



ТопливоПромПрисадки

Группа компаний Бронт «BRONT» company

ООО «ТопливоПромПрисадки»

620137 г. Екатеринбург, пр. Промышленный, 26, Деловой дом, оф. 413.

E-mail: toplivopromprisadki@yandex.ru; www.toplivopromprisadki.ru

тел/факс (343)379-20-29,379-49-81

ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗИНОВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ НОРМАМ ЕВРО-3 и ЕВРО-4

Все законодательные инициативы, жестко регламентирующие экологические показатели качества топлив, в итоге направлены на снижение токсичности отработанных газов транспортных средств.

Хотя на токсичность отработанных газов автомобиля влияют и другие факторы, такие как организация дорожного движения, техническое состояние автомобиля, качество смазочных материалов и т.п., в государственном масштабе решающими, безусловно, являются конструкция двигателя и качество применяемых топлив.

Поэтому в Европейском Союзе, США и других развитых странах приняты жесткие нормы по токсичности ОГ автомобилей с бензиновыми и дизельными двигателями, регламентирующие содержание монооксида углерода, двуокиси серы, оксидов азота и углеводородов. С 2005 г. в ЕС действуют нормы токсичности Евро-4. Это означает, что автомобили, продаваемые в странах ЕС должны соответствовать этим нормам, естественно, при применении соответствующего топлива, экологические показатели которого также регламентированы соответствующим отдельным стандартом.

По этому же пути, как это уже очевидно, с определенным запаздыванием движется и Россия. Так, с 2005 г., РФ должна перейти на выпуск автомобилей, соответствующих нормам Евро-2 и бензинов, соответствующих нормам Евро-2 (ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002). Согласно проекту регламента «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и другим горюче-смазочным материалам», разработанному Минпромэнерго, с 1 января 2009 года предлагается запретить производство бензина ниже стандарта Евро-3. Согласно утвержденному правительством в октябре 2005 года техническому регламенту «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» с 1 января 2008 года запрещены производство и ввоз в Россию автомобилей с двигателями нормой ниже «Евро-3. С 1 января 2010 года произойдет переход на Евро-4, а с 1 января 2014 года — на Евро-5. Для автомобильных бензинов нормируются требования к показателям, влияющим на экологию (соответствуют действующим и перспективным европейским нормам, см. табл. 1): содержание свинца, серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, детонационная стойкость. При этом ассортимент и качество выпускаемых топлив должны обеспечивать надежную эксплуатацию всех имеющихся в стране транспортных средств. Парк российских легковых автомобилей сейчас составляет около 25 млн. единиц и их количество ежегодно увеличивается почти на 1 млн., при этом наблюдается постоянный рост доли современных импортных автомобилей, удовлетворяющих требованиям Евро-3 и Евро-4, оснащенных системами нейтрализации отработанных газов, электронного управления двигателем, системой бортовой технической диагностики.

Таблица 1. Требования к автомобильным бензинам по EN 228

Показатели	Евро-3	Евро-4
Содержание бензола, %мас., max	1,00	1,00
Содержание серы, не более	150 ppm	30 ppm
Содержание ароматич. углеводородов, % об. не более	42	35
Содержание олефиновых углеводородов, % об. не более	18	14
Содержание кислорода, % мас. не более	2,7	2,7
Наличие моющих присадок	обязательно	обязательно

Помимо выполнения экологических требований стало необходимо постоянно наращивать выпуск бензинов с ОЧИ 92, 95 и выше, спрос на которые непрерывно растет. Производство экологически чистых высокооктановых бензинов - сложная проблема для ряда отечественных НПЗ, в силу того, что помимо повсеместно распространенного процесса каталитического риформинга, для этого необходимы процессы каткрекинга, алкилирования и изомеризации легких парафинов, более жесткие процессы гидроочистки. Однако, на тех НПЗ, которые, не располагают ими, внедрение этих процессов требует

значительных капиталовложений; необходимо дополнительно извлекать из риформатов бензол и снижать жесткость риформинга, что снижает октановый потенциал. Октановое число, в этом случае, оправданно поднимать присадками: кислородсодержащей - МТБЭ, наиболее эффективной из существующих беззольных присадок - ММА или, что наиболее экологически безопасно и экономически выгодно, их смесями.

Имеющийся в настоящее время на большинстве НПЗ набор процессов объективно обуславливает высокое содержание ароматики в товарных высокооктановых бензинах. И если повышенное содержание в них бензола влияет прежде всего на экологическую безопасность (как потенциальный источник канцерогенного бенз-а-пирена, то высокое содержание более высококипящих ароматических углеводородов чревато повышенным нагарообразованием в камерах сгорания и на клапанах двигателей, что ухудшает такие их эксплуатационные показатели как кпд, мощность, экономические и экологические характеристики. Образование нагара в камере сгорания вызывает увеличение требуемого октанового числа топлива, а при неизменном октановом числе последнего приводит к работе двигателя с детонацией или резкому уменьшению мощности. При эксплуатации двигателя по мере отложения нагара в камере сгорания создаются более благоприятные условия для возникновения детонации, и ранее подобранный бензин (при проектировании) с определенной антидетонационной стойкостью для такого двигателя становится непригоден (рис. 1). Исследования показали, что для нового двигателя и для двигателя, долго эксплуатировавшегося, разница в требованиях к антидетонационным свойствам может доходить до 10 - 15 октановых единиц и более.

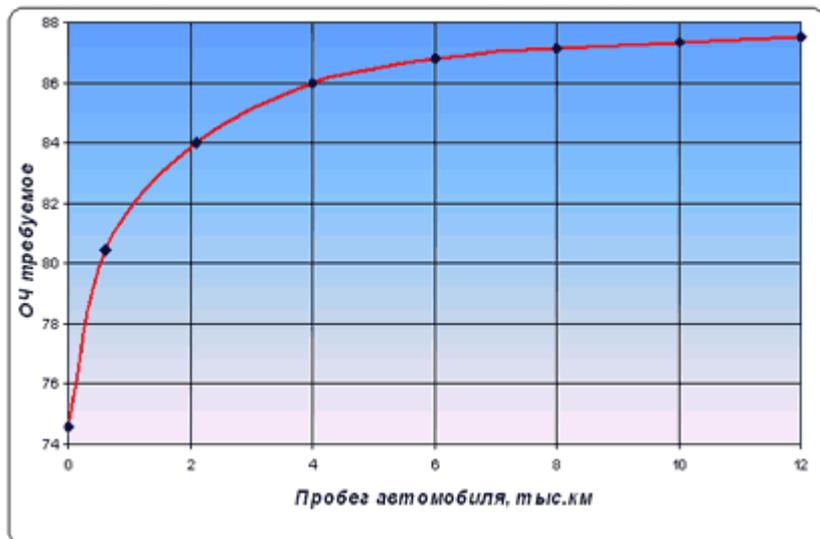


Рис.1 Влияние пробега автомобиля на требуемое октановое число ОЧ треб.

При эксплуатации автомобильного двигателя нагар по времени образуется неравномерно. Основное количество нагара отлагается в начале эксплуатации автомобиля. Экспериментально установлено, что после пробега автомобилем 10 - 16 тыс. км наступает некоторое равновесное состояние и при дальнейшей работе двигателя количество нагара изменяется незначительно. Равновесие достигается вследствие того, что химические реакции и термическое воздействие совместно с газовыми потоками вызывают выгорание и удаление нагаров из камеры сгорания примерно с той же скоростью, с какой они образуются в данный момент (это явление известно под названием самоочищения камеры сгорания). Значение этого равновесия зависит от состава бензина.

Углеводородный состав бензинов является одним из главных факторов, определяющих их склонность к нагарообразованию в двигателе. Анализ имеющихся данных показывает, что склонность автомобильных бензинов к нагарообразованию зависит, главным образом, от содержания в них непредельных и ароматических углеводородов.

Строение непредельных углеводородов, их химическая активность и склонность к превращениям под действием высоких температур в значительной мере обуславливают склонность автомобильных бензинов к нагарообразованию. Однако современные высокооктановые бензины либо вообще не содержат непредельных углеводородов, либо содержат небольшое количество относительно неактивных углеводородов этого класса. Склонность к нагарообразованию таких бензинов обуславливается количеством и строением ароматических углеводородов. Изучение влияния ароматических углеводородов на нагарообразование проводилось по ускоренной методике "ПЛ" и при длительных испытаниях. Исследовались смеси бензина прямой перегонки с индивидуальными ароматическими углеводородами различного строения и с бензином каталитического риформинга, содержащего 66-69% ароматических углеводородов; результаты этих экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние химического состава бензинов на нагарообразование

№ п.п	Топливо	Содержание ароматических углеводородов, % масс.	Нагарообр., мг/ч
1	Бензин прямой перегонки	8,0	13,6
2	Бензин каталитического риформинга	66,0	42,0

3	Смесь бензинов прямой перегонки и каталитического риформинга	18,5	18,2
4	То же	33,0	22,7
5	»	50,0	30,6
6	»	66,0	41,6
7	Смесь бензина прямой перегонки с бензолом	18,5	13,1
8	То же	46,0	13,5
9	»	60,0	13,6
10	Смесь бензина прямой перегонки с толуолом	19,3	16,1
11	То же	53,0	25,9
12	»	66,0	26,1

Строение ароматических углеводородов оказывает существенное влияние на нагарообразование. С повышением молекулярного веса углеводорода и температуры его кипения влияние на нагарообразование, как правило, увеличивается. Высококипящие ароматические углеводороды под воздействием высоких температур претерпевают окислительные превращения и, очевидно, служат основным источником образования нагара.

Характерны результаты испытаний (на различных режимах) двух бензинов, резко отличающихся по содержанию ароматических углеводородов, но имеющих одинаковые октановые числа. Двигатель работал три этапа по 30 ч каждый с нагрузкой 25, 50 и 100% -максимальной при постоянном числе оборотов (2500 об/мин). После первого этапа испытания снимали головку блока цилиндров, счищали и взвешивали нагар с деталей (днища поршня и камеры сгорания) первого цилиндра.

Установлено, что основное количество нагара в камере сгорания накапливается при работе двигателя на малых нагрузках; по мере увеличения нагрузки и повышения температурного режима двигателя начинается обратный процесс - выжигание нагара. Этот процесс особенно усиливается на режимах, близких к полному открытию дросселя. Проведенные испытания показали, что содержание значительных количеств ароматических углеводородов в бензине не только повышает его склонность к отложению нагара в двигателе, но и увеличивает способность нагара прочно удерживаться на поверхности деталей камеры сгорания. Так, например, при работе двигателя на бензине, не содержащем ароматических углеводородов, на режиме полной нагрузки выгорает примерно 70% нагара, накопленного на режиме 1, а при работе на бензине, содержащем 69% ароматических углеводородов, выгорает только около 20% нагара (в течение 30 часов).

Ароматические углеводороды являются ценными составляющими автомобильных бензинов, так как обладают высокой детонационной стойкостью. Однако содержание их в товарных бензинах должно быть ограничено вследствие повышения нагарообразования в двигателе. Прямое сопоставление детонационной стойкости бензинов и их склонности к нагарообразованию и зависимости от содержания ароматических углеводородов позволило предложить норму содержания ароматических углеводородов в товарных автомобильных бензинах. Установлено, что удельный прирост количества нагара в камере сгорания, т. е. прирост количества нагара в результате добавления ароматических углеводородов в количестве, соответствующем повышению детонационной стойкости топлива на 1 октановую единицу, остается практически неизменным для различных ароматических углеводородов, когда содержание их в бензине изменяется в пределах от 0% до 40 - 45%. При большем содержании ароматических углеводородов резко повышается удельный прирост количества нагара. Таким образом, содержание ароматических углеводородов в товарных автомобильных бензинах не должно быть более 40%.

Спецификации Евро-3 и Евро-4 также в обязательном порядке определяют наличие в автобензине мощных присадок снижающих последствия нагарообразования.

Ниже представлены материалы, по использованию безольной комплексной присадки на основе МТБЭ и ММА для производство высокооктановых бензинов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований по получению бензинов А-92, А-95 и А-98 с содержанием суммарной ароматики не более 42% (согласно норм Евро-3) были использованы образцы следующих компонентов: изопентан, катализат риформинга, изомеризат, рафинат, МТБЭ и Монометиланилин (ММА). Исследования проводились на установке УИТ-85 по исследовательскому методу - ОЧИ. В таблицах №1-29 приведены данные по содержанию суммарной ароматики (в исходных фракциях и в полученных бензинах), плотности, октановому числу - фактическому и расчетному, поправочные коэффициенты (отношение фактического и расчетного ОЧИ). Определение октановых чисел бензинов по моторному методу не проводилось т.к. в бензинах практически отсутствовали непредельные углеводороды и, следовательно, чувствительность к режиму работы двигателя у таких бензинов не может превышать 8-10 октановых единиц.

Получение бензина А-92

На предварительном этапе, на базе полученных фракций был проведён сравнительный эксперимент по получению А-92 без присадок. В таблице 1, в графе опыт №1 и таблице 4 опыт №14 представлены данные по бензину А-92 полученному по фактическим заводским рецептурам, которые

показывают, что содержание суммарной ароматики в них составляет 47,63% об. и 53,78% об. соответственно, что существенно превышает показатели по Евро-3.

В дальнейших экспериментах применялись октаноповышающие присадки (добавки) ММА и МТБЭ. В таблицах 1 – 4 представлены экспериментальные данные, где в бензиновые фракции добавляли ММА, в количествах до 1% об. (допущенные концентрации ММА в бензине – 1,3 % см. приложение №2).

В опыте №19 (таблица 15) была использована смесь ММА и МТБЭ, которая показала хорошую эффективность по повышению октанового числа бензина подобного компонентного состава. Рассматривая показатели таблиц, можно сделать вывод, что введение ММА и МТБЭ в составы, повышает ОЧИ бензинов, хорошо согласуясь с правилом аддитивности, что свидетельствует о хорошей функциональной совместимости этих присадок. ОЧИ монометиланилина в концентрациях 0,5-1,0 % составляет ~ 350 пунктов. Были получены образцы бензинов АИ-92 с показателем - содержание суммарной ароматики до 42 % об.

Получение бензина АИ 95 – АИ 98

Исходя из экономической эффективности и экологической составляющей была подобрана октаноповышающая смесевая добавка состоящая из 80% об. МТБЭ и 20% ММА, которая в дальнейшем использовалась для получения бензинов АИ 95 и АИ 98. В таблицах 6-10 представлены предполагаемые компонентные составы бензинов АИ 95, АИ 98. С помощью этой добавки были получены образцы бензинов АИ 95 с показателем содержания суммарной ароматики до 42%. Образцы бензинов АИ 98 с показателем содержание суммарной ароматики до 42%, были получены с использованием комбинации добавок МТБЭ и ММА в допустимых концентрациях (опыты №25, 27).

С целью технологической и экономической оценки целесообразности использования присадок на основе ММА совместно с МТБЭ, нами были рассмотрены различные варианты производства бензинов на полном спектре бензин - образующих компонентов производимых на НПЗ (табл. № 11-14).

В табл. № 12 представлен вариант производства только бензинов АИ95 и АИ98 с содержание суммарной ароматики до 42%. Общее количество этих бензинов увеличено на ~ 20 % по отношению к базовым данным (см. табл.11). Бензин АИ95 получен компаундированием бензинообразующих компонентов производимых на НПЗ со смесевой присадкой ~ 10 %-м раствором монометиланилина в МТБЭ. Важным фактором здесь является исключение из составов бензинов АИ 95 и 98 таких ценных товарных продуктов как толуол и ксилол.

В табл. № 13 представлен вариант производства высокооктановых бензинов АИ 92, АИ 95 и АИ 98 с содержание суммарной ароматики до 42% (общее количество этих бензинов увеличено на ~ 20 % по отношению к базовым данным см. табл.11). При таком варианте требуются относительно значительное количество монометиланилина.

В табл. № 14 представлен вариант (перспективы) производства всех бензинов вырабатываемых НПЗ с содержание суммарной ароматики до 42%. При этом содержание низкооктанового бензина А76 (АИ80) составит лишь 24 – 25 % к общему объему производства бензина. При таком варианте требуются существенные количества монометиланилина. При этом варианте представляется целесообразным рассмотреть вопрос об организации собственного производства анилина и ММА на НПЗ, базирующееся на собственном бензоле и водороде.

Оптимизация режимов работы бензинового риформинга

Известна зависимость содержания ароматических углеводородов в риформатах от температуры риформинга. При снижении температуры содержание ароматических углеводородов, а бензола в особенности заметно уменьшается, увеличивается выход риформата и межрегенерационные сроки работы катализатора. Однако, октановые показатели риформата при этом снижаются не столь резко, как это можно было бы ожидать по показателю содержания ароматических углеводородов, вследствие увеличения содержания изопарафинов и разветвленных наftenов. Например, при снижении температуры риформинга в среднем на 10 С выход стабильного катализата как правило увеличивается на 5-6 % при снижении октанового числа на 3-4 пункта. При этом содержание бензола в катализате уменьшается с 2,1 – 2.6 % до 1,3 – 1.5 % и из него можно будет получать бензины, соответствующие спецификациям Евро-3 практически не прибегая к дополнительным процессам удаления бензола. Снижение же октанового числа таких риформатов может быть скомпенсировано использованием эффективных антидетонационных присадок в небольших концентрациях.

ВЫВОДЫ

Использование современных антидетонационных присадок на основе ММА и МТБЭ позволяет НПЗ в короткие сроки организовать производство высокооктановых бензинов, отвечающих нормам Евро-3 и Евро-4 по содержанию суммарной ароматики на существующем оборудовании.