

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи  
УДК 665.66**

**ДЖУМАЕВ УЛУГБЕК РУСЛАНОВИЧ**

**СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В АВТОМОБИЛЬНОМ БЕНЗИНЕ  
СОГЛАСНО ЕВРОСТАНДАРТАМ**

5А 321302 – «Переработка нефти и газа и ее химическая технология»

**МАГИСТРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

**Научный руководитель:**

**к.х.н. Хайитов Р.Р.**

**Бухара – 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	7
1.1. Химический состав нефтяных бензинов.....	7
1.2. Детонационная стойкость углеводородов и топлив.....	16
1.3. Современные и перспективные автомобильные бензины .....	22
1.4. Требования к автомобильным бензинам, рекомендуемые всемирной топливной хартией и Европейским Экономическим Сообществом.....	29
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	32
2.1. Методы исследования.....	32
2.2. Объекты исследования.....	44
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	49
3.1. Физико-химическая характеристика автомобильного бензина АИ-80.....	49
3.2. Групповой углеводородный состав бензинов.....	52
3.3. Определение емкости адсорбентов из жидкой фазы в динамических условиях.....	55
3.4. Анализ ароматических углеводородов бензина АИ-80 методом ГЖХ.....	65
3.5. Укрупненный опыт по доведению автомобильного бензина до норм Евростандартов.....	72
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	76
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	78

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В Узбекистане в 2007 г. создано СП «GM-Uzbekistan», которое выпускает более 200 тысяч легковых автомобилей в год, способных конкурировать с зарубежными аналогами по комфортабельности, безопасности, надежности и экономичности. Стратегия развития этой промышленности в условиях жесткой конкуренции на мировом рынке требует улучшения качеств производимой продукции до уровня мировых стандартов, в частности автомобильных топлив.

Мировые производители автомобилей и двигателей, представленные ассоциациями Америки, Западной Европы и Японии завершили согласование рекомендаций по качеству перспективных автомобильных топлив. Итогом этой работы является опубликованная недавно Всемирная топливная хартия, которая предусматривает улучшение их качеств.

Начиная с внедрения производства бензина в промышленном масштабе и по сей день изменения требований к качеству бензина обуславливались развитием техники и ростом требований к детонационной стойкости бензинов, а в последнее время – также и к экологическим требованиям. Последние ограничивают вредное воздействие бензина на окружающую среду и здоровье людей при применении его в автомобильной технике, а также при транспортировке и хранении.

Источниками токсичных выбросов автомобилей являются отработанные газы и пары топлива из впускной системы и топливного бака. Экологическая безопасность бензинов обеспечивается ограничениями содержания отдельных токсичных веществ, группового углеводородного состава, низкокипящих углеводородов, серы и бензола.

Европейские экологические программы в области автомобильных бензинов определяются Европейской нормалью (стандартом) EN 228, где четко обозначены основные требования для обеспечения норм по Евро-3,4,5, основными из которых являются снижение содержания ароматических

углеводородов, в т.ч. бензола. В частности, по Евро-4 и Евро-5 содержание ароматических углеводородов должно быть снижено до 35 % масс., бензола до 1 % (объемн.). Причем, мировая автомобильная промышленность должна была вводить требования Евро-4 с 2010 г., Евро-5 с 2014 г.

В России Евро-2 остается в действии до 31 декабря 2012 г., Евро-3 – до 31 декабря 2014 г., Евро-4 – до 31 декабря 2015 г. из-за необходимости модернизации НПЗ.

В связи с такими жесткими экологическими требованиями нефтеперерабатывающая промышленность мира находится сегодня на переломном этапе, направленном на производство самых экологически чистых топлив за всю историю её существования.

В свете вышеизложенного данная работа, посвященная всестороннему исследованию влияния различных групп углеводородов: ароматических и н-парафиновых и их индивидуального состава на эксплуатационные и экологические свойства местного бензина, а также получению топлива на его основе, отвечающего по содержанию этих углеводородов требованиям Европейских спецификаций, Евро-4 и Евро-5, является актуальной.

**Степень изученности проблемы.** В настоящее время автомобильные бензины являются наиболее распространенным нефтепродуктом. Одна треть нефти, добываемой во всем мире, перерабатывается в автомобильный бензин. В ближайшем будущем значение автомобильных бензинов сохранится.

Динамика развития мирового автомобильного транспорта говорит о резком увеличении количества автомобилей – если в 2001 году производилось порядка 700 млн. ед., то в 2011 году среднегодовой прирост составил 2,5 %, а в 2021 году будет уже 3 % и это составит порядка 1300 млн. ед.

Как известно, развитие автомобилестроения сопровождается непрерывным увеличением требований к качеству применяемых топлив.

В Узбекистане стандарт Евро-3 относительно дизельного топлива введен с 2010 г., на автомобильные бензины пока не принято решения.

**Цель работы:** Исследование химических аспектов возможности получения бензина, на основе нефтегазоконденсатного сырья, отвечающего требованиям Европейских спецификаций.

**Задачи исследования:**

- разработка способа соответствия местного автомобильного бензина АИ-80 (А-80) требованиям Европейских стандартов;
- исследование процессов деароматизации бензина с выявлением селективных адсорбентов для этих целей;
- изучение сорбционной емкости выбранного промышленного сорбента силикагеля КСК из жидкой фазы в динамических условиях;
- проведение процесса деароматизации бензина в лабораторных условиях и в укрупненном масштабе с доведением его до норм Евро-4 и Евро-5;

**Объект и предмет исследования.** В качестве объекта исследования был использован местный автомобильный бензин АИ-80 и промышленный адсорбент крупнопористый силикагель КСК и эталоны гомологического ряда ароматических углеводородов. Предметом исследования является изучение процесса деароматизации бензина с целью соответствия его Европейским спецификациям.

**Методы исследований.** В работе использован комплекс современных и классических методов исследования, позволяющих определить физико-химические характеристики, групповой и индивидуальный состав бензина и его фракций, сорбционную емкость по различным сорбатам, использованных в работе адсорбентов в жидкой фазе и в динамических условиях, а также методы исследования нефтепродуктов согласно ГОСТам.

**Научная новизна:** Впервые показана возможность получения конкурентоспособного бензина, отвечающего требованиям Европейских спецификаций Евро-4 и Евро-5, на основе бензина АИ-80 из нового нефтегазоконденсатного сырья путем его адсорбционной деароматизации.

Установлено существенное уменьшение содержания бензола с 5,03 до 1,35 % масс. в бензине с улучшенными свойствами.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** На базе местного автомобильного бензина АИ-80 получен продукт с более высоким октановым числом 84, который был испытан с положительным эффектом в лабораторных и опытных условиях (стендовые испытания) и отвечал требованиям Европейских спецификаций по экологическим и эксплуатационным характеристикам.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы из 84 библиографических наименований, приложения и изложена на 84 страницах компьютерного текста, включает 11 рисунков и 24 таблицы.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Химический состав нефтяных бензинов

Автомобильные бензины получают путем переработки нефтей, природных газов, каменных углей, торфа и горючих сланцев [1-5].

При получении различных нефтепродуктов из нефти в её фракции попадают компоненты по температурам кипения и молекулярным массам, соответствующие данной фракции. Так как в данной работе рассматривается вопрос об автомобильных бензинах, то мы дадим в литературном обзоре характеристику углеводородов, входящих в бензиновую фракцию нефти.

В соответствии с элементарным составом основная масса компонентов нефти – это углеводороды [6]. В низкомолекулярной части нефти, к которой условно относят вещества с мол. массой  $> 250-300$  и выкипающие до  $300-350^{\circ}\text{C}$ , присутствуют наиболее простые по строению углеводороды [7]. Они принадлежат к следующим гомологическим рядам:

$C_n H_{2n+2}$  – метановые или парафиновые углеводороды (алканы);

$C_n H_{2n}$  – моноциклические полиметиленовые углеводороды, циклопарафины, нафтены, цикланы (алкилциклопентаны и алкилциклогексаны);

$C_n H_{2n-2}$  – бициклические полиметиленовые, дициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

$C_n H_{2n-4}$  – трициклические полиметиленовые, трициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);

$C_n H_{2n-6}$  – моноциклические ароматические, бензольные углеводороды, арены;

$C_n H_{2n-8}$  – бициклические смешанные нафтенно – ароматические углеводороды;

$C_n H_{2n-12}$  – бициклические ароматические углеводороды.

В бензиновой фракции практически присутствуют только три класса углеводородов: алканы, цикланы и арены ряда бензола. В керосиновой и

газойлевой фракциях значительную долю составляют уже би- и трициклические углеводороды [8].

**Метановые углеводороды.** Углеводороды ряда  $C_n H_{2n+2}$  присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино – керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает. Для некоторых нефтей, например азербайджанских, характерно почти полное отсутствие парафинов в высококипящих фракциях.

**Газообразные парафиновые углеводороды.** Углеводороды  $C_1 - C_4$ : метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных и нефтяных газов [9]. Газовые месторождения бывают трех типов: чисто газовые, газоконденсатные и нефтяные. Газы месторождений первого типа называются природными и состоят в основном из метана. В качестве примесей к метану в них присутствуют этан, пропан, бутан, пары пентана и высших, а также неуглеводородные компоненты.

Содержание гомологов метана в природном газе невелико: этана от 0,1 до 8,0% (редко), пропана от 0,1 до 3%, бутана и высших, как правило, – доли процента. Примеси углекислого газа не превышают 2,5%. В виду резкого преобладания метана и небольшого количества углеводородов  $C_4 - C_5$  большинство природных газов относят к так называемым «сухим» газам.

Газы газоконденсатных месторождений отличаются от обычных газовых тем, что метану в них сопутствуют большие количества (2–5% и более) гомологов  $C_5$  и выше. Эти углеводороды при снижении давления на выходе газа конденсируются и выпадают в конденсат. Образование таких месторождений связывается с обратной растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность этана и пропана при сверхкритических температурах под давлением порядка 750 атм. и выше действительно превышает плотность нефти, и поэтому жидкие углеводороды нефти будут

растворяться в сжатом газе. Состав газов газоконденсатных месторождений после отделения конденсата близок к составу типичных «сухих» газов.

Газы нефтяных месторождений называются попутными нефтяными газами. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Состав нефтяных попутных газов резко отличается от «сухих» значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов. Поэтому они получили название «жирных» или «богатых» газов. Из этих газов получают самый легкий «газовый» бензин, который является необходимой добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат исходным сырьем для нефтехимической промышленности.

**Жидкие парафиновые углеводороды.** Углеводороды  $C_5 - C_{15}$  жидкие вещества. По своим температурам кипения пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и все их многочисленные изомеры должны попадать при разгонке нефти в бензиновый дистиллят. Известно, что температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих им изомеров с прямой цепью [10]. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже. Число теоретически возможных изомеров углеводородов  $C_5 - C_{15}$  равняется 145.

<b>Формула</b>	<b>Число изомеров</b>	<b>Формула</b>	<b>Число изомеров</b>
$C_5H_{12}$	3	$C_8H_{18}$	18
$C_6H_{14}$	5	$C_9H_{20}$	35
$C_7H_{16}$	9	$C_{10}H_{22}$	75

Еще в прошлом веке, применяя простую перегонку и чисто химические методы, первые исследователи пенсильванской нефти (США), Пелуз, Кагур, а затем Шорлеммер (1862 – 63 гг.) показали вероятное присутствие в этой нефти углеводородов нормального строения  $C_5, C_6, C_7, C_8$  и выше. Более поздние работы Мебери, Юнга и других исследователей (1895 – 1905 гг.) подтвердили

присутствие нормальных углеводородов до  $C_{18}$  и даже до  $C_{28}$ . Одновременно указывается на наличие изопентана, изогексана, изогептана и изодекана.

В бакинской нефти Менделеев (1883 г.) [11] первым открыл наличие пентана, а затем и гексана. В 1883 – 1903 гг. Марковников выделяет из бакинской нефти 2-метилбутан, гексан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2,2-диметилпентан. В 1905 г. Хонин находит в этой же нефти 2,4-диметилпентан. С 1928 г. в Американском нефтяном институте началось планомерное изучение состава пенсильванской нефти (Оклахома, Понка-Сити). Работа продолжалась 25 лет и включала разработку методов четкой ректификации, азеотропной перегонки, адсорбции, экстракции и других способов разделения смесей углеводородов. Параллельно синтезировались индивидуальные углеводороды и определялись их физические константы. Путем применения разнообразных методов разделения и очистки узких фракций и сопоставления их физических свойств со свойствами для синтетических углеводородов удалось выделить из бензиновой, керосиновой и газойлевой фракций 130 углеводородов, из них 46 ряда  $C_nH_{2n+2}$ . Эта коллективная работа выполнялась под руководством американских ученых Вошборна, Россини, Мэира, Стрейфа [12].

Работы последних лет по детализированному исследованию химического состава бензиновых фракций базируются в основном на спектроскопических методах. Под руководством академиков Ландсберга и Казанского ученые Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, Физического института им. П.Н. Лебедева и комиссии по спектроскопии АН СССР разработали комбинированный метод исследования индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки [13]. Разделение на узкие фракции достигается при помощи четкой ректификации и адсорбции. Установление индивидуального состава проводится на основании физических констант и, главное; спектров комбинационного рассеяния света. Широкое применение

нашли и другие физические и спектральные методы анализа (методика ГрозНИИ и др.) [14].

В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана и гептана. Из 18 октанов обнаружено 17. Из 35 нонанов 24 обнаружены в нефтях.

Из углеводородов  $C_{10}$  найдены декан, 2-, 3- и 4-метилнонаны, а также спектроскопически обнаружены 5 триметильных и 2 тетраметильных изомера. Итак, почти о половине всех возможных изомеров углеводородов  $C_5 - C_{10}$  в настоящее время уже известно, что они находятся в сырой нефти.

Углеводороды  $C_{11} - C_{16}$ : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекаи (цетан) при разгонке попадают в керосиновую фракцию.

На большом статистическом материале подтверждается факт преобладающего присутствия в нефтях углеводородов нормального и слаборазветвленного строения. Интересно, что усредненные данные по многим углеводородам для СНГ и зарубежных нефтей очень близки (табл. 1.1) [15].

**Таблица 1.1**

**Усредненные данные об относительном содержании алканов во фракциях 60 – 95 и 95 – 122°С различных нефтей**

Углеводороды	Содержание в % от суммы алканов в данной фракции		
	среднее для нефтей СНГ	среднее для зарубежных нефтей	среднее для всех нефтей
Фракция 60 – 95°С			
Гексан	23,0	35,9	29,5
2-Метилпентан	14,9	14,0	14,4
3-Метилпентан	12,0	12,0	12,0
2,2-Диметилпентан	3,3	1,5	2,4
2,4-Диметилпентан	4,0	3,5	3,8
3,3-Диметилпентан	1,7	—	0,8

2,3-Диметилпентан	8,8	2,6	5,7
2-Метилгексан	14,0	20,0	17,0
3-Метилгексан	14,9	10,5	12,7
3-Этилпентан	3,4	—	1,7
Фракция 95 – 122°C			
Гептан	52,6	49,2	—
2,2-Диметилгексан	1,1	5,7	—
2,4-Диметилгексан	4,7	5,1	—
2,3-Диметилгексан	4,0	11,8	—
2-Метилгептан	23,8	—	—
3-Метилгептан	8,1	—	—
4-Метилгептан	5,7	28,2	—

Что касается нонанов, то 8 изомеров были обнаружены в пенсильванской нефти: нонан, 2-, 3- и 4-метилоктаны, 2,3- и 2,6-диметилгептаны и 2,2,5- и 2,3,5-триметилгексаны.

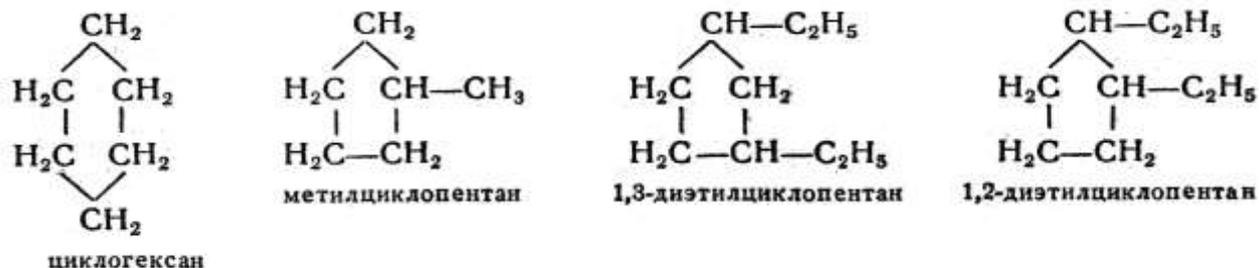
Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно. Считая на светлые фракции, оно может колебаться от 10 до 70%. В некоторых нефтях, как исключение, парафиновых углеводородов очень мало или совсем нет; например, в месторождениях Сагирском (Эмба), Охтинском (Сахалин) и др.

**Нафтеновые углеводороды.** В восьмидесятых годах XIX столетия Марковников и Оглобин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда  $C_nH_{2n}$  [16]. Ими были открыты циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до  $C_{15}$  включительно. Эти полиметиленовые углеводороды, или циклопарафины а по современной номенклатуре *цикланы*, и были Марковниковым названы *нафтенами*. В дальнейшем под нафтеновыми углеводородами стали понимать не только моноциклические, но и полициклические полиметиленовые углеводороды нефтяного происхождения.

По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем, в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены входят в состав

всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций.

Простейшие цикланы – циклопропан, циклобутан и их гомологи – в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда  $C_nH_{2n}$  широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми углеводородами. Углеводороды этого типа изучены довольно подробно; синтезировано различными методами более 150 гомологов циклолентана и циклогексана. Строение их очень разнообразно, так как для них возможно четыре вида изомерии: изомерия кольца (I), изомерия местоположения боковых цепей (II), изомерия строения боковых цепей (III) и стереоизомерия (*цис* – *транс* – изомеры) [17].



В настоящее время в бензиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 50 индивидуальных представителей этого класса углеводородов.

Так же, как и для алканов, Иоффе и Баталин подсчитали относительное содержание цикланов в узких бензиновых фракциях 77 нефтей [19]. В табл. 1.2 приводятся результаты этих подсчетов для циклопентановых и циклогексановых углеводородов, найденных во многих нефтях. Из этой таблицы видно, что в наибольших относительных количествах в нефтях присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан и некоторые диметильные гомологи циклопентана.

**Ароматические углеводороды.** Марковников и Оглоблин, изучая бакинскую нефть, еще в конце XIX века выделили (через соответствующие сульфокислоты) бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,2,4-триметилбензол и некоторые другие углеводороды этого класса [20]. В настоящее время в нефтях

обнаружены многие ближайшие гомологи бензола ( $C_7 - C_{10}$ ) с одним, двумя, тремя и четырьмя заместителями в ядре.

**Таблица 1.2**

**Усредненные данные об относительном содержании цикланов во фракциях 60 – 95 и 95 – 122°С различных нефтей**

Углеводороды	Содержание в % от суммы цикланов в данной фракции		
	среднее для нефтей СНГ	среднее для зарубежных нефтей	среднее для всех нефтей
Фракция 60 – 95°С			
Циклогексан	30,4	30,2	30,3
Метилциклопентан	25,6	30,0	27,8
1,1-Диметилциклопентан	6,7	4,9	5,8
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	10,7	22,7	11,2
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	9,0	22,7	10,0
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	17,6	12,2	14,9
Фракция 95 – 122°С			
Метилциклогексан	45,0	45,8	5,7
Этилциклопентан	6,9	11,3	—
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	2,2	—	—
1,1,3-Триметилциклопентан	0,7	—	—
<i>цис-транс-цис</i> -1,2,4-Триметилциклопентан	5,0	—	—
<i>цис-транс-цис</i> -1,2,3-Триметилциклопентан	7,0	—	—
<i>цис-транс-транс</i> -1,2,4-Триметилциклопентан	1,0	16,7	—
<i>цис-цис-транс</i> -1,2,3-Триметилциклопентан	2,0	—	—
<i>цис-цис-цис</i> -1,2,4-Триметилциклопентан	1,0	—	—
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	8,6	—	—
1,1-Диметилциклогексан	4,2	26,2	—
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	6,14	—	—

Заместителем чаще всего является радикал метил. Таким образом, можно считать, что основная масса моноциклических ароматических углеводородов представлена в нефти полиметилзамещенными бензола [21,22].

По физическим свойствам бензол и его гомологи значительно отличаются от алканов и цикланов с тем же числом углеродных атомов в молекуле [23]. Плотности и показатели преломления их выше. Бензол, *n*-ксилол, дурол, тетра-, пента- и гексаметилбензолы плавятся при температуре выше нуля (табл. 1.3) [24,25].

**Таблица 1.3**

**Температура кристаллизации некоторых ароматических углеводородов**

Углеводород	Температура кристаллизации, °С	Углеводород	Температура кристаллизации, °С
Бензол	5,524	2-Метилнафталин	34,58
<i>n</i> -Ксилол	13,263	Дифенил	69,8
1,2,4,5-Тетраметилбензол	79,24	Антрацен	216,04
Пентаметилбензол	54,3	Фенантрен	99,15
Гексаметилбензол	165,5	Пирен	150,4
Нафталин	80,284		

Из таблицы видно, что и некоторые другие ароматические углеводороды имеют высокие температуры плавления и находятся в нефти в растворенном состоянии.

Присутствие ароматических углеводородов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами [7,26]. Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива [27]. Полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке нефти в масляные фракции, должны удаляться из них в процессе очистки, так как они вредно отражаются на эксплуатационных качествах смазочных масел [28].

Бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, ксилолы, нафталин – очень ценное химическое сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза [29] включая такие важные отрасли химической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ [7,25,26,29-32].

**Углеводороды гибридного или смешанного строения.** Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное, или, как теперь принято говорить, гибридное строение. Это означает, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы, а именно: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы и алифатические парафиновые цепи. Понятно, что сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров огромным [33-37].

## **1.2. Детонационная стойкость углеводородов и топлив**

Современные автомобильные и авиационные бензины – сложные смеси продуктов прямой гонки, крекинга, каталитического риформинга, полимерных бензинов и высокооктановых изопарафиновых и различных добавок [38-41]. Иначе говоря, их химический состав может быть достаточно разнообразным, что и оказывает решающее влияние на детонационные свойства [42].

Изучение детонационной стойкости индивидуальных углеводородов позволило установить зависимость этого важного свойства от химического строения углеводородов.

В таблице 1.4 приведены сведения об октановых числах (О.Ч.) углеводородов, входящих в состав светлых нефтепродуктов определенные моторным и исследовательским методом.

Таблица 1.4

## Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановое число	
	по моторному методу	по исследовательскому методу
Парафиновые		
<i>n</i> -Бутан	90,1	93,6
Изобутан	99,0	101,0
<i>n</i> -Пентан	61,9	61,7
2-Метилбутан	90,3	93,3
2,2-Диметилпропан (неопентан)	80,2	85,5
<i>n</i> -Гексан	26,0	24,8
2-Метилпентан (изогексан)	73,5	73,4
3-Метилпентан	74,3	74,5
2,2-Диметилбутан(неогексан)	93,4	91,8
2,3-Диметилбутан	94,3	101,7
<i>n</i> -Гептан	0	0
2-Метилгексан (изогептан)	46,6	42,4
3-Метилгексан	55,0	52,0
3-Этилпентан	69,3	65,0
2,2-Диметилпентан	95,6	92,8
2,3-Диметилпентан	88,5	91,1
2,4-Диметилпентан	83,8	83,1
3,3-Диметилпентан	86,6	80,8
2,2,3-Триметилбутан (триптан)	102	105,7
<i>n</i> -Октан	-17	-19
2-Метилгептан	23,8	21,7
3-Метилгептан	35,0	26,8
4-Метилгептан	39,0	26,7
3-Этилгексан	52,4	33,5
2,2-Диметилгексан	77,4	72,5
2,3-Диметилгексан	78,0	71,3
2,4-Диметилгексан	69,9	65,2
2,5-Диметилгексан	55,7	55,5
3,3-Диметилгексан	83,4	75,5
3,4-Диметилгексан	81,7	76,3
2-Метил-3-этилпентан	88,1	87,3
3-Метил-3-этилпентан	88,7	80,8
2,2,3-Триметилпентан	100,3	104,5
2,3-Диметилпентан	88,5	91,1
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	100	100

Продолжение

2,3,3-Триметилпентан	99,4	104,0
2,3,4-Триметилпентан	95,9	101,3
2,2,3,3-Тетраметилбутан	103,0	106,9
2,2,3,4-Тетраметилпентан	95,5	101,5
2,2-Диметил-3-этилпентан	99,5	108,7
2,4-Диметил-3-этилпентан	96,6	103,8
Изодекан	92,4	113,0
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	100	100
Нафтеновые		
Циклопентан	87,0	101,0
Метилциклопентан	80,0	91,3
Этилциклобутан	63,9	41,1
Этилциклопентан	61,2	67,2
Изопропилциклопропан	76,2	81,1
Диметилциклопентан	76,9	84,2
<i>n</i> -Пропилциклопентан	28,1	31,2
Изопропилциклопентан	76,2	81,1
Изобутилциклопентан	28,2	33,4
Циклогексан	77,2	83,0
Метилциклогексан	71,1	74,8
Этилциклогексан	40,8	46,5
<i>цис</i> 1,2-Диметилциклогексан	78,6	80,9
<i>транс</i> 1,2- Диметилциклогексан	78,7	80,9
<i>цис</i> 1,3-Диметилциклогексан	71,0	71,7
<i>транс</i> 1,3-Диметилциклогексан	64,2	66,9
<i>цис</i> 1,4-Диметилциклогексан	68,2	67,2
<i>транс</i> 1,4-Диметилциклогексан	62,2	68,3
<i>n</i> -Пропилциклогексан	14,0	17,8
Изопропилциклогексан	61,1	62,8
Изобутилциклогексан	28,9	33,7
1-Метил-4-изопропилциклогексан	60,5	67,3
1,1,3-Триметилциклогексан	82,6	81,3
Пропилциклопентан	28,1	31,2
Декалин	38,0	44,0
Тетралин	65,0	69,0
Ароматические		
Бензол	108,8	115,0
Толуол	109,0	120,0
<i>n</i> -Ксилол	109,6	116,4
<i>m</i> -Ксилол	103,0	108,0
<i>o</i> -Ксилол	100	100

Продолжение

Этилбензол	97,9	102,6
Изопропилбензол (кумол)	99,3	108,0
<i>n</i> -Пропилбензол	98,7	105,1
<i>n</i> -Бутилбензол	95,3	102,0
1-Метил-3-этилбензол	100,0	109,0
<b>Олефиновые</b>		
Пентен-1	77,1	90,9
Пентен-2	80,0	93,7
Циклопентен	69,7	93,3
1-Этилциклопентен	72,0	90,3
2-Метилбутен-2	84,7	97,3
Гексен-2	78,0	89,0
Циклогексен	73,0	85,0
2,4,4-Триметил-1-пентен	86,0	98,0
2-Метил-1-бутен	81,9	103,0
Октен-1	34,7	28,7
Октен-2	55,5	60,0
Октен-3	68,1	72,5
Октен-4	74,3	73,3
Нонен-1	–	20,0
2-Метиллоктен	98,0	–

**Алканы нормального строения.** Только метан, этан, пропан и бутаны имеют высокие октановые числа (порядка 100). Начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низкой детонационной стойкостью как на бедных, так и на богатых смесях. Существует почти линейная зависимость детонационной стойкости от молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса тем ниже детонационная стойкость [43,44].

**Алканы разветвленного строения (изопарафины).** Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их детонационную стойкость. Так, например, у октана октановое число – 20, а у 2,2,4-триметилпентана + 100. Наибольшие октановые числа и сортность отмечаются для изомеров с парными метильными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана [43,44].

Благодаря своим высоким антидетонационным свойствам, проявляющимся при работе как на бедных, так и на богатых смесях, изопарафины  $C_5 - C_8$  весьма желательные компоненты бензинов.

**Алкены (моноолефины).** Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение детонационной стойкости по сравнению с соответствующими предельными углеводородами. На величину октанового числа оказывает влияние также местоположение двойной связи. Чем она ближе к центру молекулы, тем октановые числа выше. Разветвление молекул ведет к увеличению октановых чисел, но в меньшей степени, чем это отмечалось для алканов [44,45].

**Цикланы (нафтеновые углеводороды).** Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей детонационной стойкостью; особенно это относится к циклопентану. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензинов. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах как циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов, приводит к снижению их октанового числа. При этом, чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышает детонационную стойкость цикланов [45,46].

**Ароматические углеводороды.** Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола обладают большой стойкостью против детонации. Октановые числа их близки к 100 или даже выше. Наличие боковых цепей, особенно разветвленных, еще больше повышает детонационную стойкость. Исключение составляет только *o*-ксилол.

Показатели детонационной стойкости бензинов являются их главными качественными характеристиками.

Сравнения октановых чисел смесей углеводородов с действительными октановыми числами различных индивидуальных углеводородов показали, что наибольшие отклонения между ними наблюдаются у непредельных и ароматических углеводородов. При этом оказалось, что октановые числа

непредельных углеводородов ниже действительных, а у ароматических, – наоборот, выше. Разница может достигать 5-10 единиц октанового числа [47].

Автомобильные бензины представляют собой смесь компонентов, получаемых с помощью различных технологических процессов. Детонационная стойкость компонентов этих бензинов приведены в табл. 1.5.

**Таблица 1.5**

**Детонационная стойкость различных компонентов, входящих в состав бензинов**

Компонент	Октановое число	
	по моторному методу	по исследовательскому методу
Бутановая фракция	89	94
Изобутановая фракция	97	101
Изопентановая фракция	90	93
Пентановая фракция	87	90
Изогексановая фракция	82	80

**Таблица 1.6**

**Детонационная стойкость газообразных углеводородов**

Углеводород	Октановое число	
	по моторному методу	по исследовательскому методу
Метан (природный газ)	110,0	107,5
Этан	104,0	107,1
Этилен	75,6	101,0
Пропан	97,1	100,7
Пропилен	84,9	103,0
<i>n</i> -Бутан	92,0	93,6
1-Бутен	81,7	97,4
2-Бутен	86,5	99,6
2-Метилпропен	88,1	102,5
Изобутан	99,0	101,1
Изобутилен	88,0	103,0

В последнее время для улучшения качеств бензинов добавляют оксигенаты. В табл. 1.7 представлены результаты оценки антидетонационной эффективности оксигенатных добавок. Эффективность определялась по

приросту октанового числа при добавлении оксигената в смесь «70» (70% изооктана и 30% н-гептана) и в контрольное топливо КТ-2 (62% толуола и 38% н-гептана). Для сравнения приведена антидетонационная эффективность толуола.

### **1.3. Современные и перспективные автомобильные бензины**

Согласно современным требованиям в последнее время резко ужесточились экологические и эксплуатационные требования к автомобильным бензинам, особенно по содержанию ароматических и олефиновых углеводородов, серы, различных спиртов и эфиров (по кислороду – не более 2,7 %) [48].

#### **Требования к качеству автомобильных бензинов**

Требования, предъявляемые к качеству современных автомобильных бензинов, подразделяют на группы:

- эксплуатационные, обеспечивающие надежную и стабильную работу двигателя;
- технологические требования, обусловленные возможностями нефтеперерабатывающей промышленности;
- связанные с транспортировкой и хранением бензинов;
- экологические, которые в последнее время являются определяющими.

#### **Экологические требования к бензинам**

Экологические требования ограничивают вредное воздействие бензинов на окружающую среду при применении их на автомобильной технике, а также при транспортировке и хранении.

Источниками токсичных выбросов автомобилей являются отработанные газы и пары топлива из впускной системы и топливного бака.

Экологические свойства бензинов обеспечиваются ограничениями по содержанию отдельных токсичных веществ, групповому углеводородному составу, содержанию низкокипящих углеводородов, а также серы и бензола.

Наиболее жесткие требования к автомобильным бензинам предъявляют в США в соответствии с Законом о чистом воздухе. В табл. 1.7 приведены федеральные и калифорнийские (CARB) нормы на показатели качества бензинов реформулированного состава. На сегодня требования к содержанию серы, олефиновых и ароматических углеводородов, особенно бензола в нормах штата Калифорния самые высокие в мире.

**Таблица 1.7**

Показатели	Нормы			
	федеральные	CARB, этап 2		CARB, льготные
		предельные	усредненные	
Содержание серы, мг/кг	–	10	30	80
бензола, % (об.)	1	1	0,8	1,2
олефинов, % (об.)	–	6	4	10
кислорода, % (об.)	1,5 – 2,2	1,8 – 2,2	–	2,7 (максимальное)
ароматики, % (об.)	–	25	22	30
Фракционный состав, °С, не выше				
90 %	–	149	143	166
40 %	–	99	–	104
Давление насыщенных паров, кПа.	49,7	48,3	–	48,3

Требования к качеству автомобильных бензинов в странах Азии (Японии, Южной Кореи) приведены в табл. 1.8. Как видно, углеводородный состав бензина не ограничивается.

Таблица 1.8

Показатели	Требования JIS K 2202
Максимальное содержание МТБЭ, % (об.)	7
бензола, % (об.)	5
серы, % (масс.)	0,01
Давление насыщенных паров, кПа	44 – 78
Фракционный состав, °С, не выше	
10 %	70
50 %	125
90 %	180
к. к.	220
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup> , не более	783

Для снижения токсичности отработавших газов автомобили оснащают каталитическими системами нейтрализации, что потребовало запрещения использования в бензинах алкилсвинцовых антидетонаторов и ужесточения норм на качество бензина.

В России в 2002 г. практически полностью было прекращено производство этилированных бензинов. ГОСТ Р 51105 – 97 обеспечивает выполнение норм Евро – 2 на токсичные выбросы автомобилей, вступивший в действие 1 июля 2002 г. ГОСТ Р 51866 – 2002 – норм Евро – 3.

В 2002 г. разработано изменение № 3 к ГОСТ Р 51105 – 97 в связи с введением на территории России спецификации EN 228-2000 и необходимостью производство бензинов, обеспечивающих надежную эксплуатацию автомобилей отвечающую требованиям Евро – 3 и Евро – 4. Также предусмотрено введение бензина двух новых марок – Премиум – 95/3 и Премиум – 95/4 с показателями качества отвечающими требованиям EN 228-2000. Число в знаменателе марки указывает каким нормам отвечает бензин: Евро – 3 или Евро – 4 (табл. 1.9).

Таблица 1.9

## Нормы и требования к качеству автомобильных бензинов

Показатели	Нормаль-80	Регуляр-92	Премиум-95	Супер-98
Октановое число, не менее: моторный метод исследовательский метод	76	83	85	88
	80	92	95	98
Содержание свинца, г/дм <sup>3</sup> не более	0,01			
Содержание марганца, мг/дм <sup>3</sup> , не более	50	18	–	–
Содержание фактических смола, мг/100 см <sup>3</sup> , не более	5			
Индукционный период бензина, мин, не менее	360			
Массовая доля серы, %, не более	0,05			
Объемная доля бензола, %, не более	5			
Испытание на медной пластине	Выдерживает, класс 1			
Внешний вид:	Чистый, прозрачный			
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	700-750	725-780	725-780	725-780

Одновременно для бензинов всех марок ужесточены нормы на показатели их качества:

– снижено максимальное содержание свинца с 13 до 5 мг/дм<sup>3</sup>, так как этилированные бензины практически не выпускаются и попадание свинца в неэтилированный бензин при транспортировке, хранении на нефтебазах и заправках на АЗС исключается.

– для бензина марки Супер – 98 установлено содержание серы не более 150 мг/кг. Указаны допустимые пределы применения различных оксигенатов и установлена норма на содержание кислорода: не более 2,7 % (масс.).

– для бензинов марок Премиум – 95/3 и Премиум – 95/4 уменьшено содержание бензола с 5 до 1 % (об.), введены ограничения на максимальное содержание ароматических и олефиновых углеводородов, установлена норма

на содержание серы – соответственно 150 и 50 мг/кг, изменены требования к плотности.

– до 01.01.2008 г. сняты ограничения на производство и районы поставок автомобильных бензинов марок Нормаль – 80 и Регуляр – 92 с концентрацией марганца не более соответственно 50 и 18 мг/дм<sup>3</sup>.

В России Евро-2 остается в действии до 31 декабря 2012 г., Евро-3 – до 31 декабря 2014 г., Евро-4 – до 31 декабря 2015 г. из за необходимости модернизации НПЗ [49].

В большинстве стран мира для двигателей с искровым зажиганием применяют спиртосодержащие топлива. Так, в США около 40 % всех применяемых на основе бензина топлив содержат от 5,7 до 10 5% этанола (так называемые «газохолы»). Все ведущие автомобилестроительные фирмы допускают применение в своих двигателях бензинов с содержанием этанола до 10 %.

Следует отметить, что в плане использования в топливе этанола не отстают и бывшие союзные республики. Правительство Украины 20 июня 2000 г. приняло программу «Этанол», предусматривающую выпуск как кислородсодержащей добавки к бензинам на базе этанола, получаемого из сельскохозяйственного сырья, так и бензинов, содержащих эту добавку.

Были разработаны государственный стандарт на бензин, содержащий этанол, – ГСТУ 320.00149943.015-2000 и ТУ У 30183376.001 на высокооктановую кислородсодержащую добавку (ВКД) на базе этанола. Содержание ВКД в бензинах всех марок – А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А-98Ек – не более 6 % (масс.).

В августе 2000 г. сейм Литвы принял закон о биотопливе. В республике будет выпускаться бензин с 7 % этанола, что позволит экономить около 30 тыс. т нефти в год и на 25-30 % сократит загрязнение окружающей среды отработанными газами.

Аналогичные программы разрабатываются в Белоруссии, Казахстане и Азербайджане. Однако, использование этанола в топливах имеет свои недостатки. Этанол имеет низшую теплоту сгорания и более высокую теплоту испарения [50]. Его антидетонационные действия необходимо усиливать дополнительным введением в топливо других антидетонационных добавок [51].

К недостаткам спирта относится наличие в них полярной гидроксильной группы, обуславливающей его более высокую химическую активность по сравнению с эфирами и традиционными видами топлив. Этанол далее при малом содержании воды обладает электропроводностью и поэтому способствует коррозии, из за чего в моторное топливо на основании спирта необходимо введение антикоррозионных присадок [52].

При использовании чистого спирта в качестве топлива (или в виде смесей с бензином) происходит повышенный износ трущихся металлических поверхностей, чем в случае чистых бензинов [53].

Спирты являются хорошими растворителями, негативно воздействуют на некоторые пластмассовые или резиновые детали топливной системы автомобилей и днища топливных фильтров [54].

К недостатком моторных топлив на основе спирта является также образование азеотропных смесей [55,56], а также при не полном сгорании спирта могут образоваться альдегиды (ацетальдегид), которые представляют определенную опасность для окружающей среды [57], поэтому необходимо введение соответствующих присадок [58].

В так называемых реформулированных бензинах – бензинах нового поколения, которое впервые реализовано в США предусматривается введение кислородсодержащих соединений до 2,2 – 2,7 % (в расчете на кислород). По первоначальной формулировки реформулированный бензин – это низкосортный бензин, который прошёл химическую модификацию при повышенной температуре и давлении в присутствии катализаторов. Суть процесса реформулирования сводится к изомеризации углеводородов,

содержащихся в бензине [59]. Разветвленные алканы смешиваются с бензиновой фракцией, получаемой при крекинге нефти, и в результате получается высококачественный неэтилированный бензин, не содержащий свинца и дающий меньшее количество вредных выбросов в атмосферу.

Хотя реформулированный бензин нельзя рассматривать как чистое топливо по сравнению с обычными бензинами, его можно считать переходным топливом. Но добавка кислородсодержащих соединений, таких как оксигенаты, различные спирты и т. д. для улучшения качества бензина, является отрицательным моментом.

Как требуют создавшиеся условия в глобальном масштабе с продовольствием следует разрабатывать технологии для получения биоэтанола из отходов производства – переработки древесины, стеблей зерновых и т. д., т. к. сама пшеница, кукуруза и другие зерновые являются продуктами питания. Однако, в прессе возникла дискуссия относительно биоэтанола [60].

По мнению экологов, польза биотоплива не столь однозначна. Во – первых, по подсчетам американских экспертов, большинство современных модификаций биоэтанола, сгорая, выделяют в атмосферу не меньше вредных веществ, чем традиционное топливо. Во – вторых, на выработку этанола уходит больше энергии, и в итоге вред от его производства превосходит возможную пользу от его применения. В третьих, биоэтанол, как известно, производится из сельскохозяйственных культур. Чтобы полностью вытеснить обычный бензин биоэтанолом, потребуется значительное увеличение посевных площадей. А это невозможно без расширения пахотных угодий за счет тех же лесов.

– Биоэтанол сегодня действительно не может составить реальную конкуренцию нефти к бензину, – считает Лев Эрнст, вице – президент РАСХН [60]. Тем не менее списывать его со счетов и зачислить в «неперспективные» нельзя. Распашка новых земель под биоэтаноловое сырье не экономично даже для государств с большими земельными ресурсами. А вот сельхозотходы, в

частности, спиртового производства, которые сегодня бездарно выбрасываются, прекрасно могут быть переработаны на топливо.

#### **1.4. Требования к автомобильным бензинам, рекомендуемые всемирной топливной хартией и Европейским экономическим сообществом**

В табл. 1.10 представлены некоторые физико-химические и эксплуатационные показатели автомобильных бензинов, рекомендуемые Всемирной топливной хартией.

**Таблица 1.10**

#### **Физико-химические и эксплуатационные показатели автомобильных бензинов, рекомендуемые Всемирной топливной хартией**

Показатели	Категория качества			
	1	2	3	4
Октановое число, не менее: по исследовательскому методу	91	95	98	
по моторному методу	82	85	88	
Индукционный период, мин. не менее	360		480	
Концентрация серы, мг/кг, не более	1000	200	30	5-10
Концентрация свинца, г/дм <sup>3</sup>	0,005	Отсутствие		
Концентрация фосфора и металлов Fe, Mn и др., г/дм <sup>3</sup>	Отсутствие			
Объемная доля кислорода, %. не более	2,7			
Объемная доля олефиновых углеводородов, %, не более	–	20	10	
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	50	40	35	
Объемная доля бензола. %, не более	5	2,5	1,0	
Концентрация фактических смол (непромытые/промытые), мг/100 см <sup>3</sup> бензина, не более	70/5		30/5	
Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	715-780		715-770	
Чистота карбюратора, балл., не менее	8,0		–	
Чистота топливной форсунки, % снижения пропускной способности, не более	10		5	

Чистота впускного клапана, мг, не более			
CFC F-05-A-93	Не менее	50	30
АСТМ Д 5500	9,0 балл.	100	50
АСТМ Д 6201		90	50
Отложение в камере сгорания, %, не более			
АСТМ Д 6201, % от базового бензина	–	140	140
СЕС-F-20-A-98, мг/двигатель	–	3500	2500
TGA-FLMB BZ 154-01, %, при 450°С	–	20	20

В связи с такими жесткими экологическими требованиями нефтеперерабатывающая промышленность мира находится сегодня на переломном этапе, направленном на производство самых экологически чистых топлив за всю историю ее существования [61].

Понятие «экологически чистые моторные топлива» охватывает широкий диапазон топливных характеристик: снижение содержания серы, введение оксигенатов, снижение содержания бензола и других ароматических, а также олефиновых углеводородов, повышение октановых чисел бензинов и применение пакета присадок [62].

Введение нормирования углеводородного состава и использование оксигенатов предполагают производство так называемых «реформулированных» бензинов, которые в своем составе должны иметь кислородсодержащие добавки, моющие присадки и удовлетворять установленным нормам по содержанию серы, бензола, олефиновых и ароматических углеводородов.

Их применение не требует изменения конструкции двигателя и способствует снижению токсичности отработанных газов, а также не влияет на уровень озона в атмосфере.

По данным Управления по охране окружающей среды США достигнутый экологический эффект эквивалентен снижению числа автомобилей на дорогах США на 7 млн штук [63].

Россия присоединилась к европейским экологическим программам и в области автомобильных бензинов руководствуется европейскими нормами

(стандартом) EN 228. Основные требования к автомобильным бензинам для обеспечения норм на выбросы Евро-2, 3, 4, 5 представлены в табл. 1.11.

Автомобильная промышленность должна организовать производство двигателей, отвечающих по токсичности выбросов с отработанными газами требованиям Евро-2 с 2006 г., Евро-3 с 2008, Евро-4 с 2010 и Евро-5 с 2014 г. Однако, конкретные сроки введения Евростандартов каждая страна корректирует самостоятельно, т.к. необходимы модернизации НПЗ, а также моторостроительной техники.

**Таблица 1.11**

**Требования к автомобильным бензинам Европейского  
Экономического Сообщества**

Показатель	Евро-2	Евро-3 2002 г.	Евро-4 2005 г.	Евро-5 2008 г.
Содержание бензола, %, макс.	5,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы, макс.	0,05 %	150 ppm	50 ppm	10 ppm
Содержание ароматических углеводородов, %, макс.	–	42	35	35
Содержание олефиновых углеводородов, %, макс.	–	18	18	14
Содержание кислорода, %, макс.	–	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав, %:				
до 100°С перегоняется, не менее	–	46	46	46
до 150°С перегоняется, не менее	–	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	–	60	60	60

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы исследования

Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, молекулярную массу, функциональный состав; изучить процессы, протекающие в исходном автомобильном бензине и в бензине, подвергнутом различным процессам облагораживания: деароматизации и депарафинизации; установить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

**Кислотность топлива** определяли спиртовым КОН согласно ГОСТу. Кислотность титруемого образца выражали в мг КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{V * T * 100 K}{50} \quad (2.1)$$

где  $V$  – объем 0,05 н раствора КОН, установленное титрованием, в мл;

$T$  – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг;

100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл фракции.

#### **Определение содержания воды по методу Дина и Старка**

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах.

#### ***Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы:***

*Колбонагреватель или электроплитка;*

*Приемник-ловушка;*

*Обратный холодильник;*

*Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;*

*Мерный цилиндр на 1 л;*

*Бензин марки БР-1;*

*Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).*

**Подготовка к анализу.** По этому методу в качестве растворителя используют бензин – растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающей при 80-120°C и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40-50°C. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 2.1). 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.

**Проведение анализа.** Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова

охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды  $X$ , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G} \quad (2.2.)$$

где  $V$  – объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл;

$G$  – навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.



1 – колба, 2 – приемник-ловушка, 3 – холодильник

**Рис. 2.1. Прибор Дина и Старка**

### **Определение механических примесей весовым методом**

***Реактивы, лабораторная посуда, материалы:***

*Бензол или бензин марки Б-70 или БР-1;*

*Этиловый спирт-ректификат;*

*Смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1*

*(по объему.);*

*Стаканчик с крышкой;*

*Стакан* высокий с носиком;

*Воронка* стеклянная;

*Палочка* стеклянная с оплавленным концом;

*Промывалка* с резиновой грушей;

*Бумажные фильтры* беззольные.

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105-110°C.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Бензин наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов топлива, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105-110°C. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2) / m_3] * 100 \quad (2.3)$$

где  $m_1$  – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г;

$m_2$  – масса стаканчика с чистым фильтром, г;

$m_3$  – масса навески продукта, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005%, то это рассматривается как их отсутствие.

## **Метод испытания на медной пластинке**

Настоящий стандарт распространяется на метод определения воздействия на медную пластинку содержащихся в топливе для двигателей активных сернистых соединений или свободной серы, заключающийся в фиксировании изменения цвета медной пластинки, погруженной в исследуемое топливо.

Применение метода предусматривается в стандартах и ведомственных технических условиях на топливо для двигателей.

### ***Аппаратура, реактивы***

При проведении испытания применяются следующие аппаратура и реактивы:

*Стеклянная пробирка диаметром 15-20 мм, высотой 140-150 мм;*

*Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147-59;*

*Баня водяная;*

*Щипцы или пинцет никелированные;*

*Термометр ртутный лабораторный от 0 до 100°C по ГОСТ 215-57;*

*Пластинки из электролитной меди «ч.д.а.» по ГОСТ 1124-41 размером 40x10x2 мм, отшлифованные до чистоты поверхности V8 по ГОСТ 2789-59;*

*Шлифовальная шкурка с зернистостью абразивного материала № 150 и № 180 по ГОСТ 5009-52;*

*Спирт этиловый ректификационный по ГОСТ 5962-51;*

*Эфир этиловый по ГОСТ 6265-52, технический;*

*Бензол по ГОСТ 5955-51;*

*Ацетон по ГОСТ 2603-51 или смесь этилового ректифицированного спирта и бензола в соотношении 1:1 по объему;*

*Фильтрованная бумага по ГОСТ 7246-54.*

### ***Подготовка к испытанию***

1. Пластинки из электролитной меди обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 180 до чистоты поверхности

V8; новые пластинки предварительно обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 150.

После шлифовки пластинки промывают в фарфоровой чашке спиртом и эфиром и просушивают на фильтровальной бумаге.

Не допускается касание руками больших поверхностей пластинок.

### ***Проведение испытания***

2. Испытуемое топливо наливают в пробирку до высоты около 60 мм и опускают в него щипцами свежую очищенную пластинку.

Предварительная фильтрация топлива через бумажный фильтр не допускается.

3. Пробирку с пластинкой, предварительно закрыв корковой пробкой, помещают в водяную баню, где выдерживают при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива в пробирке.

4. По истечении срока испытания пластинку извлекают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто-бензольной смесью.

5. Для каждого образца топлива проводится два испытания.

### ***Установление показаний***

6. Топливо считается не выдержавшим испытание в том случае, если хотя бы при одном испытании пластинка покрылась черными, темно-коричневыми или серо-стальными налетами и пятнами.

При всех других изменениях или отсутствии изменений цвета пластинки продукт считается выдержавшим испытание.

## **Метод определения водорастворимых кислот и щелочей**

Настоящий стандарт устанавливает метод определения водорастворимых кислот и щелочей в жидких продуктах, консистентных смазках, парафинах, церезинах и восковых составах.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на нефтепродукты.

### ***Аппаратура и реактивы***

При проведении испытания применяют следующую аппаратуру и реактивы:

*Воронки делительные вместимостью 2500-500 мл;*

*Чаши фарфоровые выпарительные по ГОСТ 9147-59;*

*Колбы конические по ГОСТ 8534 57 или ГОСТ 6236-58 вместимостью 100-250 мл;*

*Меры вместимости стеклянные технические по ГОСТ 1770-59;*

*Цилиндры измерительные вместимостью 25 и 50 мл;*

*Микробюретки вместимостью 2 и 5 мл;*

*Пробирки из бесцветного стекла;*

*Пипетка;*

*Стеклянная палочка;*

*Бензин марки Б-70 по ГОСТ 1012-54, или бензин для промышленно-технических целей по ГОСТ 85055-157, или бензин растворитель для резиновой промышленности марки БР-1 по ГОСТ 443-56, проверенные на нейтральности;*

*Спирт этиловый по ГОСТ 5962-51, разбавленный в соотношении 1:1 дистиллированной водой, проверенный на нейтральность;*

*Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-53, проверенная на нейтральность;*

*Фенолфталеин по ГОСТ 5850-51, 1 %-ный спиртовой раствор;*

*Метиловый оранжевый, 0,02 %-ный водный раствор.*

### ***Подготовка к испытанию***

1. Пробу испытуемого жидкого нефтепродукта хорошо перемешивают трехминутным встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 3/4 емкости. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50 °С.

При испытании консистентных смазок с поверхности испытуемого образца шпателем снимают и отбрасывают верхний слой, затем в нескольких местах (не менее трех) берут пробы, примерно в равных количествах, не вблизи стенок сосуда. Пробы складывают вместе в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают.

### ***Проведение испытания***

2. При испытании жидких топлив в делительную воронку наливают 50 мл подогретого до 70-80°C испытуемого нефтепродукта и 50 мл подогретой до 70-80°C проверенной на нейтральность дистиллированной воды.

Если вязкость продукта более 75 *сст* при 50°C, его предварительно смешивают с равным количеством проверенного на нейтральность бензина. Дистиллированную воду в этом случае надо брать в равном объеме с неразбавленным испытуемым нефтепродуктом.

Светлые нефтепродукты (бензин, лигроин, керосин и др.) не подогревают.

Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя водную вытяжку сливают в две пробирки, по 1-2 мл в каждую.

3. В одну из пробирок с водной вытяжкой испытуемой пробы прибавляют две капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет водной вытяжки с цветом такого же объема дистиллированной воды, налитой в третью пробирку, в которую добавлено две капли раствора метилового оранжевого. Окрашивание испытуемой водной вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом продукте водорастворимых кислот.

Во вторую пробирку с водной вытяжкой прибавляют три капли раствора фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый или красный цвет указывает соответственно на слабощелочную или щелочную реакцию.

Если при анализе дизельного топлива, масел щелочной очистки, масел с присадками и неочищенных остаточных нефтепродуктов водная вытяжка покажет щелочную реакцию на фенолфталеин (которая может быть вследствие возможного гидролиза мыл) или если образуется стойкая эмульсия при

смешении этих продуктов с водой, производят контрольное испытание холодного продукта путем обработки его нейтральным водным спиртом (1:1), нагретым до 50°C, аналогично выше указанной обработке горячей водой.

Пробы считается не содержащей свободной щелочи при отсутствии окрашивания водной или спиртоводной вытяжки от фенолфталеина и не содержащей водорастворимых кислот – при неизменяющейся окраске водной вытяжки от метилового оранжевого.

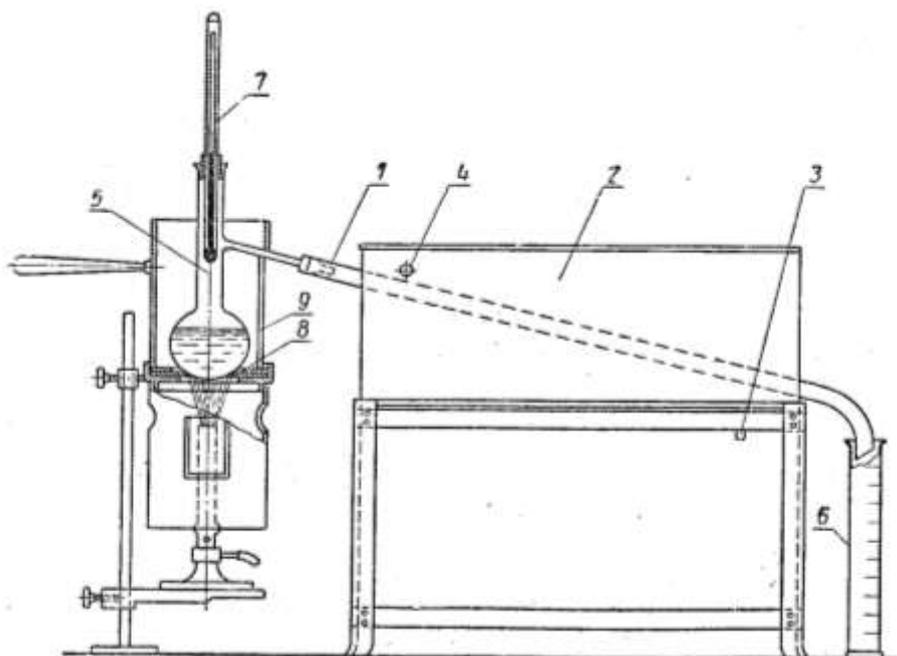
### **Разгонка светлых фракций нефтей и нефтепродуктов (разгонка по Энглеру)**

На рис. 2.2 приводится прибор для разгонки нефтепродуктов и светлых фракций нефти. В приборе имеются следующие части:

- 1) стеклянная колба Энглера;
- 2) железный кожух для колбы с толщиной 0,5 мм, укрепленный на штативе, и состоящий из двух частей: верхней (съёмной) и нижней (неподвижной), прикрепленной к штативу;
- 3) холодильник, приготовленный из латунной трубки и впаянный в металлическую ванну, снабженную трубками для подачи и отвода воды;
- 4) термометр на длинной ножке с делениями от 0 до 360°C, с градуировкой при полном погружении через 1°C; 5) мерный цилиндр на 100 мл, градуированный при 20°C; 6) горелка.

Осуществляли перегонку следующим образом: нефтепродукт  $V = 100$  мл наливали в цилиндр и начинали, греть соблюдая все правила перегонки по ГОСТа.

После установления начало перегонки определяли температуру кипения каждые 10°C.



**Рис. 2.2. Разгонка по Энглеру. Стандартный прибор, принятый ГОСТом, для разгонки светлых фракций**

### **Метод определения плотности**

Настоящий стандарт распространяется на методы определения плотности нефтепродуктов ареометром (нефтеденсиметром), гидростатическими весами и пикнометром (в данной работе использовался последний метод).

Плотность нефтепродукта измеряется массой тела, заключенной в единице его объема, и в системе единиц см, г, сек, имеет размерность  $\text{г/см}^3$ . Она относится к нормальной температуре  $20^\circ\text{C}$  и к плотности воды при температуре  $4^\circ\text{C}$ , принятой за единицу. Эта плотность (в  $\text{г/см}^3$ ), обозначаемая  $\rho_4^{20}$ , численно равна удельному весу (представляющему собой отвлеченное число) по отношению к воде при температуре  $4^\circ\text{C}$ .

В тех случаях, когда плотность нефтепродукта, по условиям опыта, определяется не при температуре  $20^\circ\text{C}$ , а при другой температуре  $t^\circ\text{C}$ , ее значение  $\rho_4^t$  может быть пересчитано в нормальное значение  $\rho_4^{20}$  указанным ниже способом.

Пикнометр определяет плотность всех нефтепродуктов.

## Определение плотности топлива пикнометром

Плотность топлива пикнометром определяют только при нормальной температуре 20°C.

При определении применяется следующая аппаратура:

*Пикнометры с меткой и с капиллярным отверстием в пробке* по ГОСТ 7465-55 емкостью 5, 10 и 25 мл;

*Термостат* (или водяная баня), дающий возможность поддерживать постоянную температуру + 20°C с точностью до 0,1°C; в качестве водяной бани можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

*Термометр ртутный стеклянный* по ГОСТ 2045-43 с интервалом температур от 0° до + 30°C и ценой деления шкалы в 0,1°C;

*Пипетка с оттянутым капилляром.*

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

*Хромовая смесь;*

*Спирт этиловый ректификационный* по ГОСТ 5962-51;

*Вода дистиллированная* по ГОСТ 6709-53.

Перед определением плотности топлива по возможности его обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре 15-25°C в твердом состоянии, измельчают на мелкие кусочки.

Для определения плотности топлива пикнометром предварительно устанавливают его «водное число», т. е. массу воды в объеме пикнометра при +20°C.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18-20°C водой (пикнометр с меткой – немного выше метки, а с капиллярным отверстием в

пробке – доверху) и помещают его в термостат или баню с температурой 20°C, удерживая пикнометр на пробковом поплавке.

Пикнометр выдерживают при 20°C в течение 30 мин. Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска.

В капиллярных пикнометрах вода выступает из капилляра и избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи (лучше всего льняной тряпочкой, которая не дает хлопьев) и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра ( $m$ ) вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \quad (2.4)$$

где  $m_2$  – масса пикнометра с водой в г, определяемая путем взвешивания;

$m_1$  – масса пустого пикнометра в г, определяемая путем взвешивания.

Проверку установленного водного числа пикнометра производят не реже одного раза после 20 определений плотности нефтепродуктов.

### **Определение показателя преломления**

Показатели преломления смесей веществ (фракций) определялись на рефрактометре ИРФ-23 при температуре 293 К с точностью до + 1,10 при длине волны натрия по формуле:

$$\eta_D^{20} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (2.5)$$

### **Определение молекулярной массы криоскопическим методом**

Молекулярная масса веществ определялась криоскопическим методом. Молекулярная масса нефтепродукта, как смеси, дает понятие об относительном весе средней молекулы из числа молекул, входящих в состав нефтепродуктов. Суть метода заключается в депрессии температуры затвердевания растворителя

при растворении исследуемого вещества в нем, которая пропорциональна молекулярной концентрации.

Молекулярную массу рассчитывали по формуле:

$$M = \frac{A * 5,12 - 1000}{B * t} \quad (2.6)$$

где  $A$  – навеска исследуемого нефтепродукта, в г;

5,12 – молекулярная депрессия криоскопического бензола;

$B$  – вес бензола;

$t$  – депрессия раствора.

Депрессию бензола и раствора нефтепродуктов определяли термометром Бекмана, принадлежащего к типу дифференциальных термометров, позволяющих измерять не саму температуру, а лишь изменение её.

## 2.2. Объекты исследования

Объектами исследования были:

1. Автомобильный бензин АИ-80, выпускаемый Бухарским нефтеперерабатывающим заводом, а также этот бензин, подвергнутый деароматизации.

2. Сорбаты – эталоны ароматических и н-парафиновых углеводородов (индивидуальные углеводороды этих гомологических рядов) и их разнообразные смеси.

3. Различные растворители из элюотропных рядов Траппе, Хишлера, Ферби и др. (табл. 2.1).

Таблица 2.1

## Элюотропные ряды растворителей

Автор	Траппе	Игл. Скотт	Блум	Хишлер, Миргис	Ферби
	Вода	–	–	–	–
	–	Метилцеллозоль	–	–	–
	–	Морфолин	–	Морфолин	–
	–	–	–	Хинолин	–
	Метанол	–	–	Метанол	Метанол
	Этанол	Этанол	–	–	Этанол
	н-Пропанол	–	–	–	–
	–	Фурфурол	–	–	–
	–	–	–	Триэтиламин	–
	–	–	–	Пиридин	–
	Ацетон	–	–	–	–
	–	–	Метилацетат	–	–
	Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	Этилацетат	–
	–	–	–	Ацетон	–
	–	–	Пропилацетат	–	–
	–	–	Бутилацетат	–	–
	–	Амилацетат	Амилацетат	–	–
	Диэтил. эфир	Диэтил. эфир	–	Диэтил. эфир	Диэтил. эфир
	–	Изопропил эфир Изобутилацетат	–	–	–
	–	Диоксан	–	Диоксан	–
	–	Диэтилцеллозольв	–	–	–
	–	Циклогексанол	–	–	–
	–	Диизопро- пилсульфид	–	–	–
	–	Дихлорэтил эфир	–	–	–
	–	Бензилцеллозольв	–	–	–
	–	Анизол	–	–	–
	–	–	–	–	Вода
	–	–	–	Нитропропан	–
	–	–	–	Метилнаф- талин	–
	–	–	Дихлорэтан	Дихлорэтан	–

	Хлороформ	–	–	–	–
	Метилен-хлорид	–	Метилен-хлорид	–	–
	–	–	1,1,2-Трихлорэтан	–	–
	Бензол	–	Бензол	–	Бензол
	Толуол	–	Толуол	Толуол	–
–		–	Дихлорэтан несимметрич.	–	–
–		–	Тетрахлорэтан симметричный, цис-1,2-Дихлорэтилен	Тетрахлорэтан симметричный	–
–		–	–	Бензол	–
–		–	–	Метиленхлористый	–
–		–	Хлороформ	Хлороформ	–
		–	Транс-1,2 Дихлорэтилен	–	–
	Трихлорэтилен	–	Трихлорэтилен	–	Трихлорэтилен
–		–	Пентахлорэтан	–	–
	Четыреххлористый углерод	–	Четыреххлористый углерод	–	–
	Циклогексан	–	–	Циклогексан	–
	Петролейный эфир (т.кип. 30- 33°C)	Пентан	Насыщенные углеводороды	н-Пентан	–
	–	–	–	–	Четыреххлористый углерод
	–	–	–	–	Циклогексан

4. Используемые в работе растворители и сорбаты марки х.ч. были подвергнуты дополнительной очистки соответствующими для каждого соединения способами, например, перегонкой, селективной очисткой на цеолитах и т.д.

5. В качестве адсорбентов использованы угли и силикагели. Характеристика промышленных образцов приведена в таблице 2.2.

Силикагели – это высушенные гели кремневой кислоты (ксерогель кремниевой кислоты) пористого строения с сильно развитой внутренней поверхностью. Эта особенность обуславливает ценнейшие свойства силикагелей.

Силикагели применяют в качестве катализаторов для осушки воздуха, углекислого газа, водорода, кислорода, азота, хлора и других промышленных газов, например фреона и т.д.

Наряду с водой силикагель хорошо сорбирует пары многих органических веществ. Этим его свойством пользуются для улавливания (рекуперации) паров ценных органических растворителей – бензина, бензола, эфира, ацетона и т.д. из воздуха, бензола из газовых коксовых печей и бензина из природных газов.

Свойство силикагеля поглощать вещества из жидкой фазы используют в промышленной очистке различных масел, при обессеривании нефтяных пагонов и удаления из нефти высокополимерных смолистых веществ.

С помощью геля кремневой кислоты проводится хроматографическое разделение и анализ смесей, что основано на избирательности адсорбционного действия силикагеля по отношению к веществам различной химической природы.

Так, на силикагеле количественно выделяют ароматические, а также непредельные углеводороды из их смесей с парафинами и нафтенами. Этим методом широко пользуются в исследованиях химического состава бензинов. Хроматография с помощью силикагеля дала возможность разрешить проблему очистки индивидуальных углеводородов различного строения, потребность в которых становится весьма насущной для химических и физических исследований и, в особенности, для спектроскопии.

Образцы нафтеновых и парафиновых углеводородов, очищенные с помощью хроматографии на силикагеле, могут быть предназначены для определения физических констант и спектральных исследований.

Таблица 2.2

Техническая характеристика силикагелей, применяемых при хроматографии

№	Марка силикагелей	Насыпной вес с утряской в г/см <sup>3</sup>	Структура					Влагоемкость в масс. % при относительной влажности воздуха				Примечание	
			Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. вес, г/см <sup>3</sup>	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний радиус пор, нм	Пористость, %	20	40	60		100
1	КСК № 2	0,39	338	2,240	0,611	1,19	7,0	72,7	2,5	4,6	7,8	119	Прокаленный
2	КСК № 2,5	0,46	376	2,244	0,706	0,971	5,16	67,4	2,2	4,6	8,7	97,9	«»
3	КСС № 3	0,50	522	2,236	0,729	0,925	3,54	67,4	2,9	5,7	13,5	87,1	«»
4	КСС № 4	0,58	650	2,235	0,831	0,760	2,34	62,8	2,4	7,4	20,1	70,4	–
5	КСМ № 5	0,66	715	2,250	0,980	0,575	1,61	56,4	4,4	15,5	34,9	56,8	Прокаленный
6	КСМ №6п	0,87	527	2,255	1,353	0,296	1,12	40	5,7	15,2	21,7	26,9	«»
7	КСМ-18 с	0,87	624	2,179	1,218	0,362	1,16	44,1	11,3	20,5	33,1	34,8	Сухие фр. 2,5-0,5

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Физико-химическая характеристика автомобильного бензина АИ-80

В качестве объекта исследования был автомобильный бензин марки АИ-80 Tsh 39.3-203.2004, производимый на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе, соответствующий всем требованиям на продукцию сертификата Uz SMT 01.164.0678712 от 22.11.07, который получают из нового нефтегазоконденсатного сырья.

Исходным сырьем была смесь газоконденсата и нефти месторождения Кокдумалак в соотношении конденсат : нефть – 20:80. В настоящее время из-за стратегии рационального использования нефтяных запасов это соотношение изменилось в сторону увеличения количества газоконденсата – до 75-80%.

Кокдумалакская нефть относится к нефтям средней плотности ( $d_4^{20} = 0,871 \text{ г/см}^3$ ) с содержанием воды, температурой застывания – минус 20°C.

Анализ физико-химических характеристик газоконденсата показал, что с течением времени наблюдается облегчение газоконденсата, уменьшаются вязкость, коэффициент преломления и содержание серы.

В табл. 3.1 приводятся показатели выхода светлых нефтепродуктов при атмосферной перегонке смеси нефть:газоконденсат при различных соотношениях [64].

Все исследования проводились согласно Государственным стандартам и общепринятым практическим руководствам по анализу нефтепродуктов [65-68].

Таблица 4.1

**Выход светлых нефтепродуктов в зависимости от соотношения  
нефть:газоконденсат**

№ п/п	Сырье	Соотношение, масс. %	Показатели выхода светлых нефтепродуктов, масс. %
1.	Нефть	12	86
	Газоконденсат	88	
2.	Нефть	17,5	87
	Газоконденсат	82,5	
3.	Нефть	19,5	89
	Газоконденсат	80,5	
4.	Нефть	22	85
	Газоконденсат	78	
5.	Нефть	26	84
	Газоконденсат	74	
6.	Нефть	29	87
	Газоконденсат	71	
7.	Нефть	25,5	85,5
	Газоконденсат	74,5	

В таблице 3.2 дана физико-химическая характеристика объекта исследования.

Таблица 4.2

**Физико-химическая характеристика объекта исследования**

№	Показатели	АИ-80
1.	Цвет	Светло-желтый, чистый, прозрачный
2.	Детонационная стойкость:	
	О.Ч. по исследовательскому методу	80
	О.Ч. по моторному методу	76
3.	Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup> , не более	0,750
4.	Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4500
5.	Испытание на медной пластинке	выдерживает
6.	Содержание воды	отсутствие
7.	Содержание механических примесей	отсутствие

8.	Фракционный состав: температура начала перегонки, °С пределы перегонки, °С: 10% 50% 90% Конец кипения, °С Остаток в колбе, % Потери, %	42  50 104 150 180 1,5 3,0
9.	Массовая доля серы, в %	0,02
10.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие
11.	Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> бензина	3,0
12.	Углеводородный состав, % масс.: ароматические углеводороды н-парафиновые углеводороды изо-парафиновые + нафтеновые	50,12 14,23 35,65

Как видно из представленных данных, бензин имеет светло-желтый цвет, он прозрачен, О.Ч. по исследовательскому методу 80, моторному – 76, с плотностью 0,750 г/см<sup>3</sup> и показателем преломления 1,450, испытание на медной пластинке выдерживает, воды и их примесей нет. По фракционному составу – 50% перегоняется при 104°С, 90 % перегоняется при 150°С, конец кипения 180°С.

Следует отметить, что в связи с изменениями соотношения состава сырья нефть:газоконденсат, из которого получают автомобильный бензин АИ-80 (А-80) на Бухарском нефтеперерабатывающем заводе, изменялось и содержание ароматических углеводородов и бензола. Образец бензина 2008 г., которое производилось из нефтегазоконденсатного сырья, где соотношения нефти и газоконденсата было 8:2, где содержание бензола (5 %) и ароматических углеводородов (не нормировалось) соответствовало Евростандарту. Этот образец практически соответствовал Евростандарту-3 – при определении адсорбционно-криоскопическим методом группового содержания ароматических углеводородов оно составило 44,7 % масс.

Но в последующем, при изменении состава нефтегазоконденсатного сырья в сторону увеличения газоконденсата до 65-70 % из-за сокращения запасов нефти, суммарное содержание ароматических углеводородов до 50,12 и, в частности, бензола увеличивалось до 5,03 (в % масс.).

В связи с этим возникла необходимость разработки процессов облагораживания бензина АИ-80 – частичных деароматизации и денормализации с целью соответствия бензина Европейским спецификациям: Евро-4 и Евро-5.

### 3.2. Групповой углеводородный состав бензинов

Групповой углеводородный состав бензинов определяли адсорбционно – криоскопическим методом (полумикрометод), разработка ИОНХ АН РУз [69].

Сущность метода заключается в депрессии температуры кристаллизации циклогексанового раствора любого нефтепродукта до и после хроматографирования через строго селективные сорбенты. При этом определяется содержание двух групп углеводородов в одном образце: ароматических – при удалении их активированным силикагелем КСК и парафиновых углеводородов нормального строения – цеолитом СаА. Адсорбенты должны быть единой фракции 0,25 – 0,5 мм, дегидратированы в течение 6 часов при температурах 180°C и 450°C, соответственно. Для адсорбционно – криоскопического анализа, выполняемого в две стадии – 0,5 мл испытуемого нефтепродукта растворяется в 25 мл циклогексана ( $t_1 - 6,40^\circ\text{C}$ ), определяется температура кристаллизации раствора ( $t_2$ ), который пропускается в стеклянной хроматографической колонке через силикагель КСК. Устанавливается температура кристаллизации фильтрата  $t_3$  и подсчитывается количество ароматических углеводородов по формуле:

$$A_{\text{арены}} = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100 \% \quad (3.1)$$

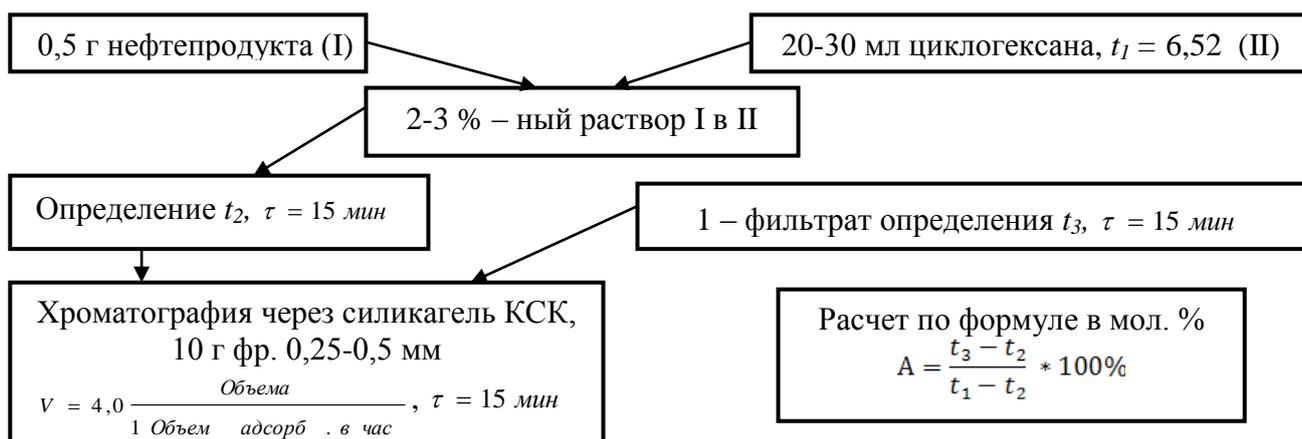
Затем фильтрат пропускается при тех же условиях через цеолит СаА и определяется температура кристаллизации второго фильтрата ( $t_4$ ) для определения количества  $n$  – парафинов по формуле:

$$A_{n-алканы} = \frac{t_4 - t_3}{t_1 - t_2} * 100 \% \quad (3.2)$$

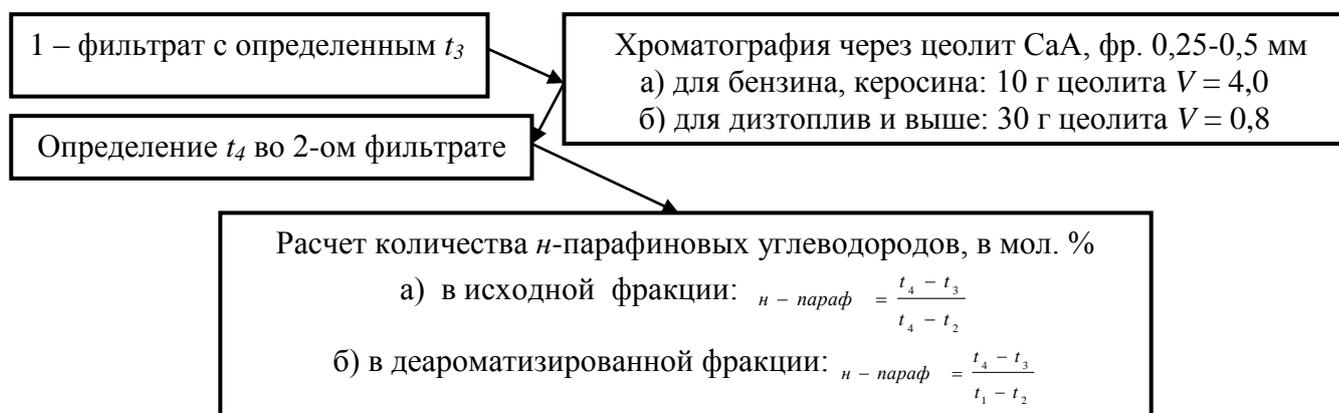
По разности от 100% определяется сумма изо-парафиновых + нафтеновых углеводородов. Скорость фильтрации 1 капля в 1 сек, что соответствует 4,0 объемам раствора на 1 объем адсорбента в час или скорости потока 1 мл/мин.

Принципиальная схема определения группового углеводородного состава светлых нефтепродуктов приведена на рис. 3.1.

#### А) определение ароматических углеводородов

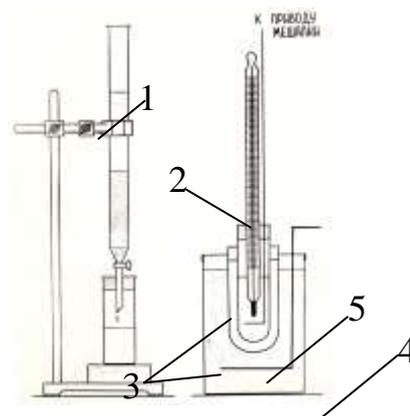


#### Б) определение $n$ -парафиновых углеводородов



**Рис. 3.1. Схема адсорбционно – криоскопического метода определения группового углеводородного состава светлых нефтепродуктов**

Аппаратура для таких измерений приведена на рис. 3.2.



1 – хроматографическая колонка с сорбентом, 2 – термометр Бекмана, 3 – пробирки, 4 – сосуд для льда, 5 – механическая мешалка

**Рис. 3.2. Аппаратура для очистки циклогексана и криоскопических определений**

Групповой углеводородный состав бензина АИ-80, определенный адсорбционно-криоскопическим методом (%) таков:

Углеводородный состав

Ароматических углеводородов	50,12
н-Парафиновых углеводородов	14,23
Изо-парафиновых + нафтеновых углеводородов	35,65

В таблице 3.3 приводим результаты исследования группового углеводородного состава различных нефтепродуктов, определенные адсорбционно – криоскопическим методом [70].

**Таблица 3.3**

**Групповой углеводородный состав различных нефтепродуктов**

Наименование образцов	Содержание углеводородов, % масс.		
	ароматических	н-парафиновых	изо-парафиновых+нафтеновых
Ачакский газоконденсат	34,80	17,60	47,60
Ферганское дизельное топливо	13,19	24,05	62,76
Шатлыкский газоконденсат	10,41	40,05	49,54
Авиационный бензин	17,68	19,33	62,99
Бензин АИ-80	50,12	14,23	35,65

### 3.3. Определение емкости адсорбентов из жидкой фазы в динамических условиях

#### 3.3.1. Криоскопический метод определения динамической емкости сорбентов

Адсорбционная емкость адсорбентов по различным сорбатам определялась с помощью криоскопического метода (разработка ИОНХ АН РУз) [69].

Сущность определения селективности и динамической емкости адсорбентов криоскопическим методом заключается в изменении концентрации эталонного раствора, хроматографируемого через адсорбент и определяется согласно изменению депрессии температуры кристаллизации раствора.

Анализ осуществляется следующим образом: 2 % – ный эталонный раствор органического вещества в циклогексане пропускается в стеклянной колонке через 10 г адсорбента (фр. 0,25-0,50 мм, предварительно дегидратированного) до его полного насыщения, т.е. когда температура кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ) не станет равной температуре кристаллизации исходного эталонного раствора ( $t_2$ ). Скорость истечения фильтрата 1 капля в 1 сек, что соответствует 0,4 объемам в час. Так, как температура кристаллизации исходного циклогексана ( $t_1$ ) и эталонного раствора ( $t_2$ ) определяется заранее, то весь анализ сводится к определению температуры кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ). Фильтрат отбирается по объему порциями 12,85 мл (что соответствует 10 г). В каждой порции определяется температура кристаллизации ( $t_3$ ), а затем вычисляется количество адсорбированного вещества (мол.%) по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100 \% \quad (3.3)$$

Мольные проценты адсорбированного вещества можно пересчитать в весовых процентах по формуле:

$$P = \frac{A / 100 * M}{(1 - A / 100) * 84,16 + A / 100 * M} * 10 \quad (3.4)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества;

84,16 – молекулярная масса циклогексана.

Количество адсорбированного вещества в весовых процентах для каждой порции фильтрата пересчитываются на граммы, суммируются и относятся к 100 г адсорбента.

Метод удобен в оперировании, быстр и точен. Он предусматривает использование циклогексана как растворителя высокой степени чистоты для приготовления модельных (эталонных) растворов сорбатов.

### 3.3.2. Очистка циклогексана

Циклогексан, полученный любым из существующих методов, требует тщательной очистки непрореагировавшего бензола, метилциклопентана и других примесей. В таблице 3.4 приведены свойства этих трех углеводородов.

Таблица 3.4

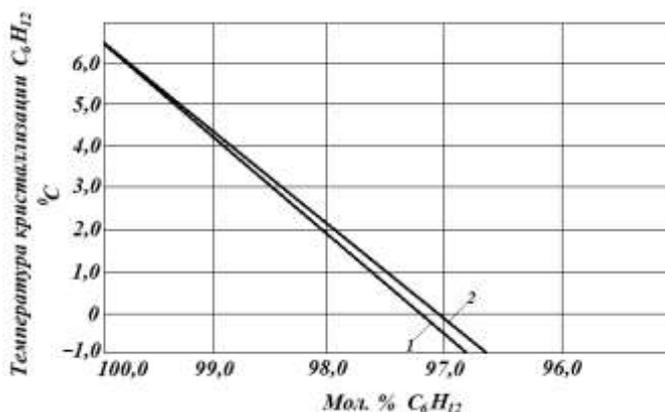
Показатели	Циклогексан $C_6H_{12}$	Бензол $C_6H_6$	Метилциклопентан $C_6H_{12}$
Удельный вес, $d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	778,6	873,0	748,6
Молекулярная масса	84,16	78,11	84,16
Температура кипения при 760 мм.рт.ст, °С	80,75	80,07	71,81
Температура кристаллизации, °С	6,554	5,50	– 142,45
Коэффициент рефракции $n_D^{20}$	1,4262	1,5011	1,4098
Удельная рефракция	0,3290	0,3318	0,4415
Молярная рефракция	25,6360	25,8704	37,1566
Интерцепт рефракции	1,0367	1,0616	1,0354

Разделить смесь циклогексана от примесей обычной перегонкой затруднительно, о чистоте циклогексана судить по коэффициенту преломления также трудно: различное сочетание циклогексана, бензола, метилциклогексана, а также наличие влаги может дать значение показателя преломления, близкое к значениям показателя преломления для чистого циклогексана, в то время как в нем может быть значительное количество этих примесей. Наиболее правильным критерием чистоты продукта является температура его

кристаллизации, которая для циклогексана (100% – ной степени чистоты) равна +6,55°C. 1 мольный процент примесей к циклогексану снижает температуру кристаллизации на 2,43°C.

При проведении исследований по очистке циклогексана показано, что в области высоких концентраций циклогексана (более 97 мол %), коэффициент преломления не является достоверным критерием чистоты циклогексана и необходимо определить температуру кристаллизации [71,72]. Данные Маскарелли [73] о температурах кристаллизации системы бензол – циклогексан показывают, что кривая температуры выпадения циклогексана из раствора при вымораживании спадает очень круто и эвтектическая точка приходится на температуру – 43,70°C, что соответствует содержанию 24,2 % бензола в смеси.

Зависимость температуры кристаллизации циклогексана от концентрации представлена графически на рис. 3.3 [линия 1 – по литературным данным, а линия 2 – по экспериментальным данным (данные Граховой)] [71].



**Рис. 3.3. Зависимость температуры кристаллизации циклогексана от концентрации примесей**

Как видно из рисунка, обе линии хорошо совпадают в области концентрации циклогексана 98-100%. Данный график является калибровочным, позволяющим быстро определять степень чистоты циклогексана по его температуре кристаллизации.

### 3.3.3. Очистка циклогексана от примесей активированным углем

Были использованы для очистки циклогексана от примесей различные адсорбенты: природные и синтетические (бентониты, силикагели, оксид

алюминия, цеолиты и т.д.). Наилучшие результаты были получены при применении активированных углей: СКГ, БАУ и т.д. (все производства Российской Федерации) [3].

В нашей работе для очистки циклогексана до требуемых норм технической циклогексан с температурой кристаллизации  $3,0^{\circ}\text{C}$  был очищен углем БАУ (березовый активированный уголь) в стеклянной колонке до  $6,4^{\circ}\text{C}$ . Уголь предварительно был высушен в сушильном шкафу при температуре  $180^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. Все модельные (эталонные) растворы готовились на таком циклогексане.

Экспериментальная установка состоит из стеклянной хроматографической колонки, куда насыпается адсорбент и установки для определения температур кристаллизации циклогексана, модельных растворов и фильтратов. Последняя состоит из внешнего сосуда 3 и внутренней пробирки 3, между которыми имеется зазор для воздушного охлаждения. В пробирку наливается анализируемое вещество (в нашем случае технический циклогексан с примесями) и помещается механическая мешалка 5, которая движется поступательно вверх и вниз с помощью электрического ЛАТРа. В пробирку помещается также термометр Бекмана 2, который позволяет определить температуру застывания с точностью до 0,01 деления. Определяется температура застывания неочищенного и очищенного циклогексана. Последняя для криоскопических определений должна быть в пределах  $6,40-6,52^{\circ}\text{C}$ . В нашем случае температура исходного циклогексана была  $3,3^{\circ}\text{C}$ , а очищенного  $6,40^{\circ}\text{C}$ , что соответствует 99,99% степени чистоты.

Все растворы в последующем готовились на таком циклогексане.

#### **3.3.4. Очистка циклогексана сорбентом СТРГ**

С целью импортзамещения для очистки циклогексана был использован отечественный сорбент СТРГ.

Сорбент выпускается Узбекско-Английским совместным предприятием «EKONORDRAGMET», которое зарегистрировано в Министерстве Юстиции

Республики Узбекистан 15.02.2006 года. Основная задача – это внедрение новой уникальной технологии по локализации и устранению последствий аварийных разливов нефти, продуктов нефтепереработки на поверхности воды, грунта, очистки промышленных стоков и поверхностей от нефтепродуктов, жиров и других вредных соединений, образуемых в процессе производства на промышленных предприятиях с применением неорганического сорбента СТРГ [74]. Результаты проводимой работы СП 31 октября 2006 года были заслушаны на заседании научно-технического совета Госкомприроды РУз и принят соответствующий документ – Поручение № 35 от 02.11.2006 г. о применении сорбента на предприятиях Республики (документ дается в приложении к диссертации).

Сорбент СТРГ представляет собой порошкообразный материал с насыпной плотностью 4-12 кг/м<sup>3</sup>, гидрофобный со 100 % плавучестью, с сорбирующей до 55 г нефти и нефтепродуктов на 1 г сорбента и термостойкостью 300°С в воздушной среде и 3000°С в инертной. Имеет низкую теплопроводность, что позволяет его использовать в случае опасности возгорания. Скорость полного насыщения сорбента до нескольких минут. Сорбент, поглотивший загрязняющие вещества не тонет, не загрязняет прилегающие поверхности. Сорбент СТРГ инертен к кислотам и щелочам, нерастворим в конденсате, бензине и прочих органических веществах. Сорбент изготавливается по ТУ 2164-001-26461069-2003 (ТУ дается в приложении к диссертации) с помощью термообработки окисленного графита. Сорбент обеспечивает локализацию, удержание и поглощение нефтяной пленки.

Характеристика сорбента дана в табл. 3.5.

**Таблица 3.5**

**Физико-химическая характеристика сорбента СТРГ**

№ п/п	Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1.	Внешний вид	Сыпучий продукт матового серо-чёрного цвета	Визуально
2.	Зольность, % не более	8,5	По ГОСТ 17818.4-90

3.	рН водной вытяжки, не менее	6	По ГОСТ 17818.6-90
4.	Содержание влаги, % не более	1	По ГОСТ 17818.1-90
5.	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> , не более	12	По ГОСТ 16.0.689.031-74
6.	Содержание серы, % не более	0,3	По ГОСТ 17818.17-90

Сорбент, поглотивший нефть не тонет, не загрязняет прилегающие поверхности, при полном поглощении нефтепродуктов не тонет в течении 60-80 суток. Столь высокая степень плавучести сорбента связана с его высокой гидрофобностью поверхности и структурой (воздух, содержащийся в порах терморасщепленного графита не может быть вытеснен водой).

Сорбент СТРГ выгодно отличается от применяемых в настоящее время сорбентов по своим свойствам, механизму сорбции, структуре и высокой величине адгезии. Аналогом предлагаемого сорбента служит сорбент «Праймсорб» (производство США) на основе вспененного полистирола. Однако он обладает в два раза ниже сорбирующимися возможностями, чем сорбент СТРГ. Кроме того, «Праймсорб» частично растворяется в бензине и начинает плавиться при 115°С. Время поглощения СТРГ от 10 секунд до 2 минут, тогда как «Праймсорб» адсорбирует нефтепродукты за 5 минут, а другие подобного рода сорбенты – от 30 минут до 24 часов. При прочих равных ценах, один кг сорбента СТРГ поглощает 55 кг нефтепродуктов, а сорбент «Праймсорб» – 27 кг. Таким образом, сорбент СТРГ в два раза экономичнее сорбента «Праймсорб» США.

Новый материал достаточно – экономичен, он конкурентоспособен на внутреннем и на мировом рынке и рекомендован к широкому исследованию [75-77].

Следует отметить, что новый сорбент СТРГ был применен в работе Шамансурова С.С. для извлечения смеси нефтяных масел из высококонцентрированного отхода сточных вод предприятий

железнодорожного транспорта [78]. При этом максимальная адсорбция достигала 36%. При десорбции сорбент терял свою активность в каждом цикле адсорбции – десорбции до 9 % и его можно использовать до 5 раз. Также сорбент был использован для очистки нефтезагрязненных сточных вод и грунтов, отобранных с объектов УДП «Шуртаннефтегаз». Установлено, что новый сорбент обладает хорошо развитой поверхностью, которая позволяет адсорбировать нефть и нефтепродукты от 30 до 60 раз больше собственного веса. После отжима собранной нефти, сорбент может быть использован эффективно как минимум еще 3 раза [79].

В табл. 3.6. приведены результаты адсорбции различных веществ адсорбентом СТРГ.

**Таблица 3.6.**

**Адсорбция различных веществ адсорбентом СТРГ**

№ п/п	Наименования вещества	Масса поглощенного вещества кг на 1 кг сорбента
1.	Ацетон	30
2.	Ацетонитрил	45
3.	Бензол	35
4.	Бутиловый спирт	30
5.	Гексан	25
6.	Дизельное топливо	40
7.	Дихлорметан	30
8.	Керосин	40
9.	Ксилолы	40
10.	Легкие нефтяные фракции, ШФЛУ	30
11.	Масляные красители	100
12.	Машинное масло	50
13.	Метанол	20
14.	Нефть сырая	55
15.	Нефтяные осадки	50
16.	Пропиленовый спирт	30
17.	Растительное масло	45
18.	Серная кислота (96%)	100
19.	Скипидар	30
20.	Толуол	40
21.	Четыреххлористый углерод	45

22.	Фосфорная кислота (85%)	70
23.	Хлороформ	30
24.	Циклогексан	35
25.	Этилбензол	35
26.	Этиленгликоль	35

В табл. 3.7 приведена сравнительная оценка сорбента СТГ и его аналога.

**Таблица 3.7**

### Экономическая оценка сорбента СТГ и его аналога

№ п/п	Наименование сорбента	К-во сорбента на очистку 1 т нефтешлама, кг	Стоимость сорбента на очистку 1 т нефтешлама, долл. США	Возврат поглощенных нефтепродуктов, %	Стоимость возвращенных нефтепродуктов, долл. США	Стоимость очистки 1 т нефтешлама (гр.3-гр.5), долл. США	Эффективность сорбента по отношению к Праймсорбу
1.	Праймсорб США	27	675	90	100	575	1
2.	СТГ	15-20	185-250	100	100	85-150	6,7-3,8

Из таблицы 3.7 видно, что СТГ в 4-7 раз экономичней «Праймсорба» ( $575/85 = 6,7$  и  $575/150 = 3,8$ ).

Нами сорбент СТГ был впервые применен в органической среде и использован для очистки технического циклогексана от сопутствующих примесей. Эксперимент проводился следующим образом: в коническую колбу с притертой пробкой заливали технический циклогексан и добавляли СТГ согласно данным величин адсорбции (табл. 3.5). Колбу с сорбентом и циклогексаном оставляли на время. При определении степени очистки циклогексана от различных примесей через 12 часов было установлено, что степень очистки от примесей составляет порядка 8,33%. Таким образом, циклогексан был очищен СТГ до 98,4% степени чистоты.

#### 3.3.4. Динамическая емкость силикагеля КСК

Для увеличения сорбционной емкости силикагеля его активировали по специальной методике.

**Активирование силикагеля КСК.** Для активирования силикагеля КСК использовали концентрированную (35%) соляную кислоту. В фарфоровую чашку с силикагелем (фр. 0,25-0,50 мм) наливали соляную кислоту и периодически перемешивали в течение 4 часов.

После этого силикагель промыли дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион  $Cl^-$ , выгружали на фильтрованную бумагу и оставляли сушить на открытом воздухе.

**Определение динамической емкости силикагеля КСК.** Анализ проводили следующим образом: Взвесили 10 г активированного силикагеля КСК фр. 0,25-0,50 мм и сушили в сушильном шкафу в течение 6 часов при температуре 180°C. Готовили 2 % – ный эталонный раствор бензола в циклогексане и определяли температуру кристаллизации ( $t_2$ ). Раствор пропускали в хроматографической колонке через адсорбент. Фильтрат отбирали по объему порциями 12,85 мл (что соответствует 10 г). В каждой порции определяли температуру кристаллизации ( $t_3$ ), а затем вычисляли количество адсорбированного вещества  $A$  (мол.%), затем мольные проценты адсорбированного вещества пересчитывали в весовые проценты  $P$ , вес. по формулам, приведенным ранее. В таблице 3.8 приведены данные по определению динамической емкости исходного и активированного силикагеля КСК по бензолу.

**Таблица 3.8**

**Динамическая емкость исходного и активированного силикагеля КСК по бензолу (силикагель партии 262,  $R_{пор} 7$  нм)**

Модельная смесь	№ проб фильтра	Температура кристаллизации, °C	Адсорбировано в % от находящегося в растворе вещества		Динамическая емкость, %			
			мол. %, A	масс., %, P	г/10	г/100	до проскока	полная
<i>Силикагель исходный</i>								

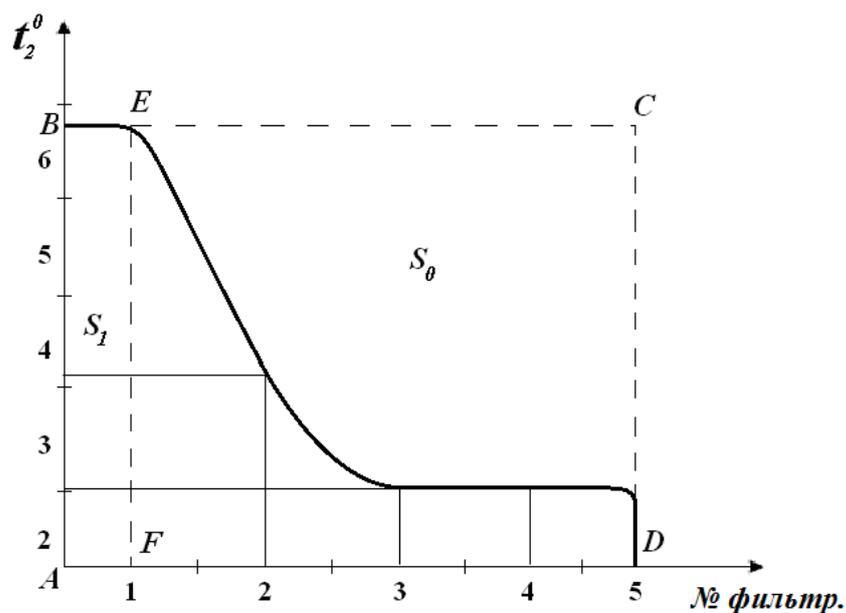
2% – ный раствор в циклогек- сане	1	4,61	53,86	51,97	0,102	1,02		1,45
	2	3,40	22,68	21,37	0,043	0,43		
	3	2,52	0	0	0	0	0	
$t_1 = 6,40^\circ\text{C}$ $t_2 = 2,52^\circ\text{C}$	<i>Силикагель активированный</i>							
	1	6,40	100,0	100,0	0,200	2,00	2,00	2,55
	2	3,65	29,12	27,58	0,055	0,55	0,55	
	3	2,52	0	0	0	0		

Как видно из приведенных данных емкость активированного силикагеля по бензолу выше 2,55%, чем у исходного 1,45%.

Так как изменение  $t_2$  пропорционально концентрации раствора, то, пользуясь экспериментально найденными значениями  $t_3$ , можно строить «выходные кривые», откладывая по оси абсцисс общее количество собранного фильтрата, а по оси ординат  $t_2$  (рис. 3.5). При этом площадь фигуры ABED соответствует полной динамической емкости сорбента (ПДЕ), а площадь прямоугольника ABEF – его динамической емкости до проскока (ЕДП), на основании которой рассчитывается рабочая емкость адсорбента. По площади ABEF ( $S_1$ ) и ABCD ( $S_0$ ) можно графически определить емкость адсорбента

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{S_1}{S_0}, \quad m_1 = m_0 \frac{S_1}{S_0}, \quad (3.4)$$

где  $m_0$  – количество введенного вещества.



**Рис. 3.5. Выходная кривая динамической емкости сорбента КСК по бензолу**

### **3.4. Анализ ароматических углеводородов бензина АИ-80 методом ГЖХ**

Качественный и количественный анализ углеводородов нефтей и нефтяных фракций – это трудная задача для классических аналитических методов, так как такие смеси содержат большое число не только углеводородов, но и их изомеров, которые отличаются часто лишь положением заместителей в бензольном кольце и имеют близкие по величине физико-химические константы (температура кипения, плотность и т.д.) [80,81]. Сочетанием классических и современных физико-химических методов исследования, таких как адсорбционная жидкостная хроматография и газо-жидкостная хроматография, эти проблемы можно решить [82].

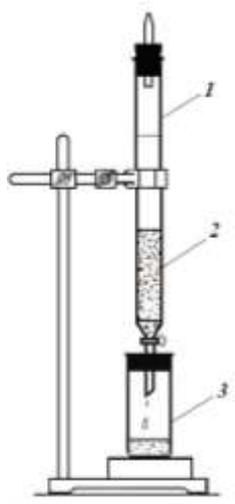
В данной работе таким путем будут проанализированы ароматические углеводороды местного бензина АИ-80.

Так как в работе проводились ступенчатые процессы облагораживания бензина путем деароматизации, затем денормализации, то далее излагается общая методика хроматографического выделения этих углеводородов. Как отмечается в [27,49], к современным и перспективным автомобильным

бензинам предъявляются жесткие требования по содержанию ароматических углеводородов – как по их количеству, так и непосредственно по бензолу.

### **Методика хроматографического выделения углеводородов из бензина**

Для этого собирается лабораторная установка, которая представлена на рис. 3.6. Адсорбенты использовались фр. 0,25-1,0 мм.



1 – стеклянная колонка, 2 – адсорбент, 3 – приемник

**Рис. 3.6. Лабораторная установка для адсорбционного выделения углеводородов бензина**

В стеклянную хроматографическую колонку с краном засыпается адсорбент, который предварительно дегидратирован и определена его сорбционная емкость по нефтяным сорбатам. В свободную часть колонки сверху заливается расчетное количество бензина (оно рассчитывается согласно групповому содержанию углеводородов в бензине). При закрытом кране вся система выдерживается сутки для установления адсорбционного равновесия. Затем приливается легкий петролейный эфир (к.к. 40°С) и со скоростью 1 капля в 1 секунды элюируются не адсорбировавшиеся вещества до показателя преломления чистого петролейного эфира.

Для десорбции адсорбировавшихся веществ в колонку заливается полярный растворитель из элюотропных рядов (например, ацетон, этиловый спирт, серный эфир или др.) и оставляется на сутки, затем происходит элюирование со скоростью 1 капля в 1 сек. В случае десорбента этанола смесь

адсорбированных веществ из бензина можно отмыть в делительной воронке дистиллированной водой, в других случаях – растворители отгоняются. Для бензина и выделенной смеси ароматических углеводородов определяют физико-химические показатели.

Для использования сорбентов с целью улучшения качества бензина определяли их емкость из жидкой фазы в динамических условиях по различным эталонам нефтяных компонентов: бензолу, нафталину, н-гексану криоскопическим методом (разработка ИОНХ АН РУЗ) [69]. Результаты исследования даны ранее.

Величины адсорбционной емкости использованных в работе сорбентов положены в основу проводимых процессов деароматизации и денормализации.

Следует учесть, что вначале необходимо проведение деароматизации, затем денормализации, т.к. цеолит содержит связующий компонент и он может адсорбировать ароматические углеводороды. Обычно связующим компонентом цеолитов являются природные глины. По данным Адыловой Т.Т. связующий компонент может адсорбировать до 3 % ароматических углеводородов [83].

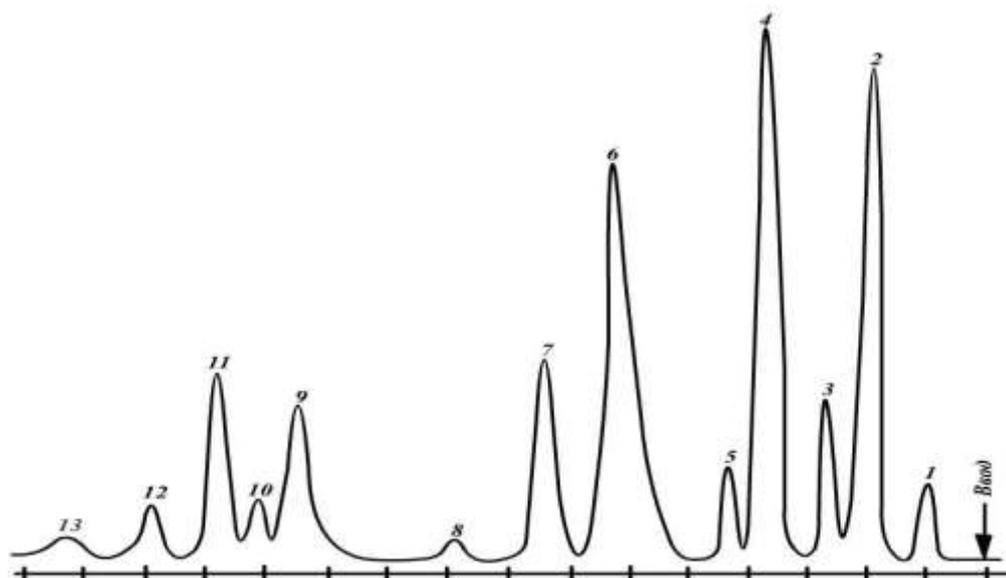
Поэтому для исследования индивидуального состава углеводородов бензина АИ-80 вначале провели деароматизацию топлива на силикагеле КСК. Для улучшения сорбционной емкости он был активирован соляной кислотой. Методика активирования силикагеля соляной кислотой описана ранее. Активированный силикагель высушен при температуре 160°C в течении 6 часов.

Выделенные ароматические углеводороды имели следующие физико-химические характеристики: мол. масса (криоскопией в бензоле) 120,  $n_D^{20} - 1,4920$  ,  $d_4^{20} - 0,8640$  .

Качественная и количественная идентификация ароматических углеводородов производилась методом газожидкостной хроматографии. Исследуемая смесь состояла из 13 компонентов (рис. 3.7. )<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Номера компонентов на хроматограмме соответствуют номерам в таблице 3.9.



1-бензол, 2-толуол, 3-этилбензол, 4 -*m+n*-ксилол, 5-изопропилбензол, 6-*o*-ксилол, 7-пропилбензол, 8-1-метил-3-этилбензол, 9-1,3,5-триметилбензол, 10-1,2,4-триметилбензол, 11-1,2-метилпропилбензол, 12-1,2-диметил-3-этилбензол, 13-1,3-диметил-2-этилбензол

**Рис. 3.7. Хроматограмма разделения на полифазном сорбенте 5 % SE-52 –хроматон N-AW-DMCS смеси ароматических углеводородов исходного бензина**

Качественная расшифровка хроматограммы была сделана введением эталонов и по соответствующим номограммам. Количественный расчет сделан методом внутренней нормализации путем определения площадей пиков (табл. 3.9) [82].

**Таблица 3.9**

**Качественный и количественный состав ароматических углеводородов бензина**

№	Углеводороды	% масс.
1.	Бензол	5,03
2.	Толуол	16,32
3.	Этилбензол	3,36
4.	<i>m+n</i> -ксилол	21,00

5.	Изопропилбензол	1,89
6.	о-ксилол	20,5
7.	Пропилбензол	8,60
8.	1-метил-3-этилбензол	1,24
9.	1,3,5-триметилбензол	7,69
10.	1,2,4-триметилбензол	2,47
11.	1,2-метилпропилбензол	7,42
12.	1,2-диметил-3-этилбензол	2,36
13.	1,3-диметил-2-этилбензол	2,12

Согласно литературным данным [84] углеводороды состава  $C_{10}$  содержат кроме указанных в таблице 1-метил-4-пропилбензол, 1-метил-3-изопропилбензол, 1,2-диэтилбензол, 1,3-диэтилбензол, третичный бутилбензол.

Таким образом, для улучшения эксплуатационных и экологических качеств бензина разработана комплексная методика выделения и анализа ароматических углеводородов из бензина с использованием адсорбционной жидкостной и газо-жидкостной хроматографии. При этом установлен индивидуальный качественный и количественный состав ароматических углеводородов бензина.

### **3.4.1. Частичная деароматизация бензина на силикагеле КСК**

Как было показано ранее, в исходном бензине содержание ароматических углеводородов составило 50,12 % масс. По требованиям Евростандарта их содержание необходимо снизить до 35 % масс.

Выделение ароматических углеводородов проводилось следующим образом: в хорошо высушенную трехступенчатую колонку с краном при равномерном вращении и постукивании засыпали 50 г адсорбента. После этого в свободную часть колонки сверху заливали 130 мл бензина. Колонку закрывали сверху корковой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой, вытянутой кверху в капилляр. После того как весь бензин поглощался силикагелем, приливали легкий петролейный эфир (к. к. 40°) для вытеснения

деароматизированной фракции (смесь парафиновых и нафтеновых углеводородов) в соотношении петролейный эфир: бензин = 2:1. Вытекающий из колонки деароматизированный фильтрат с петролейным эфиром собирали отдельными порциями, которые потом смешивали до появления диффузионных струек в приемнике.

После отсечения деароматизированной фракции (отсутствие ароматики контролировали формалитовой реакцией) следовала стадия вытеснения ароматической части этанолом и затем серным эфиром (соотношение в мл: этанол : бензин – 1,5:1; серный эфир : бензин – 2,2:1). Полноту вытеснения ароматической части в конце опыта контролировали отрицательной формалитовой реакцией. Скорость фильтрации – 1 капля/сек. Продолжительность одного опыта – 3-4 часа. В результате проведенного опыта получены две фракции – парафино-нафтеновая и ароматическая. Из каждой из них в колбе с дефлегматором отгоняли растворители до появления диффузионных струек в отгоне. Оставшуюся часть ароматических углеводородов отмывали от спирта водой и сушили хлористым кальцием. В результате из 130 мл бензина получено 28,8 мл ароматических углеводородов и 100 мл деароматизированной фракции. Потери составили 1,2 %. Для полученных фракций определяли физико-химические константы (плотность, рефракция, удельный вес, чистота).

Чистоту ароматических углеводородов устанавливали адсорбционно-криоскопическим методом. Их раствор (0,4 мл ароматических углеводородов в 20 мл циклогексана) хроматографировали через 10 г силикагеля КСК, селективного только к ароматическим углеводородам и не адсорбирующего другие углеводородные группы, и определяли температуру кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ). Температуру кристаллизации чистого циклогексана ( $t_1$ ) и раствора ароматических углеводородов в циклогексане ( $t_2$ ) определяли до хроматографирования. Выяснилось, что  $t_1 = 6,38$ ;  $t_2 = 2,42$ ;  $t_3 = 6,38^\circ\text{C}$ . В результате опытов получена ароматика 100 %-ной степени чистоты.

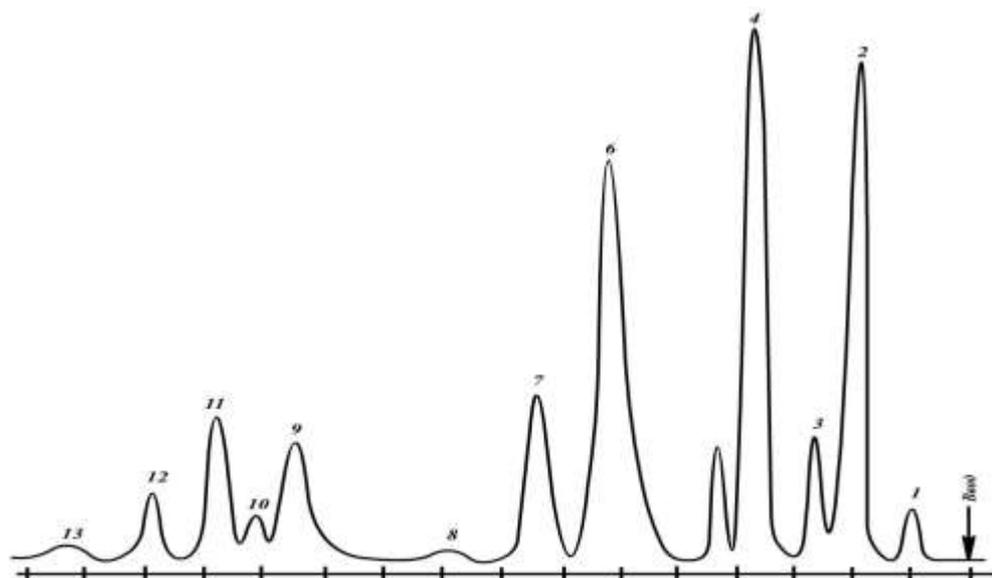
При определении количества ароматических углеводородов в частично деароматизированном бензине адсорбционно-криоскопическим методом установлено, что содержание ароматики снизилось до 34,65 % масс.

Качественная и количественная идентификация ароматических углеводородов такого бензина произведена также методом ГЖХ (табл. 3.10, рис. 3.8) и она показала, что содержание бензола снизилось с 5,03 % в исходном бензине до 1,35 % масс., а остальные углеводороды в количественном отношении перераспределились.

**Таблица 3.10**

**Качественный и количественный состав ароматических углеводородов частично деароматизированного бензина**

№	Углеводороды	% масс.
1.	Бензол	1,35
2.	Толуол	18,02
3.	Этилбензол	2,86
4.	м+п-ксилол	23,26
5.	Изопропилбензол	2,30
6.	о-ксилол	22,22
7.	Пропилбензол	8,44
8.	1-метил-3-этилбензол	0,84
9.	1,3,5-триметилбензол	7,58
10.	1,2,4-триметилбензол	2,21
11.	1,2-метилпропилбензол	6,51
12.	1,2-диметил-3-этилбензол	2,45
13.	1,3-диметил-2-этилбензол	1,96



1-бензол, 2-толуол, 3-этилбензол, 4- *m+n*-ксилол, 5-изопропилбензол, 6-*o*-ксилол, 7-пропилбензол, 8-1-метил-3-этилбензол, 9-1,3,5-триметилбензол, 10-1,2,4-триметилбензол, 11-1,2-метилпропилбензол, 12-1,2-диметил-3-этилбензол, 13-1,3-диметил-2-этилбензол

**Рис. 3.8. Хроматограмма разделения на полифазном сорбенте 5 % SE-52 –хроматон N-AW-DMCS смеси ароматических углеводородов частично деароматизированного бензина**

Выделенная сумма ароматических углеводородов может быть использована как сырье для нефтехимического синтеза. Регенерацию адсорбента можно производить следующим образом: адсорбент высыпается из колонки на фильтровальную бумагу, оставляется сушить на открытом воздухе, затем сушится в сушильном шкафу при температуре 160°C в течение 6-ти часов.

### **3.5. Укрупненный опыт по доведению автомобильного бензина до норм Евростандартов**

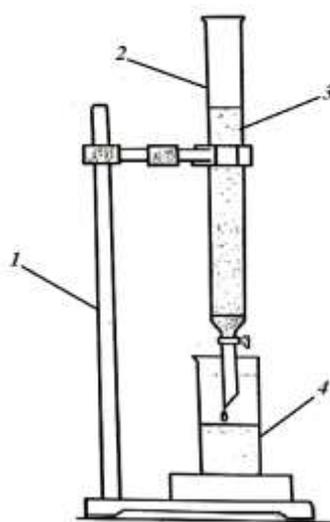
Деароматизацию исходного местного бензина АИ-80 проводили адсорбционным методом. Количество силикагеля КСК брали в соответствии с определенной его динамической емкостью (табл. 3.11).

Таблица 3.11

**Исходные данные для частичной деароматизации и денормализации бензина**

Бензин АИ-80 (мл)	Адсорбенты, г		Групповой углеводородный состав	
	силикагель КСК	цеолит СаА	Аром. углевод. (% масс)	н-Парафин. углевод. (% масс.)
1500	600	63	50,12	14,23

В адсорбционную колонку (рис. 3.9.) засыпали 600 г активированного соляной кислотой силикагеля КСК, высушенного при температуре 160-170°C в течение 6-ти часов.



1 – штатив, 2 – стеклянная колонка, 3 – адсорбент, 4 – приемник

**Рис. 3.9. Адсорбционная колонка**

Налили петролейный эфир в количестве 100 мл с к.к. 70°C для снятия теплоты смачивания сорбента. Как только петролейный эфир полностью смочил сорбент, в колонку залили рассчитанное количество автомобильного бензина АИ-80 и элюировали его со скоростью 0,4 объема в час.

Для чистоты эксперимента петролейный эфир взят с к.к. 70°C с целью исключения в нем присутствия ароматических углеводородов. Элюирование продолжали до полного истечения бензина.

В качестве десорбирующей жидкости использован этиловый спирт, как обладающий значительной специфической энергией адсорбции.

Присутствие аренов в фильтрате отмечали формалитовой реакцией: в пробирку помещали 1 мл 98%-й бесцветной серной кислоты, добавляли 2-3 капли 10%-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтой. Ярко-красное окрашивание указывало на появление в отобранной фракции аренов. Концом проведения опыта считается появление чистого этилового спирта ( $n_D^{20} - 1,3611$ ).

Полученную смесь удаленных из бензина ароматических углеводородов с этиловым спиртом в делительной воронке отмыли дистиллированной водой, высушили прокаленным синтетическим цеолитом NaA и определяли ее физико-химические показатели: мол. масса (криоскопией в бензоле) 120,  $n_D^{20} - 1,4920$ ,  $d_4^{20} - 0,8640$ .

Полученный бензин после проведения процесса частичной деароматизации имел следующий групповой углеводородный состав (% масс.)

ароматических углеводородов	34,65
н-парафиновых углеводородов	7,23
изо-парафиновых + нафтеновых углеводородов	58,12

По требованиям Евростандартов в бензине содержание бензола должно быть 1% (объемн.). Для установления в полученном бензине определяли количество бензола методом газо-жидкостной хроматографии.

На основании проведенного укрупненного опыта по доведению местного бензина АИ-80 до норм Евро-4 и Евро-5 составлены материально-технический баланс (табл. 3.12.) и принципиальная схема (рис. 3.10.).

**Таблица 3.12**

**Результаты деароматизации бензина**

Количество бензина, мл	Выделенная сумма ароматики		Деароматизированный бензин		Потери, %
	мл	%	мл	%	
50	8,40	16,80	41,00	82,0	1,2

100	17,00	17,00	81,60	81,6	1,4
500	90,0	18,00	394,0	78,8	3,2
1500	225,0	15,00	1210,5	80,7	4,3

Найдены условия регенерации сорбента. Силикагель высыпается из хроматографической колонки. Промывается дистиллированной водой, сушится на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 160-170<sup>0</sup>С в течение 6-ти часов. Определяется его динамическая емкость по бензолу криоскопическим методом и сорбент можно использовать в следующем цикле адсорбции десорбции ароматических углеводородов.



**Рис. 3.10. Принципиальная схема получения бензина, соответствующего Евро-4 и Евро-5**

Следует отметить, что емкость сорбента падает от цикла к следующему циклу до полной срабатываемости адсорбента, т.е. он становится инертным.

В частично деароматизированном бензине адсорбционно-криоскопическим методом определено содержание ароматических 34,65% масс. и n-парафиновых углеводородов, которое составило 14,23%.

Итак, разработан способ деароматизации автомобильного бензина АИ-80 на укрупненной опытной установке в лабораторных условиях с применением активированного силикагеля КСК с доведением содержания ароматических углеводородов до 35% масс., т.е. соответствия автомобильного бензина к требованиям Евро-4 и Евро-5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа лабораторных и собственных теоретических и экспериментальных данных впервые получен бензин из нового нефтегазоконденсатного сырья с улучшенными эколого-эксплуатационными характеристиками, отвечающий требованиям современных Европейских спецификаций. По результатам диссертационной работы сформулированы следующие основные выводы:

1. Разработанный с применением активированного силикагеля КСК комплекс адсорбционного способа деароматизации и депарафинизации местного бензина АИ-80 (А-80), полученного на основе нового нефтегазоконденсатного сырья, позволил впервые получить конкурентноспособный автомобильный бензин, отвечающий нормам Европейских спецификаций Евро-4 и Евро-5. Установлены оптимальные условия деароматизации и показано, что снижение содержания ароматических углеводородов в бензине способствует существенному уменьшению вредных выбросов при его сгорании, что благоприятно сказывается на экологии окружающей среды. Методом ГЖХ установлено, что содержание бензола в бензине с улучшенными свойствами снижается с 5,03 до 1,35 % масс.

2. С помощью прецизионных адсорбционно – криоскопических методов высокой точности ( $\pm 0,02$  %), разработанных в ИОНХ АН РУз с привлечением избирательных сорбентов, позволяющих в одном образце определить содержание и ароматических, и н-парафиновых углеводородов, для бензина марки АИ-80 с улучшенными качествами установлен групповой углеводородный состав – содержание, % масс.: ароматических углеводородов – 50,12, н-парафинов – 14,23 и изо-парафинов + нафтенов 35,65. Сорбционная емкость по бензолу составляла, % масс.: для исходного силикагеля – 1,45, для активированного силикагеля – 2,55;

3. Для приготовления растворов в криоскопических измерениях рекомендован в качестве жидкой фазы циклогексан высокой степени чистоты,

который очищался ранее активированным углем БАУ (производство Российской Федерации). С целью импортозамещения взамен угля БАУ для очистки циклогексана нами предложен отечественный сорбент СТРГ (сорбент терморасщепленный графитовый) производства Узбекско – английского СП. В проведенных исследованиях технический циклогексан с температурой кристаллизации 3,3°C был очищен этим сорбентом до 98,4 % степени чистоты.

4. Для улучшения качеств автомобильного бензина АИ-80 и соответствия его современным требованиям собрана лабораторная установка для выделения излишков ароматических углеводородов, разработан метод их выделения, подобран оптимальный сорбент и проанализирован их состав методом ГЖХ с использованием эталонов сорбатов.

## Л и т е р а т у р а

1. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
2. Надиров Н.К. Нефть, вчера, сегодня и завтра: – Алмата: Наука, 1984.–321с.
3. Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1972. –274 с.
4. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. – Ленинград: Химия, 1976. –254 с.
5. Фомина А.С., Побуль Л.Я., Дегтярёва З.А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца – кукерсита и его химические сырьевые качества. – Талин: Изд-во АН ЭССР, 1965. – 215 с.
6. Россини Ф.Д., Мэйр Б.Дж., Стрейф А.Дж. Углеводороды нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1957. – 410 с.
7. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. – Л.: Химия, 1966. – 282 с.
8. Химия нефти / Под ред. З.С. Поконовой. – М.: Химия, 1985. – 235 с.
9. Кириллова Н.Г. Нефть и природный газ // Журнал Нефтегазовые технологии. – Москва, 2002. – № 4. – С. 15-20.
10. Краткая химическая энциклопедия. – М.: ГОСИНТИ, 1975. Т.1. С. 399-404.
11. Наметкин О.С. Химия нефти. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 800 с.
12. Добрянский А.Ф. Химия нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – 450 с.
13. Ландсберг Г.С., Казанский Б.А. и др. Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. – Л.: Изд-во АН СССР, 1959. – 120 с.
14. Ходжаев Г.Х., Дмитриев П.П., Рябова Н.Д. Нефти Узбекистана. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1958. – 242 с.
15. Нефти СССР (справочник) / Под ред. З. Павловой и В.М. Дриацкой. – Москва, 1974. –738 с.
16. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 1999, – 568 с.

17. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. – Л.: Изд-во 3-е, переработ. и доп. Химия, 1968. – 1006 с.
18. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. В 2-х т. Доп. и переработ. изд. / Под ред. П.Г. Сергеева и А.И. Либермана. Изд-во 7-е.– М.: Госхимиздат, 1963. Т.1. 910 с.
19. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Изд-во. 2-е. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
20. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Нефть и газ, 1998. – 373 с.
21. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1966. Ч.2. 388 с.
22. Рашидова Ф.М., Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Исследование Мингбулакской нефти и её бензиновой фракции // Узб. хим. журнал, 1997. – № 1. – С. 48-51.
23. Сулимов А.Д. Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 63 с.
24. Френсис А.У., Кинг В.Г. Химия углеводородов нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1958. Т.1. 380 с.
25. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
26. Справочник нефтепереработчика. – М.: Химия, 1986. – 648 с.
27. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. – М.: Нефть и газ, 1996. – 444 с.
28. Шрагин С.Р. Очистка масел фенолом. – М.: Химия, 1966. – 64 с.
29. Общий практикум по органической химии / Пер. с немецкого под ред. А.Н. Коста. – М.: Мир, 1965. – 678 с.
30. Виробянец Р.А., Нечаева М.А., Гареев Р.С. Синтез сульфолана // Журнал приклад. химии. 1964. Т. XXX VII. С. 89-94.
31. Ходжиханов Н.А., Махмудов Т.М., Ахмедов К.С. Получение катионных четвертичных аммониевых солей на основе алкилароматических углеводородов // ДАН УзССР, 1970. – № 5. – С. 35-36.

32. Юлдашева М.К. Технология получения изучение свойств и применение водо- и маслорастворимых катионных поверхностно-активных веществ на основе отходов нефтепереработки: Автореф. дис. ... к.т.н. – Ташкент, 1989. – 22 с.
33. Щербина Е.И., Гуревич И.Л. Нефтехимия и нефтепереработка нефти и газа. – М.: Химия, 1966. – 360 с.
34. Иванов Л.В., Корнеев М.И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1996. – 420 с.
35. Сафиева Р.С. Физико-химия нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
36. Сергиенко Р.С. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964. – 511 с.
37. Покнова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленинградского Университета, 1980. – 171 с.
38. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
39. Уильям Л. Лефлер Переработка нефти. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2003. – 224 с.
40. Емельянов В.Е. Пути повышения качества вырабатываемых автомобильных бензинов // Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты: IV Межд. Форум: сб. труд. – Санкт-Петербург, 2004. – С. 130-132.
41. Аметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 425 с.
42. Бухаркин А.М., Лихтерова Н.М., Капкин В.Д. Основы химии и технологии производства и применения транспортных энергоносителей. – М.: МИТХТ, 1997. – 75 с.
43. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Роцин Ю.Н. Производства парафинов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.

44. Физико-химические свойства углеводородов (справочник). – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 465 с.
45. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. – М.: Мир, 1977. – 700 с.
46. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды. – М.: Химиздат, 2004. – 461 с.
47. Чулков П.В., Чулков В.П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология. – М.: Политехника, 1996.–304с.
48. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Современные и перспективные автомобильные бензины // Журнал химия и технология топлив и масел, 2003. – № 6. – С. 3-6.
49. Топливная засуха // Газета Аргументы и факты. – Международное издание, 2011. – № 3. – 22 с.
50. New Ethanol Production Capacity Intended to Supply California (Editor) // Journal Oil and Gas, 2001. sept. 10. – P. 25-29.
51. Патент РФ № 2148077. Добавка к бензину и композиция её содержащая / Емельянов В.Е., Малиновский А.С., Онойченко С.Н. и др.
52. Онойченко С.Н. Разработка и исследование композиций не этилированных бензинов, содержащих этанол: Автореф. дис. ... к.т.н. – М., 2000. – 23 с.
53. Rajans N. Water – Ethanol – Gasoline blends – properties, power and pollution characteristics – trans. G. End. Gas Turbines and Power, 1984, Vol. 106. № 4. – P. 108.
54. Azkinson R., Banoh D.L., Cox R.A., Hampton R.F. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous. J. of Physical Chemistry Reference, 1997. – P. 26.
55. Шпак В.С., Шаповалов О.И., Габитов Д.М., Карташов Ю.И., Сердюк В.В., Ашкенази Л.А. Этанольные топлива в России // Журнал химия и бизнес, 2004. – № 3. – С. 34-37.

56. Моисеев И., Платэ Н., Топливо будущего // The Chemical Journal, 2006. – № 6. – С. 45-50.
57. Баранова Я.Д., Забалканская Л.Э. Альтернативные топлива на автотранспорте // Журнал автотранспортные предприятия. – Москва, 2005. – № 4. – С. 11-13.
58. The Chemical Journal, Зарубежные новости, 2007. – № 1. – С. 20-21.
59. Чепиков И.В. Альтернативные моторные топлива. – Краснодар, 2006. – 163с.
60. Биоэтанол проиграл нефти? // Газета Аргументы и факты от 29.05.2009 г. – № 21. – 22 с.
61. Хамидов Б.Н., Мирзабеков Б.А., Шарипов К.К., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Топливные композиции: состав, свойства, применение // Композиционные материалы на основе техногенных отходов и местного сырья: состав, свойства и применение: Тез. докл. Республиканской научно – технической конференции. – Ташкент, 15-16 апреля 2010. – С. 76-77.
62. Емельянов В.Е. Решение экологических проблем автотранспорта // Журнал Экология и промышленность России, 2005 апрель. – С. 36-37.
63. Es rulling oh'ssappoints clean fuels supporters // European Chemical News. – 1996. – 66. – № 1735. – P. 11.
64. Сайдахмедов Ш.М. Развитие технологий производства смазочных масел в Узбекистане. – Ташкент: ФАН, 2004. – 108 с.
65. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. 1 и 2-ой том. 396 с.
66. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1966. 1 и 2-ой том. 416 с.
67. Нефтепродукты. Методы испытаний. – М.: Стандартгаз, 1961. – 980 с.
68. Химия нефти. Практическое руководство. – Ленинград, 1990. – 260 с.
69. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. – Ташкент: ФАН, 1975. – 144 с.

70. Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Определение группового химического состава нефтепродуктов адсорбционно – криоскопическим методом // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари: Академик А.Ф. Ганиевнинг 80 йиллигига бағишланган III-Республика илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалар тўплами. – Термиз, 21-23 апрел 2010. – 67-68 б.
71. Тиличев М.Д. Современное состояние криоскопических методов анализа углеводородного состава нефтяных продуктов // Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 97-118.
72. Адылова Т.Т. Адсорбционно – криоскопический метод определения группового состава нефтепродуктов: Автореф. дис. ... к.х.н. – Ташкент, 1964. – 24 с.
73. Mascarellis, Pentolozza, Gasetta, Chimicu, Staliana, 38,1,38.08. (Цитировано по М.Д. Тиличеву). Современное состояние криоскопических методов анализа углеводородного состава нефтяных продуктов // Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 97-118.
74. Проспект «Характеристика сорбента СТРГ».
75. Заключение Госкомприроды Республики Узбекистан от 03.11.2006 г. – № 02-1526 о широком внедрении сорбента СТРГ и технологии его использования на предприятиях республики, деятельность которых связана с производством, транспортировкой, хранением и потреблением нефти и нефтепродуктов.
76. Поручения Госкомприроды Республики Узбекистан № 35 от 02.11.2006 г. и № 11-228 от 18.02.2008 г. всем областным и Ташкентскому городскому комитету по охране природы с рекомендацией предприятиям, занимающимся производством, хранением, транспортировкой и использованием нефти и нефтепродуктов о внедрении технологий СП

- «EKONORDRAGMENT» по очистки промышленных стоков от нефтепродуктов с применением сорбента СТРГ.
77. Одобрение технического совета Узбекской государственной инспекции по контролю за использованием нефтепродуктов и газа по вопросу внедрения новой технологии очистки сточных вод предприятий нефтегазовой промышленности от нефти, газоконденсата и нефтепродуктов с применением сорбента СТРГ (письмо № 01/07-563 от 06.08.2007 г.).
  78. Шамансуров С.С. Разработка комплексной технологии утилизации нефтесодержащего шлама: Автореф. дис. ... к.т.н. – Ташкент, 2009. – 23 с.
  79. Бабаджанова Р.В. (ОАО «УзЛИТИнефтьгаз»), Заключение института «УзЛИТИнефтьгаз» от 22.11.2007 г. № 28/4094 о физико – химических показателях сорбента СТРГ.
  80. Хайитов Р.Р. Хроматографический анализ ароматических углеводородов бензина // Узб. хим. журн. – Ташкент, 2010. – № 3. – С. 71-73.
  81. Хайитов Р.Р., Хамидов Б.Н., Нарметова Г.Р. Ароматические углеводороды бензинов // Узб. хим. журн. – Ташкент, 2011. – № 1. – С. 31-33.
  82. Нарметова Г.Р. Коллоидно – химические основы создания полифазных сорбентов для газо – жидко – твердофазной хроматографии: Автореф. дис. ... д.х.н. – Ташкент, 1993. – 38 с.
  83. Адылова Т.Т. Улучшение антидетонационных свойств Ферганских бензинов денормализацией их цеолитами // Сб. Адсорбционные свойства природных и синтетических сорбентов. – Ташкент: ФАН, 1969. – С. 185-189.
  84. Гутыря В.С., Фадеичева А.Г., Дрячилева Р.И., Локтионова Р.А. Ароматические углеводороды в бензиновых фракциях Долинских и Битковской нефтей УССР // В Респ. Межведом. Сб. Нефтепереработка и нефтехимия. – Киев: Наукова думка, 1965. – С. 43-53.