий компонент способствует очистке топливной системы автомобиля от всех видов отложений. Применение присадки «Октан-максимум» имеет ряд преимуществ:

- высокая эффективность при низких концентрациях;
- низкие затраты на прирост одной октановой единицы;
- высокая физическая и химическая стабильность (не выпадает из растворов в бензине, не изменяет своего агрегатного состояния), не изменяет другие физико-химические и эксплуатационные свойства бензинов, кроме детонационной стойкости.

Показано, что применение присадки в количестве 1,5 % масс (15 кг/т), может повысить октановое число исходного бензина по моторному методу:

- в диапазоне значений 55-76 на 8-10 ед.;
- в диапазоне значений 76-83 на 6-8 ед.;
- в диапазоне значений 82-85 на 3-6 ед.

Повышение октанового числа для высокооктановых бензинов происходит в меньшей степени, чем для бензинов с низким октановым числом. Концентрация присадки в количестве 1,5 % масс, соответствует содержанию железа в бензине не более 40 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация присадки, превышающая 2% масс, не влияет на дальнейший прирост октанового числа исходного бензина. Для повышения эффективности присадки можно использовать совместно с другими октаноповышающими добавками (МТБЭ) и др.

Существенная недостатка присадки «Октан-максимум» является то, что как отмечались выше они образуют на системе зажигания нагары и приводит к преждевременному выходу из строя свечи и др.

В работе [45] испытаны в качестве октаноповышающей добавки уротропин. Показано, что добавка к бензину уротропина в количестве 1,0 % масс приводит к повышению октанового числа последнего на 1,5-2,0 единиц, повышает стабильность бензина, разделение фаз при этом не наблюдается.

## 1.5. Кислородсодержащие октаноповышающие добавки

Среди известных октаноповышающих добавок широкое применение нашли кислородсодержащие соединения - оксигенаты; спирты - метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый; простые эфиры - метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), амил-трет-бутиловый эфир (АТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ) и др., характеризующиеся большой экологической чистотой, возможностью производства из доступного сырья, они повышают октановые характеристики топлив, регулируют их испаряемость. В таблице 1.5 приведены октановое число (ОЧМ + ИОЧ/2), теплота сгорания и плотность некоторых кислородсодержащих добавок. При использовании кислородсодержащих добавок в бензине растет содержание кислорода, способствующего дожигу оксида углерода в диоксид.

Таблица 1.5.

Среднее октановое число некоторых кислородсодержащих соединений [1].

№	Топливо	Содержание октановое число (ОЧИ+ОЧМ)/Д	Теплота сгорания, МДЖ/кг	Плотность кг/м <sup>3</sup>
1	Метанол	101	22,7	790
2	Этанол	101	26,9	790
3	Изопропанол	101	33,3	790
4	Втор-бутанол	99	35,2	800
5	Трет-бутанол	100	35,2	800
6	Смесь спиртов	106	-	800
7	Метил-трет-бутиловый эфир	108	40,2	750
8	Этил-трет-бутиловый эфир	111	43,7	740
9	Метил-трет-амиловый эфир	102	40,4	740
10	Бензин	87	47,0	740

Эфиры по сравнению со спиртами обладают рядом преимуществ. Применение этанола не целесообразно, что он создает трудности в плане превышения норм давления насыщенных паров, особенно в летний период. Хотя метанол является самым доступным и дешевым среди известных спиртов, он не приемлем из-за соображений экологии и большой растворимости в воде. Преимущество эфиров перед спиртами является то, что последние имеют достаточно высокие октановые числа и низкие давление насыщенных паров, они заменяют ароматику и бутанов в составе бензинов. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) наиболее широко применяется в практике. Его добавка к автобензинам снижает содержание оксида углерода (до 27%) и углеводородов в выхлопных газах автомобилей. Проведенные испытания на Ферганском НПЗ показали, что наиболее экономичной является добавка МТБЭ в количестве около 11%. В США разрешено применять МТБЭ в компаундированных бензинах до 15% об., что соответствует 2,7 % масс кислорода.

В некоторых странах, в связи со случаями загрязнения грунтовых вод с МТБЭ, вследствие несоответствия резервуарного парка подземного хранения бензина развернулась компания по ограничению и даже исключению использования этого оксигената. Аналитическая компания SRJ In International связывает отмеченные факты с проблемой совершенствования резервуарного парка. В настоящее время в России МТБЭ вырабатывается в количестве 400 тыс. тонн в год.

Хотя МТБЭ является самой эффективной добавкой с хорошими эксплуатационными характеристиками, однако производство его связано с рядом нюансов. Потребность Ферганского НПЗ в МТБЭ составляет около 100 тыс. тонн в год. В ОАО «Навоизот» функционирует производство метанола мощностью 35 тыс. тонн в год.

На этом количестве можно получить МТБЭ до 80 тыс. тонн в год. ГАК «Узкимёсанот» готовы наращивать мощности метанола до 100 тыс. тонн в год, при наличии потребителя.

Технология производства МТБЭ несложен, основана на конденсации изобутилена с метанолом при температуре 90<sup>0</sup>С и давлении 0,2 МПа в присутствии катионита в Н<sup>+</sup> форме. Единственным препятствием для организации производства МТБЭ является отсутствие изобутилена в Республике. В НГПУ «Шуртаннефтегаз» и Шуртанском газо-химическом комплексе (ШГХК) образуется так называемая пропанобутановая фракция в количестве более 100 тыс. тонн в год, следующего состава (% вес): этан – 5,5, пропан – 40,1, изобутан – 22, 15, п-бутан-29,58, пентан и выше углеводороды – 2,12, азот - 0,13, диоксид углерода – 0,42. В ШГХК ожидается выпуск ПБФ до 150 тыс. тонн в год. В настоящее время ГАК «Узкимёсаноат» совместно НХК «Узбекнефтегаз» планирует организацию выпуска МТБЭ в количестве 60 тыс. тонн в год на базе ОАО «Навоиазот».

В институте «Химтехнология» АН Украины предложена рецептура бензометанольной смеси БТС-15, опытная партия которого (ТУ-6-03-32-1-81) произведена Камбилевским химическим заводом и добавка АС-8 с использованием метанола и алифатических спиртов С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> из синтез - газа (температура – 300-400<sup>0</sup>С, давление 30 МПа, катализатор цинк-хромовый, с содержанием соединений калия). Смесь алифатических спиртов образуются из синтеза-газа по реакции Фишера-Тропша.

Состав АС-8, % масс.

Метанол	68,0 – 71,0
Этанол	2,5 – 2,0
Пропанол	3,5 – 3,0
Изобутанол	21,0 -19,0
Спирты С <sub>5</sub> и выше	4,5 – 3,5
Диметиловый эфир	не более 0,8
Вода	не более 0,2

Добавка АС-8 в базовый бензин А-72 в количестве 8,0 % приводит к повышению октанового числа последнего на 4,2 единицы.

Использование спиртов, особенно метилового и этилового в смесях

бензина в результате высокой теплоты испарения, приводит к значительному росту давления насыщенных паров, (66,7 кПа – который не соответствует ГОСТу), а затем образованию паровых пробок в бензопроводах автомобиля. Применение чистого метанола и этанола в качестве добавок к топливам также не возможно из-за их большой гигроскопичности.

Давления насыщенных паров, при смешении с бензином у эфиров МТБЭ, ЭТБЭ, МТАЭ значительно лучше, что позволяет вводить легкие углеводородные фракции в смесевое топливо и получать экологические чистые высокооктановые автомобильные бензины.

Кроме пониженной давлении насыщенных паров спирты могут вызвать увеличение выбросов оксида азота и паров топлива, увеличить коррозию топливной системы, привести к разделению водной и органической фаз, что также способно негативно повлиять на работу автомобильного двигателя.

Основной проблемой является гигроскопичность спиртов и предрасположенность этилового спирта к расслоению с бензином, при наличии воды в смеси. Кроме того сам этанол содержит 3,6% химически связанной воды, удаление последнего с помощью азеотропной ректификацией является сложной задачей, приводящее к удорожанию себестоимости топливной добавки. В связи с этим, следует принимать меры по усилению контроля за содержанием воды в добавке (содержание воды в ней не должно превышать 0,2 % об.) следить за установлением и четким соблюдением инструкций приготовления, транспортирования и хранения бензино - этанольных топлив. Незначительная потеря в теплоте сгорания этих топлив по сравнению с бензином, которая отражается на мощности, компенсируется увеличением КПД двигателя. Это, в свою очередь, объясняется большой глубиной протекания реакции сгорания за счет присутствия кислорода в добавке.

В связи с дефицитом традиционных нефтяных моторных топлив, метанол могут служить наиболее потенциальным заменителем бензина и дешевой добавкой к ним среды возможных продуктов. Моторные топлива,

содержащие до 20% метанола, обладают хорошими антидетонационными свойствами, пониженным расходом горючего, меньшей эмиссией вредных веществ и улучшенными эксплуатационными свойствами по сравнению с чистым бензином [36, 37]. Кроме того, применение бензина с добавкой метанола не требует переделки топливной системы и поэтому метанол может использоваться как моторное топливо без изменения двигателя.

В Югославии проводилось испытание бензинов содержащих 5, 10, 15 и 20 % метанола и 0,4-0,5 г/л антидетонационной присадки на основе тетраэтил- и тетраметилсвинца. При компаундировании использовались легкий бензин прямой перегонки, бензины реформинга и каталитического крекинга, содержащий до 45 % ароматических углеводородов. Определены физико-химическая характеристика, кривые разгонки бензина и их смесей с метанолом [38]. Установлено, что при введении метанола возрастает давление паров бензина на 0,02 МПа, а 0,4 на 6-10 единиц. Результаты исследований позволили рекомендовать бензин, содержащий метанол к производству и потреблению.

В качестве многофункциональных присадок к автобензину предложены и используются соли и амиды нефтяных кислот [39].

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные к применению метанола в качестве октаноповышающей добавки к бензинам.

Метанол не содержит серу и азот, его можно синтезировать с использованием в качестве сырья каменного угля, природного газа, биомассы и др. Он является экологически чистым топливом. В ряде работ приведены данные, характеризующие стоимость энергии, получаемой при сжигании метанола и др. различных видов нефтяных топлив. Даны возможные примерные смеси на основе метанола (85 % об.) и бензина (15 % об.) а также перспективные области использования сырья [40-50].

Описан способ одновременного получения диизопропилового эфира и бензина реакцией углеводородов (пропан - пропилен) с водой в присутствии катализатора кислотной гидратации и этерификации (иониты, ЦТ-8,

цеолиты) [51].

В результате реакции образуется смесь диизопропилового эфира, изопропанола, воды, углеводородов  $C_3$  и высшие олефины. Смесь диизопропилового эфира углеводородов используют в качестве топлива.

Смешением при 30-120<sup>0</sup>С дикарбонатов, полученных алкоголизмом диизоцианатов, действием первичных спиртов  $C_{3-12}$ , циклических спиртов и алкилфенолов получают модифицированную детергентную присадку. Присадку вводят в бензин в количестве 0,1-1,0 г/кг [52].

В работе [53] описано, что использование этанола в бензине встречает в США серьезные возражения. Введение этанола повышает давление насыщенного пар бензина и соответственно, выделение веществ способствующих образованию озона. В связи с этим, при использовании в качестве кислородсодержащей добавки, в частности этанола, необходимо дополнительно снизит летучесть бензина, что приводит к увеличению стоимости его производства. Мнениями других специалистов использование этанола в качестве добавки к бензину не приводит к снижению эмиссии вредных веществ из автомобилей.

Один из наиболее эффективных октаноповышающих добавок, широкоприменяемых в настоящее время в высокоразвитых странах – Российской Федерации и др. является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) [54].

По свойствам МТБЭ близок к чистым бензинам имеет высокое октановое число, нетоксичен. Он полностью смешивается с бензином и почти нерастворим в воде. Бензины, содержащие МТБЭ даже в присутствии воды не обнаруживают фазового разделения в системе. Он имеет дорожное исследовательское октановое число – 135, моторное октановое число - 98-110  $(ИОЧ+МОЧ)_2 = 106-122,1$ .

По сравнению с другими углеводородными бензинами смесь бензина с 20% МТБЭ при применения в двигателях внутреннего сгорания дает резкое повышение дорожного октанового числа при низких скоростях, не различая в

расходах бензина и развиваемой мощности, нет проблемы замерзания горючего, отсутствует коррозия и др. При применении МТБЭ снижается загрязнение окружающей среды. Вредными газами оксид углерода, полиядерными канцерогенными ароматическими веществами. Токсикологические испытания показали, что МТБЭ не оказывает влияния на окружающую среду.

В работах [55-56] анализируется возможность производства МТБЭ в США, в т.ч. технологии и оборудование, используемые различными фирмами для этой цели, а также политические, экономические и технические аспекты использования этилового спирта в композициях в связи с ужесточением экологических требований к компонентам бензина.

Приводятся данные по состоянию производства и потребления МТБЭ и ЭТБЭ в качестве добавок к бензину [57].

Фирма APCO Chemical CO планирует начать производству МТБЭ в chrishi, texas, новое оборудование обеспечить гибкое производство на установке производства ЭТБЭ или МТБЭ [58].

В работе [59] сообщается, что фирма Productos Ecologicas, объединяющая ряд компаний и Petroles Mexicanos планировал наращивание производства МТБЭ до 2067 м<sup>3</sup>/сутки.

В связи с введением новых требований по охране окружающей среды, предусмотренных Clean Air Act в США ожидается резкий рост потребления МТБЭ, ЭТБЭ, АТБЭ и др. Кислородсодержащих присадок к бензину потребление в США в 1995 г. достигает 71,6 тыс. м<sup>3</sup>/сутки.

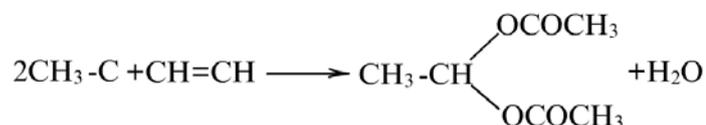
Применению различных кислородсодержащих присадок октаноповыщающих добавок – спиртов, эфиров и др. в качестве антидетонатора в бензине посвящены ряд работ [61-70].

В последние годы ученые ТХТИ, ТГТУ, ТАДИ совместно с инженерно-техническими работниками ОАО «Навоiazот» и ФНПЗ проводятся большие целенаправленные исследование по созданию новых высокоэффективных, экологически чистых присадок и октаноповыщающих добавок на базе

местного сырья [71-77].

В работе [78] октаноповышающие свойства более 70 композиции на основе метанола, этанола, изобутанола метилацетата. Установлено, что добавка метилацетата в прямогонный бензин в количестве 8% об. способствует повышению его октанового числа на 10 единиц. Добавление метилацетата на базовый бензин в количестве 10% об. приводит к повышению его октанового числа на 3,2 единиц. Добавка этилацетата на базовый бензин в количестве 10% также приводит к незначительному приросту (4,1 единиц) октанового числа. Исследованы влияние чистого метанола и этанола на повышение октанового числа базового бензина. Добавка их к базовому бензину А-68 приводит увеличение его октанового числа на 2,2 и 2,8 единиц соответственно. Хорошие результаты были получены при добавке уротропина, этилидендиацетата уксусного эфира моноэтаноламина, метилового эфира моноэтаноламина. Их добавка 1% на базовый бензин приводит повышение октанового числа от 0,81 (метиловый эфир моноэтаноламина) до 1,7 единиц (уротропин). Хотя метиловый спирт дешевле и доступная сырьевая (стоимость 1 т метанола 400 долларов США) из точки зрения экологии, использование его нецелесообразно. Кроме того, метанол относится к сильным дезмулгаторам, добавление его в бензин без стабилизаторов приводит к разделению фаз вода-углеводород. Среди исследованных композиций наиболее эффективным оказался композиция содержащая, % об. метанола-60,0; этанола -10; изобутанол-20,0; метилацетат-8,0 и уротропин-2,0. Добавка этой композиции в базовый бензин в количестве – 6,0-10,0 об. % приводит к повышению его октанового числа от 6,0 до 8,0 единиц ОЧМ. Показано, что гексаметилентетрамин (уротропин), метиловый эфир моноэтаноламина и этилидендиацетат являются высокоэффективными добавками в бензине. Добавления их в базовый бензин в количестве 2-8 об. % позволяют повысить октановое число до 12 единиц. Однако, ограниченная растворимость уротропина, отсутствие сырья – моноэтаноламина препятствует широкому использованию их в качестве

октаноповышающих добавок. Среди испытанных кислород- и азот содержащих добавок перспективными являются уротропин и этилидендиацетат; производство уротропина налажено в ОАО «Навоiazот». Этилидендиацетат можно синтезировать из ацетиленa и уксусной кислоты по схеме.



Для организации производства этилидендиацетата в Республике имеются необходимые сырьe и материалов.

С целью установления зависимости между строением и антидетонационной стойкостью были рассчитаны стандартные тепловые эффекты сгорания и содержания кислорода в исследованных соединениях [78] (табл. 1,7; 1,8).

Таблица 1.6

Стандартные теплоты сгорания некоторых органических соединений

№	Соединения	Теплота сгорания ккал/моль
1.	Метанол	94,8
2.	Этанол	295,2
3.	Пропанол-1	451,65
4.	Пропанол-2	447,0
5.	Изобутанол	579,0
6.	Трет-бутанол	479,0
7.	Метилацетат	355
8.	Этилацетат	499
9.	Этилидендиацетат	615
10.	Уротропин	936
11.	Диизопропиловый эфир	708
12.	Метил-трет-бутиловый эфир	648
13.	Бензол	749,22

14.	Толуол	896,62
15.	Изооктан	1114,95
16.	Нафталин	1196,36

Как видно из таблицы с повышением теплоты сгорания наблюдается некоторые зависимости повышение антидетонационной стойкости.

Таблица 1,7

Изменение содержание кислорода в октаноповышающих добавок

№	Добавки	Содержание связанного кислорода, % вес.
1	Метанол	50,0
2	Этанол	34,78
3	Пропанола	26,7
4	Бутанола	21,62
5	Метилацетат	43,24
6	Метил-трет-бутиловый эфир	18,18
7	Этил-трет-бутиловый эфир	16
8	Ацеталь ацетальдегида	43,8
9	Метиловый эфир моноэтаноламина	21,33
10	Ацетоамидмоноэтаноламина	33,10
11	Диизопропиловый эфир	15,84

Как видно из данных таблиц с увеличением связанного кислорода не наблюдается повышение их октановые число. Здесь, по-видимому основной роль при повышение октанового число играет строение добавляемых соединений.

С целью разработки новых октаноповышающих добавок на базе местного сырья исследованы свойства многочисленных композиций [79].

На основе метанола, этанола, изобутанола, этилидендиацетата, метилацетата и уротропина разработаны новые композиции, вовлечение которых в прямогонный бензин в количестве 8 % об. позволяет повысить его

октанового числа до 12 единиц ОЧМ, а на базовый бензин до 5,7 единиц ОЧМ [79].

В мировой литературе описаны многочисленные присадки, октаноповышающие добавки и антидетонаторы [66-69]. Однако более 80 % предлагаемых присадок, антидетонаторы и октаноповышающие добавки представляют интерес с точки зрения теории. Сырьем вышеуказанных присадок являются малодоступными и дорогими. Получение их многостадийные, что приводит в конечном итоге повышению стоимости конечных продуктов.

На основании выше изложенного можно сделать вывод о том, что в мировой практике нашли широкое применение в основном присадки на основе металлоорганических соединений, ароматических аминов и кислород содержащие соединения. Среди них особое внимание привлекает октаноповышающие добавки на основе кислородсодержащих органических соединений. Доступность, низкая стоимость одноатомных спиртов, особенно метанола, простых и сложных эфиров на его основе открывают широкое перспективы использовать их в качестве октаноповышающих добавок. В настоящее время используемые в развитых странах в промышленных масштабах октаноповышающие добавки, таких как АДА, ФеррАДА, Октан – максимум и другие применяется в виде двух или трехкомпонентных композиций. Один из составляющих в них является МТБЭ, второй либо ароматические амины – ММА, БВД (70% ММА и 30% метанол), либо металлоорганические соединения железа (ферроцен) или марганца.

Особый интерес представляет получение октаноповышающие композиции на основе метанола. В настоящее время в развитых странах имеются установки, производительность которых составляет 6,0–7,0 тыс. тонн в сутки.

Мировые специалисты по ценовой политике прогнозируют: в 2007–2009 г.г. цены на метанол редко упадут.

В Республике хорошо развита химическая промышленность. В

настоящее время только в ОАО «Навоiazот» ежегодно выпускает 35 тыс. тонн метанола, 20 тыс. тонн ацетальдегида, около 0,5 млн. тонн аммиака, формальдегида, уксусной кислоты и др., потенциальные сырья для получения октаноповышающих добавок и альтернативных топлив. Кротоновый альдегид, на основе которого можно получить 1,1.3-алкоксибутаны в настоящее время является многотоннажным отходом производства ацетальдегида гидратацией ацетилена.

В свете вышеизложенного можно сделать вывод о том, что организация производства октаноповышающих добавок и альтернативных топлив на базе местного сырья – метанола, пропан - бутановой фракции и др. является весьма актуальной задачей.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы

Исходным продуктом для производства по преобразованию метанола в бензин является метанол. Технические условия исходного продукта приведены ниже:

Таблица 2,1

Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимой примеси	
Смешиваемость с водой	смешивается с водой без помутнений или опалесценции	
Плотность при 20°C		791 – 792 кг/м <sup>3</sup>
Диапазон температур:	Температурный интервал кипения	64 – 65,5 °C
	99 % продукта дистиллируется в пределах диапазона	макс. 0,8 °C (уровень А)
		макс. 1 °C (уровень В)
	Сорт А	Сорт В
Содержание воды	макс. 0,05 % массы	макс. 0,08 % массы
Содержание свободной кислоты эквивалентное муравьиной кислоте	макс. 0,0015	
Содержание альдегидов и кетонов эквивалентное ацетону	макс. 0,003 % массы	макс. 0,008 % массы
Содержание летучего соединения железа эквивалентное железу	макс. 0,00001 % массы	макс. 0,0005 % массы
Испытания перманганата калия	минимум 60 минут	минимум 30 минут
Содержание аммиака и соединений аммиака эквивалентное аммиаку	макс. 0,00001 % массы	-

Содержание хлора	макс. 0,0001 % массы	макс. 0,001 % массы
Серосодержание	макс. 0,0001 % массы	макс. 0,001 % массы
Содержание нелетучего остатка после испарения	макс. 0,001 % массы	макс. 0,002 % массы
Удельная электропроводность	макс. $3 \times 10^{-5}$ С/м	-
Содержание этанола	макс. 0,01 % массы	-
Цвет, платинокобальтовая шкала цветности	макс. 5 НУ (единиц Хазена)	-

Существует несколько продуктов производимых по технологии получения бензина из метанола.

Бензин является основным продуктом завода, имеющих следующую спецификацию.

Таблица 2,2

<b>Наименование показатели</b>	
Дорожное октановое число (ДОЧ)	92
Октановое число по моторному методу (ОЧМ)	83
Упругость паров по Рейду, кПа	54
Удельная плотность, кг/м <sup>3</sup>	0,733
<b><i>Фракционный состав:</i></b>	
Начальная кипения (НК), °С	28
10 %, °С	53
30 %, °С	71
50 %, °С	92
70 %, °С	132
90 %, °С	159
95 %, °С	164
Конечная точка кипения (КТП), °С	175

## 2.2 Определение содержания массовой доли механических примесей в аппарате Сокслета

Экстрактор Сокслета устанавливается на круглодонную колбу, в которой находится экстрагирующий растворитель, и снабжается обратным холодильником. В центре аппарата находится резервуар, в который помещается гильза, сделанная из плотного картона или бумаги и заполненная твёрдым образцом, из которого будет производиться экстракция. Растворитель нагревают до температуры кипения, он испаряется и, проходя по боковому отводу, попадает на обратный холодильник, где конденсируется и стекает в гильзу. Пока гильза заполняется растворителем, происходит экстракция целевого вещества в этот растворитель. Как только уровень жидкости в гильзе достигает верхнего уровня сифона, гильза опустошается: раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова. Таким образом, прибор позволяет производить многократную экстракцию за счёт повторного использования относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе.

Эффективность экстракции дополнительно увеличивается за счёт того, что гильза находится непосредственно над колбой и нагревается парами кипящего растворителя.

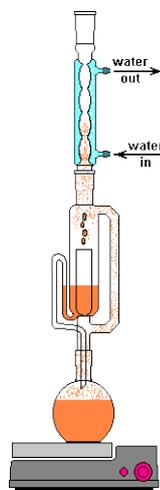


Рис. 1. Определение содержания массовой доли механических примесей в аппарате Сокслета.

### 2.3. Определение кинематической вязкости

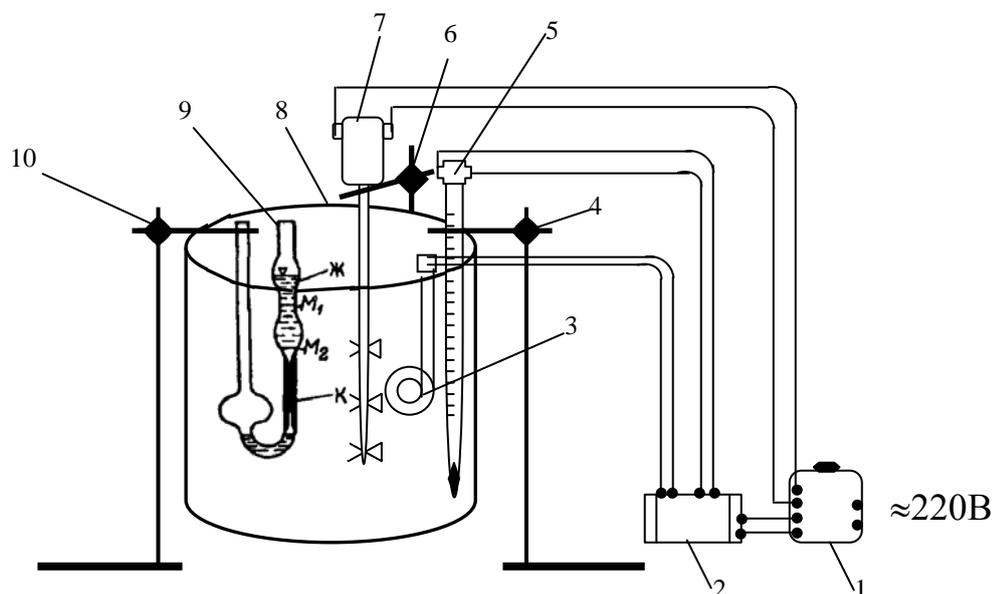
Для определения кинематической вязкости углеводородного сырья выбран широко распространенный метод капилляра. Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным капиллярным вискозиметром времени истечения определенного объема испытуемой нефти (в секундах) между метками  $M_1$  и  $M_2$  под действием силы тяжести при постоянной температуре. Использованный в опытах стеклянный капиллярный вискозиметр ВПЖ-4 характеризуется следующими параметрами: диаметр капилляра  $d = 1,47$  мм; постоянная вискозиметра -  $K = 0,3$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>. Опыты проведены согласно межгосударственному стандарту ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94): Нефтепродукты. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.

Значение кинематической вязкости исследуемого продукта  $\nu$  (мм<sup>2</sup>/с), измеренной нами при помощи вискозиметра ВПЖ-4, рассчитывалось по формуле:

$$\nu = \frac{g}{9.807} \cdot \tau_{cp} K,$$

где  $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup> - ускорение свободного падения;  $\tau_{cp}$  - среднее арифметическое значение времени истечения пробы нефти, с;  $K = 0,01228$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> - постоянная вискозиметра. Данные проведенных испытаний приведены в таблице.

Рис.2.



**Рис.2. Схема экспериментальной установки для измерения вязкости углеводородного сырья:** 1 - лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 2 - реле температуры; 3 - нагреватель электрический; 4, 6 и 10 - штативы; 5 - термометр контактный; 7 - перемешивающее устройство; 8 - стеклянная емкость для воды; 9 - вискозиметр ВПЖ-4.

Вискозиметр типа ВПЖ - вискозиметр «висячего уровня» для определения кинематической вязкости прозрачных жидкостей; измеряет вязкость при положительных температурах; это наиболее точные из вискозиметров, т.к. конструкция предусматривает образование «висячего уровня» при течении жидкости; время течения жидкости не зависит от гидростатического давления и количества жидкости, налитой в вискозиметр. Измерение вязкости основано на определении времени истечения через капилляр объема жидкости из измерительного резервуара.

Диаметр капилляра, мм - 0,62;

номин. значение постоянной К, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> - 0,01228;

диапазон измерения, мм<sup>2</sup>/с - 2-10.

Физико-химические свойства нефтяных фракции при температуре 20<sup>0</sup>С

Таблица 2,3

Фракции нефти	Кинематическая Вязкость, мм <sup>2</sup> /сек	Плотность гр/см <sup>3</sup>	Содержание серы
Легкая нефтя	0,28	0,71	0,008
Тяжелая нефтя	0,32	0,72	-
Реформат	0,29	0,81	-

## 2.4. Определение содержания воды по методу Дина и Старка

Проба тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40 - 50 °С. Из перемешанной пробы берут навеску 6 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу. Затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора. Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника-ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

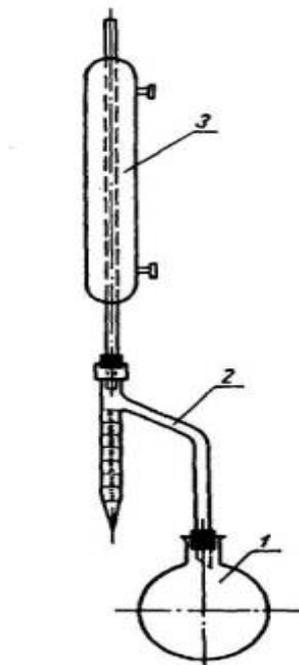


Рис.3. Схема прибора для определения содержание воды в нефтепродукта  
1- колба; 2 – насадка Дина-Старка; 3 – обратный холодильник; 4 –  
колбонагреватель

## 2.5. Определение содержания серы сжиганием в лампе

Настоящий стандарт распространяется на светлые нефтепродукты с упругостью паров до  $931 \cdot 102$  Па (700 мм рт. ст.), бензин, керосин, нефть, а также другие жидкие нефтепродукты, полностью сгорающие в лампе аппарата, и устанавливает метод определения содержания серы в продукте при ее массовой доле не менее 0,01 %.

Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в лампе в чистом виде или после разбавления растворителем с последующим поглощением образовавшихся оксидов серы раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой.

В лампочку, предварительно взвешенную (с колпачком, но без фитиля и фитильной трубочки) наливают испытуемый продукт в количествах, указанных в таблице 3

Таблица 2,4

Количество наливаемого испытуемого продукта

Наименование нефтепродукта	Проба для анализа, см <sup>3</sup>	Соотношение объемов растворителя и нефтепродукта
Бензин и его компоненты	От 1,0 до 3,0	1 : 1; 2 : 1 или 3 : 1
Масла с кинематической вязкостью до $10 \cdot 10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 100 °С	От 2,0 до 2,3	3 : 1
Масла с кинематической вязкостью свыше $10 \cdot 10^{-6}$ м <sup>2</sup> /с при 100 °С	От 0,9 до 1,0	7 : 1

Лампочку закрывают колпачком, взвешивают и добавляют растворитель в таком соотношении по объему, чтобы смесь хорошо горела и не образовывала копоти.

После разбавления и полного растворения нефтепродукта вставляют фитильную трубочку с фитилем.

Собирают аппараты, каплеуловители соединяют между собой с помощью резиновых трубок и тройников. Всю систему аппаратов присоединяют к насосу, создающему разрежение.

В абсорберы аппаратов пипеткой или из бюретки наливают  $10 \text{ см}^3$  раствора углекислого натрия и  $15 \text{ см}^3$  дистиллированной воды при массовой доле серы в нефтепродукте до 0,5 % и  $25 \text{ см}^3$  раствора углекислого натрия при массовой доле серы в нефтепродукте свыше 0,5 %.

Абсорберы устанавливают в подставки и соединяют с каплеуловителями и ламповыми стеклами. На резиновые трубки между каплеуловителями и тройниками надевают винтовые зажимы

Зажигание лампочек проводят поднесением пламени, свободным от серы, спиртовки к каждой установленной лампочке с испытуемым нефтепродуктом. Зажигание лампочек спичками не допускается.

Высоту пламени каждой лампочки устанавливают 6 - 8 мм.

Испытуемый нефтепродукт в каждой лампочке сжигают полностью. После сжигания разбавленного нефтепродукта в лампочку снова наливают по  $1 \text{ см}^3$  растворителя дважды, который также сжигают полностью.

По окончании сжигания дополнительной порции растворителя лампочку гасят, закрывают ее колпачком и через 3 - 5 мин выключают насос.

Лампочку в контрольном опыте гасят одновременно с окончанием сжигания растворителя в лампочках с пробами.

После окончания испытания проводят промывку брызгоуловителей, ламповых стекол и верхней части адсорберов. Промывку каждого аппарата проводят небольшими порциями, расходуя  $50 - 70 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, и считают законченной, если промывные воды не окрашены в розовый

цвет. После чего проводят титрование промывных вод.

Первым титруют раствор с продуктами сгорания контрольной жидкости (растворителя или спирта) раствором соляной кислоты до розовой окраски (контрольный опыт). При титровании растворы перемешивают

Затем титруют раствор, содержащий продукты сгорания испытуемого нефтепродукта. Концом титрования считается момент, когда окраска титруемого раствора примет розовый цвет, идентичный цвету оттитрованного контрольного раствора.

Массовую долю серы ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0,0008 \cdot 100}{m},$$

где,  $V$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н.) раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, см<sup>3</sup>;  $V_1$  - объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н.) раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование раствора после поглощения продуктов сгорания нефтепродукта, см<sup>3</sup>;  $K$  - поправочный коэффициент к титру 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н.) раствора соляной кислоты; 0,0008 - масса серы, эквивалентная 1 см<sup>3</sup> 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н.) раствора соляной кислоты, г;  $m$  - масса испытуемого продукта, г.

## **ГЛАВА III. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА**

### **3.1. Производство бензина**

Бензин получают за счет переработке нефти, природного газа, газового конденсата, торфа, угля, горючих сланцев, и синтезом из водорода и окиси углерода. Сырье, которое используется для производства бензина - нефть: больше 20% нефти, которую добывают во всем мире, перерабатывают в бензин.

В нашей стране все товарные бензины создаются из газоконденсатов и нефти. Газовый бензин получают на специальных газоперерабатывающих заводах благодаря выделению жидких углеводородов из газов. Такой бензин имеет отличные пусковые характеристики и при добавлении в малых количествах в товарные бензины могут улучшать их свойства эксплуатации. Современный бензин получают путем смешения компонентов, которые получают за счет каталитического риформинга, прямой перегонки и каталитического крекинга, полимеризации, алкилирования, изомеризации и других процессов по переработке газа и нефти.

И даже бензины одинаковых марок, созданные одним заводом в различное время, могут иметь разный компонентный состав из-за проведения регламентных работ на конкретных технологических установках, изменения программы завода по выпуску продукции и состава сырья.

Но во всех случаях должна быть соблюдена технология получения товарных бензинов на конкретном предприятии, это - обязательное требование технических условий и стандартов на бензины.

### **3.2. Основные физические и химические процессы производства бензина**

Главные технологические процессы производства бензина - каталитический крекинг и каталитический риформинг. Процесс каталитического риформинга, как и раньше, остается основным процессом производства бензина, несмотря на ограничения по содержанию ароматических углеводородов, потому что он – это главный источник высокооктановых компонентов, и водорода для установок гидроочистки.

Из-за ужесточения норм, которые касаются содержания серы в моторных топливах, нужно увеличивать мощность гидрообессеривания, а это требует дополнительного водорода. Уменьшение роли и доли бензина риформинга в создании экологически чистого реформулированного бензина обусловлено кроме ограничения содержания ароматических углеводородов, ещё и неудовлетворительным распределением октановых свойств по фракциям катализата.

Поэтому процесс бензинового риформинга при производстве бензина, лучше всего сочетать с процессами изомеризации бензина и удаления бензола. Последнее время коммерческая активность и технология по производству на нефтеперерабатывающих заводах мира новых установок каталитического крекинга в псевдооживленном слое специального микросферического катализатора имеет очень высокий уровень.

Так, если сейчас объем вырабатываемого по всему миру бензина каталитического крекинга почти сравнялся с суммарным объемом выработки бензина изомеризации и риформинга, то в будущем бензин каталитического крекинга и компоненты, которые сопряжены с этим процессом, будут занимать лидирующие позиции в производстве бензина на нефтеперерабатывающих заводах в сравнении с такими процессами риформинга, которые требуют дополнительных ресурсов нефти и прямогонных бензинов.

### 3.3. Этапы производства бензина

За последние годы процесс каталитического крекинга при производстве бензина, стал усовершенствованным, с целью повышения селективности при конверсии исходного вторичного сырья в бензин. Нефтеперерабатывающее производство, в результате которого получают бензин, состоит из трех основных этапов:

- первичная переработка нефти: осуществляется разделение сырой нефти на отдельные фракции, каждая из которых отличаются температурой кипения.

- вторичная переработка: осуществляется обработка фракций, которые были получены после первого этапа. На данной стадии получают "товарные" нефтепродукты.

- товарное производство: разные фракции должны пройти дополнительную очистку и, если это необходимо, обогащаются присадками, увеличивающими октановое количество топлива.

Хотя в Европе уже давно такая практика запрещена, в будущем планируется запретить её и в России за счет нового технического регламента. Будет ли это так - большой вопрос, так как далеко не каждый завод по переработке нефти может пройти переоснащение.

После того, как нефть прошла переработку, получают не только дизельное топливо и бензин, но и парафины, смазочные масла, битумы. Многие привычные для нас вещи созданы именно благодаря процессу переработки нефти.

Уровень очистки нефти напрямую зависит от заводского оборудования. Не каждый нефтеперерабатывающий завод может создать 95-ю и хотя бы 92-ю марку бензина: оборудование не позволяет. Но, безусловно, стоит этим заниматься, так как применение присадок вредит окружающей природе и даже моторам автомобилей.

### **3.4. Технологический процесс производства бензина**

Но это всего лишь поверхностный осмотр технологического процесса производства бензина. Детально этот процесс будет выглядеть так. Вначале на завод поставляется нефть: можно использовать нефтепроводы, водный и железнодорожный транспорт. Наиболее широко в России применяется первый вариант.

На первой стадии из нефти удаляют соль, содержащуюся в сыром материале в огромном количестве. Для того чтобы это сделать, нужно смешать воду и нефть, а потом поставить в специальную электрообессоливающую установку. Такое воздействие электричества ведет к разрушению смеси нефти и воды, а сама вода удаляется из ёмкости. Потом применяются деэмульгаторы, делающие процесс надёжнее.

И только потом начинается непосредственный процесс переработки нефти в бензин - нефть из обессоливающей установки переходит на другую – атмосферно-вакуумную перегонку. Увы, многие технологии так и не поменялось. Но некоторые нефтеперерабатывающие заводы применяют инновационное оборудование. Но и такое оборудование на первичной стадии переработки проходит вакуумную и атмосферную перегонку. Первая группа процессов осуществляется за счет отделения светлых фракций нефти (керосиновые, дизельные, бензиновые). А уже после атмосферной перегонки образуется мазут, используемый также в промышленности.

Различные фракции отличаются различной температурой кипения. А значит, проходя через аппарат, разные составляющие нефти будут подниматься на различную высоту. Бензин, так как является самым лёгким продуктом, поднимается вверх в виде пара, а оттуда затем выводится. Вакуумная же переработка используется для выведения из мазута разнообразных масляных дистиллятов.

### 3.5. Получение газового бензина

Как отмечалось ранее, бензин является легчайшей фракцией сырой нефти. Но получить его можно как из этого вещества, так и из попутного газа. Такой произведенный бензин будет называться газовым. Тем более что в промышленных условиях бензин создают из тяжёлых фракций нефти, такой бензин будет называться крекинг-бензином.

Газовый бензин может быть нестабильным и стабильным, тяжёлым и лёгким. Такой бензин применяется как сырьё в химической промышленности.

До применения технологии крекинга, из одной тонны нефти можно было получить только около 200 литров бензина. Когда её стали применять, то получилось повысить её количество до 700 литров. Суть технологии состоит в высоком разогревании мазута, до 500 градусов Цельсия. А как стала использоваться технология "пиролиза", то из сырой нефти выход бензина повысился до 800 литров с тонны.

В наше время мы знакомы с бензином за счет использования автомобилей. Какие-то авто смогут завестись при А-80 и А-76, а другие – лишь при Аи-95 и Аи-92, а есть и такие автомобили, которые заводятся только при Аи-98. Чем больше октановое число бензина, тем выше будет уровень его очистки. Хотя многие марки данного топлива можно получить за счет смешивания разнообразных компонентов. Но также часто используются и бензогенераторы, перебивающие топливо в электрическую энергию. Таким образом, производство бензина один из важнейших технологических процессов современного мирового производства.

### 3.6. Результаты анализов полученного продукта

Таблица 3,1

Результаты анализов по добавление метанола к бензин Аи-91

№	Наименование показателей	Норма по TsH 39.3- 200-2003	База (реформат- 69,81% Легкая нафта- 30,19%)	Смесь№1 База-97% Метанол-3%	Смесь№2 База-95% Метанол-5	Смесь№3 База-93% Метанол-7%
1	Октановое число по исследовательскому методу, не менее	91	90,5	91,0	92,0	93,0
2	Содержание воды и механических примесей	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
3	Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется	760	761,8	761,9	762,1
4	Внешний вид	Чистый, прозрачный	Чистый, прозрачный	мутная	мутная	мутная
5	Давление насыщенных Паров бензина, кПа не более	66,7	61,2	72,9	78,4	84,0
6	<b>Фракционный состав:</b> Температура начала перегонки, <sup>0</sup> С, не ниже	35	39	36	36	37

7	10%бензина перегоняется при температуре, °С, не выше	75	58	43	43	42
8	50%бензина Перегоняется при температуре, °С, не выше	120	99	92	90	89
9	90% бензина Не перегоняется при температуре °С Не выше	180	166	161	161	160
10	Конец кипения °С, не выше	215	201	193	195	194
11	Доля остатка В колбе, %(по объему), не более	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
12	Остаток и потер, %(по объему), не более	4,0	1,0	2,0	1,5	1,5
13	Состояние при 0°С	-	-	мутная	мутная	мутная

Таблица 3,2

## Результаты анализов по добавление метанола к бензин Аи-80

№	Наименование показателей	Норма по ТсН 39.3- 203-2004	База: Бензин Аи 80 РВС№ 22замер 800см	Смесь№1 База-97% Метанол- 3%	Смесь№2 База-95% Метанол-5	Смесь№3 База-93% Метанол-7%
1	Октановое число по исследовательскому методу, не менее	80	83,0	84,5	85,5	86,0
2	Содержание воды и механических примесей	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
3	Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	Не нормируется	768,4	776,7	776	775,4
4	Внешний вид	Чистый, прозрач ный	Чистый, прозрач ный	мутная	мутная	Мутная
5	Давление насыщенных паров бензина, кПа не более	66,7	42,6	62,4	68,5	73,7

6	<b>Фракционный состав:</b> Температура начала перегонки, °С, не ниже	35	44	45	46	45
7	10% бензина перегоняется при температуре, °С, не выше	75	72	60	59	54
8	50% бензина Перегоняется при температуре, °С, не выше	120	114	109	110	110
9	90% бензина Не перегоняется при температуре °С Не выше	190	164	162	165	169
10	Конец кипения °С, не выше	215	197	192	192	194
11	Доля остатка в колбе, % (по объему), не более	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0
12	Остаток и потерь, % (по объему), не более	4,0	2,0	2,0	2,0	2,0
13	Состояние при 0°С	-----	-----	мутная	мутная	мутная

Таблица 3,3

## Результаты анализа с добавлением метанола к бензину Аи-80

№	Наименование показателей	Норма по ТсН 39.3-203-2004	Бензин Аи - 80 (20РВС 1337СМ ОТ 16.05.2012)	Бензин АИ-80 (20РВС 1337СМ ОТ 16.05.2012) +1% метанол	Бензин АИ-80 (20РВС 1337СМ ОТ 16.05.2012) +3% метанол	Бензин АИ-80 (20РВС 1337СМ ОТ 16.05.2012) +5% метанол	Бензин АИ-80 (20РВС 1337СМ ОТ 16.05.2012) +7% метанол
1	Плотность при 20 <sup>0</sup> С, kg/m <sup>3</sup>	Не нормируется	750,4	750,9	751,3	752,2	753,2
2	Детонационная стойкость: Октановое число по исследовательскому методу, методу, не менее	80	83	84	84,5	85	85,5
3	Концентрация свинца, g на дм <sup>3</sup> бензина не более	0,013	0,006	0,006	0,004	0,004	0,004
4	<b>Фракционный состав:</b> Температура начала перегонки, <sup>0</sup> С, не ниже	35	38	37	37	36	35

5	10%бензина перегонятся при температуре, <sup>0</sup> С, не выше	75	59	58	45	46	44
6	50%бензина Перегоняется при температуре, <sup>0</sup> С, не выше	120	95	93	95	93	95
7	90% бензина не перегоняется при температуре <sup>0</sup> С не выше	190	153	160	153	154	157
8	Конец кипения <sup>0</sup> С, не выше	215	188	184	185	186	184
9	Остаток в колбе,% не более	1,5	1,2	1,5	1,5	1,3	1
10	Остаток и потери,% не более	4,0	2,5	3,0	3,0	2,0	3
11	Давление насыщенных паров бензина ,Кра не более	66,7	55,4	71,2	79,6	80,2	84,3
12	Кислотность,мг КОН на 100см бензина, не более	3,0	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
13	Концентрация фактических смол мг на 100 см <sup>3</sup> бензина не более	5,0	1,2	1,2	1,0	0,08	0,08

14	Индукционный период бензина на месте производства мин не более	600	793		Более 600	Более 600	
15	Массовая доля серы % не более	0,05	0,02	0,016	0,016	0,017	0,017
16	Испытание на медной пластинке	Выдерживает класс 1					
17	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует
18	Содержание механических примесей и воды	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	отсутствует	Отсутствует
19	Внешний вид	Чистый прозрачный					
20	Объемная доля бензола % не более	5.0	5.0		5.0		

### 3.7. Технические условия исходного продукта

Исходным продуктом для производства по преобразованию метанола в бензин является метанол. Технические условия исходного продукта приведены ниже:

Таблица 3,4

Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимой примеси	
Смешиваемость с водой	смешивается с водой без помутнений или опалесценции	
Плотность при 20°C		791 – 792 кг/м <sup>3</sup>
Диапазон температур:	Температурный интервал кипения	64 – 65,5 °C
	99 % продукта дистиллируется в пределах диапазона	макс. 0,8 °C (уровень А)
		макс. 1 °C (уровень В)
	Сорт А	Сорт В
Содержание воды	макс. 0,05 % массы	макс. 0,08 % массы
Содержание свободной кислоты эквивалентное муравьиной кислоте	макс. 0,0015	
Содержание альдегидов и кетонов	макс. 0,003 % массы	макс. 0,008 % массы

эквивалентноеацетону		
Содержание летучего соединения железа эквивалентноежелезу	макс. 0,00001 % массы	макс. 0,0005 % массы
Испытания перманганата калия	минимум 60 минут	минимум30 минут
Содержание аммиака и соединений аммиака эквивалентноеаммиаку	макс. 0,00001 % массы	-
Содержание хлора	макс. 0,0001 % массы	макс. 0,001 % массы
Серосодержание	макс. 0,0001 %массы	макс. 0,001 % массы
Содержание нелетучего остатка после испарения	макс. 0,001 % массы	макс. 0,002 % массы
Удельная электропроводность	макс. $3 \times 10^{-5}$ С/м	-
Содержание этанола	макс. 0,01 % массы	-
Цвет, платинокобальтовая шкала цветности	макс. 5 НУ (единиц Хазена)	-

Существует несколько продуктов производимых по технологии получения бензина из метанола.

Бензин является основным продуктом завода, имеющих следующую спецификацию.

Таблица 3,5

<b>Наименование показатели</b>	
Дорожное октановое число (ДОЧ)	92
Октановое число по моторному методу (ОЧМ)	83
Упругость паров по Рейду, кПа	54
Удельная плотность, кг/м <sup>3</sup>	0,733
<b>Фракционный состав:</b>	
Начальная кипения (НК), °С	28
10 %, °С	53
30 %, °С	71
50 %, °С	92
70 %, °С	132
90 %, °С	159
95 %, °С	164
Конечная точка кипения (КТП), °С	175

Структурно-групповое распределения бензина

Таблица 3,6

<b>Компоненты</b>	<b>объем %</b>	<b>вес %</b>
Парафины	53,2	48,0
Олефины	12,1	11,5
Нафтены	8,2	8,7
Ароматические соединения(всего)	26,5	31,8
Бензол	0,3	0,4
Дурол	1,6	2,0

Сжиженные углеводородные газы (СУГ) образующие от производства  
бензина из метанола

Компоненты	Объем, %
Этан	0,1
Пропан	29,1
Пропилен	1,7
Изобутан	54,1
n-бутан	9,2
Бутилен	5
Изопентан	0,8
ПрочиеC5	0,0

Ориентировочный материальный баланс проекта производства  
бензина из метанола

Наименование		%
<b>Ввод:</b>	Сырой метанол	99,41
	Водород	0,08
	Пар	0,51
	<b>Всего</b>	<b>100,0</b>
<b>Выход:</b>	Бензин	35,78
	СУГ	4,95
	Топливный газ	1,20
	Вода	57,95
	Сжиженный газ	0,04
	Потери	0,09
	<b>Всего</b>	<b>100,0</b>

### 3.8. Разработка бензинометанольных топливных смесей

В настоящее время существующая тенденция постепенного истощения нефти и газового конденсата - традиционного углеводородного сырья для производства моторных топлив вызывает необходимость поиска альтернативных источников сырья и продуктов получаемых из него с целью получения или вовлечения в состав моторных топлив. При этом при решении данной задачи должен учитываться фактор все более возрастающих требований к экологическим характеристикам топлив, направленных на снижение вредных выбросов в атмосферу при их сгорании.

Одним из путей увеличения ресурсов и улучшения экологических свойств бензинов является использование доступных и эффективных октаноповышающих добавок, включающих кислородсодержащие соединения.

Одним из кислородсодержащих соединений является метанол. Высокие антидетонационные свойства метанола в сочетании с возможностью его производства из не нефтяного сырья позволяют рассматривать этот продукт в качестве перспективного высокооктанового компонента автобензинов.

Метанол представляет собой бесцветную воспламеняющуюся жидкость со слабым спиртовым запахом, хорошо смешивается с водой, с температурой замерзания минус 98°C, кипения - 65°C, обладает высокой детонационной стойкостью - октановое число метанола составляет порядка 114 пунктов, что на 3 пункта выше чем у этанола.

В условиях дефицита традиционных нефтяных моторных топлив метанол является наиболее вероятным потенциальным заменителем или компонентом бензина среди других возможных продуктов. Моторные топлива, содержащие до 20% метанола обладают хорошими антидетонационными свойствами, пониженным расходом горючего, меньшей эмиссией вредных веществ и улучшенными эксплуатационными свойствами по сравнению с бензином не содержащим метанол.

Для условий Узбекистана в ряду антидетонационных кислородсодержащих компонентов бензина, метанол может стать эффективной добавкой, что связано с наличием возможностей по его производству в крупных промышленных объемах.

В связи с этим в данной работе проведено комплексное изучение октаноповышающей способности метанола, влияние добавления метанола на эксплуатационные и экологические характеристики бензина и по получению и разработке бензино-метанольных топливных смесей, отвечающих требованиям действующих стандартов на автомобильный бензин.

В качестве объектов исследования использовались риформат установки каталитического риформинга и прямогонный бензин Ферганского НПЗ, а также метиловый спирт по ГОСТ 2222-95, полученный в условиях Навоиазот, физико-химические свойства которого представлены в главе 2.

На основе риформата и прямогонного бензина приготовлены базовые бензины с исходными октановыми числами по моторному методу 74,5 (78,6 ОЧИ) и 81,2 (90 ОЧИ) для получения соответственно товарных топлив марок АИ-80 и АИ-91. На основе этих образцов получали бензино-метанольные смеси путем вовлечения в их состав метанола.

Результаты исследований по влиянию метанола на изменение октановых чисел базовых бензинов представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

Как видно из рисунков 3.1 и 3.2, добавление метанола приводит к заметному повышению октановых характеристик базовых бензинов. Так, в случае образца базового бензина с ОЧМ равном 81,2 и ОЧИ - 90 ед.

Рис. 4 Изменение октанового числа базового бензина (ОЧМ 74,5 ед.) от содержания метанола.

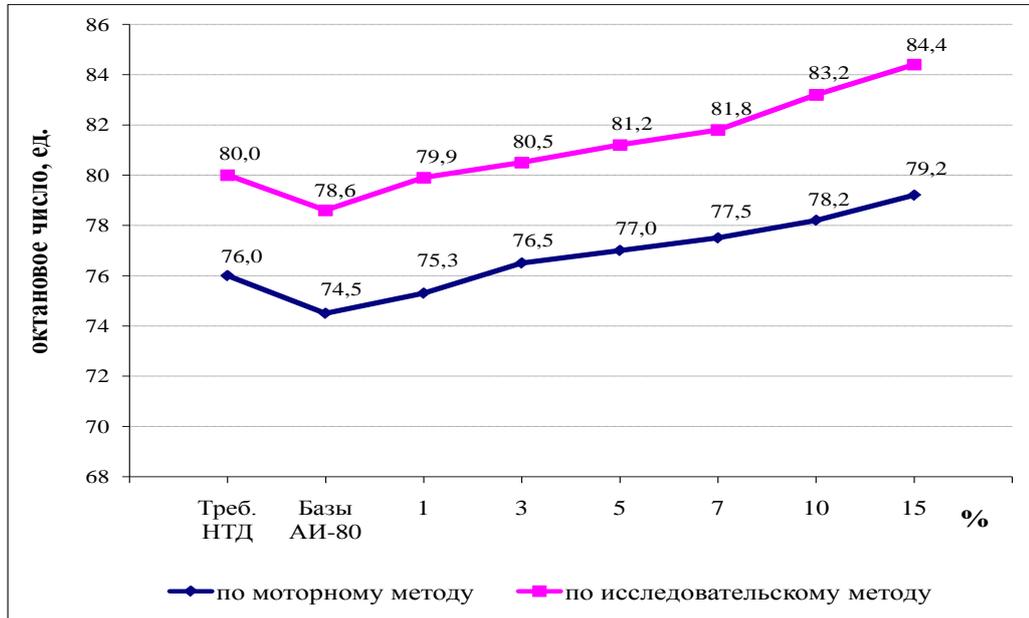
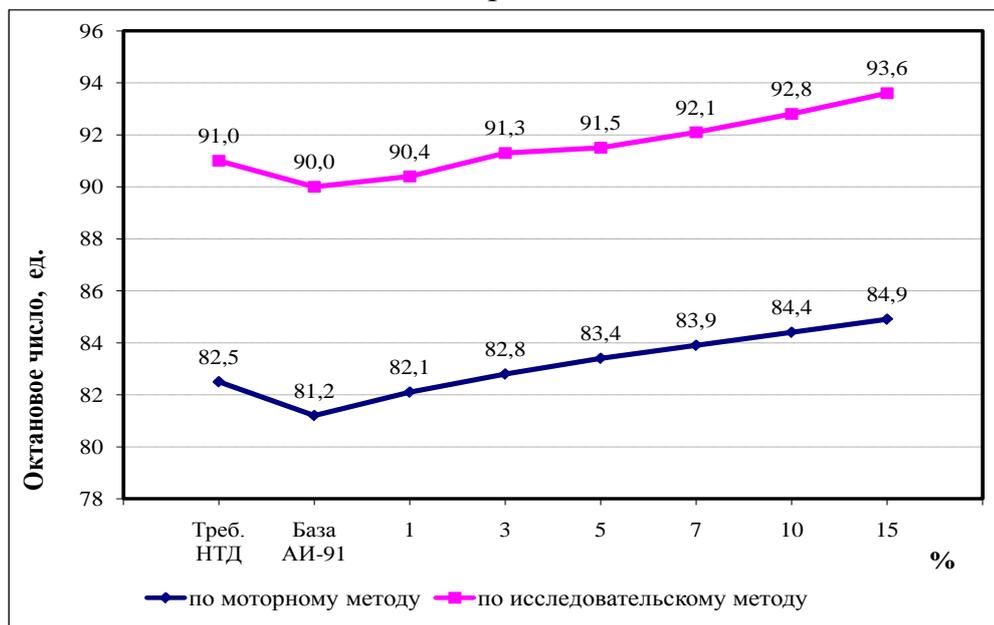


Рис. 5 Изменение октанового числа базового бензина (ОЧМ 81,2 ед.) от содержания метанола.



вовлечение 3% метанола позволяет достичь значений октановых чисел, соответствующих антидетонационным характеристикам автобензина марки

АИ-91 по техническим условиям TSh 39.3-203:2004.

Вовлечение 3% метанола в базовый бензин с октановыми числами ОЧМ 74,5 и ОЧИ равным 78,6 ед. также способствует увеличению его октанового числа до значений 76,5 и 80,5 ед., что находится в пределах требований TSh 39.3-203:2004 на товарный бензин марки АИ-80.

Дальнейшее увеличение содержания метанола в составе обоих базовых бензинов приводит к пропорциональному росту октанового числа бензино-метанольных смесей. Данное обстоятельство связано с высокой октаноповающей способностью метанола.

Очевидно, высокая антидетонационная способность метанола объясняется тем, что метанол, так же как и ароматические углеводороды, обладает высокой устойчивостью к реакциям радикального распада. Это означает, что он не поддерживает развитие радикального окисления, которое вызывается образующимися органическими перекисями и гидроперекисями, являющимися источником взрывного горения в процессе сжатия и разогрева топливно-воздушной смеси в камере сгорания.

Кроме того, в бензино-метанольном топливе также могут образовываться и структурированные системы за счет процессов ориентации и ассоциации частиц, сходных по строению и свойствам. Вероятно, молекулы метанола, имеющие функциональную гидроксильную группу, могут ориентироваться вокруг активного радикала  $\text{OH}^\cdot$ , образуя оболочку, уменьшающую вероятность передачи энергии менее устойчивым углеводородам топлива, что приводит к улучшению антидетонационных свойств топлив.

Вместе с тем, исследования показали на наличие ряда факторов, которые должны учитываться при получении и использовании бензино-метанольных смесей.

Одним из таких факторов является высокая гигроскопичность метанола, то есть способность метанола поглощать влагу, что может приводить к образованию мутности, вплоть до фазового расслоения бензино-метанольных смесевых топлив. В тоже время использование безводного метанола и базового бензина, не содержащего влагу показало, что бензино-метанольные смеси полученные на их основе обладают высокой фазовой стабильностью против расслаивания. Отметим, что безводный метанол и базовые бензины имеют хорошую приемистость и хорошо смешиваются в любых соотношениях.

Другим фактором, который необходимо учитывать при получении бензино-метанольных смесей - это относительно низкая испаряемость метанола по сравнению с бензином, что может вызывать затруднения при пуске двигателя при низких температурах. Однако при умеренных климатических условиях, к которым относится климат республики - это не является сдерживающим фактором. Безусловно, следует отметить чрезмерную токсичность метанола, что требует весьма осторожного обращения с ним.

В тоже время, полученные результаты, а также имеющиеся в республике большие незадействованные мощности по производству метанола из местного сырья свидетельствуют о перспективности получения бензино-метанольных смесей и обосновывают необходимость проведения комплексных исследований по изучению эксплуатационных и экологических характеристик таких смесей с целью оценки возможности практической реализации задачи по их получению и применению в качестве автомобильных бензинов.

Согласно действующим нормам Евросоюза, а также рекомендациям Всемирной топливной хартии действует ограничение на максимальное присутствие кислорода в бензинах, равное 2,7% масс. в расчете на бензин. Последнее в пересчете на метанол соответствует содержанию метанола в

бензине в количестве равном приблизительно 5% масс. С учетом этого, в дальнейших исследованиях по изучению эксплуатационных и экологических показателей бензино-метанольных смесей, в том числе фазовой стабильности бензино-метанольных смесей, коррозионной агрессивности таких смесей на металлические части и их действия на резинотехнические элементы топливной системы при приготовлении бензино-метанольных смесей мы не выходили за рамки вышеуказанной концентрации метанола в топливе.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Изучены способы производства автомобильных бензинов на основе альтернативных источников сырья;

2. Показаны преимущества и недостатки различных способов расширения и улучшения качества автомобильных бензинов;

3. Рассмотрен процесс получения автомобильных бензинов на основе местного сырья метанола, с описанием основных технологических параметров.

4. Получены образцы автомобильного бензина с содержанием метилового спирта и проанализированы свойства полученного бензина.

5. Реализация указанных проектов позволит наладить производство экспорто-ориентированной продукции в нефтегазовой отрасли, а также обеспечит экономию валютных средств путем сокращения импорта жидких углеводородов (сырая нефть, газойл и др.).

6. Проведенные комплексные исследования по получению бензино-метанольных смесей на основе местных сырьевых ресурсов, включая стендовые и полигонные испытания, показали удовлетворительную приемистость исходных компонентов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курбанов А.А., Ибрагимов К.А., Досумова Э.Я. и др. Проблема вывода свинцовых добавок из состава бензинов Ферганского НПЗ. // Узб. Журн. Нефти и газа. 2002, № 3. с. 21.
2. Орехова А. Использование присадок и добавок наиболее экономичный способ повышения качества бензина. // The Chemical Journal, 2002, № 12, с. 42-44.
3. Данилов А.П. Применение присадок в топливах для автомобилей. М.: Химия, 2000, 229 с.
4. Карбанович И.И. Экономия автомобильного топлива. Опыт и проблемы. М.: Транспорт, 1992, с. 945.
5. Селимов М.К., Абролимов А.А. Эколого-экономические аспекты развития производства моторных топлив в США. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1991, 64 с.
6. Юсупов Д., Бозоров Б.И., Эрахмедов Д.А. Экологические присадки – антидетонаторы. // Развитии и эффективность автодорожн. Комплекса в цент. Азиат. Регионе. Ч 1, т, 2000, С. 164-165.
7. Базаров Б.И., Юсупов Д., Эрахмедов Д.А. Многофункциональные экологические альтернативные топлива и топливные добавки. // Узб. журн. нефти и газа, 2003, №3, с. 42-43.
8. Базаров Б.И., Юсупов Д., Эрахмедов Д.А., Джумабаев А.Б. Альтернативные композиционные горючие смеси и добавляемые компоненты. // Композ. Материалы, 2003, №2, с. 31-33.
9. Каримов А.У., Юсупов Д., Эргашев А.А., Базаров Б.И. Синтез сложных и простых эфиров получение присадок на их основе. // Узб. Журнал нефти и газа, 2004, №4, с. 78-79.
10. Юсупов Д., Каримов А.У., Бозоров Б.И., Эргашев А.А. Новые кислородсодержащие антидетонаторы для повышения октанового числа бензинов. // ДАН РУз, 2004, № 6, с. 53-55.

11. Glancarlo Pecci, Telemeco Flerla. Ether ups antilenock of daso line. // Hydriocarbon Proces. 1977, № 6, № 2, 96-102.
12. Камцев А. К слову о ферроценах. // По материалам сайта. [http: WWW. Antoreview.ru](http://WWW.Antoreview.ru).
13. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М.; Химия, 1968, с. 294.
14. Коршак В.В., Колесников Г.С. Тетраэтилсвинец. М.; Госхимиздат, 1946, 320 с.
15. Емельянов В.Е., Левинсон Г.Н., Гребенков В.Г., Голосова В.Ф. Применение алкилсвинцовых антидетонаторов при производстве автомобильных бензинов. // Присадки к топливам. М.; 1980, с. 92-96.
16. Повышение потребление тетраэтилсвинца фирмой «Петрофина» (США). Petrofina readles reply to Cord ouerns charde. // Oil and Gas J., 1980, 78, №12, с.61. РЖХ 1980, 19П140.
17. Азев В.С., Кицкий Б.Г., Лебедев С.Р. и др. Повышение экономичности карбюраторных двигателей при использовании антидетонатора ТМС. // «Химия и технология топлив и масел». 1980, №11, с. 37-38.
18. Гуреев А.А., Фауке И.Г., Лахим В.Л. Химматология. М.; Химия, 1986, 368 с.
19. Пат. 4189306 (США). Гексакоординированные соединения переходных металлов для топливных композиций. //Sandy C.R. Заявл. 9.10.78, опубл. 19.02.80.
20. Пат. 4036605. (США) хелати церия (IV); ПV получения и использования в бензинах. ( Рачте Robtr J. Заявл. 11.06.73, опубл. 19.07. 77.
21. Пат. 4211535 (США). Композиция бензина, содержащие антидетонационную присадку. // Начте Robert J. Заявл. 7.08.78, опубл. 8.07.70.
22. Перспективы использования ММТ // Ethul Sheds some lidht. On ММТ fate. Oil and Gas J., 1977,75, N49, 42-43.
23. Заявка 3840069 (ФРТ). Атидетонационная присадка к бензину. // Falkenstein kain. Заявл. 28. 11. 88., опубл 31. 06. 90.

24. Schud R. P., Guttman H. J., preuss A.W., Schadlich K. Влияние ферроцена в качестве присадки к бензинам на состав выхлопных газов и расход топлива в двигателях с каталитическим достиганием. // SAE. Techn., Pap, Ses.-1990., N 9001254, с.1-9.
25. Горина Ф.А., Самарин К. М. Получение свенцоорганических антидетонаторов. // Обр. информ. НИИЕЭИ. Хим. пром-ть, М.:, 1980, 20 с.
26. Агентство по охране окружающей среды настаивает на запрете метил циклопентадиенилтрикарбинола марганце. // Oil and Gas J., 1978, 76, № 38, с.76-77.
27. Заявка 262 7152 (ФРТ). Циклопентадиен железодикарбонил галогенид как добавка к моторным топливам, повышающая эффективность их пользования. // Hamm Frant-Josel. Заявл./ 16.06.76, опубл. 19.01.78.
28. Пат. 4891030 (США). Использование в двигателях внутреннего сгорания бензина, содержащего присадки на основе соединений. Металлов платиновой группы. // Wayne E., Boware Barry N. Заявл. 19.08.86., опубл. 02.01.90.
29. Пат. 4891049 (США). Композиция углеводородного топлива, содержащего карбонатную добавку. // Dillon Dvane M. , J. Wamo to Ros V. Заявл. 20.12.85. опубл. 02.01.90.
30. N-метиланилин технические условия. ТУ 2471-268-002044168-95.
31. Антидетонационная присадка АДА технич. Условия ТУ 38.401058-61-93. // По материалам сайта <http://additum.technohom.ru>.
32. Бензольная высокооктановая добавка технические условия. ТУ. 38401-58-228-2003э.
33. Антидетонационная присадка ФеррАДА Технические условия. ТУ 38-401-58-186-97 с. изм. 1,3.
34. Антидетонационная присадка к автомобильным топливам «Октан-максимум». Технические условия. ТУ 6-00-05808008-002-9.

35. Эргашев А.О. Разработка технологии и исследование свойств новых кислородсодержащих антидетонаторов на базе местного сырья. //Дисс.канд.техн.наук, т. 2006, 102 с.
36. Andhelaihe J., Covaci F., Stefan J. Метилловый спирт как антидетонационная и антиэмиссионная добавка для карбюраторных двигателей. // Dul. Inst petrol si dazl, 1976; №3, с. 43-47; РЖХ; 1978, 2П208.
37. Milnovit Z., Vanle V., Nacut N., Utjeca J. Sadrraju metanola I motornum benzinima na standadt specitlacize. // Goriva J. maxic Va., 1979, 18, №4, 209-222, РЖХ, 2001, 13П258.
38. Миславская В.С., Мопв В.Е., Крупних И.В., Шпефан С.М. Использование метанола для производства бензина. // Хим.пром-ть за рубежом, 1979, №6, с. 51-56.
39. Никитина Б.А., Акимов С.В., Лукашина С.В., Лименкова Т.А. Исследования свойств многофункциональных присадок к бензинам. // Присадки к топливам МЮ: 1980Ю №3Ю с.56-61.
40. Сано Хироси. Новый вид топлива – метанол. // Nerrye oyodi nintho-Fuel and Combust End. 1993, 60, 316 с.13-19. РЖХ. 1993Ю 20П138.
41. Возможности мирового производства метанола. // Oil and Gas J., 1992, №5, с.90.
42. Пат. 4078901 (США). Моющая присадка к бензину. // Sund R.L., Dorn P., Gullen W.P., Schlieht R.C. Заявл. 20.12.76. Оpub. 14.03.78. РЖХ 1978, 23П25Д.
43. Rhodes Anne K. Рост потребления кислородсодержащих присадок к топливам в США. // Oil and Gas J., 1992, 90, №48, с.48-50. РЖХ 1993, 8 П159.
44. Nesherm E.G. Метанол как добавка к моторным бензинам. //«Tehn ukede», 1979, 126, №22, с.46-50.
45. Wedner T.O., Gray D.S., Zarah D.V. Использование спиртов как моторного топлива. //SAE. Techn Pap Ser», 1979, №790429, с. 1-26.

46. Джамбоев Г., Радев Р., Чапрова И и др. Высококачественные автомобильные бензины не содержащие свинца. // Химия и индустрия НРБ, 1977, 49, №7, с.294-297.
47. Jmanura H. Настоящие и будущее топлив для двигателей внутреннего сгорания. // T.TAP.SOC.Nech-End, 1980, 83, №74, с.1386-1391.
48. Пат. 4005993 (США). Композиция бензина. // Nitylaki G.R. Заявл. 8.06.76, опубл. 1-02.77, РЖХ, 1978, 5П243.
49. Ecklund E.E., Parker A.S., Timbario T. J., Mecallum P.W. Применение топлив на основе спиртов. // «Pro.13 kh.Intersoc. Enerdy Convers» End. Conf., San Diego, Calt, 1978, V.1, Waren dte Pa. 1978, 226-232.
50. Лаков О.П., Колясев В.Г., Легесс Д.А., Безгина Е.В. Спирто-эфирные стабилизаторы бензинометанольных смесей. // Научно техн. Прогресс в химмотологии. Топлива и смазоч. Матер. Тезисы докл. Всесоюз. Научн.-техн. конф. Днепропетровск, 1980, с. 31.
51. Пат. 5102428 (США). Процесс производства диизопропилового эфира и бензина. // Owen H., Harands M. Заявл. 20.1089, опубл. 7.4.92, РЖХ, 1993, 20П139П.
52. Пат 152501 (Португалия). Получение модифицированной детергентной присадки для моторных бензинов. // Ziem Jahaki L., Stomik W. и др. Заявл. 8.07.88, Опубл. 30.09.91. РЖХ, 1993, 20П141П.
53. Anderson E. Использование этанола в бензинах нового состава. // Chem and News, 1992, 70, №41, с. 8.
54. Орехова А. Использование присадок и добавок наиболее экономичный способ повышения качества бензина. // The chemical Jornal, 2002, №2, р.42-44.
55. Rhodes Anne K. Возможности производства метил-трет-бутилового эфира в США. // Oil and Gas J. – 1992, 90, №36, с.36-41.
56. Koniahі H. Технология получения метил-третбутилового эфира для бензина. //Aromatics i kukus Aromatics, 1992, 44, ;7-8, с. 228-235.
57. Andersin Eari V. Использование этанола в новых композициях бензина. //Chem and End Venus. – 1992, 70, №44, с.7-13.

58. Производство этил-трет-бутилового эфира. // Polym Paint Colour J. 1992, №4314, с. 477. РЖХ, 2993, 8П157.
59. Новые мощности по производству метил-трет-бутилового эфира в Северной Америке. // Oil and Gas J. – 1992, 90, №40, с.34, РЖХ, 8П158.
60. Рост потребления кислородсодержащих присадок к топливам в США. // Oil and Gas J. – 1992, 90, №48, с.48-50. РЖХ 1993, 8П159.
61. Использование «Экологически чистых» моторных топлив с кислородсодержащими добавками «Clear» Fuel. // Chem an Jnd. 1992, №21, с.801.
62. Kjnishi Hideki. Технология получения метил-трет-бутилового эфира для бензина. //Aromachik-Kusu Aromatics. - = 1992, 44, №7-8, С.226-235.
63. Установка по производству метил-трет-бутилового эфира в Португалии. //Chtm. End. Prodr. – 1992, 88, №5, с.17.
64. Поликов С.А., Шапиро А.Л., Яковлев А.А., Карманова Т.В. Применение триметилкарбинола в автомобильных бензинах. // Нефтепереработка и нефтехимия. -1989. - №9, с.12-14.
65. Заявка 0315719 (ЕВП). Усовершенствованный процесс получения высокооктановых присадок к бензинам. // Whisenhunt L.E., Byers G.L., Natilgadi U.S. Заявл. 11.11.87, опубл. 17.05.89.
66. А.С. 44137А (НРБ). Добавка к углеводородному топливу. //Междраков Б.Г.Ю., Василев Д.П., Кориев Б.Б. и др. Заявл. 13.03.87. Опубл. 01.11.88.
67. Пат. 4859110 (США). Моющая присадка к топливам и маслам. //Franz D., Kummer R., Mach H., Rath H. Заявл. 05.06.88, опубл. 22.08.89. РЖХ 1990, 4П211П.
68. Пат. 4892363 (США). Фенол содержащие основания Манниха как присадка к топливам. //Chibnuk Sheldon. Заявл. 23.01.89, Опубл. 01.01.90.
69. Kajita S., Rhee K.T. Испытание метанола как топлива в бензинах ДВС с регулируемым введением топлива. //SAE. Techn. Pap. Ser. – 1990, №900355, с. 1-9.

70. Svajdt Oldtich, Prazak Vacab. Производства трет-амилметилового эфира-кислородсодержащей добавки к бензинам. //VUCHVU – 1989, №20, с. 41-70; РЖХ 1991Б 1П228.
71. Каримов А.У., Юсупов Д., Сатарова Л.А., Эргашев А.А. Перспективные направления переработки природного газа и его производных. //Standart, 2004, №2, с.21-22.
72. Юсупова Ш.И., Урдушева Б., Юсупов Д., Эргашев А.А. Синтез винилацетата в паровой фазе. // Ижодкор ёшлар ва Фан-техника тараккиёти. Респ. Илмий Амалий анжумани. Илмий маколалар туплами, Бухоро, 2004., П-кисм, 85-86 б.
73. Юсупов Д., Эргашев А.А., Каримов А.У., Базаров Б.И. Разработка технологии получения новых кислородсодержащих экологически чистых топливных присадок на базе местного сырья. // Композиционные материалы, 2004, №4, с.38–39.
74. Эргашев А.А., Юсупов Б.Д., Мирзаахмедова Н.М. новые кислород– и азотсодержащие композиции для повышения октанового числа бензинов. // Илмий техник тараккиётнинг халқ хўжалиги ривожланишдаги роли. Республика илмий–амалий конференцияси. Тезислар тўплами. Жиззах, 2005 й., 168–171 б.
75. Юсупов Д., Туробжонов С.М., Мусаева Г.Х., Эргашев А.А. Новые октаноповышающие добавки, синтез и технология. // Ўзбекистонда нефтни қайта ишлашнинг долзарб муаммолари ва мойловчи материаллар ишлаб чиқариш истиқболлари. Республика илмий–техникавий конференцияси. Тезислар тўплами. Тошкент, 2005 й., 75–76 б.
76. Туробжонов С.М., Эргашев А.А., Мусаева Г.Х., Бозоров Б.И. Разработка и исследование свойства новых октаноповышающих композиций. // Сб. тр. Республиканской научно–технической конф. Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. Тошкент, 2005, Т1, с.138–140.

77. Турабжонов С.М., Эргашев А.А. Новые кислород – и азотсодержащие композиции для повышения октанового числа бензинов. //Кимё ва кимё технологияси. 2005, №3, с.35–37.
78. Эргашев А.А. Разработка технологии и исследование свойств новых кислородсодержащих антидетонаторов на базе местного сырья. // Дисс.канд.техн. наук., Т., 2006, 102 с.
79. Мирзарахимов М.С., Мусаева Г.Х., Юсупов Д. разработка и исследование свойств новых октаноповышающих добавок на базе местного сырья. // Химическая технология. Контроль и управление. 2006, №1, с.26–28.